

# Tratamiento de agua por electromagnetismo: aplicación de técnicas de identificación de calcita y aragonito



Máster Universitario en Gestión Sostenible y  
Tecnologías del Agua

## Trabajo Fin de Máster

**Autor:**

Manuel Gimeno Amorós

**Tutor/es:**

Nuria Boluda Botella. Profesora Titular de Ingeniería Química

Sergio Martínez Moya. Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos

Julio 2019



## **AGRADECIMIENTOS**

A la tutora de este Trabajo Fin de Máster, Nuria Boluda Botella, por ofrecerme la posibilidad de participar en este proyecto y contar con su guía durante la investigación. Especialmente, agradecerle su dedicación y gran labor realizada como directora del Máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua de la Universidad de Alicante.

Al investigador del Instituto de Ingeniería de los Procesos Químicos, Sergio Martínez Moya, por su cotutorización y apoyo durante la elaboración de todo este trabajo.

A Jaime García Quiles y a la empresa Ecotecnica Energy System, S.L., por facilitar el dispositivo de tratamiento electromagnético TK3K con el que se realiza gran parte de la investigación.

A mis padres, Luis y Antonia, por su incondicional apoyo, especialmente cuando mas lo he necesitado.

A Sandra, por animarme a seguir adelante siempre y proporcionarme fuerzas desde la distancia.

## RESUMEN

Es bien conocida la problemática existente de las incrustaciones calcáreas de agua dura, especialmente a nivel industrial y doméstico, debido a las pérdidas significativas de eficiencia e incremento en los costes de mantenimiento de equipos que trabajan con este tipo de agua. En los últimos años se han comercializado equipos de tratamiento con técnicas electromagnéticas que parecen ser efectivas, no obstante, todavía existe controversia sobre el mecanismo por el que se inhibe la formación de incrustaciones. En este trabajo se va a utilizar el dispositivo para tratamiento electromagnético TK3K patentado por la empresa Ecotécnica Energy Systems, a partir de un convenio con la Universidad de Alicante para el desarrollo de un proyecto de doctorado, financiado por la Generalitat Valencia en el programa FDEGent2018.

Previos trabajos de investigación desarrollados en el Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales (Verdú, 2016) (González, 2017) y financiados por la Generalitat Valenciana permitieron comprobar la formación de aragonito (no incrustante) en lugar de calcita (incrustante), en aguas sometidas a tratamiento electromagnético con el equipo “Antical RF” de Esaltia, utilizando la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y el Test de Meigen. Posteriores trabajos de investigación (Gabrielli et al., 2001) (Alimi et al., 2009) (Cefalas *et al.*, 2008) demuestran la formación de estos polimorfos de carbonato cálcico utilizando distintas técnicas.

En este trabajo se ha profundizado en el estudio y optimización de Test de Meigen, utilizando las sales de carbonato cálcico obtenidas al evaporar aguas de distinta naturaleza y procedencia que han sido tratadas magnéticamente y comparándolas con los resultados de la aplicación del test a las formas minerales.

Además, para la identificación de la composición cristalina del carbonato cálcico comercial, la del Agua Sintética y la del Agua de San Vicente del Raspeig, con y sin tratamiento magnético se ha utilizado el equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8-Advance, y para observar las estructuras cristalinas formadas la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Mediante estas técnicas se estudia la morfología y composición cristalina del carbonato cálcico comercial, la del Agua Sintética y la del Agua de San Vicente del Raspeig, con y sin tratamiento magnético

Como resultado de la investigación se concluye que, además de las técnicas de detección habituales como Difracción de Rayos X y SEM, referenciadas en diversos trabajos de investigación, la técnica FSEM permite la identificación y observación de formas cristalinas con mayor resolución que SEM. Aunque la obtención de cristales de carbonato cálcico, a partir de la evaporación del agua tratada, produce una transformación de calcita a aragonito, se observó una mayor presencia de este último en las muestras tratadas magnéticamente. En este sentido, se pretende continuar con la investigación para poder determinar rendimientos sobre la efectividad de esta técnica utilizada en equipos de tratamiento doméstico.

Finalmente indicar que existen otros métodos potencialmente interesantes para la identificación de aragonito por su bajo coste, como ocurre con el Test de Meigen, que también debe seguir siendo desarrollando para minimizar sus limitaciones.

**Palabras Clave:** Incrustaciones calcáreas, Electromagnetismo, Calcita, Aragonito, Test de Meigen.

## ABSTRACT

The existing problem of hard water calcareous incrustations is well known, especially at the industrial and domestic level, due to the significant losses of efficiency and increase in the maintenance costs of equipment working with this type of water. In recent years, treatment equipment has been commercialized with electromagnetic techniques that seem to be effective, however, there is still controversy about the mechanism by which the scale formation is inhibited. In this research we have used the device targeting electromagnetic treatment TK3K patented by the company Ecotécnica Energy Systems, having an agreement with the University of Alicante for the development of a doctoral project, funded by the Generalitat Valencia in the FDEGent2018 program.

Previous research works carried out at the Institute of Water and Environmental Sciences (Verdú, 2016) (Gonzàlvez, 2017) and funded by the Generalitat Valenciana allowed to verify the formation of aragonite (not incrusting) instead of calcite (encrusting), in waters subjected to electromagnetic treatment with the equipment "Antical RF" of Esaltia, using the technique of Scanning Electron Microscopy (SEM) and the Meigen Test. Subsequent research (Gabrielli et al., 2001) (Alimi et al., 2009) (Cefalas et al., 2008) demonstrates the formation of these calcium carbonate polymorphs using different techniques.

In this research investigation the study and optimization of Meigen's Test has been deepened, using the calcium carbonate salts obtained by evaporating waters of different nature and provenance that have been magnetically treated and comparing them with the results of the application of the test to mineral forms.

In addition, the identification of the crystalline composition of commercial calcium carbonate, that of Synthetic Water and that of San Vicente Water, with and without magnetic treatment, the Bruker D8-Advance X-ray Diffraction equipment has been used, and to observe the crystalline structures formed the scanning electron microscopy technique of field emission (FESEM). These techniques are used to study morphology and crystalline composition of commercial calcium carbonate, Synthetic Water and San Vicente del Raspeig Water, with and without magnetic treatment.

As a result of the research it concluded that, in addition to the usual detection techniques such as X-ray diffraction and SEM, referenced in various research works, the FSEM technique allows the identification and observation of crystalline forms with higher resolution than SEM. Although the obtaining of calcium carbonate crystals, from the evaporation of the treated water, produces a transformation of calcite to aragonite, a greater presence of the latter was observed in the magnetically treated samples. In this sense, we intend to continue with the research in order to determine the performance of this technique used in domestic treatment equipment.

Finally, we would like to indicate that there are other potentially interesting cost-effective methods for the identification of aragonite, as with the Meigen Test, which must also continue development to minimize its limitations.

**Key Words:** Limescales, Electromagnetism, Calcite, Aragonite, Meigen's Test

## ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	1
2	MARCO TEÓRICO .....	3
2.1	Dureza del Agua e Índice de Langelier .....	3
2.2	Carbonatos y formación de incrustaciones .....	4
2.3	Formas cristalinas del carbonato cálcico (CaCO <sub>3</sub> ) .....	7
2.4	Magnetismo y Agua .....	9
2.5	Estudios precedentes .....	11
3	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....	13
3.1	Objetivos .....	13
3.2	Plan de trabajo .....	13
4	MATERIALES Y MÉTODOS .....	14
4.1	Planta Piloto de Tratamiento Electromagnético (TEM) .....	14
4.2	Caracterización de Aguas .....	15
4.2.1	Determinación de cationes .....	16
4.2.2	Determinación de aniones .....	16
4.3	Determinación de pH, Conductividad y Temperatura en ensayos de TEM .....	17
4.4	Determinación con el test de Meigen de cristales de calcita y aragonito ....	17
4.5	Aplicación del software PHREEQC (US Geological Survey, USGS) .....	19
4.6	Identificación de formas cristalinas .....	19
4.6.1	Microcopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) .....	20
4.6.2	Difracción de Rayos X .....	21

5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
5.1	Caracterización de diferentes aguas de abastecimiento.....	22
5.1.1	Agua Sintética.....	22
5.1.2	Agua de San Vicente del Raspeig (Alicante) .....	23
5.1.3	Agua de Caudete (Albacete).....	23
5.1.4	Agua de Casas de Benítez (Cuenca).....	24
5.2	Variación de parámetros (pH, conductividad y temperatura) con TEM.....	24
5.3	Determinación mediante test de Meigen de calcita y aragonito .....	26
5.3.1	Puesta a punto del método y optimización de reactivos .....	26
5.3.2	Resultados con agua sintética .....	28
5.3.3	Comparación de resultados de las 3 aguas de abastecimiento.....	28
5.3.4	Estudio de los posibles interferentes del Test de Meigen.....	29
5.4	Estudio de especies químicas en la fase líquida del Test de Meigen.....	31
5.4.1	Software informático PHREEQCI.....	31
5.4.2	Diagrama Log C vs pH de Co (II) 0,05M.....	35
5.5	Análisis de muestras con FESEM.....	37
5.5.1	Carbonato Cálcico Comercial.....	37
5.5.2	Cristales de muestra de Agua de San Vicente del Raspeig con TEM .	38
5.5.3	Cristales de muestra de Agua de San Vicente del Raspeig sin TEM ..	38
5.5.4	Muestra de Agua Sintética con tratamiento electromagnético .....	39
5.5.5	Muestra de Agua Sintética sin tratamiento electromagnético .....	40
5.6	Difracción de Rayos X.....	41
5.6.1	Muestra de Carbonato Cálcico Comercial.....	41
5.6.2	Cristales de una muestra de Agua de San Vicente .....	42
5.6.3	Cristales de una muestra de Agua Sintética.....	43
6	CONCLUSIONES.....	44
7	FUTURAS INVESTIGACIONES .....	45
8	BIBLIOGRAFÍA .....	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Tubería de fundición de 600 mm de diámetro interior reducida por incrustaciones .....	1
Figura 2: Incrustaciones formadas en la resistencia de una lavadora doméstica .....	1
Figura 3: Mapa de la dureza del agua en España por provincias, en °HF. ....	4
Figura 4: Formación y disociación del ácido carbónico .....	5
Figura 5: Equilibrio bicarbonato-carbonato de calcio y magnesio. ....	5
Figura 6: Reacción de formación de bicarbonato de calcio. ....	5
Figura 7: Equilibrio bicarbonato-carbonato de calcio y magnesio. ....	6
Figura 8: Diagrama de estabilidad del par calcita-aragonito en función de la presión y temperatura ..	9
Figura 9: Imán permanente y dispositivo electromagnético TK3K .....	10
Figura 10: Esquema Planta. Configuración 1 y Configuración 2 .....	14
Figura 11: Planta piloto de tratamiento magnético . ....	15
Figura 12: Equipos utilizados para la determinación de pH, Conductividad y Temperatura. ....	18
Figura 13: Variación del pH en 50 horas, con y sin tratamiento magnético .....	25
Figura 14: Variación de la conductividad en 50h, con y sin tratamiento magnético .....	25
Figura 15: Variación de la temperatura en 50h, con y sin tratamiento magnético .....	25
Figura 16: Concentración de disoluciones de nitrato de cobalto (II) hexahidratado. ....	26
Figura 17: Coloración de calcita y aragonito al realizar el Test de Meigen.....	27
Figura 18: Pasos para la aplicación del Test de Meigen en las sales del agua.....	27
Figura 19: Resultado Test de Meigen a reactivo sólido CaCO <sub>3</sub> 99% y reactivo sólido recristalizado	28
Figura 20: Resultado Test de Meigen, Agua San Vicente, Agua Caudete y Agua Casas de Benítez...	29
Figura 21: Diagrama de especies mayoritarias en un agua saturada de calcita en función del pH.....	32
Figura 22: Diagrama de especies mayoritarias en un agua saturada de aragonito en función del pH ..	33
Figura 23: Diagrama de concentración de Ca <sup>2+</sup> en calcita y aragonito en función del pH .....	34
Figura 24: Diagrama de concentración de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> en calcita y aragonito en función del pH .....	34
Figura 25: Diagrama de concentración de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> en calcita y aragonito en función del pH .....	34
Figura 26: Reacciones utilizados para la elaboración del diagrama Log C vs pH de Co (II) 0,05M. .	35
Figura 27: Diagrama Log C vs pH de Co (II) 0,05M.....	36
Figura 28: Carbonato cálcico comercial (Calcita).....	37
Figura 29: Agua de grifo de San Vicente del Raspeig tratada (Aragonito). ....	38
Figura 30: Agua de grifo de San Vicente sin tratar (Aragonito). ....	39
Figura 31: Agua sintética tratada (Aragonito).....	39
Figura 32: Agua sintética no tratada (Aragonito con presencia de calcita) .....	40
Figura 33: Cromatograma de la muestra de carbonato cálcico comercial .....	41
Figura 34: Cromatograma de agua de grifo de San Vicente tratada .....	42
Figura 35: Cromatograma de agua de grifo de San Vicente sin tratar .....	42
Figura 36: Cromatograma de agua sintética tratada.....	43
Figura 37: Cromatograma de agua sintética sin tratar.....	43

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de los tipos de agua según su dureza, en °HF.....	3
Tabla 2: Parámetros de los polimorfos de CaCO <sub>3</sub> .. .....	8
Tabla 3: Plan de Trabajo.....	13
Tabla 4: Componentes de la planta piloto y especificaciones .....	14
Tabla 5: Equipos utilizados para la caracterización de aguas.....	16
Tabla 6: Equipos utilizados para la determinación de pH, Conductividad y Temperatura ....	17
Tabla 7: Reactivos utilizados en el estudio y aplicación del Test de Meigen. ....	18
Tabla 8: Equipos utilizados para la identificación de formas cristalinas.....	19
Tabla 9: Parámetros Agua Sintética .....	22
Tabla 10: Parámetros Agua de San Vicente del Raspeig.....	23
Tabla 11: Parámetros Agua de Caudete.....	23
Tabla 12: Parámetros Agua de Casas de Benítez .....	24
Tabla 13: Reacciones y productos del complejo hexaacucobalto (II) .....	30
Tabla 14: Reacciones y productos del complejo hexaacucobalto (II) .....	30
Tabla 15: Reacciones de oxidación de los productos de la Tabla 14 .....	30
Tabla 16: Datos de entrada (Input) para generar la simulación con PHREEQCI.....	32
Tabla 17: Concentración de especies en disolución en el Test de Meigen.....	37



# 1 INTRODUCCIÓN

La importancia de fomentar el desarrollo y mejora de técnicas que permitan minimizar los efectos de la dureza del agua radica en solventar los numerosos inconvenientes que producen las deposiciones minerales. El principal problema es la obstrucción de tuberías a lo largo de toda la trayectoria del agua, que con el paso del tiempo, puede llegar a reducir el diámetro nominal hasta más de un 40% (Crabtree and Johnson, 1999) (Figura 1). Otro de los inconvenientes es la inutilización progresiva de equipos, a nivel industrial los sistemas que se ven más afectados por esta problemática son los equipos en sistemas intercambiadores de calor, calderas, depósitos, válvulas, entre otros y a nivel doméstico los calentadores, lavavajillas, lavadoras, entre otros electrodomésticos (Figura 2) (“CWT International”). Todo ello, se traduce en un incremento de los costes económicos debido a la pérdida de eficiencia energética y productividad en las empresas, al ser necesario realizar paradas técnicas en las líneas de producción para realizar operaciones de sustitución y limpieza, además del propio coste de sustitución de equipos y sistemas que trabajan con agua de elevada dureza.



*Figura 1: Tubería de fundición de 600 mm de diámetro interior reducida casi en un 50% debido a incrustaciones (izquierda) (Richard, 2019).*



*Figura 2: Incrustaciones formadas en la resistencia de una lavadora doméstica (derecha) (“CWT International”)*

Actualmente existen diversas tecnologías que permiten reducir la dureza del agua, basadas en su mayoría en el aporte de productos químicos o en la eliminación de los iones que forman compuestos de baja solubilidad ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ), como es el intercambio iónico o la ósmosis inversa. El problema es que estas técnicas, o modifican la composición natural del agua, ya que los iones que se reducen son intercambiados por otros que no producen incrustaciones ( $Na^+$ ,  $K^+$ ), o bien eliminan la mayoría de iones produciendo una mineralización excesivamente débil y/o suprimiendo el efecto de compuestos que son necesarios para mantener la calidad del agua, como el cloro libre (OMS, 2006). Además, estas técnicas conllevan un mantenimiento extra debido a la necesidad de regeneración de columnas, limpieza de filtros, sustitución de cartuchos... Sin embargo, existe una interesante técnica alternativa basada en la acción magnética que tiene un efecto inhibitor de la precipitación de sales y por lo tanto es útil para la solución del problema sin la necesidad de ablandar el agua. Además de evitar modificar la composición del agua, este sistema es de acción inmediata y no requiere mantenimiento (“Ecotécnica Energy Systems, S.L”).

Este Trabajo Fin de Máster pretende continuar con la línea ya comenzada por otros estudiantes del máster en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua, perteneciente al Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales de la Universidad de Alicante, y surge en colaboración con el arranque del proyecto de investigación de doctorado “Tratamiento de agua por electromagnetismo para estudio de dureza. Combinación con otras tecnologías avanzadas para la eliminación de contaminantes” que se está llevando a cabo en el Instituto de Ingeniería de Procesos Químicos, con la colaboración de la empresa Ecotécnica Energy Systems, S.L y financiado por Generalitat Valenciana.

Debido a la potencial extensión del uso de esta técnica, en el presente trabajo se pretende identificar las posibles modificaciones que produce en las sales presentes en el agua, que se supone el motivo principal por el que se evitan las incrustaciones.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Dureza del Agua e Índice de Langelier

Se denomina dureza del agua a la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio. El agua denominada comúnmente como “dura” tiene una elevada concentración de dichas sales mientras que el agua “blanda” las contiene en muy poca cantidad. La unidad de dureza que más se utiliza son los grados hidrométricos franceses °HF, cuya clasificación de las aguas se observa en la Tabla 1. El efecto más conocido en lugares en los que el agua de abastecimiento presenta una elevada dureza es la formación de incrustaciones calcáreas y la necesidad de añadir más jabón para generar la misma cantidad de espuma que en un agua blanda (“La dureza del agua - Facsa, 2010”).

*Tabla 1: Clasificación de los tipos de agua según su dureza, en °HF. (“La dureza del agua - Facsa”)*

Tipos de Agua según dureza	°HF
Agua muy blanda	< 7
Agua blanda	7 - 14
Agua de dureza intermedia	14 - 32
Agua dura	32 - 54
Agua muy dura	> 54

Otro parámetro que condiciona la formación de depósitos de cal es el Índice de Langelier (LSI), por el que se definen si las aguas son de carácter corrosivo o incrustante, calculado como la diferencia entre el pH del agua y el pH de saturación de carbonato. Si las aguas tienen un LSI superior a +0,5 indica que el agua es incrustante y tiene tendencia a formar precipitados de CaCO<sub>3</sub>, mientras que si el LSI se encuentra por debajo de -0,5 el agua es corrosiva y tiende a disolver CaCO<sub>3</sub> (Varó, Chillón and Segura, 2011).

El RD 140/2003, de 7 de febrero, establece que en el agua para consumo humano el LSI debe estar comprendido entre los valores -0,5 y +0,5, pero en cuanto a la dureza la OMS no impone ninguna restricción para el agua potable, ya que no se ha demostrado que un alto contenido en minerales pueda provocar efectos negativos para la salud, por lo que la aceptación de la población de un agua dura depende de cuestiones organolépticas. Los consumidores pueden llegar a tolerar hasta una dureza del agua mayor de 50 °HF, pero dependiendo de otros factores (pH y alcalinidad) las deposiciones calcáreas en los sistemas pueden aparecer a partir de los 20 °HF (WHO, 2011).

El problema con las incrustaciones cobra especial importancia en nuestra provincia, ya que Alicante es una de las zonas de España que presenta el máximo nivel de dureza, solo superado por Palma de Mallorca, y llega a alcanzar incluso los 65 °HF (iAgua, 2013). Esto es debido, entre otros factores, a que en el entorno mediterráneo predominan formaciones rocosas de caliza, a través de las cuales se infiltra el agua de lluvia incorporando sus minerales (Estevez, 2018). En la Figura 3 se puede ver el mapa de la distribución de la dureza del agua en España.

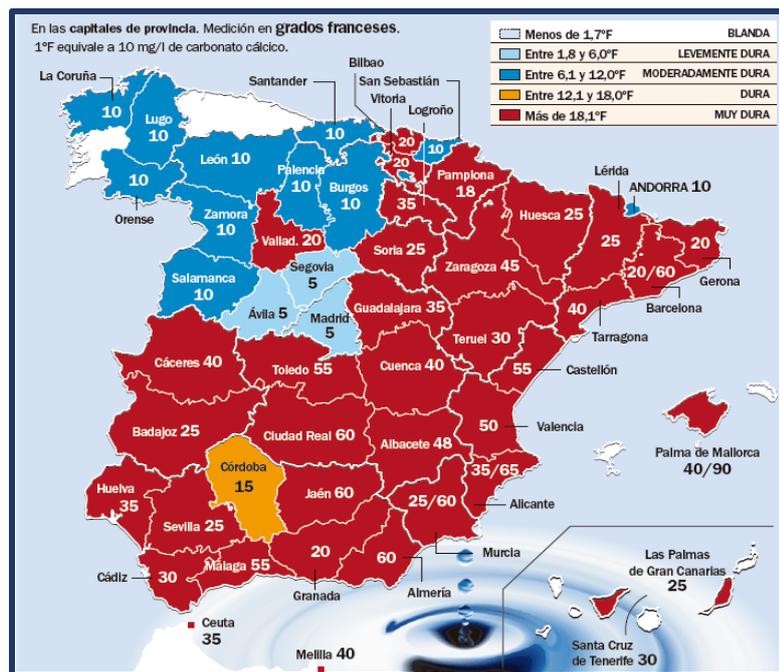


Figura 3: Mapa de la dureza del agua en España por provincias, en °HF (iAgua, 2013).

## 2.2 Carbonatos y formación de incrustaciones

Los carbonatos son unos de los principales constituyentes de las rocas sedimentarias, sin embargo, también pueden encontrarse en rocas ígneas y metamórficas (Tamer, 1965).

Existe una gran variedad de minerales constituidos por carbonatos, no obstante, debido a su importancia, se destacará el carbonato cálcico, muy abundante en la Tierra y con gran importancia en multitud de procesos como: la influencia en el intercambio de CO<sub>2</sub>, la interacción con metales pesados, la formación de incrustaciones etc. (De Leeuw and Parker, 1998).

La presencia de carbonatos-bicarbonatos en un agua está estrechamente relacionada con el equilibrio del CO<sub>2</sub> atmosférico y el disuelto en el agua, ya que este último reacciona en disolución para formar el Ácido Carbónico (Figura 4). Este ácido, a su vez, se disocia en dos etapas, en la primera libera un hidrógeno para formar el ión bicarbonato y en la segunda libera el otro hidrógeno para formar el ión carbonato (Figura 4).

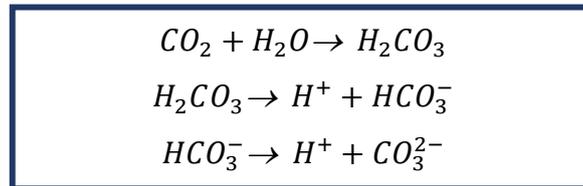


Figura 4: Formación y disociación del ácido carbónico (Boltes, 2012)

En el diagrama del sistema bicarbonato-carbonato (Figura 5) se puede ver la dependencia que tienen estas especies con el pH, siendo la especie bicarbonatada la mayoritaria entre los valores de pH comunes en el agua de red (pH entre 7-8).

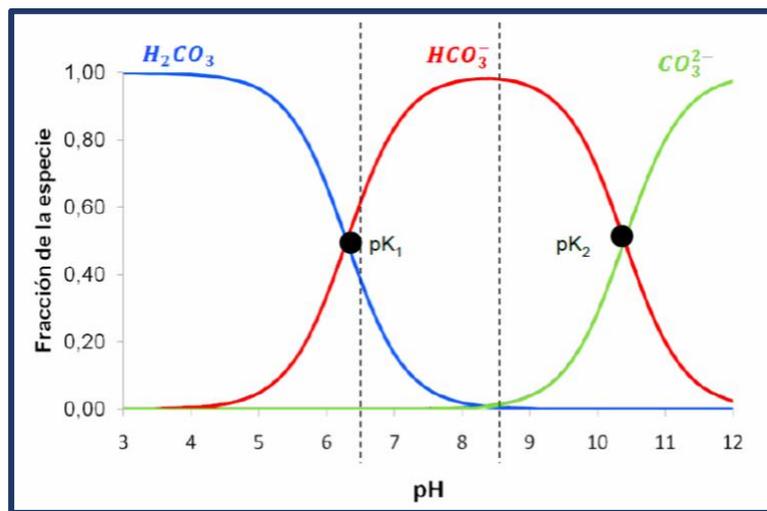


Figura 5: Equilibrio bicarbonato-carbonato de calcio y magnesio (Boltes, 2012).

Por tanto, en un agua con presencia de ión calcio, el ión bicarbonato reaccionará con él para formar bicarbonato de calcio (Figura 6). Esto tiene un papel importante en el inicio de la formación de incrustaciones.

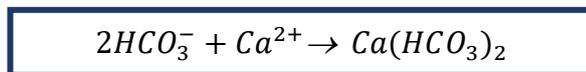


Figura 6: Reacción de formación de bicarbonato de calcio (Aqua España, 2018).

En la formación de incrustaciones, además del  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  también contribuyen otros iones y componentes como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ..., estos no se tendrán en cuenta en este trabajo de investigación, aunque conviene mencionar que para que se produzcan las incrustaciones son necesario agentes cementantes como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Del Toro and Berenger, 2001). Por lo tanto, de un modo simplificado, las incrustaciones se forman por la transformación química del bicarbonato de calcio (soluble) y bicarbonato de magnesio (soluble) en los correspondientes carbonatos de calcio y de magnesio, que tienen un producto de solubilidad muy bajo y precipitan fácilmente. Esta precipitación está favorecida en calentadores debido a que, con el aumento de temperatura, se reduce la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en el agua y la reacción de equilibrio entre el bicarbonato de calcio y el carbonato de calcio se desplaza hacia la formación de carbonato de calcio (insoluble). Con la formación del hidróxido de magnesio ocurre algo parecido. Se pueden ver los mecanismos de reacción en la Figura 7 (Aqua España, 2018).

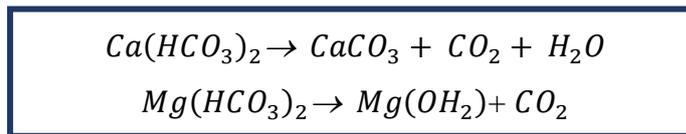


Figura 7: Equilibrio bicarbonato-carbonato de calcio y magnesio (Aqua España, 2018).

Cuando se reúnen las condiciones óptimas, ya mencionadas, comienza la precipitación que consiste en varias etapas: En la etapa de **nucleación**, los iones disueltos se asocian para formar una molécula, y a su vez esta molécula se asocia con otras moléculas formando una semilla, a partir de la cual se irá generando la red que determinará la forma del cristal. La nucleación puede ser de tipo homogénea o heterogénea según si el crecimiento de los cristales se produce en el seno de la disolución o en superficies en contacto con el agua. La segunda etapa corresponde a la **crystalización**, comienza cuando los núcleos han alcanzado un tamaño crítico y ya no son capaces de disolverse, continúan entonces agregándose moléculas ordenadamente provocando el crecimiento de cristal. Este crecimiento continuará mientras haya sobresaturación, ya que es la fuerza motriz de la cristalización. La cinética de formación vendrá condicionada por el nivel de sobresaturación, la naturaleza de las partículas, la superficie de nucleación etc... (Skoog et al., 2016)

Como se ha mencionado, este trabajo se centra únicamente en las incrustaciones producidas por el carbonato cálcico, quien en su forma cristalina posee tres polimorfos, calcita, aragonito y vaterita (ver apartado 2.3).

Dada la gran similitud en las características físicas de estos tres minerales, a la hora de su identificación, pueden aparecer algunas dificultades. Es por ello necesario emplear algunos de los diversos métodos existentes, de tipo cualitativo, que permitan diferenciar de un modo visual las diferentes formaciones cristalinas de carbonato cálcico, facilitando su clasificación (Friedman, 1959). Existe una gran diversidad de estas pruebas para distintos tipos de minerales formados a partir de carbonatos, pero para la diferenciación entre calcita y aragonito encontramos tres: el Test de Meigen, el Test de Feigl y el Test del Ácido Rodizónico. En este trabajo se profundizará en el Test de Meigen, ya que ha sido utilizado en estudios previos y parece ser eficiente para la identificación de calcita y aragonito.

### 2.3 Formas cristalinas del carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ )

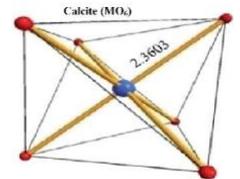
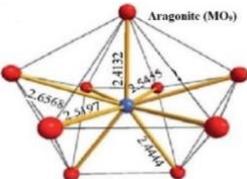
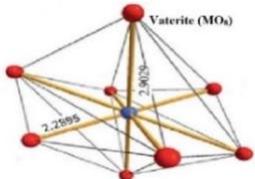
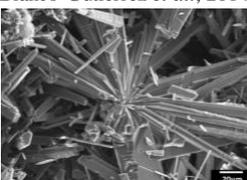
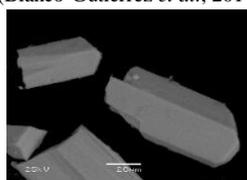
Los cristales generados por la precipitación de carbonato cálcico son comúnmente en forma de calcita, esto es natural ya que en condiciones normales de presión y temperatura esta es la estructura cristalina predominante (Figura 8). Sin embargo, el carbonato cálcico en estado sólido puede formar otros polimorfos: el aragonito y la vaterita,

- **Calcita:** Es el polimorfo termodinámicamente más estable en condiciones normales, su estructura es romboédrica-hexagonal ( $\beta\text{-CaCO}_3$ ), en ella los átomos de calcio están coordinados con seis átomos de oxígeno. Observada al microscopio los cristales aparecen en forma cúbica. Se encuentra en rocas sedimentarias y metamórficas. En agua es poco soluble y presenta la característica de solubilidad inversa hasta pH 9, por lo que se vuelve menos soluble en agua a medida que aumenta la temperatura, pero si es soluble en ácidos diluidos. (Ropp, 2013)
- **Aragonito:** Presenta una estructura más asimétrica que la calcita, de tipo ortorrómbica ( $\mu\text{-CaCO}_3$ ), en ella los átomos de calcio están coordinados con nueve átomos de oxígeno. Al microscopio se observa su disposición en forma de agujas. Se forma naturalmente en las conchas de moluscos y zonas sometidas a presión, pero en condiciones normales revierte rápidamente en calcita. Tanto su solubilidad, como su densidad y su dureza son mayores que en la calcita (Ropp, 2013). Hay que destacar, que el poder incrustante del aragonito es menor que el de la calcita (Lipus and Dobersek, 2007).

- **Vaterita:** Es el polimorfo menos estable, cristaliza en un sistema de tipo hexagonal o dihexagonal piramidal, los átomos de calcio están coordinados con ocho átomos de oxígeno. Esta inusual forma se da naturalmente en manantiales minerales donde las impurezas pueden estabilizar su estructura (Ropp, 2013). Es ligeramente menos denso que calcita y aragonito y tiene una dureza similar a la calcita. Debido a su limitada estabilidad no se le tiene en cuenta en este estudio.

En la Tabla 2 vienen detallados los valores de algunas de las propiedades de los polimorfos (Plummer and Busenberg, 1982) y las imágenes correspondientes al aspecto mineral, estructura de coordinación de átomos de calcio-oxígeno y la apariencia que presentan los diferentes cristales en el SEM.

*Tabla 2: Parámetros de los polimorfos de CaCO<sub>3</sub>. (Elaboración propia).*

	Calcita	Aragonito	Vaterita
<b>Aspecto mineral</b>			
	(foto propia)	(foto propia)	("Geology IN")
<b>Estructura</b>			
	(Blanco-Gutierrez et al., 2014)	(Blanco-Gutierrez et al., 2014)	(Blanco-Gutierrez et al., 2014)
<b>Visión microscopio (SEM)</b>			
	(Chen et al., 2014)	(Chen et al., 2014)	(Chen et al., 2014)
<b>Producto de Solubilidad</b>	$4,5 \times 10^{-9}$	$6.0 \times 10^{-9}$	-
<b>Densidad</b>	2,71 g/cm <sup>3</sup>	2,95 g/cm <sup>3</sup>	2, 54 g/cm <sup>3</sup>

En cuanto a las zonas de estabilidad para calcita y el aragonito podemos observarlas en el diagrama P-T que se presenta a continuación (Figura 8). Las fases IV y V son pseudomorfos de calcita y las fases I-II-III son fases metaestables de aragonito. Ikaite es el mineral hexahidratado de carbonato cálcico, es metaestable a 0 °C y se descompone rápidamente a calcita al perder el agua de hidratación con la temperatura (Tucker and Wright, 1990).

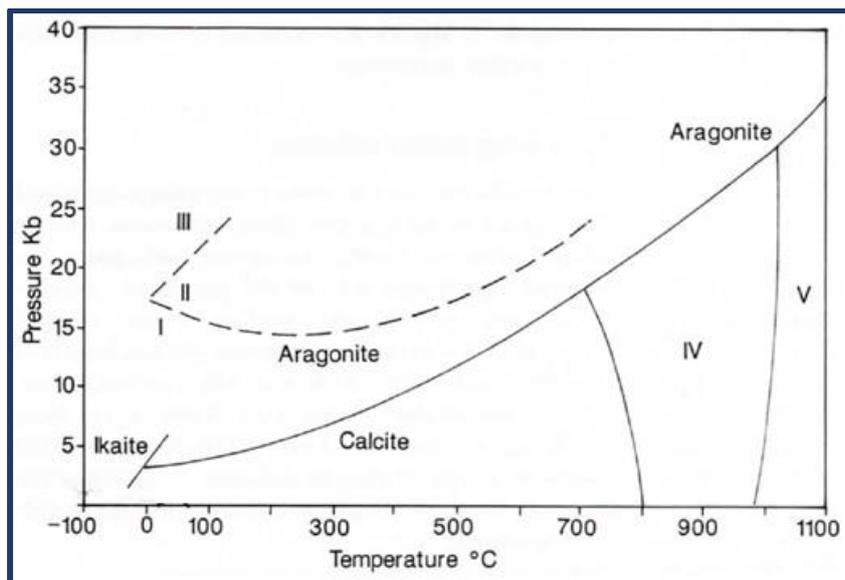


Figura 8: Diagrama de estabilidad del par calcita-aragonito en función de la presión y temperatura (Tucker and Wright, 1990).

## 2.4 Magnetismo y Agua

El magnetismo es un fenómeno físico por el cual los objetos ejercen fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales, la influencia de esta fuerza viene descrita matemáticamente por el campo magnético. Este campo viene especificado por los valores dirección y magnitud, es definido comúnmente como fuerza de Lorentz. El campo magnético puede ser generado por una corriente eléctrica (electromagnetismo) o un dipolo magnético (polo norte y polo sur). En función de su relación con el magnetismo los materiales se pueden clasificar como *diamagnéticos*, repelidos por barra magnética (Bi, Ag,  $H_2O$ ), *paramagnéticos*, atraídos levemente por barra magnética (Aire, Al, Pd) y *ferromagnéticos*, atraídos fuertemente por barra magnética (Fe, Co, Ni) (González-Arias, 2001).

Los imanes son los materiales/objetos responsables de crear el campo magnético, estos pueden ser de distintas clases; *Imanes naturales* (minerales como la magnetita), *Imanes artificiales permanentes* (aquellos que al recibir contacto con otro imán conservan propiedad magnética durante mucho tiempo) e *imanes artificiales temporales* (aquellos que producen campo magnético solamente al circular por ellos una corriente eléctrica: electroimanes) (González-Arias, 2001).

Son muchas las aplicaciones derivadas del aprovechamiento de las propiedades magnéticas de los imanes, estas van desde su uso en altavoces hasta en tarjetas de crédito, incluso se ha utilizado en muchos casos como terapias médicas. Esta última aplicación corresponde a la rama de la *pseudociencia* ya que por el método científico no se ha podido comprobar su eficacia. Algo similar a esto ocurre con el tratamiento magnético del agua, a pesar de haber sido utilizadas para reducir las deposiciones minerales desde hace tiempo, y de que se siga utilizando para este mismo fin en nuestros días (Electric Water Bottling Company, 2017)

Los dispositivos más comunes utilizados para el tratamiento magnético del agua son los imanes permanentes que se colocan abrazando por fuera a la tubería (Figura 9), como el utilizado por la famosa marca “Masical”. Sin embargo, existen dispositivos más sofisticados que implican el uso de electroimanes, como el dispositivo TK3K desarrollado por la empresa “Ecotécnica Energy Systems, S.L” (Figura 9), su ventaja reside en la posibilidad de regular la intensidad del campo e invertir la polaridad, con lo que se aumenta la eficiencia del tratamiento. Esta eficiencia depende también de otros factores como la velocidad del agua, material de las conducciones, temperatura etc. (Martinez et al., 2019) (González, 2008)



Figura 9: *Imán permanente (izquierda) ("Dropson") y dispositivo electromagnético TK3K (derecha) ("Ecotécnica Energy Systems, S.L,").*

La disciplina académica que estudia tal efecto es la magnetohidrodinámica (MHD) y defiende que si la fuerza de interacción magnética es suficientemente intensa es capaz de perturbar el orden entre los iones e iniciar alguna transformación (Davidson, 2001). Estas transformaciones son las que estarían implicadas en la inhibición de la generación de incrustaciones, pero actualmente se desconoce con exactitud el mecanismo y eso da lugar al escepticismo en parte de la comunidad científica sobre la eficacia de esta técnica (González, 2008). Sin embargo, se conocen sus efectos en el agua para evitar incrustaciones, como se indica en el apartado siguiente.

## 2.5 Estudios precedentes

La realidad es que la utilización del tratamiento electromagnético (TEM) para este fin es cuanto menos un tema controvertido que ha generado muchas críticas y ha sido acusada de engaño para obtener beneficios comerciales. Sin embargo, la eficacia ha sido comprobada en múltiples estudios y son muchos los particulares y empresas que siguen confiando en estos sistemas, por lo que esta tecnología tiene muchos defensores y ha sido objeto de estudio por otros investigadores. A continuación, se recogen algunos de los mecanismos reportados sobre cómo el magnetismo contribuye a evitar las incrustaciones producidas por el agua dura.

- 1. El magnetismo provoca la cristalización en fase líquida  $\text{CaCO}_3$ :** Se determinó por métodos electroquímicos la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  a la entrada y a la salida de un dispositivo electromagnético, reduciéndose la concentración a la salida entre un 15 - 25 % por la formación de una especie cristalina de  $\text{CaCO}_3$  en el seno de la disolución. Este efecto está sujeto a la teoría de que el magnetismo puede romper la estructura de solvatación de los iones (calcio, bicarbonato, carbonato...) en el agua, facilitando la formación de enlaces que generaría una estructura cristalina de  $\text{CaCO}_3$  en fase acuosa (Gabrielli *et al.*, 2001).
- 2. El magnetismo modifica la relación entre nucleación homogénea y heterogénea:** La influencia del campo electromagnético (EM) con una velocidad de flujo adecuada favorece la nucleación y crecimiento de los cristales en el seno de la disolución en lugar de producirlo en las paredes de la tubería. La nucleación homogénea se da mejor al aumentar el pH del agua y la exposición magnética (Alimi *et al.*, 2009). Es un efecto ligado estrechamente con el anterior.
- 3. El magnetismo favorece la cristalización de  $\text{CaCO}_3$  en forma de aragonito:** Se fundamenta en la diferencia entre los estados electrónicos de las formas cristalinas calcita y aragonito. Un campo magnético puede proporcionar la energía extra necesaria para alcanzar el estado electrónico del aragonito y que el carbonato precipite con esta estructura menos incrustante (Cefalas *et al.*, 2008).

Además de estos estudios comentados, en ediciones anteriores del “Máster de Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua” se llevaron a cabo otros dos TFMs relacionados con el efecto del electromagnetismo en diversos parámetros del agua. Algunas de las conclusiones destacables de sus trabajos fueron que *el Test de Meigen* puede llegar a ser una técnica válida para la comprobación de la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  en forma de aragonito o calcita (Verdú, 2016) y que el TEM puede provocar un efecto bactericida que reduzca la cantidad de microorganismos presentes en el agua (Gonzálvez, 2017).

Ante tanta controversia y diversidad de estudios se llevarán a cabo distintas experimentaciones que permitan sacar conclusiones propias. Se puede citar la máxima:

*“Si no conozco una cosa, la investigaré” Louis Pasteur*

### 3 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

#### 3.1 Objetivos

- Aplicar a través de un trabajo de investigación las competencias y conocimientos adquiridos durante el máster en materia de análisis de agua.
- Colaborar en el proyecto “Tratamiento de agua por electromagnetismo para estudio de dureza” aprendiendo a trabajar en equipo y en el desarrollo de tareas individuales.
- Caracterizar aguas de diferente procedencia, antes y después de estar sometidas a un campo magnético, con las técnicas ICP-OES y CI.
- Estudiar el efecto del tratamiento electromagnético sobre el pH, conductividad y temperatura.
- Optimizar y aplicar el Test de Meigen para la detección de formación de cristales de aragonito en sales del agua, y estudio de los posibles interferentes.
- Simular la composición de un agua saturada en calcita y aragonito utilizando el programa informático de especiación-saturación PHREEQCI (USGS, 2017).
- Determinar experimentalmente el efecto del tratamiento magnético del dispositivo TK3K, a través de la identificación de calcita y aragonito con Difracción de Rayos X y de formas cristalinas con FESEM.

#### 3.2 Plan de trabajo

En la siguiente Tabla se muestra el plan de trabajo. El símbolo check mark corresponde al trabajo realizado y el círculo azul a experimentación que se hará posteriormente.

*Tabla 3: Plan de Trabajo (Elaboración Propia).*

TRABAJO EXPERIMENTAL				
	Agua Sintética	Agua S. Vicente	Agua Caudete	Agua Cuenca
Caracterización	✓	✓	✓	✓
pH, Conductividad y Temperatura	○	✓	○	○
Test de Meigen	✓	✓	✓	✓
FESEM	✓	✓	○	○
Difracción de Rayos X	✓	✓	○	○

## 4 MATERIALES Y MÉTODOS

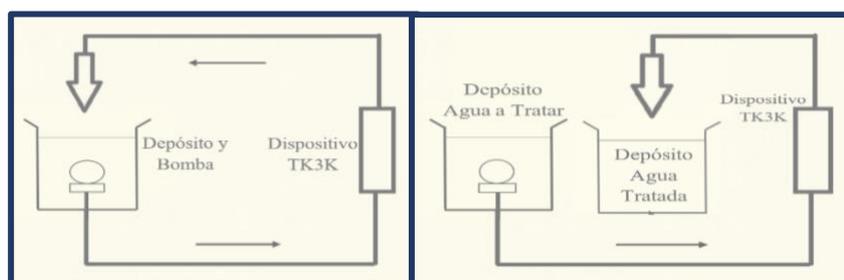
### 4.1 Planta Piloto de Tratamiento Electromagnético (TEM)

El diseño original de la planta piloto de tratamiento magnético viene recogido en el documento memoria del I Congreso Nacional del Agua, Orihuela (Martinez et al., 2019). Sin embargo, para esta investigación se simplificó el diseño (Figura 11), ya que no eran necesario contar con todos los componentes. La planta está situada en el laboratorio del Instituto Universitario de Ingeniería de Procesos Químicos y consta de los siguientes elementos:

*Tabla 4: Componentes de la planta piloto y especificaciones (Elaboración Propia)*

<b>1. Dispositivo electromagnético TK3K</b>	<b>Especificaciones</b>
Resistencia de choques RF	250 $\Omega$ a 3 k $\Omega$
Inductancia	2,12 – 2,72 H a 1 kHz
Tensión instantánea de pico aplicada	325 V
Corriente de pico máxima y mínima	1,48 A y 0 A
<b>2. Bomba de recirculación</b>	<b>Especificaciones</b>
Material	100% plástico
Caudal fijo	10 L/min
<b>3. Conducciones</b>	<b>Especificaciones</b>
Material	Silicona
Diámetro	12 mm
<b>4. Depósitos</b>	<b>Especificaciones</b>
Depósito de agua a tratar	4 L
Depósito de agua tratada	4 L

La planta presenta dos configuraciones posibles (Figura 10), la primera consta de un depósito y permite la recirculación del agua para un tratamiento más prolongado, y la segunda consta de dos depósitos y permite el paso de agua por el dispositivo electromagnético una sola vez.



*Figura 10: Esquema Planta. Configuración 1 (izquierda), Configuración 2 (derecha) (Elaboración Propia).*



Figura 11: Planta piloto de tratamiento magnético (Imagen Propia).

Para estudios posteriores se implementarán los otros componentes a la planta, entre ellos, unas sondas de pH, conductividad y temperatura en continuo, un calentador y un filtro, esto permitirá llevar a cabo estudios de la influencia de la temperatura sobre la eficiencia del tratamiento. También se utilizará otro tipo de equipo que está siendo actualmente desarrollado por la empresa Ecotécnica Energy Systems, S.L, que permitirá modificar las condiciones del campo electromagnético, así como variar el tipo de onda aplicada.

#### 4.2 Caracterización de Aguas

Para llevar a cabo la experimentación se seleccionaron aguas de distintas naturaleza y procedencia. En primer lugar, se contó con un *Agua Sintética* preparada con carbonato cálcico comercial que nos permitiera trabajar sin inferencias de otros iones. En segundo lugar, se seleccionaron otras tres aguas de red: *Agua de San Vicente del Raspeig (Alicante)*, por ser el agua que abastece a la Universidad de Alicante y por ser accesible para la toma de muestras; *Agua de Caudete (Albacete)*, por ser un agua de elevada dureza y *Agua de Casas de Benítez (Cuenca)*, por ser un agua blanda.

El análisis químico realizado para caracterizar estas aguas se llevó a cabo por los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (SSTTI), utilizando los equipos que se muestran en la Tabla 5.

*Tabla 5: Equipos utilizados para la caracterización de aguas (Elaboración Propia).*

Nombre y Modelo	Marca	Cationes y Aniones
Espectrofotómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo Optima 4300 DV	Perkin Elmer	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> y K <sup>+</sup>
Cromatógrafo iónico con detección conductimétrica DX 500	Dionex	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>

#### 4.2.1 Determinación de cationes

Para la determinación cuantitativa de cationes se utilizó la espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.

La preparación de las muestras es sencilla y consiste en acidificar las muestras con HNO<sub>3</sub> 2% y filtrar con un tamaño de poro de 0,45µm.

La operativa de esta técnica consiste en generar un aerosol con la muestra con ayuda de un gas inerte en un sistema nebulizador. Posteriormente, el aerosol es ionizado por un plasma generado por la acción de un campo magnético oscilante inducido. Finalmente, el detector mide la intensidad de las radiaciones emitidas por los iones al volver a su estado elemental en una longitud de onda específica y relaciona esta con la concentración de cada ión en la muestra.

Por medio de esta técnica se identificaron los cationes (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) en las distintas muestras de agua.

#### 4.2.2 Determinación de aniones

Para la determinación cuantitativa de la mayoría de los aniones se utilizó la cromatografía iónica. En este caso la preparación de las muestras es muy sencilla y consiste únicamente en filtrarla a través de un filtro de tamaño de poro 0,45µm.

La operativa consiste en pasar la muestra por una resina de intercambio iónico y la detección en medir la conductancia de cada ión analito al pasar a través de una célula de conductividad, para asegurar una buena sensibilidad en la medida es necesario suprimir químicamente la conductividad del eluyente en una reacción post-columna. Existen otros tipos de detección acoplados a la cromatografía iónica como son la detección amperométrica y la espectrofotométrica UV-VIS.

Esta técnica se utilizó para cuantificar los aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) en las distintas muestras de agua.

La cuantificación del anión ( $\text{HCO}_3^-$ ) se realizó volumétricamente, comprobando, en primer lugar, la ausencia de carbonatos al no aparecer coloración rosácea en presencia de fenolftaleína. Posteriormente, se tituló el agua con HCl 0,1N estandarizado, empleando el indicador naranja de metilo, hasta la aparición de coloración rosa-anaranjado.

#### 4.3 Determinación de pH, Conductividad y Temperatura en ensayos de TEM

Las mediciones de pH, conductividad y temperatura se realizaron de forma directa y por triplicado, con los equipos mencionados en la Tabla 6.

*Tabla 6: Equipos utilizados para la determinación de pH, Conductividad y Temperatura*

Nombre y Modelo	Marca
pH-metro Basic 20	Crison
Conductímetro GLP 32	Crison
Termómetro de mercurio 90100	Selecta

#### 4.4 Determinación con el Test de Meigen de cristales de calcita y aragonito

El Test de Meigen es un test clásico en la mineralogía patentado por el investigador W. Meigen en 1921, quien pretendía poder distinguir las formas calcita y aragonito en las conchas y esqueletos de diversos organismos. Este método implica una reacción química entre nitrato de cobalto en disolución y  $\text{CaCO}_3$  en estado sólido, con aporte de calor. El mecanismo de la reacción no está completamente definido, pero se basa en la diferente configuración estructural de los polimorfos, lo que provoca una interacción sólido-líquido distinta. Una vez aplicado el test no se produce ningún cambio de color cuando el sólido es calcita, pero si una **tinción morada** en el caso del aragonito (Kazushige Sogawa, 1970).

Este método resulta útil para la identificación de minerales y es interesante estudiar su aplicabilidad a las sales del agua, obtenidas por evaporación, para comprobar de una manera rápida si al ser tratadas magnéticamente se formarán precipitados de carbonato cálcico en forma de calcita (incrustante) y/o aragonito (no incrustante).

A pesar de las ventajas, este test también tiene limitaciones y presenta posibles inconvenientes, como los reportados por Jirová (1956), quién aplicó la solución de Meigen a los ensayos de tres especies de foraminíferos, obteniendo una tinción que mostraba la presencia de aragonito, pero tras el análisis de Rayos X se demostró que la muestra analizada era calcita. Otra dificultad surge sobre el tamaño de grano, pues si el grano es demasiado fino la solución de nitrato de cobalto tiñe ambos minerales y la determinación se vuelve difícil, a pesar de poder aumentar la sensibilidad del método con la aplicación de sulfuro de amonio, lo que provoca que la calcita se quede de color gris y el aragonito de negro (Tamer, 1965). Es por estas y otras limitaciones, lo que hace interesante el estudio de los interferentes y la optimización del Test de Meigen.

Para la optimización del test se utilizaron unas muestras minerales patrón proporcionadas por Juan Carlos Cañaveras, del grupo de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante (Figura 12)



Figura 12: Muestras minerales de calcita (izquierda) y aragonito (derecha). (Foto Propia).

Para llevar a cabo el estudio de los posibles interferentes del Test de Meigen se han utilizado los reactivos que se exponen en la Tabla 7.

Tabla 7: Reactivos utilizados en el estudio y aplicación del Test de Meigen (Elaboración Propia).

Nombre	Riqueza %	Fabricante	Sede del fabricante
Carbonato Cálcico	99	Fischer Scientific	Inglaterra
Nitrato de Cobalto (II) Hexahid.	99	Fischer Scientific	Inglaterra
Peróxido de Hidrógeno	30	Fischer Scientific	Inglaterra
Ácido clorhídrico	37	Sigma Altrich	España
Ácido nítrico	65	Sigma Altrich	España
Hidróxido de Amonio	28-30	Acros Organics	Bélgica
Hidróxido de Calcio	99	Panreac	España
Carbonato de Sodio Anhidro	99	Panreac	España
Cloruro Cálcico Dihidratado	99	Scharlau	España

#### 4.5 Aplicación del software PHREEQC (US Geological Survey, USGS)

El software PHREEQC, PHases REactivos EQUilibrium in C language, (USGS, 2017) es un programa informático escrito en lenguaje C, diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos hidrogeoquímicos. Su gran utilidad reside en la posibilidad para realizar cálculo de especiación química de soluciones acuosas que interactúan con minerales y gases hasta alcanzar el equilibrio, detallando índices de saturación, sobresaturación/subsaturación. PHREEQC también permite simular procesos de transporte y reacciones cinéticas para el estudio de la evolución de aguas naturales y contaminadas, así como llevar a cabo cálculo de modelación inversa que permitan conocer la incertidumbre de datos analíticos (Parkhurst and Appelo, 1999).

En este trabajo se utiliza el programa PHREEQCI, una versión con una interfaz más simplificada, diseñada para aquellos que se inician en el manejo del software. La metodología de uso consiste, en primer lugar, en la construcción del archivo de entrada (*Input*) con los parámetros conocidos (pH, conductividad, concentraciones iónicas, equilibrio de fases...), en segundo lugar, se ejecuta el programa para que realice los cálculos a partir de los datos primarios y las constantes de la *Database*, por último, se genera el archivo de salida (*Output*), en el que se muestran los resultados obtenidos en la simulación (concentración de las diferentes especies químicas, índices de saturación...)

En este trabajo se utiliza el programa para conocer cuáles son las especies químicas de carbonato cálcico presentes durante la aplicación del Test de Meigen en caso de saturación y para obtener el valor de Índice de Langelier en las aguas seleccionadas.

#### 4.6 Identificación de formas cristalinas

La identificación de las formas cristalinas, calcita y aragonito, en las muestras tratadas y sin tratar *Agua Sintética* y *Agua de San Vicente* y en carbonato cálcico comercial, se llevó a cabo en los SSTTI de la Universidad de Alicante, utilizando los equipos de la Tabla 8.

Tabla 8: Equipos utilizados para la identificación de formas cristalinas (Elaboración Propia).

Nombre y Modelo	Marca	Identificación
Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Merlin VP	Zeiss	Determinación de formas cristalinas
Difractómetro de Rayos X D8-Advance	Bruker	Determinación de Calcita y Aragonito

#### 4.6.1 Microcopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

Para la identificación visual de las formas cristalinas de calcita y/o aragonito se utilizó la técnica FESEM. Este tipo de microscopio proporciona una resolución mucho mayor que un SEM normal debido al sistema generador de electrones. Este equipo utiliza un cañón de emisión de campo que es capaz de proporcionar haces de electrones de alta y baja energía de forma muy focalizada, mejorando considerablemente la resolución espacial y permitiendo trabajar a potenciales muy bajos, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y a evitar daños en muestras que sean sensibles al haz electrónico.

También se puede destacar que el FESEM utiliza detectores dentro de la lente optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración. Esto también ayuda a obtener el máximo rendimiento al equipo.

Por otro lado el FESEM es capaz de identificar los componentes presentes en cada una de las partes de la muestra si centramos la imagen en formas cristalinas concretas, cosa que el SEM no es capaz de hacer.

La preparación de la muestra consiste en ubicar una pequeña porción de muestra en un adhesivo sobre un soporte facilitado por los Servicios Técnicos de Investigación. Las muestras no conductoras se recubren con una capa de oro o carbono.

La técnica se basa en obtener las imágenes de los electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción de la muestra con un haz incidente de un determinado voltaje. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido bidimensional, generándose un brillo en las posiciones donde se encuentra el haz y definiendo, de ese modo, una imagen de la estructura de las sales. Finalmente se identifican las distintas sales de forma visual, en base a su morfología.

#### 4.6.2 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X permite certificar de modo cualitativo y cuantitativo la presencia de calcita y aragonito identificada con el SEM, a través de la comparación del difractograma obtenido con la base de datos.

El paso previo al análisis consiste únicamente en depositar la muestra sólida en los portamuestras específicos.

La operativa consiste en irradiar con Rayos X la muestra cristalina y recoger los datos de ángulos de difracción, dependientes de las distancias interatómicas, para generar el difractograma. De acuerdo con el nivel de coincidencia entre el difractograma obtenido y los difractogramas de la base de datos se establece la composición de la muestra.

Por esta técnica se estudia la composición cristalina del carbonato cálcico comercial, la del Agua Sintética y la del Agua de San Vicente, con y sin tratamiento magnético.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización de diferentes aguas de abastecimiento

Los diferentes tipos de aguas seleccionados: *Agua Sintética*, *Agua de San Vicente del Raspeig (Alicante)*, *Agua de Caudete (Albacete)* y *Agua de Casas de Benítez (Cuenca)* presentan una composición distinta y es interesante realizar la caracterización para conocerla con exactitud y poder calcular la dureza de estas aguas y el grado de saturación en calcita y aragonito según el software PHREEQC. En el caso del *Agua Sintética* y el *Agua de San Vicente* se realiza también la caracterización una vez que han sido tratadas magnéticamente, recirculando durante 4 horas, permitiéndonos conocer si se produce algún tipo de variación en la concentración iónica. en las tres aguas de red se comprueba que cumplen con la normativa de aguas para consumo humano, Real Decreto 140/2003, del 7 de febrero.

#### 5.1.1 Agua Sintética

Agua preparada en el laboratorio, a partir de 4 litros de agua biosmotizada con cartucho de resina ( $< 2 \mu\text{S/cm}$ ) con la adición de 2 gramos  $\text{CaCO}_3$  (99 %) y posterior burbujeo de  $\text{CO}_2$  para formación de  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  hasta completa disolución del carbonato ( $\approx \text{pH } 6$ )

*Tabla 9: Parámetros Agua Sintética (Elaboración Propia).*

Parámetro	Método	Resultados		RD 140/2003	Unidades
		Sin tratamiento	Tratamiento 4h		
pH	Electrometría	-	-	6.5 – 9.5	U. pH.
Conductividad	Electrometría	-	-	2500	$\mu\text{S/cm}$
Residuo Seco	Gravimetría	-	-	-	g/L
Dureza	Calculado	-	-	-	°HF
LSI	Calculado	-	-	-	--
$\text{HCO}_3^-$	Volumetría	-	-	-	mg/L
$\text{Ca}^{2+}$	ICP-OES	-	-	-	mg/L
$\text{Mg}^{2+}$	ICP-OES	-	-	-	mg/L
$\text{Na}^+$	ICP-OES	-	-	200	mg/L
$\text{K}^+$	ICP-OES	-	-	-	mg/L
$\text{SO}_4^{2-}$	C. Iónica	-	-	250	mg/L
$\text{Cl}^-$	C. Iónica	-	-	250	mg/L
$\text{NO}_3^-$	C. Iónica	-	-	50	mg/L
$\text{NO}_2^-$	C. Iónica	-	-	0.5	mg/L
$\text{CN}^-$	C. Iónica	-	-	50	mg/L
$\text{F}^-$	C. Iónica	-	-	1.5	mg/L

### 5.1.2 Agua de San Vicente del Raspeig (Alicante)

*Tabla 10: Parámetros Agua de San Vicente del Raspeig (Elaboración Propia).*

Fecha de toma de muestra y análisis 27/06/2019 --					
Parámetro	Método	Resultados Sin tratamiento	Resultados Tratamiento 4h	RD 140/2003	Unidades
pH	Electrometría	-	-	6.5 – 9.5	U. pH.
Conductividad	Electrometría	-	-	2500	μS/cm
Residuo Seco	Gravimetría	-	-	-	g/L
Dureza	Calculado	-	-	-	°HF
LSI	Calculado	-	-	-	--
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Volumetría	-	-	-	mg/L
Ca <sup>2+</sup>	ICP-OES	-	-	-	mg/L
Mg <sup>2+</sup>	ICP-OES	-	-	-	mg/L
Na <sup>+</sup>	ICP-OES	-	-	200	mg/L
K <sup>+</sup>	ICP-OES	-	-	-	mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C. Iónica	-	-	250	mg/L
Cl <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	250	mg/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	50	mg/L
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	0.5	mg/L
CN <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	50	mg/L
F <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	1.5	mg/L

### 5.1.3 Agua de Caudete (Albacete)

*Tabla 11: Parámetros Agua de Caudete (Elaboración Propia).*

Fecha de toma de muestra y análisis 26/6/2019 --				
Parámetro	Método	Resultados Sin tratamiento	RD 140/2003	Unidades
pH	Electrometría	-	-	U. pH.
Conductividad	Electrometría	-	-	μS/cm
Residuo Seco	Gravimetría	-	-	g/L
Dureza	Calculado	-	-	°HF
LSI	Calculado	-	-	--
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Volumetría	-	-	mg/L
Ca <sup>2+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
Mg <sup>2+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
Na <sup>+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
K <sup>+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
Cl <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
CN <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
F <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L

#### 5.1.4 Agua de Casas de Benítez (Cuenca)

*Tabla 12: Parámetros Agua de Casas de Benítez (Elaboración Propia).*

Fecha de toma de muestra y análisis 26/6/2019 --				
Parámetro	Método	Resultados Sin tratamiento	RD 140/2003	Unidades
pH	Electrometría	-	-	U. pH.
Conductividad	Electrometría	-	-	μS/cm
Residuo Seco	Gravimetría	-	-	g/L
Dureza	Calculado	-	-	°HF
LSI	Calculado	-	-	--
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Volumetría	-	-	mg/L
Ca <sup>2+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
Mg <sup>2+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
Na <sup>+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
K <sup>+</sup>	ICP-OES	-	-	mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
Cl <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
CN <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L
F <sup>-</sup>	C. Iónica	-	-	mg/L

#### 5.2 Variación de parámetros (pH, conductividad y temperatura) con el tiempo de TEM

Para el estudio de la variación de los parámetros pH, conductividad y temperatura de un agua sometida a la acción de un campo electromagnético se tomaron 4 L de la muestra *Agua de San Vicente* y se tomaron lecturas conjuntas durante 3 días, en las horas 10:30 y 12:30. Este estudio se realizó durante 4 semanas, en las primeras dos semanas se recogieron los datos del agua sometida a tratamiento y en las siguientes dos semanas las del agua sin tratamiento. A continuación (Figuras 13, 14 y 15), se muestra el resultado de la media de los valores de las semanas del 8/4/19 y 6/5/19 (con tratamiento) y los de las semanas 13/5/19 y 20/5/19 (sin tratamiento).

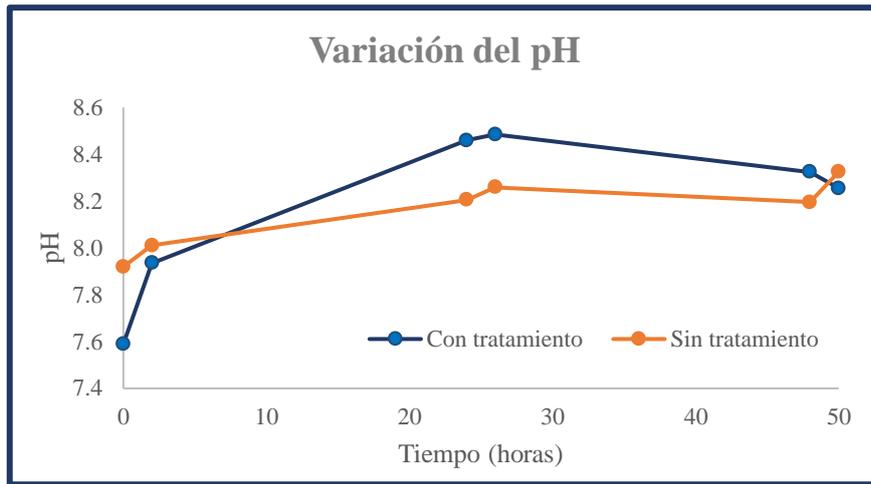


Figura 13: Variación del pH en 50 h, con y sin tratamiento magnético (Elaboración Propia).

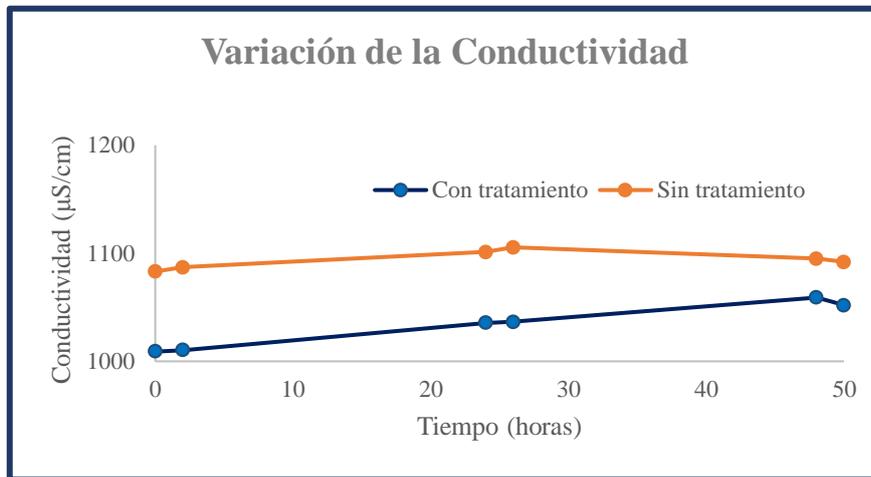


Figura 14: Variación de la conductividad en 50 h, con y sin tratamiento magnético (Elaboración Propia).

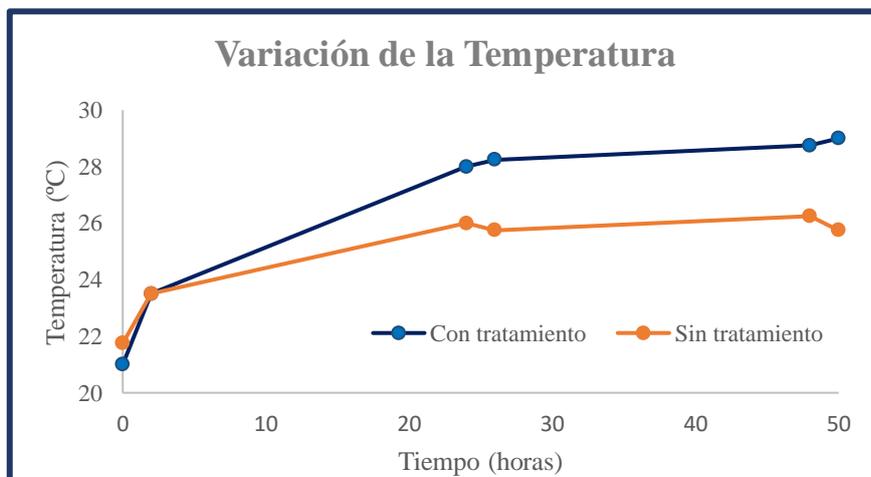


Figura 15: Variación de la temperatura en 50 h, con y sin tratamiento magnético (Elaboración Propia).

Tras analizar las diferentes gráficas no se aprecia un cambio lo suficiente evidente como para afirmar que el tratamiento magnético produzca una alteración de estos parámetros. Existe un leve incremento en los valores de pH y conductividad en el agua tratada, pero puede deberse a otros factores no magnéticos como el equilibrio del agua recirculada con el CO<sub>2</sub> atmosférico, la incertidumbre en la medida de los equipos o el incremento de temperatura. Por otro lado, el aumento de la temperatura puede ser producido por la fricción con la bomba de recirculación, y en el caso del agua tratada, además de esto, por la transferencia de energía del propio equipo, pues después de varias horas de funcionamiento se produce calentamiento. Para poder comprobar si estas modificaciones son causadas por la aplicación del campo electromagnético se debe seguir realizando experimentos de este tipo modificando o controlando los factores.

### 5.3 Determinación mediante test de Meigen de calcita y aragonito

#### 5.3.1 Puesta a punto del método y optimización de reactivos

Con objeto de optimizar el Test de Meigen respecto al método original, se estudió como afectan tres parámetros: *temperatura de reacción*, *tiempo de reacción* y *concentración de disolución de nitrato de cobalto*. Para ello, se tomó como referencias la ausencia de tinción (calcita) y la tinción (aragonito) que presentaban las muestras patrón suministradas por el grupo de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante tras aplicarles el test.

Se comprobó que para realizar una tinción completa era necesario mantener los reactivos a una temperatura mínima de 75°C en un baño termostatzado durante 15 minutos, a partir de ese tiempo ya no se observaron cambios de color significativos. En cuanto a la concentración, se realizaron cuatro ensayos con concentraciones distintas de nitrato de cobalto 0,025N – 0,05N – 0,1N – 0,2N (Figura 16) y se decidió utilizar la concentración recomendada en el método original (0,1N) pues era a partir de esta cuando se observó una clara tinción de las sales de aragonito.

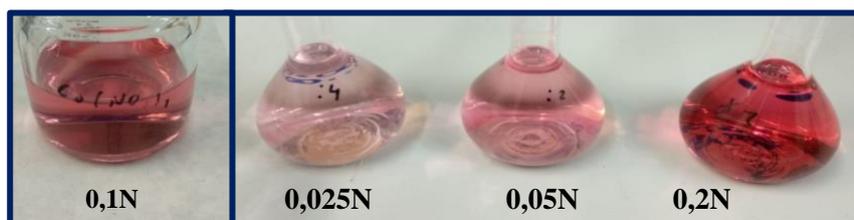


Figura 16: Concentración de disoluciones de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Foto propia).

El resultado final del Test de Meigen optimizado evidencia una distinta coloración al ser aplicado sobre los patrones de referencia; blanco en el caso de la calcita y morado para el aragonito (Figura 17).

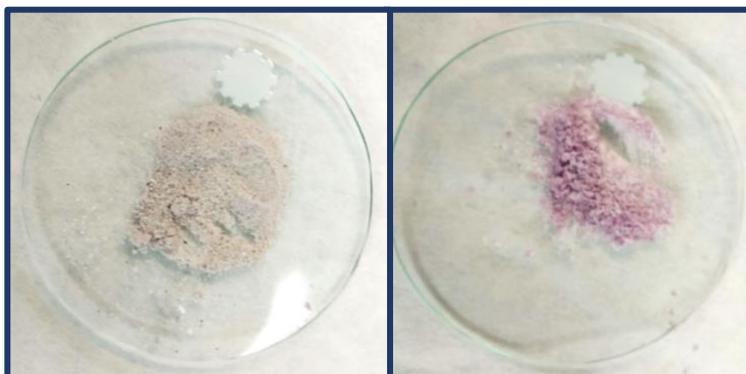


Figura 17: Coloración de calcita (izquierda) y aragonito (derecha) al realizar el Test de Meigen  
(Foto Propia.)

Por tanto, la adaptación del test de Meigen original para las sales del agua quedó definida en los siguientes pasos (Figura 18).

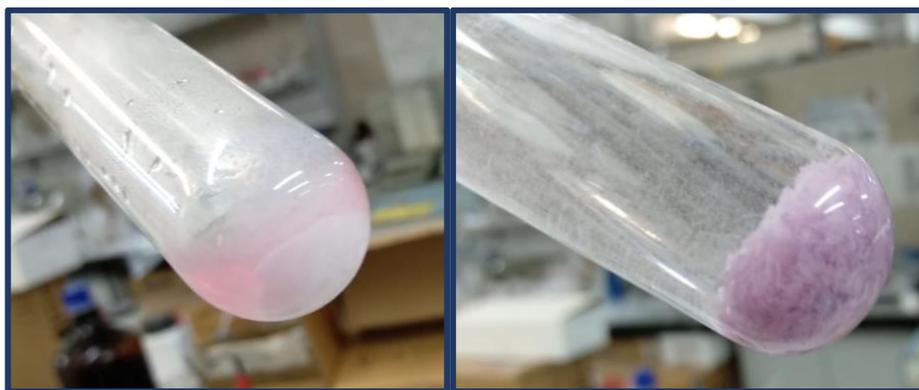
1. Evaporación de 500 mL de muestra de agua a 105 °C durante 24h
2. Obtener el residuo seco y machacarlo suave en mortero
3. Tamizar sales a 300  $\mu\text{m}$
4. Pesar 0,2 g de sales y pasar a tubo de ensayo
5. Añadir 2 mL de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,1N
6. Calentar en baño termostático a 75 °C durante 15 minutos
7. Filtrar las sales con papel de filtro y dejar en desecador

Figura 18: Pasos para la aplicación del Test de Meigen en las sales del agua (Elaboración Propia).

Tras la optimización del Test de Meigen se procedió a su aplicación con muestras reales de agua de abastecimiento de San Vicente del Raspeig y agua sintética preparada para obtener una concentración en bicarbonato cálcico de 0.5 g/L.

### 5.3.2 Resultados con agua sintética

En primer lugar, se aplicó el test a la muestra de carbonato comercial utilizada para la fabricación del agua sintética, tras la aplicación la sal quedó de color blanco en todo momento, lo que demuestra la presencia de calcita. Posteriormente se preparó agua sintética por el método anteriormente citado. Se realizaron estudios de las muestras tratadas con el equipo y sin tratar, obteniendo en todos los casos la misma coloración de las sales tras la aplicación del test. Una vez realizadas el resto de las técnicas complementarias como la difracción de rayos X y el FESEM se pudo concluir que cuando el agua era evaporada en estufa a la temperatura de 105° se formaba aragonito en las muestras, por lo que el test cumplía su cometido y se teñía en todo momento de violeta, y por tanto, los resultados salían alterados debido a la evaporación del agua para obtener cristales, necesarios para poder aplicar la técnica. En la figura 19 podemos observar las muestras del carbonato cálcico comercial y del agua sintética tras la aplicación del test.



*Figura 19: Coloración en el Resultado Test de Meigen aplicado a reactivo sólido CaCO<sub>3</sub> 99% (izquierda) y a reactivo sólido recristalizado con evaporación a 105°C (Foto Propia)*

### 5.3.3 Comparación de resultados de las 3 aguas de abastecimiento

Algo similar ocurría con las muestras de agua de abastecimiento, pues se aplicó el test a las muestras tras su evaporación a 105°C produciendo la tinción de todas las muestras, no obstante, se apreciaban diferentes tonos de violeta a la hora de compararlas entre ellas.

Como en el caso del agua sintética, la alta temperatura a la que se evaporaban las muestras producía la precipitación del carbonato cálcico como aragonito por lo que el test producía la coloración violeta correspondiente a esta forma cristalina.

Las diferentes tonalidades de violeta (Figura 20) parecen tener relación con la cantidad de sales presentes en el agua, pues el agua más blanda tomaba una tonalidad más oscura que las aguas más duras. Otro factor importante a la hora de definir estas diferencias en los colores es la presencia de interferentes en el agua de grifo.



*Figura 20: Resultado Test de Meigen, Agua de San Vicente del Raspeig (izquierda), Agua de Caudete (centro) y Agua de Casas de Benítez (derecha), con evaporación a 105°C (Foto Propia).*

#### 5.3.4 Estudio de los posibles interferentes del Test de Meigen

Al realizar el Test de Meigen a aguas de red suelen darse coloraciones distintas a las esperadas, esto es debido a que las sales formadas al evaporarlas no están constituidas únicamente por carbonato cálcico, si no por muchos otros iones. Esto da lugar a interferencias, debido a que el nitrato de cobalto (II), principal reactivo de test, tiene una gran tendencia a reaccionar formando complejos con otros iones en disolución.

Se ha considerado interesante hacer una recopilación bibliográfica de las reacciones paralelas en las que pueda estar implicado el complejo hexaacuocobalto (II), formado al disolver el nitrato de cobalto (II), y obtener experimentalmente la coloración que presentan los productos de estas transformaciones (Tablas 13, 14 y 15). El poder identificar la aparición de estos compuestos contribuye a mejorar la aplicabilidad del Test de Meigen a las sales del agua.

Tabla 13: Reacciones y productos del complejo hexaacucobalto (II) con carbonatos y cloruros  
 ((Ribas, 2000) y Elaboración Propia).

Reactivo	Reacción	Producto - Color	Foto
<b>IONES CARBONATOS</b> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[Co(H_2O)_6]^{2+} + CO_3^{2-} = CoCO_3 + 6H_2O$	Precipitado Carbonato de Cobalto (II) CoCO <sub>3</sub> Violeta-Púrpura	
<b>IONES CLORUROS</b> CaCl <sub>2</sub> , NaCl	$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- = 2[CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$	Ión tetraclorocobaltato (II) [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Azul intenso	

Tabla 14: Reacciones y productos del complejo hexaacucobalto (II) con base y solución amónica  
 ((Ribas, 2000) y Elaboración Propia).

Reactivo	Reacción	Producto - Color	Foto
<b>BASE</b> Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH	$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^- = [Co(H_2O)_4(OH)_2] + 2H_2O$ $[Co(H_2O)_4(OH)_2] + nOH^- = Co(OH)_2 + nH_2O$	Precipitado Hidróxido de Cobalto (II) Co(OH) <sub>2</sub> Azul-verdoso	
<b>SOLUCIÓN AMÓNICA</b> NH <sub>4</sub> OH	$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$	Ión Hexaamincobalto (II) [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> Amarillo - Marrón	

Tabla 15: Reacciones de oxidación de los productos de la Tabla 14  
 ((Ribas, 2000) y Elaboración Propia).

Reactivo	Reacción Oxidación	Producto - Color	Foto
<b>OXIDANTE</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2Co(OH)_2 + H_2O_2 = Co_2O_3 + 3H_2O$	Óxido de Cobalto (III) Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Marrón-Negro	
<b>OXIDANTE</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 = [Co(NH_3)_6]^{3+} + 2OH^-$	Ión hexaamincobalto (III) [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> Negro	

En la Tabla 13 se puede observar que la presencia de cloruros puede ocasionar una coloración azul en la disolución, debido a la formación del ión tetraclorocobaltato (II). A la hora de realizar el test de Meigen a las aguas de red si se ha observado puntualmente la formación de esta coloración y sería interesante estudiar si la precipitación previa de los cloruros podría evitar esta interferencia. El precipitado azul-verdoso provocado por una excesiva alcalinidad (Tabla 14) también puede interferir significativamente a la hora de realizar el test, es por eso recomendable comprobar el pH de los 2 ml de disolución

empleados en el equilibrio con la fase sólida. Si no se sobrepasa un pH de 8 no se aprecia la precipitación de hidróxido de cobalto. En la realización del Test a las aguas de red no se ha apreciado una concentración amónica suficiente como para producir la interferencia provocada por la coloración amarillenta, pero si es necesario llevar una especial precaución con las oxidaciones que puedan surgir (Tabla 15), ya que el cobalto (II) es fácilmente oxidable a cobalto (III), no solo por la acción de un oxidante fuerte, como el peróxido de hidrógeno, sino también por la oxidación provocada por el oxígeno del aire. Es por ello recomendable, filtrar las sales una vez pasados los 15 minutos de reacción, sin dejarlas en el tubo de ensayo demasiado tiempo, pues se oscurecen y resulta imposible la identificación visual.

#### 5.4 Estudio de especies químicas en la fase líquida del Test de Meigen

Con objeto de seguir contribuyendo a la mejora de la aplicabilidad del Test de Meigen, en este apartado se pretende identificar las especies químicas presentes en la fase líquida del Test, para determinar si están involucradas en el mecanismo por el que ocurre la tinción del aragonito. Para ello, se utilizó la herramienta PHREEQCI (para las especies  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y la construcción del diagrama Log C vs pH (para las especies de cobalto).

##### 5.4.1 Software informático PHREEQCI

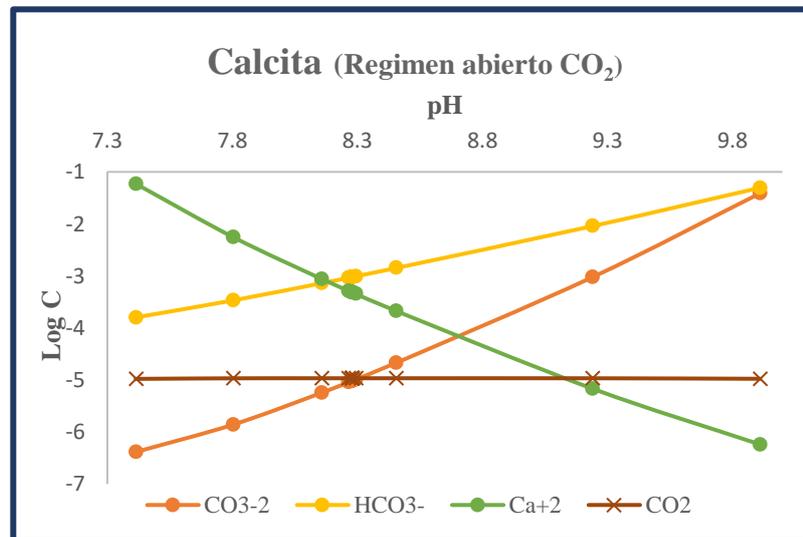
Se ha utilizado el programa PHREEQCI para simular la concentración de las especies ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) en la fase líquida del paso 5 del Test de Meigen, cuando se establece el contacto entre la disolución de nitrato de cobalto y las sales de calcita o aragonito.

Para **simplificar la simulación**, se asume que se realiza el equilibrio de saturación entre las fases sólidas (calcita o aragonito) y la fase líquida (**agua pura**, en lugar de nitrato de cobalto (II)). Para hacerlo mas visual mediante un diagrama, se introdujo en el Input (datos de entrada (Tabla 16)) un barrido de pH (entre 1 y 13) para un agua pura que será saturada en calcita, y en aragonito. La simulación se estableció a una temperatura de 25°C, en régimen abierto, sin que hubiera una variación de la concentración del  $\text{CO}_2$  disuelto, pero teniendo en cuenta el equilibrio con el  $\text{CO}_2$  del ambiente (presión parcial del  $\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm.).

Se generó el archivo de salida con la distribución de especies que se muestra en las Figuras 21 y 22. El pH inicial del agua es rápidamente elevado, a partir de siete, cuando se establece la interacción con calcita o aragonito.

*Tabla 16: Datos de entrada (Input) para generar la simulación con PHREEQCI (Elaboración Propia).*

pH inicial Agua	Equilibrio CO <sub>2</sub>		Saturación Calcita		Saturación Aragonito	
	Sat. Index	Amount (moles)	Sat. Index	Amount (moles)	Sat. Index	Amount (moles)
1	- 3.5	10	0	10	0	10
2	- 3.5	10	0	10	0	10
3	- 3.5	10	0	10	0	10
4	- 3.5	10	0	10	0	10
5	- 3.5	10	0	10	0	10
6	- 3.5	10	0	10	0	10
7	- 3.5	10	0	10	0	10
8	- 3.5	10	0	10	0	10
9	- 3.5	10	0	10	0	10
10	- 3.5	10	0	10	0	10
11	- 3.5	10	0	10	0	10
12	- 3.5	10	0	10	0	10
13	- 3.5	10	0	10	0	10



*Figura 21: Diagrama de especies mayoritarias en un agua saturada de calcita en función del pH (Elaboración Propia).*

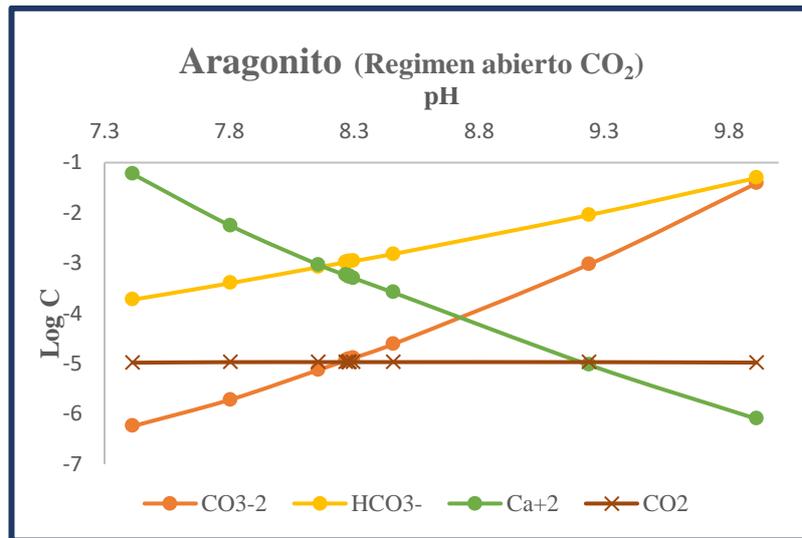


Figura 22: Diagrama de especies mayoritarias en un agua saturada de aragonito en función del pH  
(Elaboración Propia)

En los diagramas anteriores se puede ver que el resultado de la simulación establece un valor de pH mínimo de la fase líquida en 7,35, tanto para saturación en calcita como en aragonito, lo que contradice a la medida experimental del pH de trabajo, que se establece en torno a pH 7. Esto es debido a una de las limitaciones que presenta la simulación, y es que durante la aplicación del Test de Meigen no se alcanza el estado de equilibrio entre la fase líquida y la fase sólida, por razones cinéticas.

Aún así, tras el análisis de las gráficas se puede observar que las especies predominantes en el pH de trabajo (a partir de 7) son los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . A partir de pH 7,5 la concentración de calcio en disolución empieza a disminuir rápidamente debido a la precipitación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a la vez que la concentración de bicarbonatos y carbonatos aumenta, por esta razón, no es recomendable realizar el test a pH superior a 7,5. En las siguientes Figuras (23, 24 y 25) se puede visualizar la diferencia de la concentración de las especies ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) si el sólido que forma el equilibrio es calcita o aragonito.

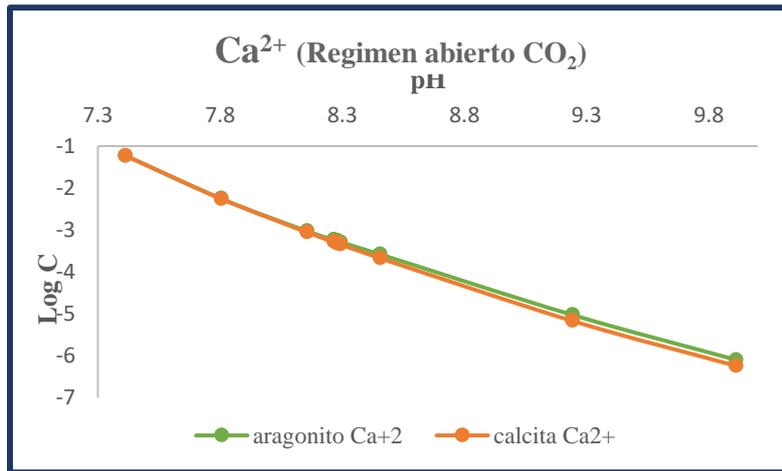


Figura 23: Diagrama de concentración de Ca<sup>2+</sup> en calcita y aragonito en función del pH (Elaboración Propia).

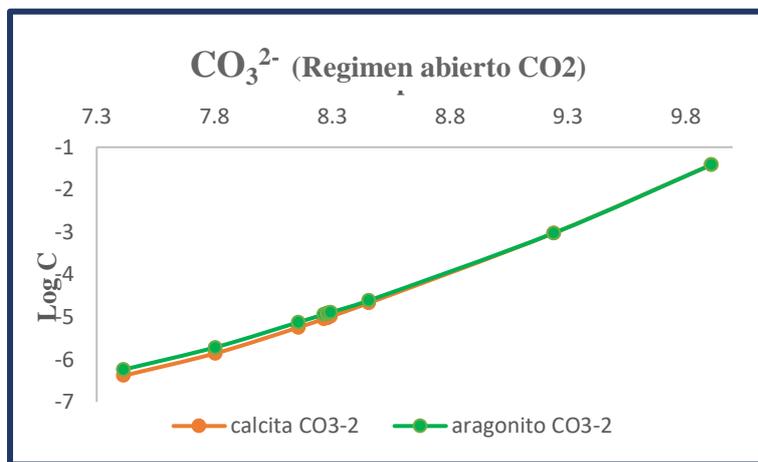


Figura 24: Diagrama de concentración de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en calcita y aragonito en función del pH (Elaboración Propia).

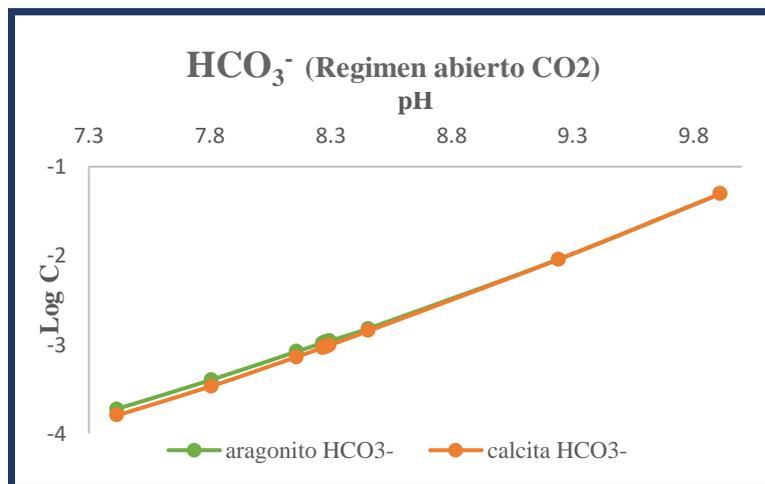


Figura 25: Diagrama de concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en calcita y aragonito en función del pH (Elaboración Propia).

En la Figura 23 se puede ver que no es apreciable la diferencia entre la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  si la saturación se produce en calcita o aragonito a pH 7,5.

En las gráficas 24 y 25, a pH 7,5, existe una ligera variación en las concentraciones de carbonato y bicarbonato debido a la diferencia de solubilidad entre calcita y aragonito, pero no es significativa. Esto refuerza la evidencia de que la reacción que produce la tinción de la sal en el Test de Meigen se debe exclusivamente al mecanismo implícito en la estructura cristalina de las sales y no por la concentración de las especies que puedan estar presentes en disolución.

De todos modos, para que la simulación de la concentración de especies en disolución fuera más completa habría que tener en cuenta las especies de cobalto generadas por el reactivo principal (nitrato de cobalto (II)). Esto no se ha podido hacer con PHREEQCI, ya que su base de datos no cuenta con los equilibrios necesarios para especiar el cobalto (II). Se utilizó entonces la construcción del Diagrama Log C vs pH.

#### 5.4.2 Diagrama Log C vs pH de Co (II) 0,05M

Para realizar la construcción del diagrama Log C vs pH (Figura 27) se utilizaron las constantes de las principales reacciones de precipitación y formación de complejos (Figura 26), partiendo de la concentración de cobalto (II) empleada en el Test de Meigen (0,05M).

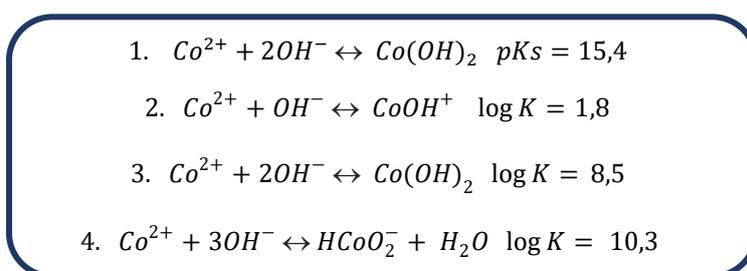


Figura 26: Reacciones y constantes utilizadas para la elaboración del diagrama Log C vs pH de Co (II) 0,05M. ((Burriel, 2008) Elaboración Propia)

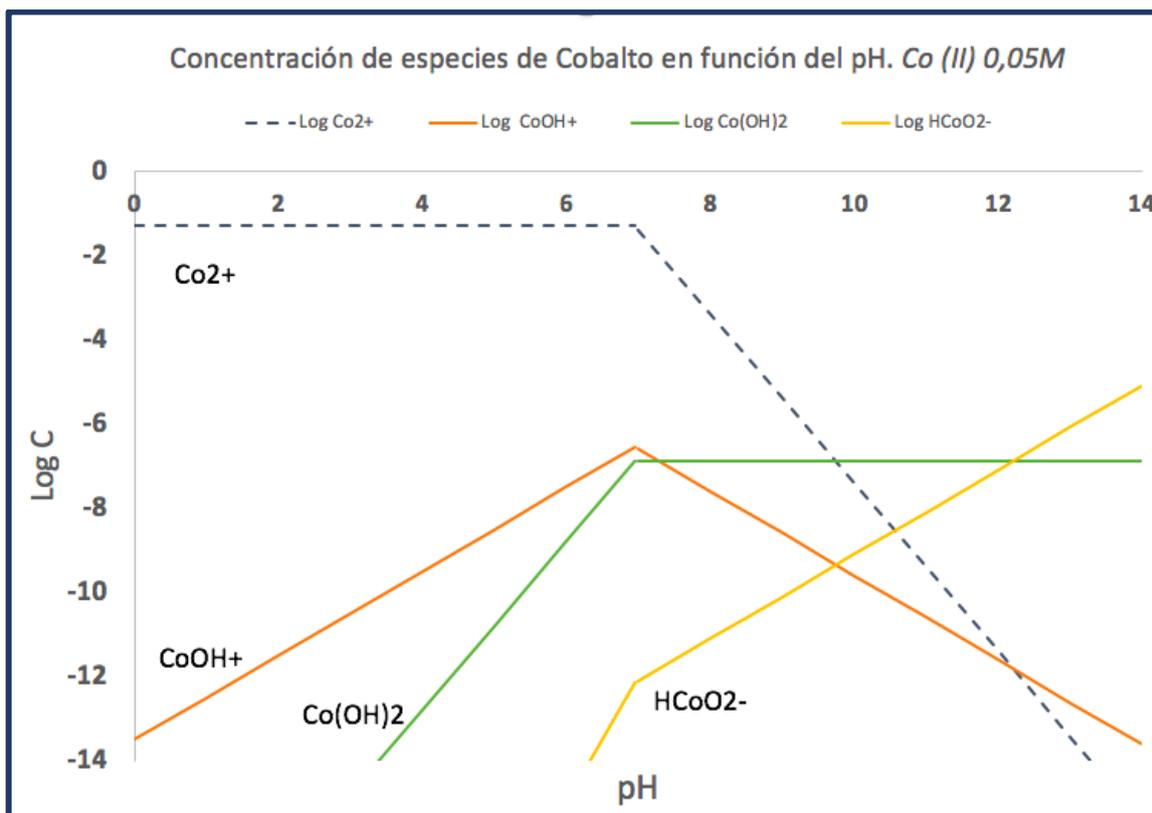


Figura 27: Diagrama Log C vs pH de Co (II) 0,05M (Elaboración Propia).

En el diagrama se pueden diferenciar dos regiones. En la región 1: hasta pH = 6,95, en la que la especie  $\text{Co}^{2+}$  es mayoritaria y su concentración se mantiene constante, y en la región 2: a partir de pH = 6,95, donde comienza la precipitación del  $\text{Co}^{2+}$  en forma de  $\text{Co(OH)}_2$  y otras especies de cobalto empiezan a cobrar protagonismo. Este diagrama es la confirmación de que el pH óptimo de trabajo debe ser entre 7 y 7,5 porque en ese rango todavía se mantiene el valor máximo de concentración de la especie reactiva  $\text{Co}^{2+}$  en disolución, el ión que es capaz de modificar la red cristalina de aragonito, produciendo la tinción morada de la sal. Por lo que, se establece el pH 7,5 como máximo para la aplicación del Test de Meigen.

En la Tabla 17 se recogen los resultados obtenidos en la simulación con PHREEQCI y el Diagrama Log C vs pH. Siendo consciente de las limitaciones que presenta esta simulación, se muestra solamente el orden de magnitud de las concentración de las principales especies de la fase líquida del Test de Meigen, y no se exponen valores absolutos, para un rango de pH óptimo entre 7 y 7.5. Para afinar este estudio se propone incluir las reacciones que involucran cobalto (II) en la base de datos del PHREEQC.

*Tabla 17: Concentración de especies en disolución en el Test de Meigen (Elaboración Propia).*

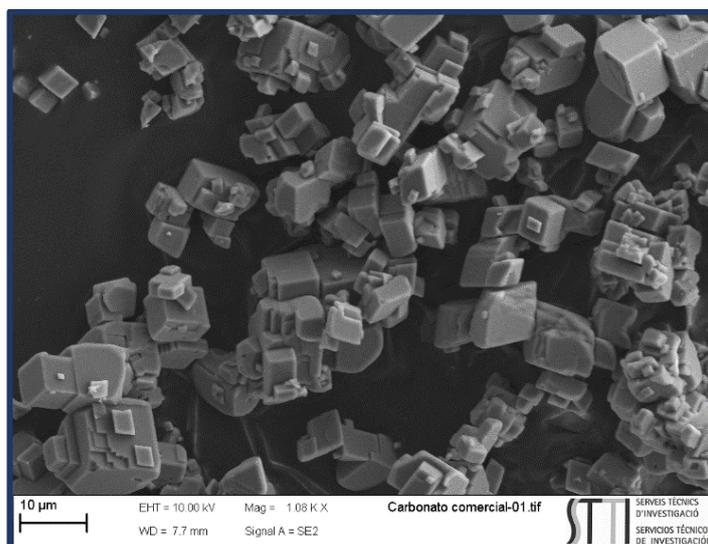
Especie	Concentración (M)	Concentración (M)
	pH 7	pH 7,5
Co <sup>2+</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>

## 5.5 Análisis de muestras con Microcopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

Se seleccionaron una serie de muestras representativas del estudio para su posterior análisis mediante la técnica de FESEM, con ello se pretendía observar la morfología de los cristales obtenidos tras la evaporación de 500 mL de agua en estufa a 105 °C, para ello se estudiaron muestras tratadas de 4 L durante 4 horas de recirculación, y sin tratar, de agua de grifo de San Vicente del Raspeig y de Agua Sintética.

### 5.5.1 Carbonato Cálcico Comercial

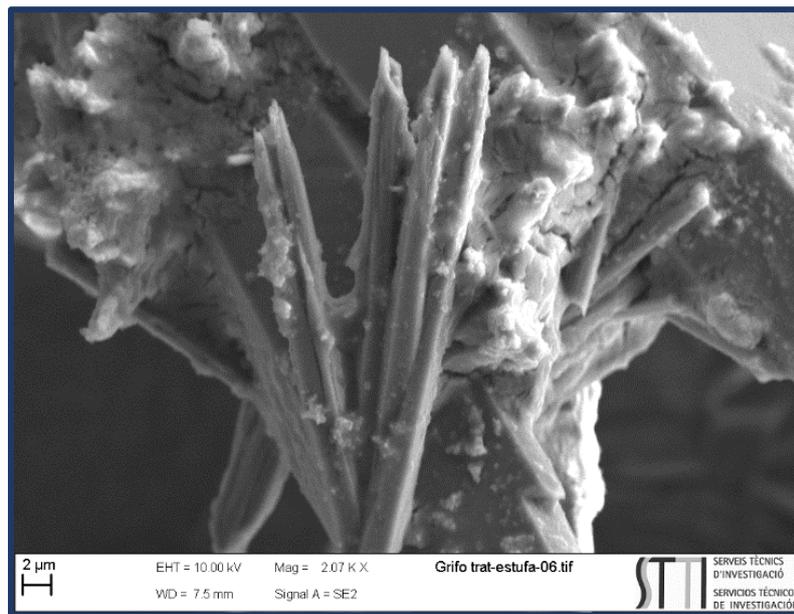
En la Figura 28 se puede observar la morfología romboédrica-hexagonal propia de los cristales de calcita. Esta muestra procede del carbonato cálcico comercial utilizado para la preparación de aguas sintéticas, se compone de calcita en su totalidad. Esto confirma que en todo momento se ha utilizado calcita a la hora de preparar el agua en el laboratorio y que no existe ningún interferente de aragonito o vaterita previo a la realización de los ensayos con agua sintética.



*Figura 28: Carbonato cálcico comercial (Calcita) (Imagen Propia).*

### 5.5.2 Cristales obtenidos por evaporación de una muestra de Agua de San Vicente del Raspeig con TEM

Como puede verse en la Figura 29, en la muestra de agua de San Vicente del Raspeig se aprecian las estructuras ortorrómbicas del aragonito unidas por una capa salina. En la muestra del agua de grifo existen muchas sales que pueden interferir a la hora de apreciar las morfologías, no obstante, se observa claramente la morfología de aragonito y no se encontraron cristales que correspondieran morfológicamente con calcita.



*Figura 29: Agua de grifo de San Vicente del Raspeig tratada (Aragonito) (Imagen Propia).*

### 5.5.3 Cristales obtenidos por evaporación de una muestra de Agua de San Vicente del Raspeig sin TEM

En la Figura 30 se observa una gran concentración de cristales en forma de aguja, por lo que se puede afirmar claramente que el carbonato cálcico está cristalizando en forma de aragonito.

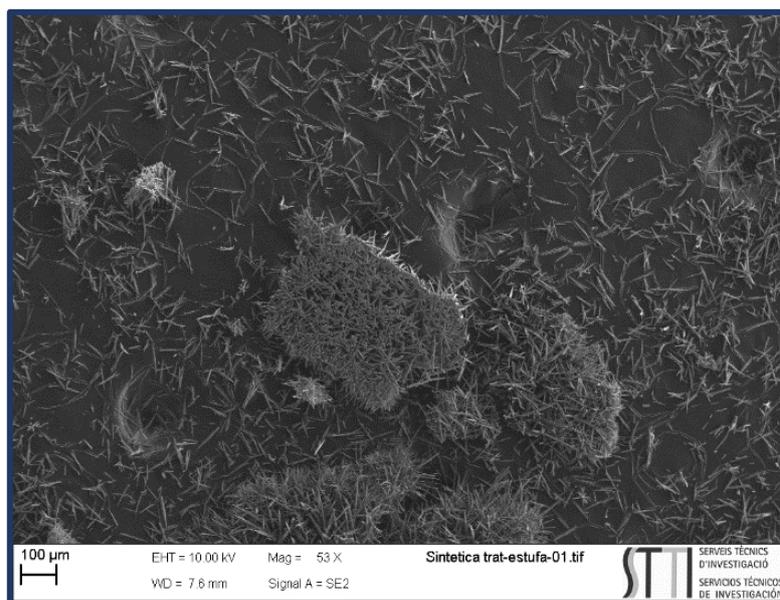
Dado que esta es una muestra de agua sin tratar, la presencia de aragonito se debe a la influencia de la alta temperatura de evaporación que produce la aparición del aragonito en vez de la calcita, pues tanto con tratamiento como sin tratamiento, aparecen las mismas estructuras en forma de aguja.



*Figura 30: Agua de grifo de San Vicente del Raspeig sin tratar (Aragonito) (Imagen Propia).*

#### 5.5.4 Muestra de Agua Sintética con tratamiento electromagnético

En la muestra de agua sintética (Figura 31) se vuelven a observar las mismas estructuras en forma de aguja pertenecientes al aragonito. En este caso se aprecia mucho mejor que en el caso del agua de grifo debido a que no existen interferentes salinos. Se aprecia una gran concentración de aragonito y no se observó presencia de morfologías coincidentes con la calcita. Cabe destacar que esta muestra fue preparada con el carbonato cálcico comercial presentado en la Figura 28.



*Figura 31: Agua sintética tratada (Aragonito) (Imagen Propia).*

### 5.5.5 Muestra de Agua Sintética sin tratamiento electromagnético

En el caso del agua sintética sin tratar se observa, al igual que en los casos anteriores, una clara presencia de aragonito debido a la alta cantidad de estructuras cristalinas en forma de aguja, no obstante, también se puede apreciar pequeños cristales de morfología romboédrica-hexagonal perteneciente a la calcita que no aparecían en la muestra de agua sintética tratada.

Comparando la muestra de agua sintética sin tratamiento con la tratada por electromagnetismo, vemos como se aprecia lo que podría ser un efecto del equipo en el caso del agua tratada, debido a que encontramos un 100% de aragonito mientras que en la sin tratar aparece también calcita.

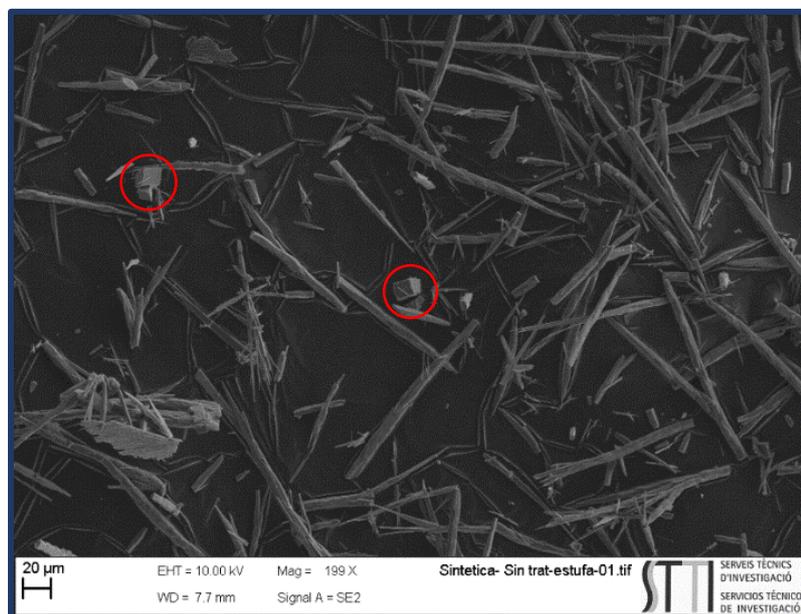


Figura 32: Agua sintética no tratada (Aragonito con presencia de calcita (en rojo)) (Imagen Propia).

## 5.6 Difracción de Rayos X

Las muestras analizadas por FESEM también se analizaron por Difracción de Rayos X para corroborar completamente la naturaleza de los cristales presentes en las muestras. A continuación, se presentan los cromatogramas obtenidos del análisis de las muestras.

### 5.6.1 Muestra de Carbonato Cálcico Comercial

En la Figura 33 se puede observar como en la muestra de carbonato cálcico comercial existe una presencia total de calcita que coincide con la morfología observada anteriormente. Esto termina de asegurar que el carbonato cálcico del que se parte para la preparación de aguas sintéticas está compuesto de un 100% de calcita.

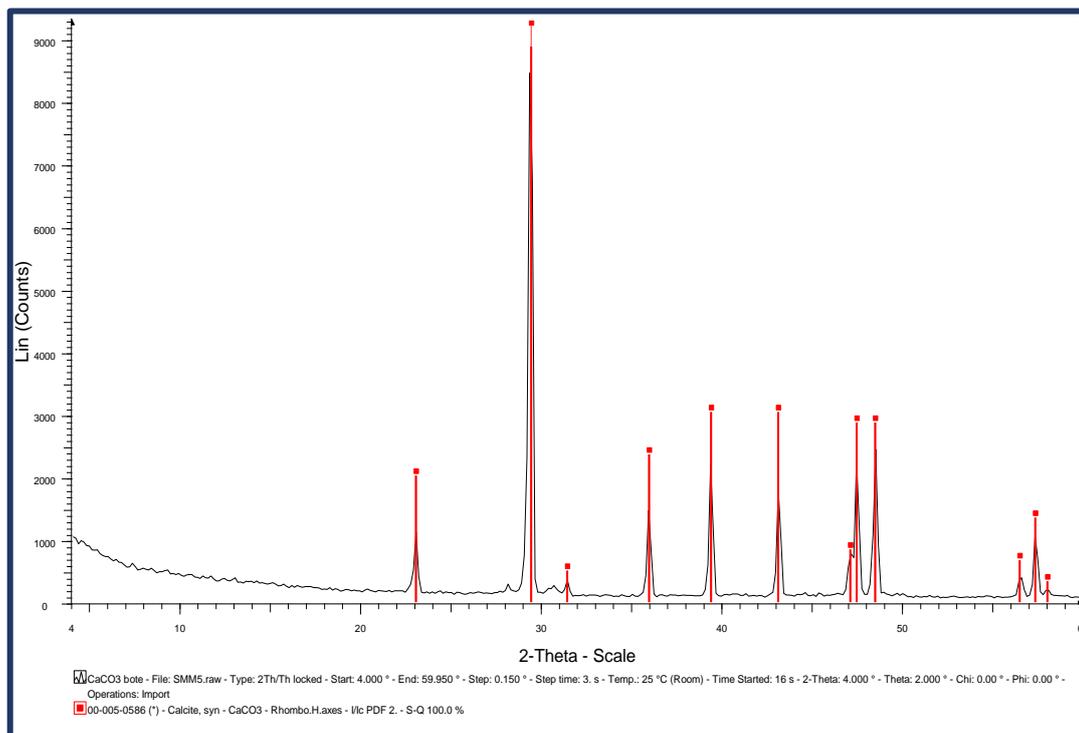


Figura 33: Cromatograma de la muestra de carbonato cálcico comercial (Imagen Propia).

## 5.6.2 Cristales obtenidos por evaporación de una muestra de Agua de San Vicente

Continuando con las muestras de agua de grifo, en las Figura 34 y 35 se observa una clara predominancia de aragonito en las muestras, pues no hay coincidencia en los picos que corresponden a la calcita.

Esto corrobora los resultados obtenidos mediante FESEM siendo notoria la aparición de aragonito como forma cristalina del carbonato cálcico. Hay que destacar que los porcentajes que aparecen en las gráficas no son valores reales, debido a que no se han tenido en cuenta el resto de componentes presentes en el agua de grifo.

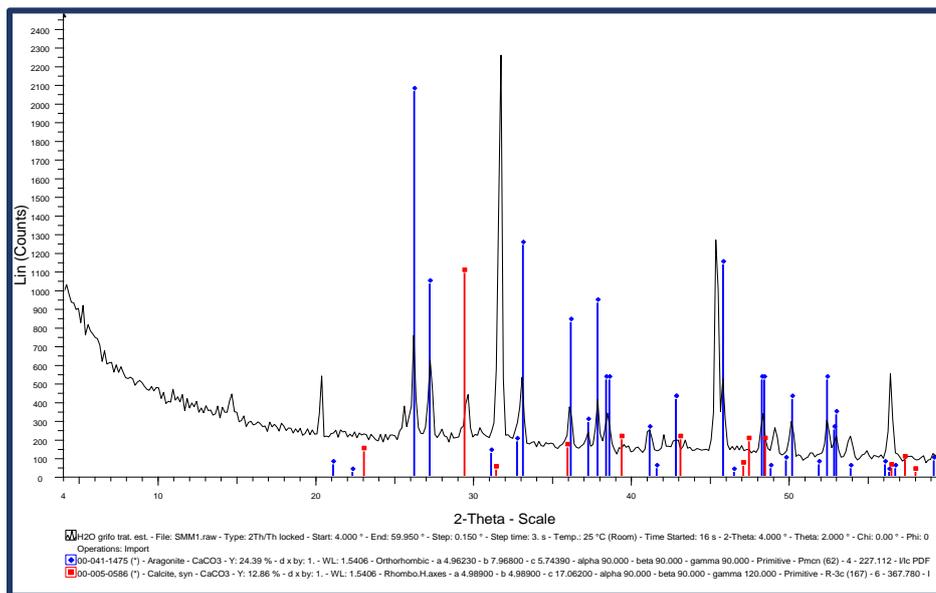


Figura 34: Cromatograma de agua de grifo de San Vicente tratada (Imagen Propia).

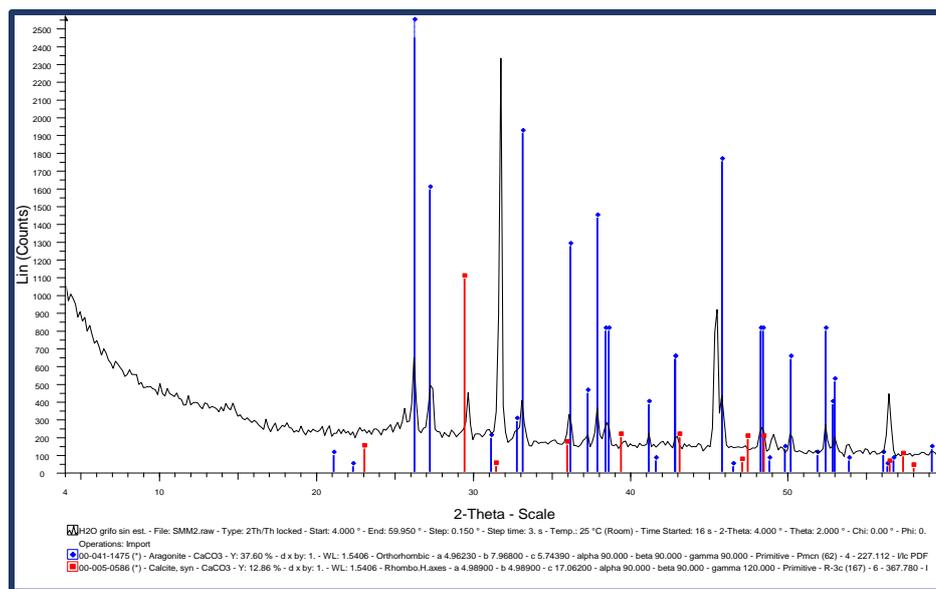


Figura 35: Cromatograma de agua de grifo de San Vicente sin tratar (Imagen Propia).

### 5.6.3 Cristales obtenidos por evaporación de una muestra de Agua Sintética

En cuanto a las muestras de agua sintética, se repiten los datos obtenidos en las muestras de agua de grifo, con una clara predominancia de aragonito frente a calcita. Sin embargo, se observa una mayor presencia de calcita en la muestra sin tratar que no se observa en la tratada debido a una mayor coincidencia en los picos. Estos datos afirman el posible efecto del equipo de electromagnetismo sobre la formación de aragonito en las muestras, siendo mayor la presencia de aragonito tras la aplicación del equipo, no obstante, esta afirmación solo es una aproximación inicial pues se deben realizar más replicas para poder afirmar este efecto con rotundidad.

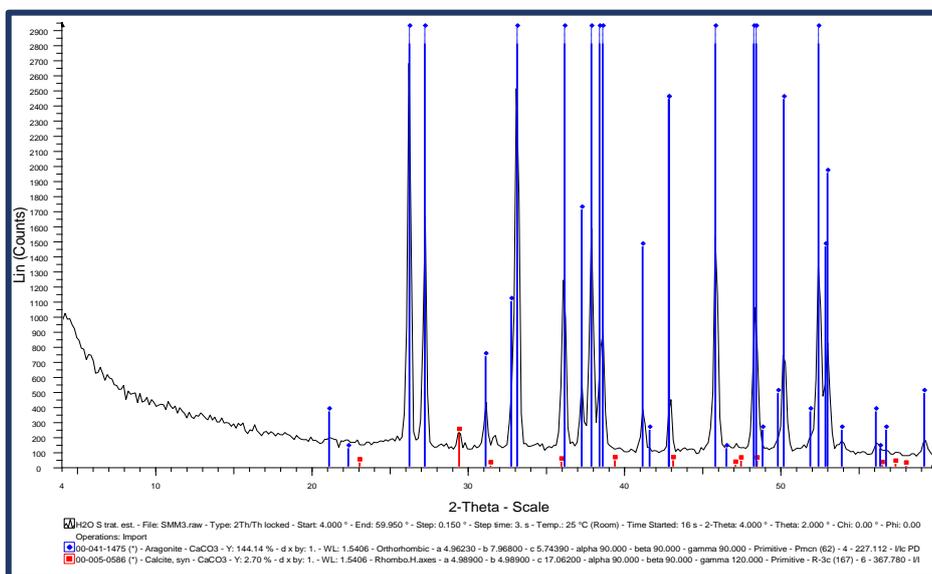


Figura 36: Cromatograma de agua sintética tratada (Imagen Propia).

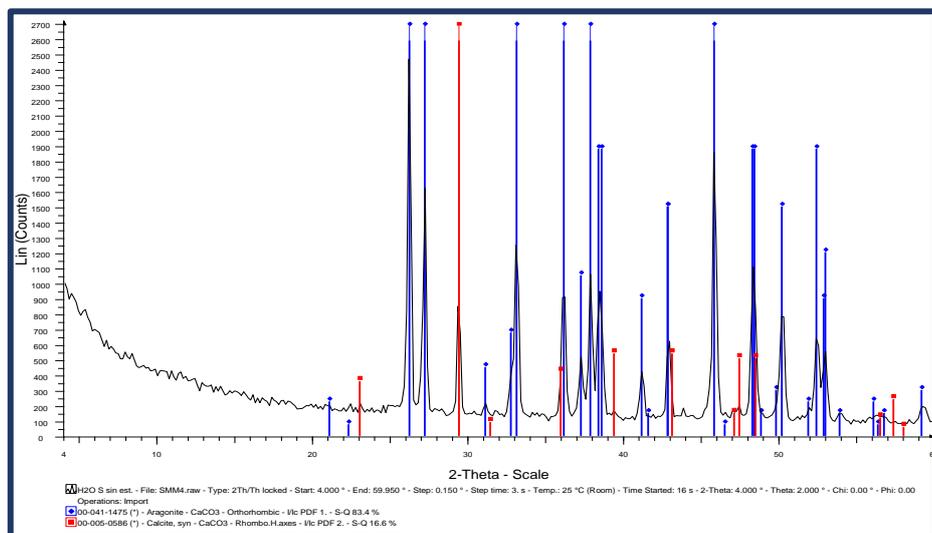


Figura 37: Cromatograma de agua sintética sin tratar (Imagen Propia).

## 6 CONCLUSIONES

Tras la realización de este estudio se llegaron a una serie de conclusiones que se exponen a continuación:

- No se ha podido demostrar todavía que el tratamiento magnético modifique significativamente los valores de pH, conductividad y temperatura del agua.
- Se ha optimizado El Test de Meigen, ya que es una buena herramienta en la determinación de calcita y aragonito, no obstante, aún posee limitaciones en su aplicación a este campo, se debe trabajar en pH óptimo (7-7,5) y/o con la adición de agentes precipitantes para evitar posibles interferentes, como otros iones presentes en el agua potable, aún sin determinar. Se seguirá investigando en este sentido.
- El uso del PHREEQCI ha permitido simular la distribución de especies en la fase líquida del Test de Meigen, aunque sería interesante realizar la simulación con la versión profesional PHREEQC incorporando en su base de datos las constantes y reacciones de las especies de cobalto.
- El análisis por Difracción de Rayos X junto con la técnica del FESEM son la mejor forma de poder identificar formaciones cristalinas de calcita y aragonito en las muestras. El FSEM presenta como ventajas sobre el SEM una mayor resolución permitiendo trabajar a muy bajos potenciales con un rango de energía mucho mayor, así como la identificación de los elementos presentes en las muestras.
- El carbonato cálcico comercial utilizado para preparar el agua sintética está compuesto de calcita en su totalidad y no existe presencia de aragonito ni de vaterita.
- Durante el proceso de evaporación del agua para obtener sales cristalizadas (en estufa y por encima de 70°C) se produce la transformación de calcita a aragonito, como se ha observado con FSEM y la difracción de rayos X, siendo corroborado por el test de Meigen
- A pesar de que se produce la cristalización en estufa como aragonito, parece que se observa una mayor presencia de aragonito en las muestras con TEM. No obstante, se debe seguir investigando en este aspecto para poder confirmar este hecho.
- Se están estudiando otras formas de obtener cristales a temperatura ambiente para evitar la formación de aragonito durante la cristalización brusca que se produce en estufa, y poder cuantificar la cantidad formada con TEM.

## 7 FUTURAS INVESTIGACIONES

Se llevarán a cabo otras investigaciones en este campo, así como se profundizará en aspectos ya estudiados en el transcurso de este proyecto.

- Continuar la investigación buscando el método óptimo de obtención de las sales sin someter las muestras a condiciones extremas, y que no produzca incremento en la cantidad de aragonito generado por TEM
- Usar la tecnología Láser para comprobar la formación de agregación de microcristales en el agua por el efecto del tratamiento magnético
- Probar la utilidad de otras técnicas colorimétricas como el Test de Feigl
- Continuar con la aplicación de las técnicas electromagnéticas en las aguas tratadas, así como probar otras de diferente procedencia y calidad
- Estudiar cómo afecta el tratamiento magnético del agua modificando parámetros como, caudal, temperatura e intensidad del campo magnético
- Estudiar la posible aplicación de las técnicas electromagnéticas en la eliminación de contaminantes

## 8 BIBLIOGRAFÍA

- Alimi, F. *et al.* (2009) 'Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material', *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(8), pp. 1327–1332.
- Aqua España (2018) 'Eficiencia energética en las instalaciones interiores, uso y características del agua'. Barcelona: Asociación Española de Empresas de Tratamiento y Control de Aguas.
- Blanco-Gutierrez, V. (2014) 'Eu(III)/Eu(II)-doped (Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)CO<sub>3</sub> phosphors with vaterite/calcite/aragonite forms as shock/temperature detectors', *Journal of Materials Chemistry*, 2.
- BOE. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE núm. 45, de 21.2.03. (2003).
- Boltes, A. . (2012) 'Química del Agua'. Madrid: Master en Ingeniería y Gestión del Agua. Escuela de Organización Industrial.
- Burriel, F. *et al.* (2008) *Química Analítica Cualitativa*. 18th edn. Madrid: Thomson.
- Cefalas, A. C. *et al.* (2008) 'Nanocrystallization of CaCO<sub>3</sub> at solid/liquid interfaces in magnetic field: A quantum approach', *Applied Surface Science*, 254(21), pp. 6715–6724.
- Chen, Z. *et al.* (2014) 'Biomimetic synthesis of coexistence of vaterite-calcite phases controlled by histidine-grafted-chitosan', *Journal of Crystal Growth*. Elsevier, 404, pp. 107–115.
- Crabtree, M. and Johnson, A. (1999) 'La lucha contra las incrustaciones — Remoción y prevención', *Oilfield Review*, 11, p. 20.
- CWT International (2017). Available at: <https://www.cwt-international.com/> (Accessed: 21 June 2019).
- Davidson, P. (2001) *An introduction to magnetohydrodynamics*. Cambridge University Press.
- Dropson. *Descalcificador magnético: ¿funcionan los imanes antical?* Available at: <http://www.dropson.es/blog-descalcificador/descalcificador-magnetico-imanes-antical/> (Accessed: 28 June 2019).
- *Ecotécnica Energy Systems, S.L.* Available at: <http://ecotecnicaes.com/> (Accessed: 21 June 2019).

- Electric Water Bottling Company (2017) *The Story of Magnetized Water*. Available at: <http://www.electricwaterbc.com/magnetized-water.html>.
- Estevez, A. (2018) 'Geología del Entorno Mediterraneo'. Universidad de Alicante: Módulo 1: Máster Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua.
- Friedman, G. (1959) 'Identification of carbonate minerals by staining methods', *Journal of Sedimentary Petrology*, 29(1), pp. 87–97.
- Gabrielli, C. et al. (2001) 'Magnetic water treatment for scale prevention.', *Water research*, 35(13), pp. 3249–59.  
Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11487123>.
- Geology IN (no date) *Vaterite*. Available at: <http://www.geologyin.com/2018/03/rare-mineral-discovered-in-plants-for.html> (Accessed: 24 June 2019).
- González-Arias, A. (2001) *¿Qué es el magnetismo?* Ediciones Universidad de Salamanca.
- González, A. (2008) 'Lo cierto y lo falso en el tratamiento magnético del agua y los combustibles', *Rev. Cub. Física*, 25(2B), pp. 101–105.
- González, N. (2017) 'Efecto del electromagnetismo sobre la dureza, bacterias y algas en agua'. Trabajo fin de Máster Universidad de Alicante (España).
- iAgua (2013) *Agua dura: ¿qué es y cómo me afecta?*  
Available at: <https://www.iagua.es/blogs/tecdepur/agua-dura-¿que-es-y-como-me-afecta> (Accessed: 21 June 2019).
- Jirová, D. (1956) 'Modifications of CaCO<sub>3</sub> in the shells of foraminifera', *Casopis Mineral Geology*, 1, pp. 101–104.
- Kazushige Sogawa, and M. D. P. (1970) 'NII-Electronic Library Service', *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, (43), p. 2091.  
Available at: <http://www.mendeley.com/research/geology-volcanic-history-eruptive-style-yakedake-volcano-group-central-japan/>.
- *La dureza del agua - Facsa* (2010). Available at: <https://www.facsa.com/la-dureza-del-agua/> (Accessed: 21 June 2019).
- De Leeuw, N. H. and Parker, S. C. (1998) 'Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach', *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(16), pp. 2914–2922.
- Lipus, L. C. and Dobersek, D. (2007) 'Influence of magnetic field on the aragonite precipitation', *Chemical Engineering Science*, 62(7), pp. 2089–2095.

- Martínez, S., Boluda, N. and García, J. (2019) ‘Técnicas electromagnéticas para el tratamiento de aguas y diseño de una planta piloto con dispositivo TK3K’, *Congreso Nacional del Agua 2019: Innovación y Sostenibilidad*, pp. 1003–1014.
- OMS (2006) *Guías para la calidad del Agua Potable*. Tercera Ed. Ginebra (Suiza): Organización Mundial de la Salud.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (1999) ‘User’s Guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations’, *Water-Resources Investigations*. US Geological Survey, (99), p. 4259.
- Plummer, L. N. and Busenberg, E. (1982) ‘The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6), pp. 1011–1040.
- Ribas, J. (2000) *Química de Coordinación*. Edited by Universidad de Barcelona. Omega.
- Richard, V. J. (2019) ‘La modernización del regadío’. Universidad de Alicante: Módulo 7 Máster Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua.
- Ropp, R. . (2013) *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier.
- Skoog, D. *et al.* (2016) *Fundamentos de Química Analítica*. 8th edn. Paraninfo.
- Tamer, A. (1965) ‘Chemical staining methods used in the identification of carbonate minerals’, *Bulletin of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, 65, pp. 133–147.
- Del Toro, R. and Berenger, A. (2001) ‘Actualidad internacional del tratamiento magnético para el control de incrustaciones’, *Revisión Tecnología Química*, 21(2), pp. 16–25.
- Tucker, M. and Wright, P. (1990) *Carbonate Sedimentology*. Edited by Blackwell scientific Publications. Oxford London.
- Varó, P., Chillón, M. . and Segura, M. (2011) *Manipulación de agua de consumo humano en plantas de ósmosis inversa*. 1st edn. Publicaciones Universidad de Alicante.
- Verdú, D. (2016) ‘Efecto del electromagnetismo sobre la dureza del agua’. Trabajo fin de Máster Universidad de Alicante (España).
- WHO (2011) *Hardness in Drinking-Water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. Geneva (Switzerland): World Health Organization.