



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE ICA

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE ICA
ESCUELA DE POSGRADO

TESIS

“LIXIVIACION DE LA DOLOMITA Y LA OBTENCION DE UN
FERTILIZANTE LIQUIDO DE ACETATO DE CALCIO DE LA MINA “DON
RICARDO” OCUCAJE ICA, 2016”

TESIS DESARROLLADA PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN
INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA UNIVERSITARIA

PRESENTADO POR:
FLORENTINO GALO CÁRDENAS RODRÍGUEZ

ASESOR
DR. NICANOR NINAHUAMAN MUCHA

ICA, 2016

DEDICATORIA

En memoria de los seres más significativos que dieron todo su esfuerzo en bien de mi formación personal, a quienes debo mi existencia, mi conocimiento científico y mi concepto espiritual, conmemorando con ello el recuerdo que siempre los llevo conmigo, mis padres Agustín y Mercedes.

Agradecimiento

Mi agradecimiento eterno al mundo académico que han tallado en mi experiencia profesional el espíritu de aplicar soluciones a los problemas en los procesos industriales como el deseo de querer siempre la innovación de productos orgánicos específicamente en el mundo agrario.

A Dios gracias por haberme consignado esta misión tan humana que me proporciona mucha felicidad.

RESUMEN

Para la innovación de un fertilizante líquido de calcio se empleó la dolomita y se la preparó a -200M para ser procesada por lixiviación con ácido actico, obteniéndose el producto de acetato de calcio en la condición de fertilizante líquido, se manipularon las variables relacionadas al proceso como el Ph, temperatura granulometría concentración de Sales en la suspensión, los datos obtenidos se procesaros a fin de obtener modelos matemáticos para simular el proceso, en la simulación se pudo definir el punto óptimo de obtención en el tiempo y en función del pH.

ABSTRACT

For the innovation of a liquid calcium fertilizer, dolomite was used and it was prepared at -200M to be processed by leaching with acetic acid, obtaining the product of calcium acetate in the condition of liquid fertilizer, the variables related to the process were manipulated As the Ph, temperature granulometry concentration of salts in the suspension, the data obtained was processed in order to obtain mathematical models to simulate the process, in the simulation it was possible to define the optimum point of obtaining in time and as a function of pH.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Los antecedentes.....	9
1.2 Las bases teóricas.....	10
1.2.1. Influencia de los diversos factores sobre la lixiviación de la Dolomita.....	16
1.2.2 Investigaciones.....	23
1.3 El marco conceptual.....	24

CAPITULO II: EL PROBLEMA, LOS OBJETIVOS Y LA HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

2.1 Situación problemática.....	27
2.2 Formulación del problema.....	28
2.3 Objetivos.....	28
2.3.1. Finalidad.....	28
2.3.2. Objetivo general y específico.....	29
2.4 Hipótesis.....	29
2.5 Variables e indicadores.....	29

CAPITULO III: METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

3.1 Tipo y nivel de investigación.....	30
3.2 Población y muestra.....	30
3.3 Diseño del método de investigación.....	31
3.4 Técnicas e instrumentos de recolección de información.....	32
3.5 Técnicas de análisis de resultados.....	32

CAPITULO IV: MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

4.1 Materiales, instrumentación y equipos.....	33
4.2 Métodos y procedimientos.....	33

CAPITULO V: RESULTADOS, ANÁLISIS, DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Resultados.....	34
5.2 Análisis y discusión de resultados.....	44
5.3 Contratación o comprobación de hipótesis.....	44

CONCLUSIONES.....	45
-------------------	----

RECOMENDACIONES.....	45
FUENTES DE INFORMACIÓN.....	48
ANEXOS.....	49

INTRODUCCIÓN

El acetato de calcio fertilizante muy necesario en el mundo agrario, se le tiene como objetivo en este estudio para su obtención por extracción a partir de la dolomita empleando el método de lixiviación, considerando que su procesamiento se fundamenta en la propiedad de solubilidad que aumenta cuando la temperatura aumenta y por eso la movilidad de los carbonatos será mayor a temperaturas elevadas cuando hay producción de CO₂. La experiencia se desarrolla en función de la variación del pH de la solución, empleando ácido acético como agente lixivante y quelante. Los resultados obtenidos nos condujeron a la determinación de modelos matemáticos basados en regresiones polinómicas no lineales, las mismas que conducen a la determinación de un modelo general con el cual se pudo desarrollar la simulación del proceso para saber la concentración del calcio y formación de acetato de calcio en función del tiempo, además se determina el pH óptimo para la mayor obtención del calcio en solución. En este sentido la investigación fue motivado para la invención de un fertilizante líquido de acetato de calcio a partir de la reacción de la dolomita diluida en agua y la adición de ácido acético empleando el método de lixiviación y decantación.

CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Los antecedentes

La dolomita, fue descubierta por primera vez entre los años 1788 y 1789 por el mineralogista y geólogo francés Déodat de Dolomieu, a quien en reconocimiento se le adjudica el nombre de dolomita.

La dolomita tiene forma de cristales romboédricos, que suelen estar deformados, muy aplastados, curvos en formas masivas como también en forma de sillares de montar, aunque es posible encontrarlos en forma de pequeñas geodas o compactas, en ocasiones como masas granulares.

Es una roca(mineral) cuya fórmula química es $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ (carbonato de calcio y magnesio, con 21.86% de MgO, 30.41% de CaO y un 47.73% de CO₂ en forma pura.

La principal propiedad física es la baja solubilidad siendo por esto más resistente a la acidez de la lluvia reacciona de manera lenta con ácido clorhídrico disuelto al 5% y de diferente manera que el carbonato de calcio puro.

La dolomita, no es efervescente con ácido frío; pero cuando un fragmento es tratado en ácido caliente, efervesce en forma tumultuosa y se hace más rápida si la dolomita se pulveriza a -200M.

La dolomita se muele y se utiliza como un agregado en proyectos de construcción, en fabricación de cemento, en bloques y losas en piedra de dimensión

La dolomita es muy tenida en cuenta por su propiedad de ser un mineral no metálico alcalino, en los suelos ácidos baja el pH por acción del calcio y potencia la función de la fotosíntesis (clorofila) por el magnesio.

La dolomita es usada como correctivo de la acidez, producto comercial determinado como material de origen natural para corrección de la acidez del suelo (Molina, 1998; Castro y Gómez, 2010).

Esta propiedad tiene un múltiple efecto sobre diferentes características químicas, físicas y microbiológicas del suelo agrícola, siendo el encalado objeto de estudio en el mundo agrícola (Molina, 1998; Castro y Gómez, 2010).

Al reaccionar con el ácido acético con la dolomita se obtiene el acetato de calcio a partir de la dolomita, quelato muy usado en la fertilización de las plantas.

El acetato de calcio es un fertilizante quelatisado se emplea específicamente para incrementar el contenido de calcio en vegetales.

Se tiene información de la invención que se refiere a la formulación de un fertilizante líquido y también al procedimiento de obtención del producto principal que es acetato de calcio y que es obtenido a partir de la reacción del carbonato de calcio diluido en agua y la adición de ácido acético a través de un método de decantación (PCT/MX2014/000089).

Frente a esta realidad en este estudio se ha considerado como objetivo la obtención de un fertilizante líquido de acetato de calcio a partir de la reacción de la dolomita diluida en agua y la adición de ácido acético empleando el método de lixiviación.

1.2 Las bases teóricas

Fertilizante: Es el producto orgánico o inorgánico natural o sintético que proporciona a las plantas uno o más de los nutrientes químicos indispensables para su normal crecimiento.

El calcio (Ca) para el cultivo de las plantas es el nutriente más importante de los tres nutrientes secundarios que requieren las plantas, junto con el magnesio (Mg) y el azufre (S), para crecer vigorosamente.

Por no ser nutrientes primarios, como el nitrógeno (N), el fósforo (P) y el potasio (K), el término “secundario” no debe confundirse en el sentido de menor importancia igualado con un nutriente primario.

Estos nutrientes secundarios son esenciales para el crecimiento óptimo de la planta, solo que se emplea en menor cantidad que los nutrientes primarios (Troy Buchel)

El **calcio** (Ca) es un elemento absorbido por las plantas de la forma de Ca^{2+} . A concentraciones muy altas no es tóxico, en cambio muy efectivo en la detoxificación de altas concentraciones de otros nutrientes en las plantas. Los nitratos y el sulfato de calcio solubles en agua, son más económicas, que los quelatos, de ahí que difícilmente se justifique la aplicación de un quelato de calcio por vía edáfica en riego por sistema.

Por otro lado, para uso foliar, a pesar de estar recomendados con éxito el nitrato de calcio y el cloruro de calcio, que algunas veces causan quemaduras, en algunos tejidos sensibles a las sales, por lo que es preferible el uso de quelatos o sales orgánicas de calcio (acetato de calcio, lactato de calcio, etc.).

Las influencias del calcio en las plantas han sido intensamente estudiadas por Kirkby y Pilbeam (1984). En la actualidad el calcio recibe mucho interés en fisiología y biología molecular por ser un elemento conductor de señales entre factores ambientales y respuesta positivas en la planta en resultados de crecimiento y desarrollo.

El acetato de calcio es esencial para la fortaleza de las paredes celulares y de los tejidos de la planta. Esta propiedad del calcio se refleja en la alta correlación entre la capacidad de intercambio catiónico de las paredes celulares y el calcio contenido en los tejidos de la planta necesario para el óptimo crecimiento (Konno et al. 1984).

La concentración del calcio en las plantas oscila desde 0,1 hasta >5% en peso seco dependiendo la especie, órgano de la planta y estado de crecimiento.

Una función importante del calcio es su papel antitóxico. neutraliza la acidez excesiva que pueda formarse en el interior celular, bloquea además por insolubilización la toxicidad específica de ciertos aniones, el caso es el oxálico, neutralizado en forma de cristales de oxalato cálcico. Lo contrario es el fosfito de calcio, que constituye una forma de reservorio, tanto de calcio como de fosforo.

El antagonismo Ca/K es reconocido y se da por una competencia en la neutralización de la acidez celular, debido a la acción del calcio por su función de regular la permeabilidad de la pared celular controla la toxicidad que pueda producirse por el exceso de potasio.

A si mismo el exceso de calcio disminuye la utilización de micronutrientes como el hierro, manganeso y zinc.

Finalmente, el calcio protege la raíz, de la acidez, elementos tóxicos, salinidad y el efecto de desbalance iónico en el suelo.

Considerando que el calcio es de escasa movilidad en la planta, por lo que su desplazamiento es limitado en el sentido ascendente. Esta realidad produce acumulación de calcio en forma progresiva e irreversible en los tejidos de los órganos ascendentes. En consecuencia, una deficiencia de calcio se manifiesta en los tejidos jóvenes.

El calcio ayuda en la producción de frutas de alta calidades, así por ejemplo la deficiencia de calcio en el manzano se refleja en la aparición de un moteado parduzco en el pericarpio del fruto, enfermedad conocida como "mancha amarga" o Bitter Pit, ocasionando el deterioro de la textura de la pulpa. También la falta de calco en el cultivo de las crucíferas ocasiona quemaduras en los bordes de las hojas con una coloración negruzca. (Tip Burm).

los minerales contenidos en la solución del suelo son adsorbidos por las plantas pasando al interior de las células de la raíz. En cambio, el

calcioadsorbido atraviesa la epidermis, el parénquima cortical y a través de los canales citoplasmáticos que conectan las células, la endodermis y el neutraliza ácidos orgánicos (oxalato cálcico),

La falta de Ca ocasiona mal formación de la pared celular y por supuesto un crecimiento distorsionado de las hojas jóvenes, extremo de raíces y las puntas de los brotes.

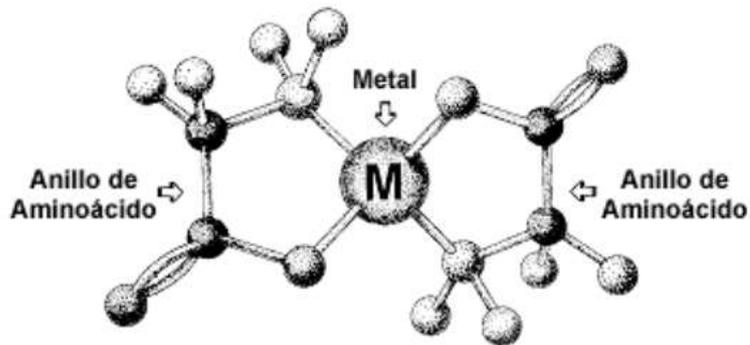
Es importante realizar aporte de calcio como fertilizante sin cambios las condiciones químicas del suelo.

EL Acetato de calcio (quelato de calcio), como fertilizante aporta Ca en términos de calidad total para el cultivo, se fertiliza en forma foliar debido a la afinidad natural de la planta con los ácidos orgánicos. Su aplicación evita la necrosis de hojas, la caída de flores y la destrucción de meristemas de algunos cultivos como apio (corazón negro), tomate y sandía (pudrición apical del fruto) manzano (mancha amarga) lechuga y fresa (quemado de las puntas) y coliflor (manchas de inflorescencia) y, en general, malformaciones que deprecian la parte comercial del cultivo

Por otra parte, para uso foliar, preferible el uso de quelatos o sales orgánicas de calcio (acetato, lactato de calcio, etc.) en preferencia al uso del nitrato y el cloruro de calcio, por causar quemaduras, en algunos tejidos muy sensibles a las sales,

Los quelatos son complejos que se forman de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales (agentes quelantes). La acción de formación del **quelato** se conoce como quelatación o quelación.

QUELATOS



En este estudio empleamos el ácido acético como agente quelante para formar el acetato de calcio como fertilizante a partir de la dolomita.

Considerando que el acetato de calcio es la sal de calcio del ácido acético.

Tiene la fórmula: $\text{Ca} (\text{CH}_3\text{COO})_2$.

La fórmula alternativa es: $\text{Ca} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

Su nombre estándar es: Etanoato de calcio.

Tecnológicamente se obtiene por un proceso de extracción, haciendo reaccionar el carbonato de calcio de la dolomita diluido en agua y la adición de ácido acético en un reactor.

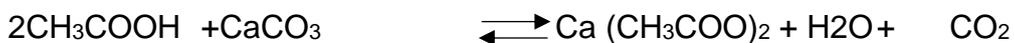
El ácido acético es, a su vez, precursor del acetyl coenzima A, compuesto clave en diversas rutas metabólicas como la biosíntesis de aminoácidos y de ácidos grasos y la producción de la Adenosina Trifosfato (ATP), fuente de energía importante para la planta

El agente quelante

Ácido acético (CH₃-COOH) considerado un ácido débil por parcial ionización con el agua y ocurre lentamente. La reacción con los carbonatos es lenta y para **procesar la dolomita se emplea altas temperaturas**.

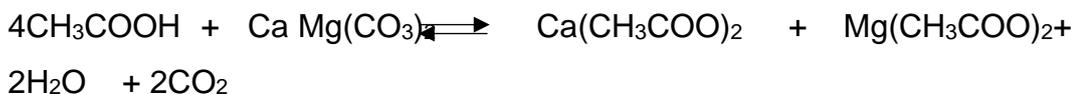
Químicamente con las rocas calcáreas reaccionan de acuerdo con la siguiente estequiometría.

Con calcita:



Ácido Acético Carbonato de Calcio Acetato de Calcio Agua
Bióxido de Carbono

Con dolomita:



Ac. acético dolomita acetato Ca acetato de Mg

El ácido acético (se conoce como ácido metano carboxílico y ácido etanoico) es líquido incoloro, con un olor fuerte y agrio. Dado que tiene un átomo de carbono en su fórmula química, es un compuesto orgánico.

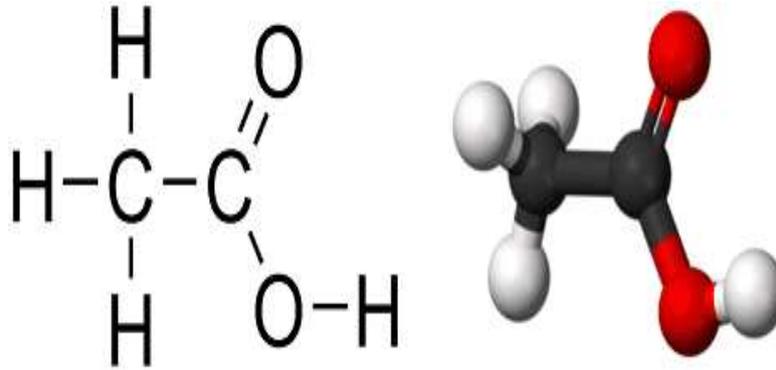
Industrialmente, se le conoce como vinagre en su forma impura y le da su olor característico.

Cuando no está concentrado se llama **ácido acético glacial**, aunque es un ácido débil, es corrosivo y puede dañar la piel.

Su fórmula CH₃COOH. se puede apreciar su grupo carboxilo (-COOH).

Se forma por la reacción de oxidación del etanol con el oxígeno del aire produciendo **ácido etanoico (acético)** y agua, conociéndose a este fenómeno oxidación del etanol.

La fórmula desarrollada se muestra en la figura:



Fórmula del ácido acético

Este ácido orgánico, por la propiedad de fijar metales fue aprovechada en procesos industriales:

- para la elaboración de **colorantes**.
- para separar los iones metálicos contaminantes
- para la formación de complejos sin anillo, considerando que el metal se fija solamente a un radical del compuesto.

Se considera por su reacción química con rocas calcáreas que puede emplearse como formador de fertilizantes líquidos orgánicos.

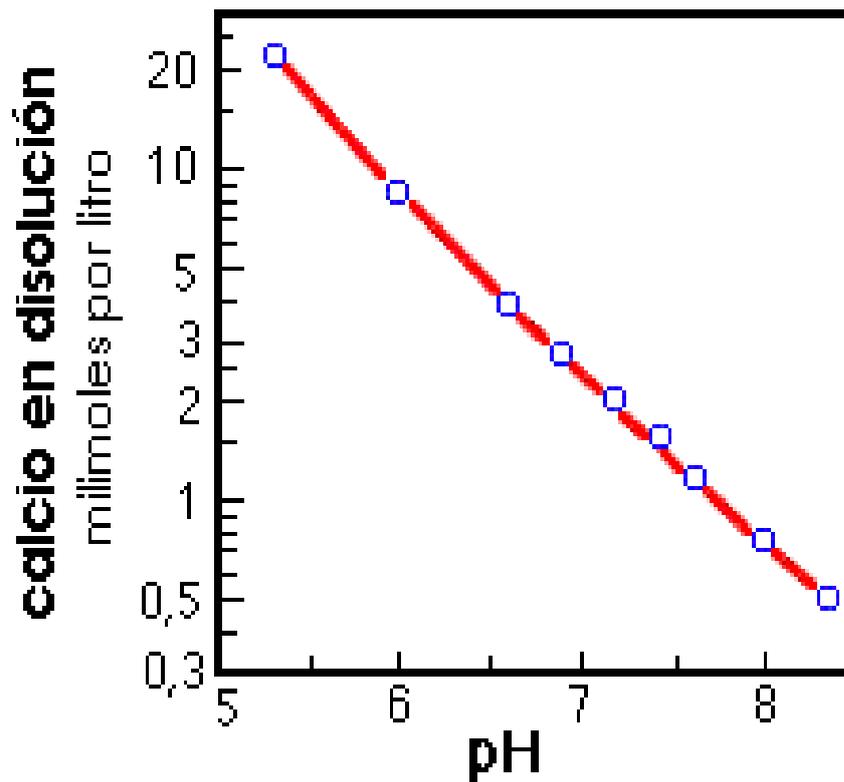
1.2.1. Influencia de los diversos factores sobre la lixiviación de la dolomita

a) Influencia del pH en la disolución de la dolomita

Los cambios en el pH afectarán al sistema ya que al aumentar el contenido de CO₂ en agua también aumentará proporcionalmente la acidez y la disolución de los carbonatos tendrá lugar. Lo contrario ocurrirá si aumenta la alcalinidad.

Aumento del pH --> no disuelve los carbonatos

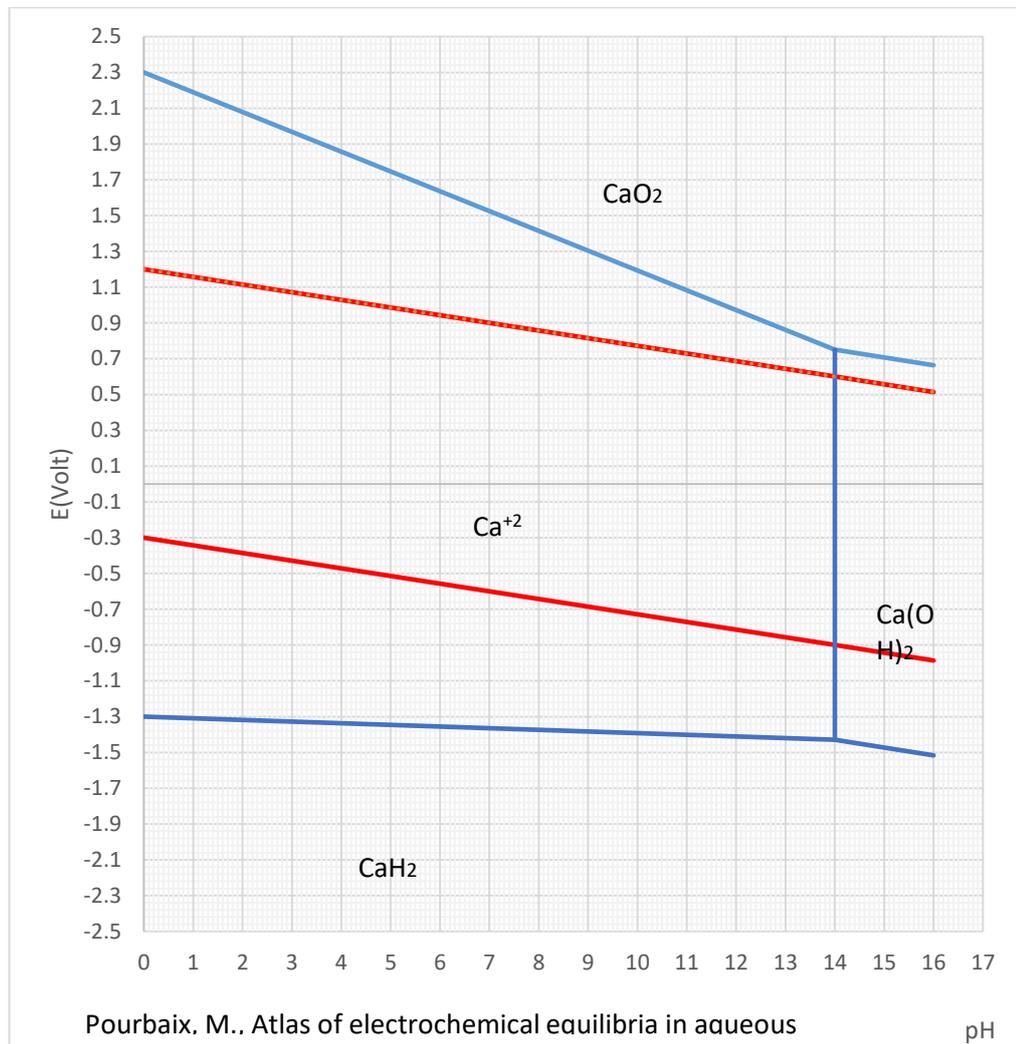
Disminución del pH --> disuelve los carbonatos



Considerando los equilibrios representativos y los intervalos de pH adecuados, se construyeron los siguientes **diagramas de existencia predominio (DPE)** para las especies de calcio (Ca) y Magnesio (Mg)

En estos diagramas reconocemos el comportamiento de ambos iones en función del agente precipitante, con lo que podemos determinar las condiciones adecuadas para realizar la dilución de la dolomita en la reacción con el ácido acético y la esperada formación del acetato de calcio y formación del acetato de magnesio y el punto de separación de ambos para la obtención pura del acetato de calcio.

DIAGRAMA DE POURBAIX DEL CALCIO



Considerando los equilibrios representativos y los intervalos de pH adecuados, se construye la gráfica DEP para Ca

DIAGRAMA DE POURBAIX DEL CALCIO

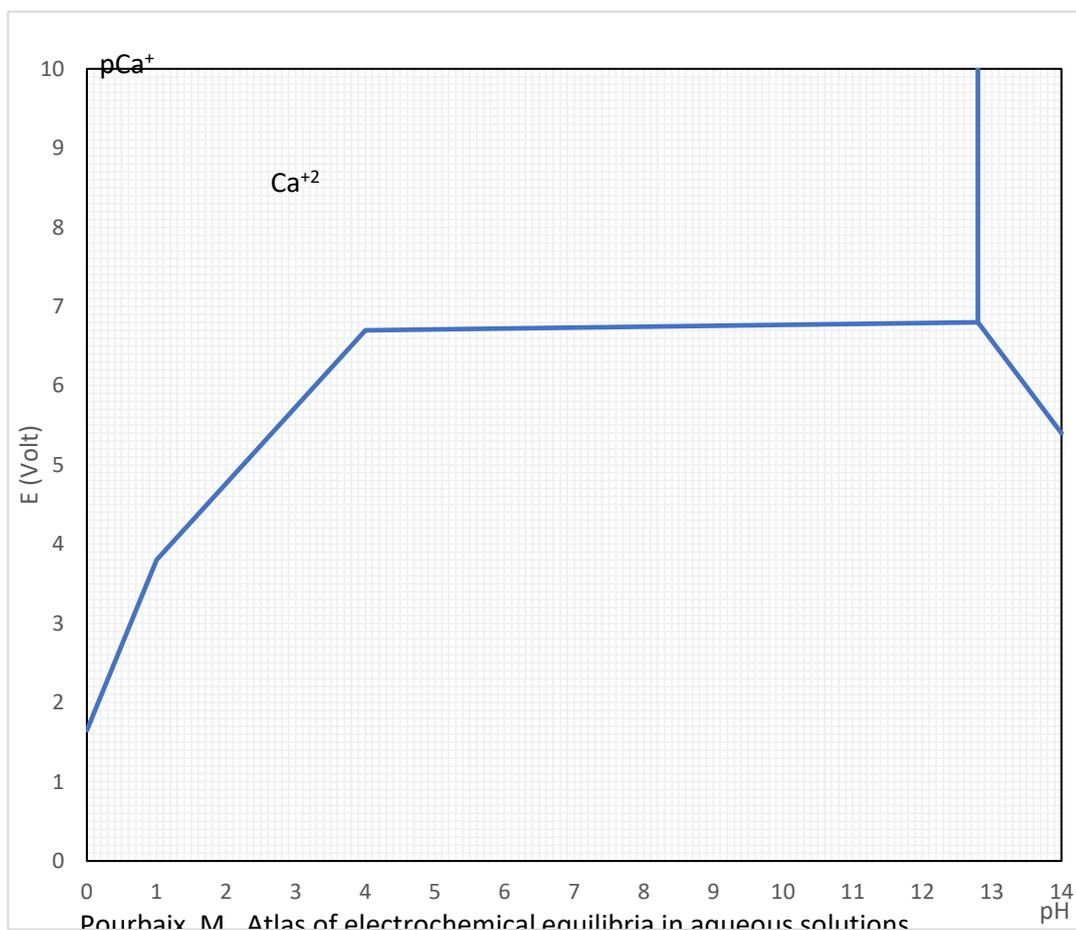
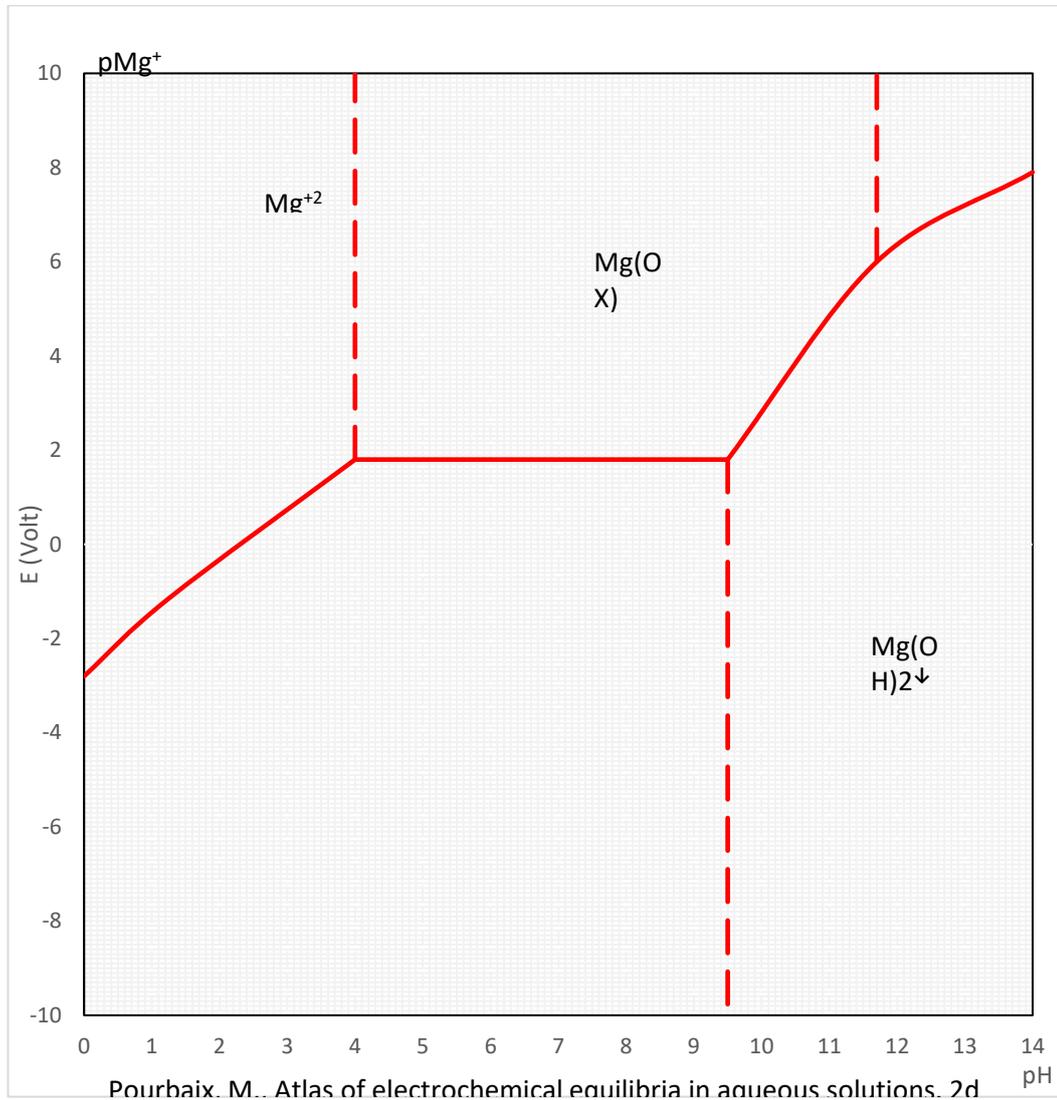


DIAGRAMA DE POURBAIX DEL MAGNESIO

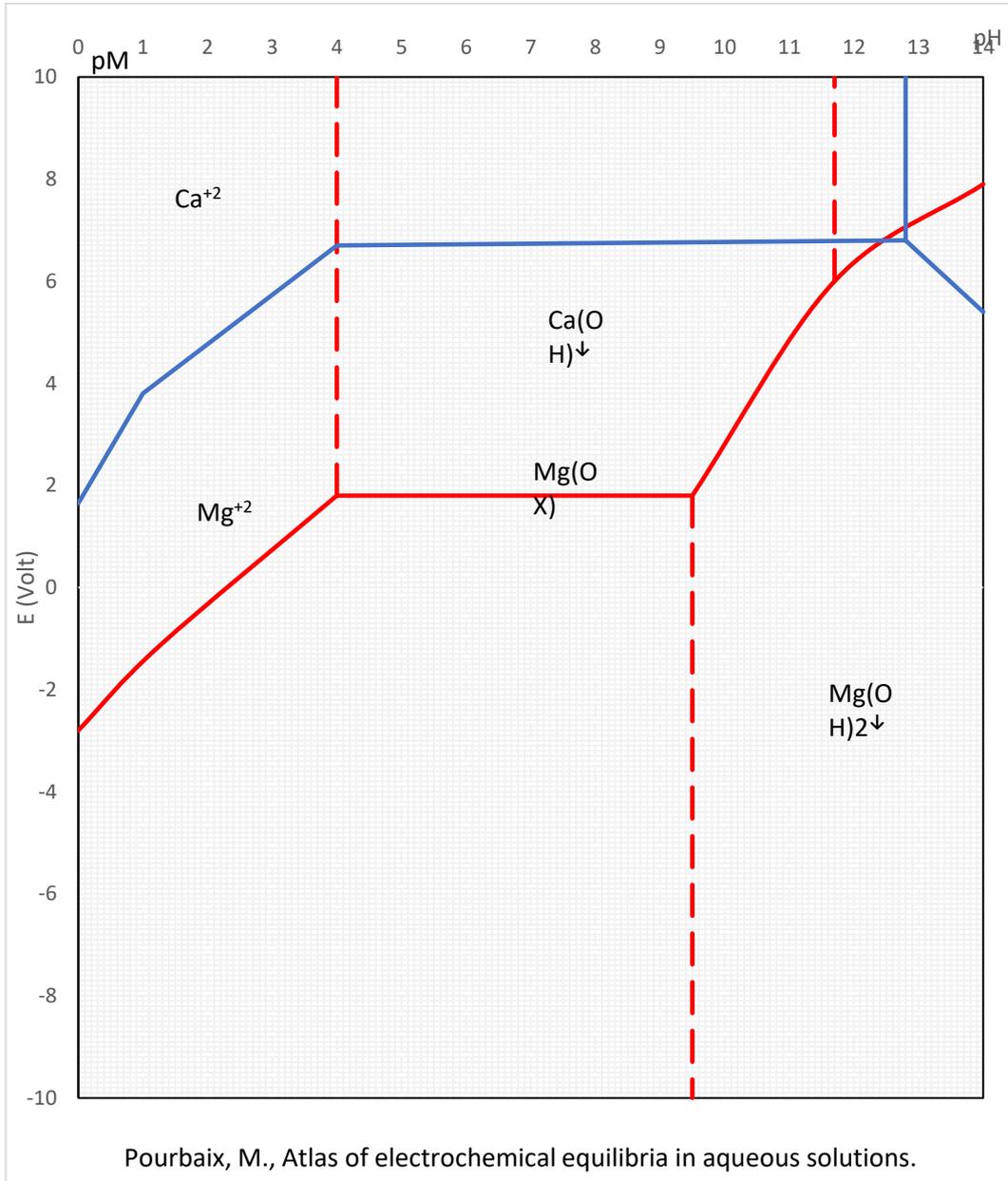
(OX) a $p(\text{OX})$ impuesto.



En los DEP para Ca^{++} y Mg^{++} observamos el comportamiento de ambos iones en presencia del agente precipitante, veamos ahora qué condiciones son las adecuadas para llevar a cabo la separación, para esto es conveniente poner sobrepuestos ambos DEP, como se muestra en la gráfica siguiente:

DIAGRAMA DE POURBAIX DEL MAGNESIO Y CALCIO, SOBREPUESTOS AMBOS DEP

DEP para las especies de Ca^{++} y Mg^{++} a pOX impuesto.

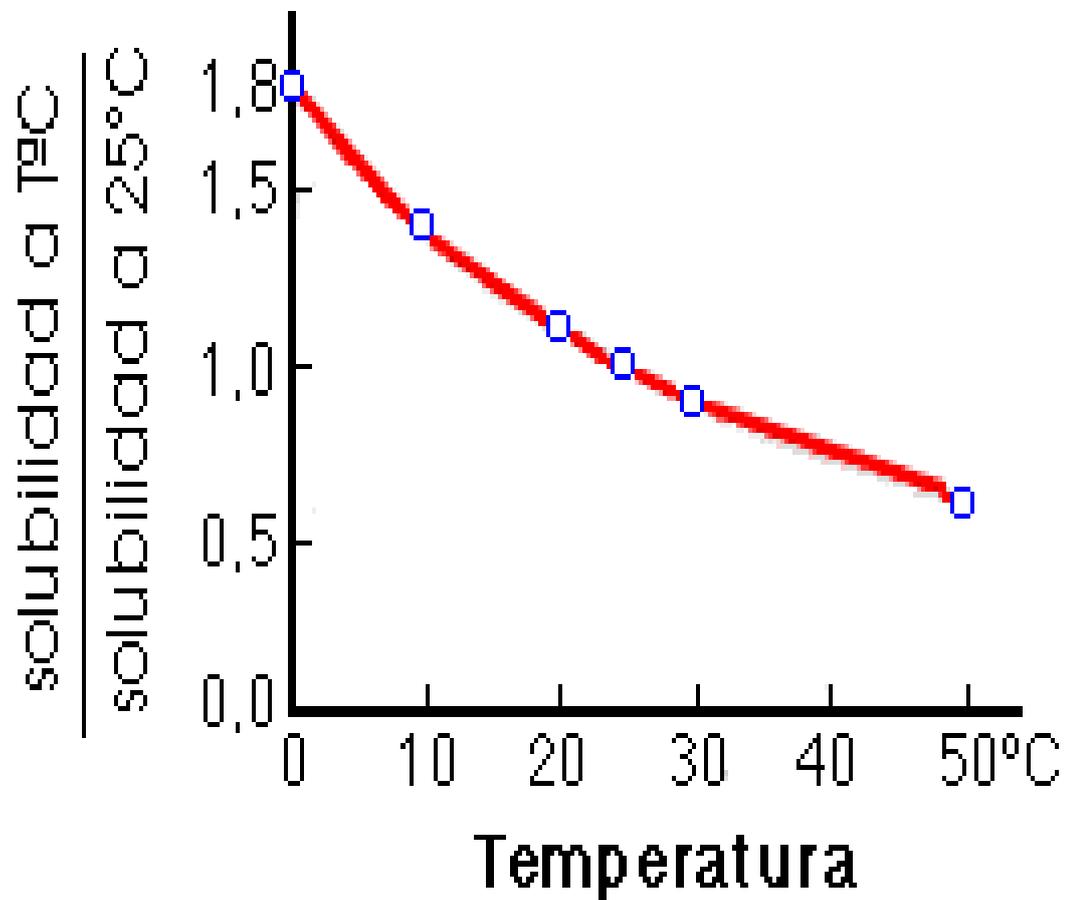


b) Influencia de la temperatura

La temperatura afecta al equilibrio ya que el CaCO_3 es menos soluble en agua caliente que en agua fría. La solubilidad de los carbonatos decrece cuando aumenta la temperatura y por eso la movilidad de los carbonatos será mayor en climas fríos que en climas cálidos.

Disminución de la temperatura --> disolución de los carbonatos

Aumento de la temperatura --> precipitación de los carbonatos



La solubilidad de la dolomita aumenta cuando aumenta la temperatura y por eso la movilidad de los carbonatos será mayor en temperaturas elevadas cuando hay producción de CO_2 .

c) Influencia del agua

Un aumento de agua producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, con la consiguiente disolución de los carbonatos, mientras que una disminución producirá la correspondiente precipitación e inmovilización de los carbonatos.

Incorporación de agua --> disolución de los carbonatos.

Disminución de agua --> precipitación de los carbonatos

d) Influencia de las sales

La concentración de la solución del medio es la variable que actúa como perturbación de la disolución de los carbonatos.

La presencia de sales que tienen un ion común con los carbonatos reduce la solubilidad.

En cambio, la presencia de otras sales que no tienen ningún ión común con los carbonatos aumenta la solubilidad de la sal particular.

e) Influencia de la granulometría de la dolomita

Cuando la dolomita se pulveriza y se separa por decantación el producto fino es más fácil de disolver debido a la mayor área de contacto.

1.2.2 Investigaciones

Se encuentran trabajos realizados para disolver el carbonato de calcio mas no para disolver la dolomita, como citaremos a continuación.

Fertilizante que incluye acetato de calcio con utilidad para incrementar el contenido de calcio en vegetales. Es una invención que invención que se refiere a un fertilizante líquido de origen mineral, empleando principalmente acetato de calcio, que se obtiene a partir del carbonato de calcio, en

solución acuosa y que aumenta sustancialmente la absorción de calcio por parte de las plantas donde es aplicado

La presente invención se refiere a la formulación de un fertilizante líquido y también al procedimiento de obtención del acetato de calcio y que es obtenido a partir de la reacción del carbonato de calcio diluido y la adición de ácido acético a través de un método de decantación. El fertilizante obtenido aumenta sustancialmente la absorción de calcio en los vegetales donde es aplicado. La invención consiste a un nuevo producto para uso en la agricultura, que determina un máximo rendimiento en el cultivo con un mínimo impacto ambiental, siendo posible reducir las dosis de unidades fertilizantes y se puede aplicar al suelo mediante fertilización, en riego por aspersión o por goteo.

Classifications

C05D3/02 Calcareous fertilizers from limestone, calcium carbonate, calcium hydrate, slaked lime, calcium oxide, waste calcium products

View 1 more classifications

WO2015190905A1

WIPO (PCT)

1.3 El marco conceptual

El floema: sistema vascular de la planta. Es el tejido que transporta los nutrientes orgánicos, como los azúcares, producidos por la parte aérea fotosintética y autótrofa, lleva hacia las partes basales subterráneas, no fotosintéticas, heterótrofas de las plantas vasculares.

La xilema: conocido como madera, tejido vegetal que transporta líquidos de una parte a otra de las vasculares. Conduce agua, sales minerales y otros nutrientes de la raíz a las hojas de las plantas. La sustancia

transportada se llama savia bruta. Junto con el floema, forma una red continua que se extiende a lo largo de la planta.

Organismos autótrofos, sintetizan y generan las sustancias necesarias para el metabolismo y nutrirse a partir de sustancias inorgánicas.

Toman la luz como fuente de energía y generan la fotosíntesis como en el caso de las plantas, las algas y bacterias, que obtienen sustancias orgánicas como la clorofila.

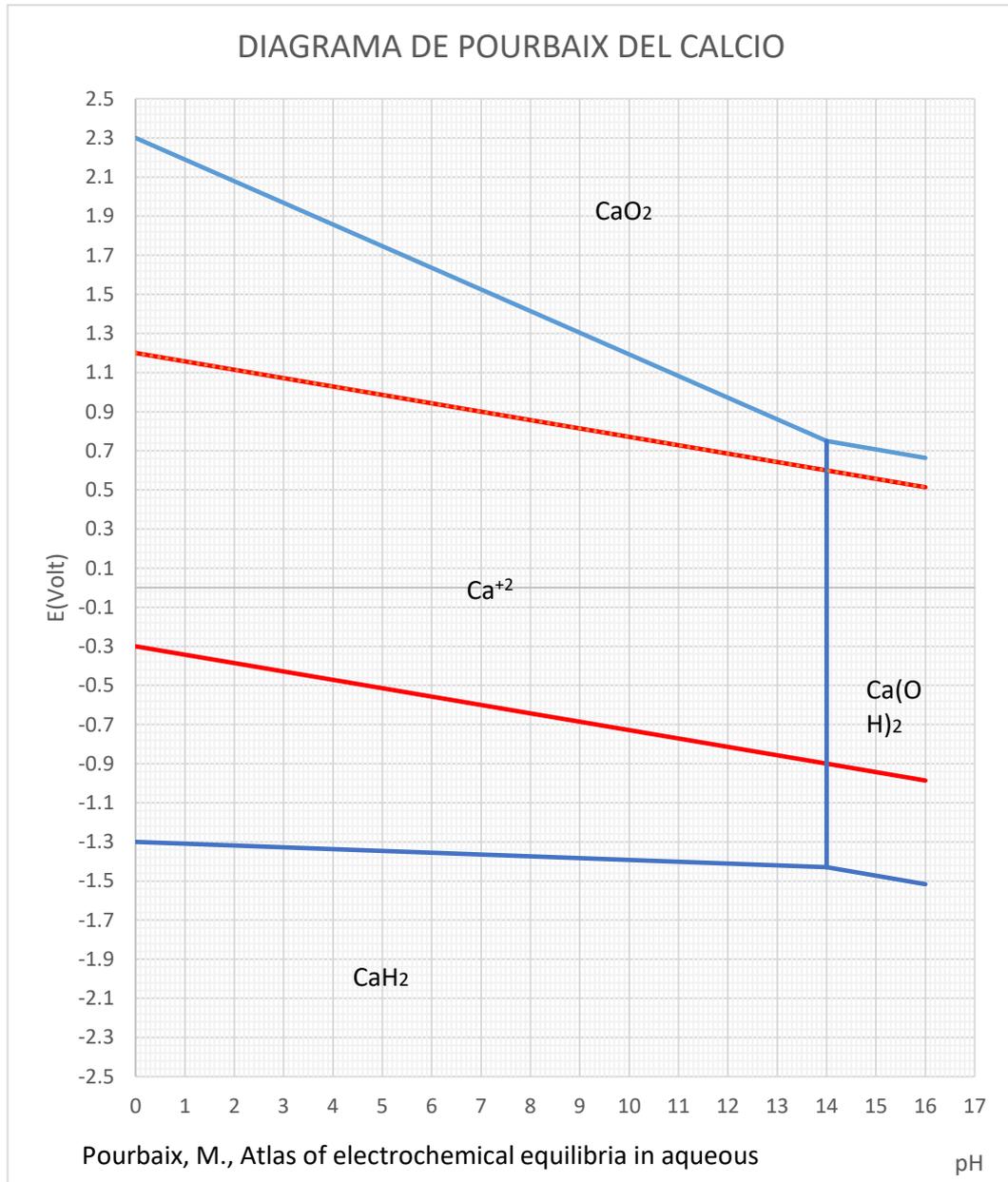
Organismos heterótrofos, se alimentan con las sustancias orgánicas sintetizadas por otros organismos, bien sean autótrofos o heterótrofos.

Las sustancias nutritivas empleadas en el caso de los heterótrofos son sustancias ricas en materia orgánica (lípidos, proteína o carbohidratos). Fuente:

Diagrama de Pourbaix

conocidos como los diagramas de Eh-pH, por la rotulación de los dos ejes. El eje vertical llamado Eh para el potencial de voltaje relacionado con electrodo estándar de hidrógeno (SHE) evaluado por la ecuación de Nernst. La "H" significa hidrógeno, puede utilizarse otros elementos.

En química, señala un equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso. Los límites de iones predominantes son determinados por líneas. en tal sentido, se conoce con nombre de su creador el químico Belga que lo creó en 1938 Marcel Pourbaix,



Las líneas de los iones se dibujan en una unidad (alrededor de 1 M) y representan el equilibrio de la concentración. Las líneas adicionales se pueden sacar para otras concentraciones, por ejemplo, 10^{-3} M o 10^{-6} M. Además, la temperatura y la concentración de iones en disolución solvatada cambiarán las líneas de equilibrio de acuerdo con la ecuación de Nernst. Un diagrama simplificado de Pourbaix indica las regiones de "inmunidad", "corrosión" y "pasividad", en lugar de las especies estables. De este modo, dará una guía para la estabilidad de un metal en un entorno específico.

CAPITULO II: EL PROBLEMA, LOS OBJETIVOS Y LA HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

2.1 Descripción de la realidad problemática

La **nutrición vegetal** es el proceso mediante el cual la planta absorbe del medio que le rodea las sustancias necesarias para llevar a cabo su metabolismo y, en consecuencia, crecer y desarrollarse. Los agricultores por su parte, para la nutrición vegetal agregan las sustancias necesarias buscando las mejores maneras de producir. Cuanto más correctos sean sus métodos, mayor será su confianza en el futuro.

El caso es que no solo deben saber el uso apropiado de los fertilizantes. Sino también el conocimiento de fertilizantes que tengan relación con la naturaleza orgánica, tendiente a mejorar la producción de cultivos orgánicos y consecuentemente los ingresos de los agricultores.

Se conoce que Los fertilizantes proveen nutrientes que los cultivos necesitan. Con los fertilizantes se pueden producir más alimentos y cultivos comerciales, solo que se debe saber diferenciar entre los fertilizantes químicos y los fertilizantes orgánicos, aquellos destruyen la simbiosis de la naturaleza produciéndose deterioro en los suelos agrícolas, en cambio con los fertilizantes orgánicos se fortalece la relación de simbiosis y consecuentemente se obtendrán productos de mejor calidad. Con los fertilizantes orgánicos se puede mejorar la baja fertilidad de los suelos que han sido sobreexplotados. Todo esto promoverá el bienestar de un pueblo, de la comunidad y de su país.

En el Perú, la mayoría de los agricultores producen alimentos en pequeña escala formando parte de la pobreza rural, por lo que el logro y la introducción de nuevas tecnologías mejoradas en la producción de fertilizantes orgánicos es necesario para conseguir mejoras en la calidad de la productibilidad con más alimentos y consecuentemente con más ingresos.

Sabemos que la actividad agrícola tiene como objetivos; suministrar cantidades de alimentos en proporción a la demanda de la población y de proveer ingresos óptimos para el agricultor.

Al conocimiento de la cantidad se le debe sumar la calidad de los alimentos, quienes aseguran la buena salud y consecuentemente el verdadero bienestar de las personas.

En cuanto a los óptimos ingresos, cierto es que los fertilizantes químicos producen buenos ingresos a quienes los producen, mas no a los agricultores que al emplearlos ocasionan que se rompa el equilibrio biológico en los suelos agrícolas y con ello la proliferación de plagas ocasionando grandes gastos en la compra de productos químicos que aniquilen las plagas, además, por ser un producto químico resulta con negativas consecuencia en los organismos de quienes consumen los productos agrícolas, los cuales conservan cantidades significativas de los químicos que en función a la dosis ingerida en los alimentos, en el tiempo son dañinos a la salud.

En consecuencia, la acción de producir fertilizantes que tengan relación con la naturaleza es emplear nuevas tecnologías mejoradas en la producción de fertilizantes orgánicos como el caso del acetato de calcio a partir de la dolomita.

2.2 Formulación del problema

¿Cómo la obtención de un fertilizante liquido de acetato de calcio depende de la lixiviación de la dolomita de la mina “don Ricardo” Ocucaje Ica??

2.3. Finalidad y objetivos de la investigación

2.3.1. Finalidad

El conocimiento de los factores que influyen en el proceso de la lixiviación de la dolomita, es fundamental para realizar una buena extracción del calcio

a partir de la dolomita y obtener un producto de acetato de calcio de buena pureza con un excelente grado de recuperación

2.3.2. Objetivo general y específico

Objetivo general

Determinar la dependencia en la lixiviación de la dolomita del pH, temperatura y granulometría para la obtención del acetato de calcio, de la mina “don Ricardo” Ocucaje Ica.

Objetivos específicos

Evaluar la influencia de la temperatura en la reacción del ácido acético con la dolomita.

Determinar el efecto del pH en la obtención del acetato de Calcio.

Determinar la granulometría del mineral en la reacción química de la dolomita con el ácido acético

2.4 Hipótesis

La obtención de un fertilizante líquido de acetato de calcio depende de la lixiviación de la dolomita de la mina “don Ricardo” Ocucaje Ica.

2.5 Variables e indicadores

Variable independiente

Lixiviación de la dolomita de la mina “don Ricardo” Ocucaje Ica

Variable dependiente

La obtención de un fertilizante líquido de acetato de calcio

CAPITULO III: METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

3.1 Tipo y nivel de investigación

El diseño de investigación es experimental.

3.2 Población y muestra.

Se ha considerado el mineral no metálico de dolomita de la mina” don Ricardo” Ocucaje-Ica

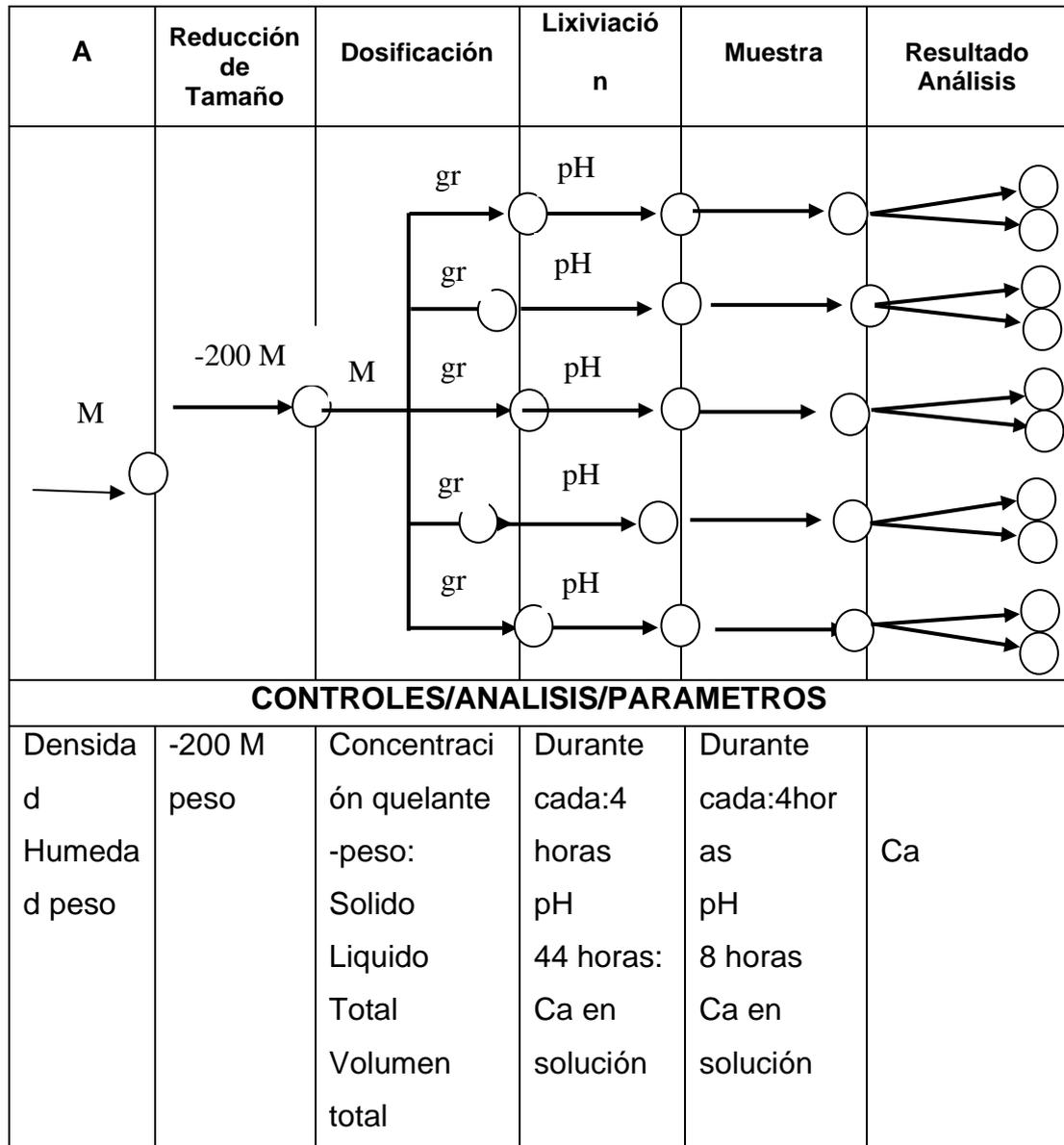
Se tomarán las muestras en forma aleatoria en una cantidad de 50 kg.

La que se tendrá que preparar a la granulometría requerida para una buena lixiviación.

3.3 Diseño del método de investigación

El diseño de investigación es experimental.

Esquema experimental para evaluar el efecto del ácido acético en la lixiviación de la dolomita.



M: mineral, dolomita

3.4 Técnicas e instrumentos de recolección de información

Cada 4 horas se toman muestras de los reactores de lixiviación por un periodo de 44 horas.

En cada toma de muestra se mide el pH y se ajusta la acidez (ácido acético) según el pH indicado.

3.5 Técnicas de análisis de resultados

Se empleará peachimetro, cronometro, probeta graduada, balanza, balanza analítica, reactivos de análisis en la determinación del calcio, materiales de escritorio, empleo del programa Excel.

Determinación de Calcio: Procedimiento:

- a. Para la determinación del calcio se empleó un erlenmeyer de 250 ml, echar 50 ml de muestra de la solución de acetato de calcio.
- b. se añade una punta de espátula de murexida en NaCl y a continuación, 2 ml solución de NaOH al 10 %, hasta obtener color rojizo-rosado.
- c. Se titula con EDTA 0,01 M, hasta viraje a violeta-azulado. Se espera unos segundos para la confirmación del punto final.
- d. Tomar nota del volumen de EDTA consumido.

CAPITULO IV: MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

4.1 Materiales, instrumentación y equipos

Se emplearon tanque de agitación (Reactor) de capacidad de 3 litros. Envases de plástico graduados, alimentador mecánico de reactivos, baldes, peachimetro, balanza, ácido acético glacial, mineral de dolomita molido a – 200M.

4.2 Métodos y procedimientos

El método empleado es el de extracción sólido líquido comúnmente denominado lixiviación ácida.

Lixiviación experimental

Se tomó muestra de mineral de dolomita de la mina “Don Ricardo” Ocucaje-Ica, se cuarteo hasta 20 Kg luego se trituro y tamiza hasta 80% -200M del mineral se pesan 100 gr para análisis por Ca, y se pesan 11 veces por 1000 gr de mineral para las pruebas de lixiviación con ácido acético como agente quelante.

Las pruebas de reacción química en laboratorio se realizan en recipientes de agitación (reactores) a fin de estudiar la cinética de quelación del Ca en mineral solido mediante reactivo quelante ácido acético. La concentración promedio del mineral inicial se analiza.

CAPITULO V: RESULTADOS, ANÁLISIS, DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONTRASTACIÓN DE HIPOTESIS

5.1 Resultados de la variación de pH

Un volumen de muestra de 10 litros con una concentración considerada en fracción y elevando la temperatura a 40 °C del medio se le agrega en pequeñas porciones el ácido acético controlando y ajustando siempre el pH. Las muestras se enumeraron en la siguiente forma:

Muestra N°	pH
1	3
2	3.5
3	4
4	4.5
5	5
6	5.5
7	6
8	6.5
9	7

Y los datos de lixiviación de calcio y calcio no lixiviado se reportan en los siguientes cuadros.

Prueba 1

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.280	0.720
2	0.370	0.630
3	0.440	0.560
4	0.510	0.490
5	0.520	0.480
6	0.560	0.440
7	0.610	0.390
8	0.670	0.330
9	0.740	0.260

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 2

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.280	0.720
2	0.320	0.680
3	0.410	0.590
4	0.460	0.540
5	0.520	0.480
6	0.610	0.390
7	0.720	0.280
8	0.730	0.270
9	0.740	0.260

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 3

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.320	0.680
2	0.350	0.650
3	0.400	0.600
4	0.460	0.540
5	0.580	0.420
6	0.680	0.320
7	0.780	0.220
8	0.790	0.210
9	0.800	0.200

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 4

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.308	0.692
2	0.360	0.640
3	0.370	0.630
4	0.410	0.590
5	0.460	0.540
6	0.470	0.530
7	0.520	0.480
8	0.560	0.440
9	0.610	0.390

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 5

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.260	0.740
2	0.350	0.650
3	0.360	0.640
4	0.390	0.610
5	0.410	0.590
6	0.440	0.560
7	0.480	0.520
8	0.530	0.470
9	0.660	0.340

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 6

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.160	0.840
2	0.230	0.770
3	0.280	0.720
4	0.310	0.690
5	0.350	0.650
6	0.412	0.588
7	0.450	0.550
8	0.510	0.490
9	0.580	0.420

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 7

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.00	1.000
1	0.03	0.970
2	0.09	0.912
3	0.12	0.880
4	0.15	0.850
5	0.26	0.740
6	0.32	0.680
7	0.35	0.650
8	0.42	0.585
9	0.58	0.420

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 8

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.00	1.000
1	0.02	0.980
2	0.05	0.955
3	0.06	0.945
4	0.08	0.920
5	0.16	0.840
6	0.20	0.800
7	0.26	0.740
8	0.32	0.680
9	0.38	0.620

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

Prueba 9

Θ días	Calcio solución	Calcio en suspensión
0	0.000	1.000
1	0.010	0.990
2	0.020	0.980
3	0.025	0.975
4	0.040	0.960
5	0.120	0.880
6	0.150	0.850
7	0.200	0.800
8	0.215	0.785
9	0.240	0.760

Fuente: De análisis de lixiviación experimental

DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO PARA SIMULACIÓN

Aplicando la técnica de regresiones polinómicas no lineales a los datos experimentales presentados en los cuadros de las pruebas (1,2,3,4,5,6,7,8,9), se obtienen los respectivos coeficientes, los que nos permiten hallar los modelos matemáticos polinómicos siguientes. Ver anexos A-1 (pH3), A-2 (pH 3.5), A-3 (pH4), A-4 (pH 4.5), A-5 (pH 5), A-6 (pH5.5), A-7 (pH 6) A-8 (pH 6.5), A-9 (pH 7).

1) pH 3

$$Y = 1 - 1.81899E-12X_1 - 1X_2 - 2.27374E-13X_1^2 - 4.36557E-11X_2^2 - 7.27596E-12X_1X_2$$

2) pH 3.5

$$Y = 1 - 2.728E-11X_1 - 1X_2 + 1.1369E-12X_1^2 + 1.3097E-10X_2^2 + 1.6371E-11X_1X_2$$

3) pH 4

$$Y = 1 - 4.6384E-11X_1 - 1X_2 + 2.2737E-12X_1^2 + 2.764E-10X_2^2 + 5.2751E-11X_1X_2$$

4) pH 4.5

$$Y = 1 + 0X_1 - 1X_2 - 2.8422E-13X_1^2 + 0X_2^2 - 1.819E-12X_1X_2$$

5) pH 5

$$Y = 1 + 5.0022E-12X_1 - 1X_2 - 1.9895E-13X_1^2 - 5.0932E-11X_2^2 - 5.457E-12X_1X_2$$

6) pH 5.5

$$Y = 1 - 1.3097E-10X_1 - 1X_2 + 4.3201E-12X_1^2 + 1.1642E-09X_2^2 + 1.6735E-10X_1X_2$$

7) pH 6

$$Y = 1 - 2.9104E-11X_1 - 1X_2 + 1.25056E-12X_1^2 + 3.2014E-10X_2^2 + 4.0018E-10X_1X_2$$

8) pH 6.5

$$Y = 1 + 1.45524E-10X_1 - 1X_2 + 1.3642E-12X_1^2 - 5.8208E-10X_2^2 - 1.4552E-11X_1X_2$$

9) pH 7

$$Y = 1 + 2.0009E-10X_1 - 0.99999999X_2 - 2.558E-12X_1^2 - 3.4779E-09X_2^2 - 1.8736E-10X_1X_2$$

SIMULACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN DE LA BENTONITA

Modelo matemático

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

Donde:

$Y = \text{Concentración de Calcio (disuelto)} (\phi)$

$X_1 = \text{Tiempo (días)}$

$X_2 = \text{Concentración de Calcio (suspensión)} (\phi)$

INGRESO DE DATOS:

X2: CONC. INICIAL DE CALCIO EN SUSPENSION

1

X1: TIEMPO (DIAS)

10

Y: CONC. CALCIO

0.8917

ESTIMACION DE LOS COEFICIENTES

	pH								
	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7
bo	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
b1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b2	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000
b11	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b22	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

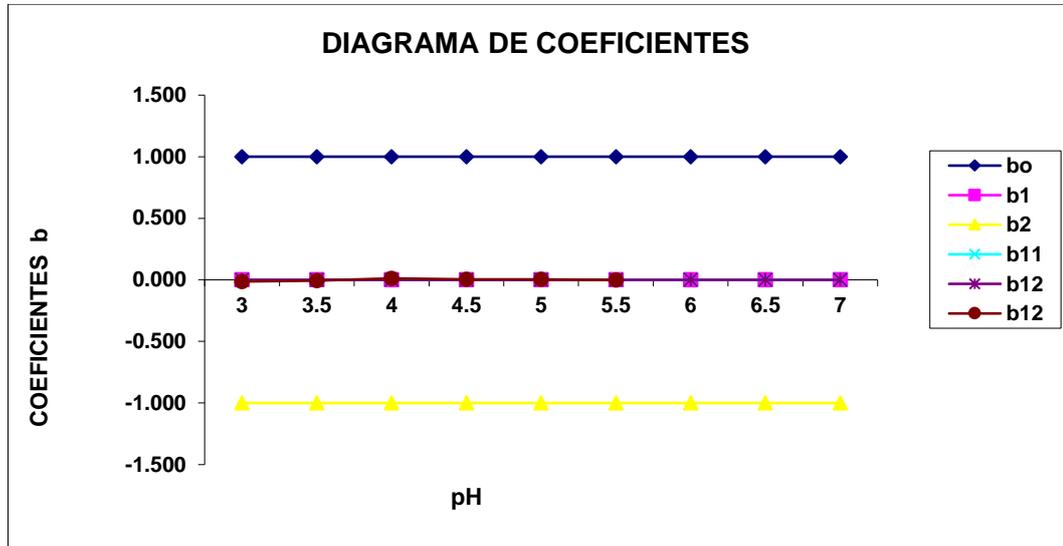
DATOS DE PROSESO:

X1	10								
pH	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7
X2	0.26	0.26	0.20	0.39	0.34	0.42	0.42	0.62	0.76

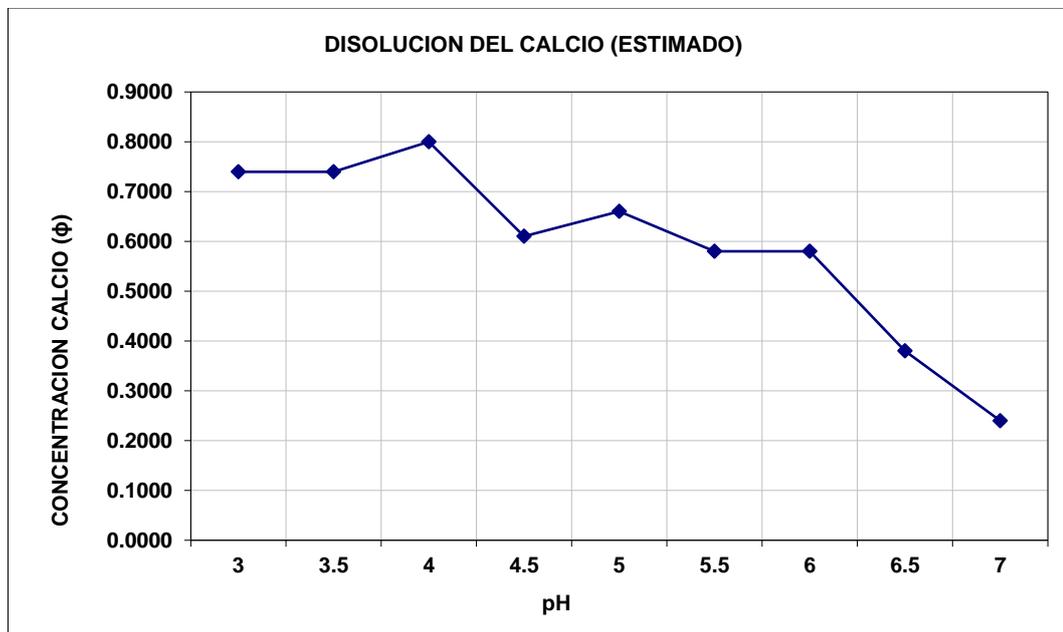
ESTIMACION DE CONCENTRACION DE CALCIO

pH	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7
Y(ϕ)	0.7400	0.7400	0.8000	0.6100	0.6600	0.5800	0.5800	0.3800	0.2400

COMPORTAMIENTO DE LOS COEFICIENTES EN FUNCION DEL pH



RELACION DE LA CONCENTRACION ESTIMADA DE CALCIO EN FUNCION DEL pH



PROCESO DE INTERPOLACION:

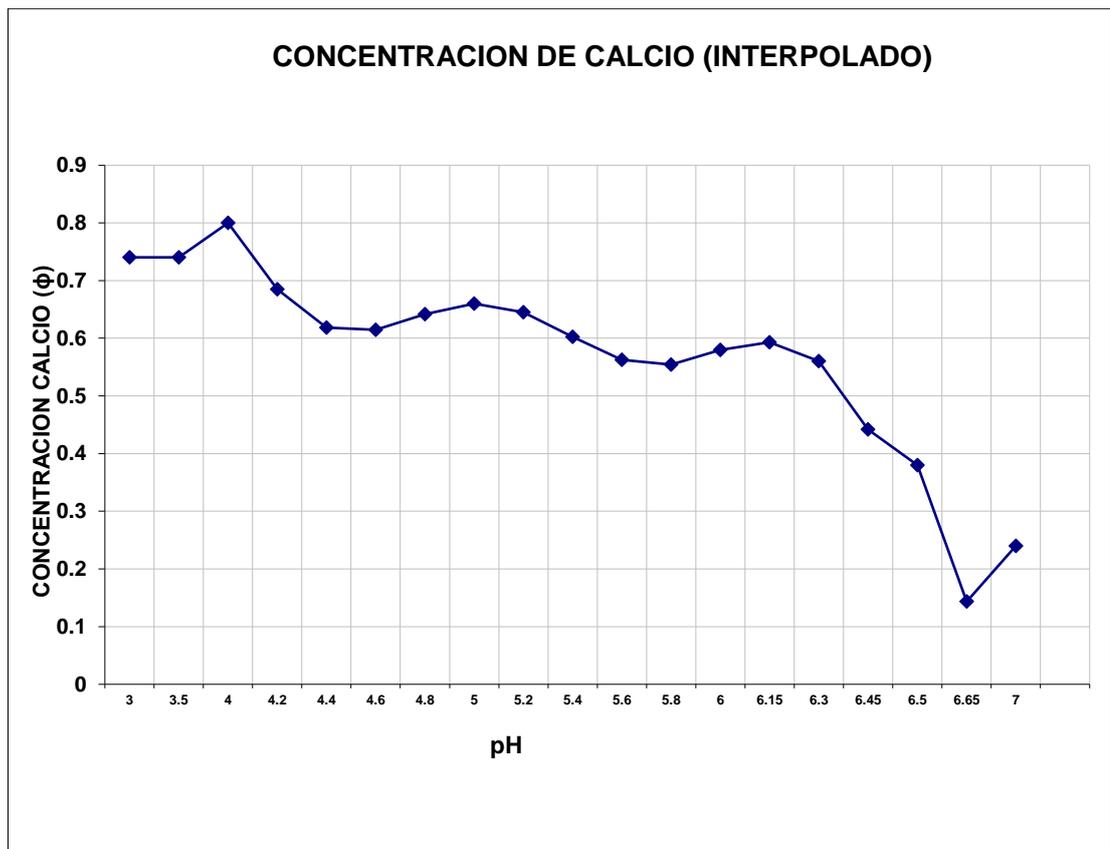
Coeficientes de Interpolación:

c0	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8
0.74000	0.00000	0.12000	0.41333	0.53333	0.44267	0.27556	0.14248	0.06489

Polinomio de Interpolación:

$$Y(pH) = c_0 + c_1(pH - 3) + c_2(pH - 3.5) + c_3(pH - 4) + c_4(pH - 4.5) + c_5(pH - 5) + c_6(pH - 5.5) + c_7(pH - 6) + c_8(pH - 6.5)$$

RELACION DE LA CONCENTRACION INTERPOLADA DEL CALCIO EN FUNCION DEL pH

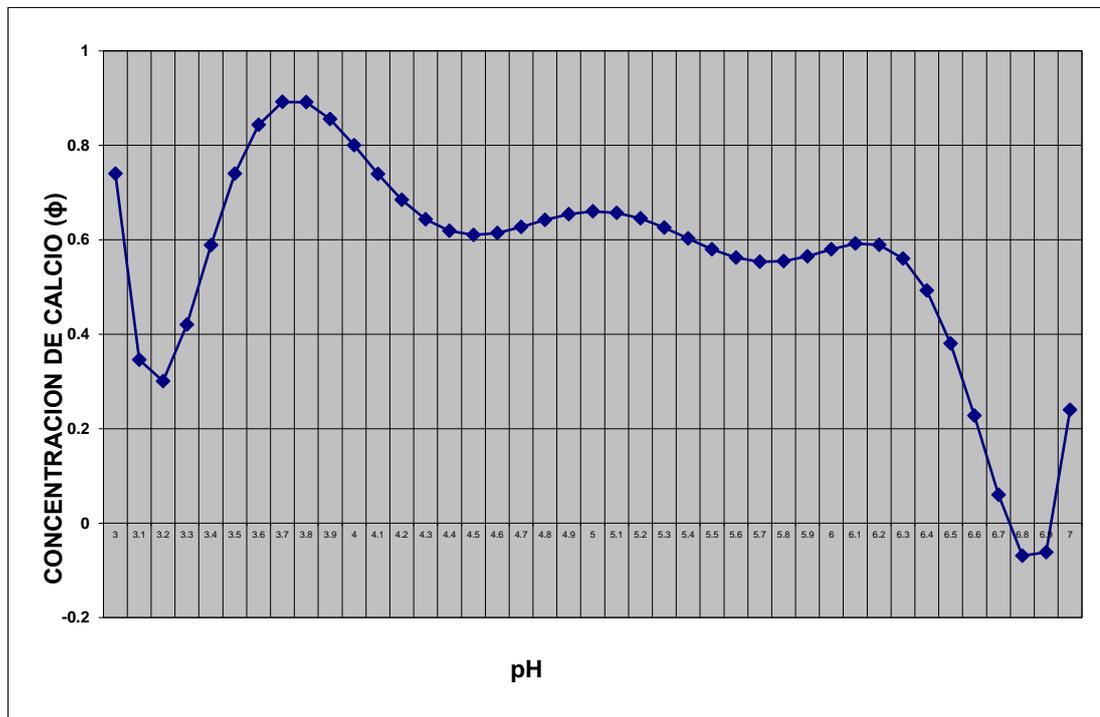


REFINAMIENTO DE LA INTERPOLACION:

Valores Estimados pH
Y (ϕ)

3	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
1	0	0	0	1	1	1
4.00	4.10	4.20	4.30	4.40	4.50	4.60
0.80	0.74	0.68	0.64	0.62	0.61	0.61
5.00	5.10	5.20	5.30	5.40	5.50	5.60
0.66	0.66	0.64	0.63	0.60	0.58	0.56
6.00	6.10	6.20	6.30	6.40	6.50	6.60
0.58	0.59	0.59	0.56	0.49	0.38	0.23
7.00						
0.24						

RELACION DE LA CONCENTRACION INTERPOLADA REFINADA DEL CALCIO EN FUNCION DEL pH

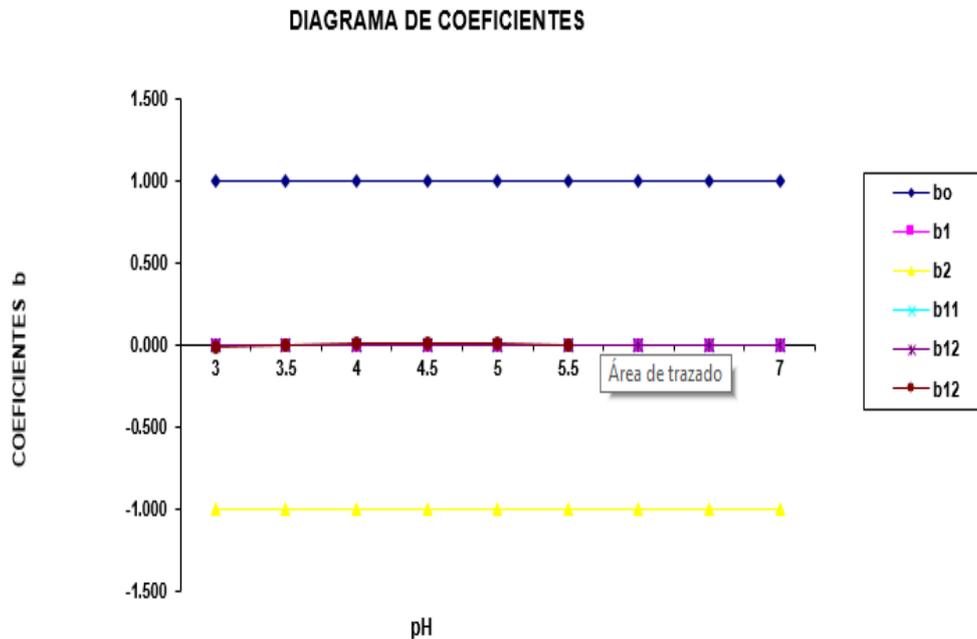


5.2 Análisis y discusión de resultados

Con respecto a la temperatura se consideró lixiviar a 40°C según estipulado en la influencia de la temperatura en el estudio como variable. Se comprobó que la solubilidad de la dolomita aumenta cuando aumenta la temperatura y eso porque la movilidad de los carbonatos será mayor en temperaturas elevadas cuando hay producción de CO_2 .

La extracción del calcio de la dolomita por el método de lixiviación es proporcional a la acidez lo que se entiende que a más bajo pH mayor es la disolución del calcio, en la investigación se comprobó que al trabajar con diferentes pH a más bajos mayor es la extracción del calcio hasta un punto crítico en el valor de 4 y en el caso de pH menor a 4 la extracción baja según se aprecia en la gráfica de la concentración en función del pH, se puede considerar que esto es debido a la perturbación del magnesio el que disuelve a partir de este pH según el diagrama de pourbaix. Siendo esta la variable más importante podemos decir que el proceso cumple con lo estipulado en el principio teórico.

Así mismo en el diagrama de coeficientes en función del pH se observa la tendencia de estos con respecto la presión.



El coeficiente b_0 es el único que muestra su tendencia positiva máxima a la extracción del calcio, se considera como el punto crítico de la extracción del calcio. El coeficiente b_1 indica que el pH al valor de 5.5 a más su tendencia es negativa.

Los demás coeficientes no muestran tendencia positiva a la extracción del calcio.

La finura del material influye en la lixiviación en el tiempo, para el caso que no se aplique mayor temperatura a la normal.

En cuanto a la concentración de sales es de considerar especialmente en la obtención de un producto con alto grado de pureza.

CONCLUSIONES

La obtención de un fertilizante líquido de acetato de calcio se puede obtener a partir de la lixiviación de la dolomita en condiciones de un medio ácido.

Determinar la dependencia en la lixiviación de la dolomita del pH, temperatura y granulometría para la obtención del acetato de calcio, de la mina "don Ricardo" Ocucaje Ica.

La influencia del pH en la obtención del acetato de calcio es positiva dentro de un rango determinado entre el Ph 6 hasta el pH 4 como punto crítico en estado estacionario, evaluándose la temperatura de calentamiento de la suspensión.

La temperatura influye en la cinética de la reacción en la extracción del calcio a partir de la dolomita.

El tamaño del mineral influye positivamente en la disolución de la dolomita por el principio de a mayor superficie mayor contacto entre en disolvente y soluto.

RECOMENDACIONES

Recordando la influencia de la temperatura en la disolución de la dolomita, donde se hace referencia que a temperaturas bajas disminuye la velocidad de lixiviación, al respecto se recomienda hacer pruebas experimentales en función de la temperatura para determinar la temperatura óptima de la operación de lixiviación de la dolomita.

Determinada la dependencia de la formación de acetato de calcio en el tiempo, la temperatura y el pH de la suspensión, será necesario interconectar estos factores a equipos de instrumentación de control de procesos en el reactor de la disolución del calcio, a fin de obtener el fertilizante líquido óptimo para la aplicación como nutriente en la agricultura.

El presente programa de simulación desarrollado, junto con una adecuada instrumentación de control debería ser empleado para la producción del fertilizante líquido con el fin de producir un producto de buena calidad y enrumbar en la competencia en el rubro de fertilizantes que genera buenos dividendos en el mundo agrario.

FUENTES DE INFORMACIÓN

Castro H.; Gómez M, 2008. *Actualidad y uso de enmiendas calcáreas en Colombia*.

Castro H.; Gómez M. 2010. *Fertilidad de suelos y fertilizantes. Sociedad Colombiana de la Ciencia del suelo. Ciencia del suelo, principios básicos. pp. 77-137.*

Loneragan J.F.; Snowball K. 1969. *Calcium requirement of plants. Aust. J. Agric. Res. 20, 465-478.*

Kirkby E.A. and Pilbeam D.J. 1984. *Calcium as a plant nutrient. Plant Cell Environ. 7, 397-405.*

Denny A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion, 2nd edition, 1996, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. ISBN 0-13-359993-0 Page 50-52*

Pourbaix, M (1974)., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed. Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers.*

ANEXOS

ANEXO A-1

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH3)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.280	1	0.720	1.00	0.52	0.72
0.370	2	0.630	4.00	0.40	1.26
0.440	3	0.560	9.00	0.31	1.68
0.510	4	0.490	16.00	0.24	1.96
0.520	5	0.480	25.00	0.23	2.40
0.560	6	0.440	36.00	0.19	2.64
0.610	7	0.390	49.00	0.15	2.73
0.670	8	0.330	64.00	0.11	2.64
0.740	9	0.260	81.00	0.07	2.34

MATRICES DE PROCESO

X=	1.00	1	0.72	1.00	0.5184	0.72
	1.00	2	0.63	4.00	0.3969	1.26
	1.00	3	0.56	9.00	0.3136	1.68
	1.00	4	0.49	16.00	0.2401	1.96
	1.00	5	0.48	25.00	0.2304	2.4
	1.00	6	0.44	36.00	0.1936	2.64
	1.00	7	0.39	49.00	0.1521	2.73
	1.00	8	0.33	64.00	0.1089	2.64
	1.00	9	0.26	81.00	0.0676	2.34

XX=	10	5.3	285	3.2216	18.37
	45	18.37	2025	8.0713	105.25
	5.3	3.2216	105.25	2.225168	8.0713
	285	105.25	15333	41.3977	699.55
	3.2216	2.225168	41.3977	1.71238964	3.795763
	18.37	8.0713	699.55	3.795763	41.3977

(XX) ⁻¹	22865.8757	-52628.48107	196.757065	29771.07105	5113.056604
	-4347.55339	9997.155122	-38.1362067	-5650.848321	-984.5598516
	-52628.4811	121193.4874	-452.081429	-68587.79128	-11764.12724
	196.757065	-452.0814287	1.74599872	255.3702967	44.87096557
	29771.0711	-68587.79128	255.370297	38832.03922	6652.744996
	5113.0566	-11764.12724	44.8709656	6652.744996	1159.705672

XY	=	4.7
		26.63
		2.0784
		179.75
		0.996432
		10.2987

VECTOR DE COEFICIENTES:

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.280	1	0.720	1.00	0.52	0.72
0.320	2	0.680	4.00	0.46	1.36
0.410	3	0.590	9.00	0.35	1.77
0.460	4	0.540	16.00	0.29	2.16
0.520	5	0.480	25.00	0.23	2.40
0.610	6	0.390	36.00	0.15	2.34
0.720	7	0.280	49.00	0.08	1.96
0.730	8	0.270	64.00	0.07	2.16
0.740	9	0.260	81.00	0.07	2.34

MATRICES DE PROCESO

X =	1	1	0.72	1	0.5184	0.72
	1	2	0.68	4	0.4624	1.36
	1	3	0.59	9	0.3481	1.77
	1	4	0.54	16	0.2916	2.16
	1	5	0.48	25	0.2304	2.4
	1	6	0.39	36	0.1521	2.34
	1	7	0.28	49	0.0784	1.96
	1	8	0.27	64	0.0729	2.16
	1	9	0.26	81	0.0676	2.34

XX=	10	5.21	285	3.2219	17.21
	45	17.21	2025	7.4589	95.49
	5.21	3.2219	95.49	2.279645	7.4589
	285	95.49	15333	35.3849	624.71
	3.2219	2.279645	35.3849	1.78100579	3.626291
	17.21	7.4589	624.71	3.626291	35.3849

(X'X) ⁻¹ =	31119.7797	-70930.4576	235.552741	39817.7448	6334.28142
	-5468.52042	12463.2615	-41.5299887	-6995.83754	-1115.25422
	-70930.4576	161749.204	-536.696214	-90838.5298	-14446.5116
	235.552741	-536.696214	1.79428379	301.185684	48.0969391
	39817.7448	-90838.5298	301.185684	51034.4995	8113.77154
	6334.28142	-14446.5116	48.0969391	8113.77154	1293.46677
XY =	4.79				
	27.79				
	1.9881				
	189.51				
	0.942255				
	9.7511				

VECTOR DE COEFICIENTES:

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.320	1	0.680	1.00	0.46	0.68
0.350	2	0.650	4.00	0.42	1.30
0.400	3	0.600	9.00	0.36	1.80
0.460	4	0.540	16.00	0.29	2.16
0.580	5	0.420	25.00	0.18	2.10
0.680	6	0.320	36.00	0.10	1.92
0.780	7	0.220	49.00	0.05	1.54
0.790	8	0.210	64.00	0.04	1.68
0.800	9	0.200	81.00	0.04	1.80

MATRICES DE PROCESO:

X =

1.00	1.00	0.68	1.00	0.46	0.68
1.00	2.00	0.65	4.00	0.42	1.30
1.00	3.00	0.60	9.00	0.36	1.80
1.00	4.00	0.54	16.00	0.29	2.16
1.00	5.00	0.42	25.00	0.18	2.10
1.00	6.00	0.32	36.00	0.10	1.92
1.00	7.00	0.22	49.00	0.05	1.54
1.00	8.00	0.21	64.00	0.04	1.68
1.00	9.00	0.20	81.00	0.04	1.80

XX=

	10	4.84	285	2.9478	14.98
	45	14.98	2025	6.1018	79.76
4.84	2.9478	79.76	2.097286	6.1018	
285	79.76	15333	26.5884	507.04	
2.9478	2.097286	26.5884	1.65444066	2.92921	
14.98	6.1018	507.04	2.92921	26.5884	

(XX)-1 =

15661.23	-36640.9378	142.709796	20987.457	3626.17799	
-3025.08	7076.29855	-27.668789	-4052.58637	-701.78518	
-36640.9	85784.8868	-333.717843	-49164.968	-8490.30911	
142.7098	-333.717843	1.30995123	191.068199	33.1525346	
20987.46	-49164.968	191.068199	28191.7785	4865.96129	
3626.178	-8490.30911	33.1525346	4865.96129	842.409628	

XY =

30.02
1.89
205.24
0.85
8.88

VECTOR DE COEFICIENTES:

B =

1
-4.6E-11
-1
2.27E-12
2.76E-10
5.28E-11

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 - 4.6384E-11X_1 - 1X_2 + 2.2737E-12X_1^2 + 2.764E-10X_2^2 + 5.2751E-11X_1X_2$$

ANEXO A-4

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH4.5)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.308	1	0.692	1.00	0.48	0.69
0.360	2	0.640	4.00	0.41	1.28
0.370	3	0.630	9.00	0.40	1.89
0.410	4	0.590	16.00	0.35	2.36
0.460	5	0.540	25.00	0.29	2.70
0.470	6	0.530	36.00	0.28	3.18
0.520	7	0.480	49.00	0.23	3.36
0.560	8	0.440	64.00	0.19	3.52
0.610	9	0.390	81.00	0.15	3.51

MATRICES DE PROCESO

X =	1.00	1.00	0.69	1.00	0.48	0.69
	1.00	2.00	0.64	4.00	0.41	1.28
	1.00	3.00	0.63	9.00	0.40	1.89
	1.00	4.00	0.59	16.00	0.35	2.36
	1.00	5.00	0.54	25.00	0.29	2.70
	1.00	6.00	0.53	36.00	0.28	3.18
	1.00	7.00	0.48	49.00	0.23	3.36
	1.00	8.00	0.44	64.00	0.19	3.52
	1.00	9.00	0.39	81.00	0.15	3.51

XX =	10	5.932	285	3.782064	22.492
	45	22.492	2025	11.555064	134.212
	5.932	3.782064	134.212	2.61037989	11.555064
	285	134.212	15333	64.661464	916.792
	3.782064	2.61037989	64.661464	1.95342101	6.09738789
	22.492	11.555064	916.792	6.09738789	64.661464

(XX)-1 =	44069.006	-104847.108	180.3959968	60784.9312	7158.19245
	-5800.9652	13778.5459	-25.57480591	-7978.24312	-984.036301
	-104847.11	249505.513	-427.8256774	-144677.295	-17006.9838
	180.396	-427.825677	0.838986607	247.445726	31.5579522
	60784.931	-144677.295	247.4457256	83905.4256	9849.70759
	7158.1925	-17006.9838	31.55795223	9849.70759	1215.49421

XY =	4.068
	22.508
	2.149936
	150.788
	1.17168411
	10.936936

VECTOR DE COEFICIENTES:

B =	1
	0
	-1
	-2.842E-13
	0
	-1.819E-12

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 + 0X_1 - 1X_2 - 2.8422E-13X_1^2 + 0X_2^2 - 1.819E-12X_1X_2$$

ANEXO A-5

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH5)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.260	1	0.740	1.00	0.55	0.74
0.350	2	0.650	4.00	0.42	1.30
0.360	3	0.640	9.00	0.41	1.92
0.390	4	0.610	16.00	0.37	2.44
0.410	5	0.590	25.00	0.35	2.95
0.440	6	0.560	36.00	0.31	3.36
0.480	7	0.520	49.00	0.27	3.64
0.530	8	0.470	64.00	0.22	3.76
0.660	9	0.340	81.00	0.12	3.06
3.880	45	6.120	285.00	4.02	23.17

MATRICES DE PROCESO:

X =	1.00	1.00	0.74	1.00	0.55	0.74
	1.00	2.00	0.65	4.00	0.42	1.30
	1.00	3.00	0.64	9.00	0.41	1.92
	1.00	4.00	0.61	16.00	0.37	2.44
	1.00	5.00	0.59	25.00	0.35	2.95
	1.00	6.00	0.56	36.00	0.31	3.36
	1.00	7.00	0.52	49.00	0.27	3.64
	1.00	8.00	0.47	64.00	0.22	3.76
	1.00	9.00	0.34	81.00	0.12	3.06

XX =	10	6.12	285	4.0204	23.17
	45	23.17	2025	12.4323	136.87
	6.12	4.0204	136.87	2.833704	12.4323
	285	136.87	15333	68.6205	923.83
	4.0204	2.833704	68.6205	2.13939748	6.897997
	23.17	12.4323	923.83	6.897997	68.6205

(XX) ⁻¹ =	10296.831	-23931.4443	38.9672589	13644.314	1530.03159
	-1287.088	2979.47715	-5.14710987	-1693.42613	-194.570171
	-23931.44	55693.4639	-89.683717	-31787.674	-3549.71962
	38.967259	-89.683717	0.16703658	50.7437062	6.00760815
	13644.314	-31787.674	50.7437062	18160.3128	2021.05838
	1530.0316	-3549.71962	6.00760815	2021.05838	230.556515

X'Y =	3.88
	21.83
	2.10
	148.13
	1.19
	10.74

VECTOR DE COEFICIENTES:

$$B = \begin{matrix} & & & & 1 \\ & & & & 5.002E-12 \\ & & & & -1 \\ & & & & -1.99E-13 \\ & & & & -5.09E-11 \\ & & & & -5.46E-12 \end{matrix}$$

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 + 5.0022E-12X_1 - 1X_2 - 1.9895E-13X_1^2 - 5.0932E-11X_2^2 - 5.457E-12X_1X_2$$

ANEXO A-6

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH5.5)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.160	1	0.840	1.00	0.71	0.84
0.230	2	0.770	4.00	0.59	1.54
0.280	3	0.720	9.00	0.52	2.16
0.310	4	0.690	16.00	0.48	2.76
0.350	5	0.650	25.00	0.42	3.25
0.412	6	0.588	36.00	0.35	3.53
0.450	7	0.550	49.00	0.30	3.85
0.510	8	0.490	64.00	0.24	3.92
0.580	9	0.420	81.00	0.18	3.78

MATRICES DE PROCESO:

	1.00	1.00	0.84	1.00	0.71	0.84
	1.00	2.00	0.77	4.00	0.59	1.54
	1.00	3.00	0.72	9.00	0.52	2.16
	1.00	4.00	0.69	16.00	0.48	2.76
X =	1.00	5.00	0.65	25.00	0.42	3.25
	1.00	6.00	0.59	36.00	0.35	3.53
	1.00	7.00	0.55	49.00	0.30	3.85
	1.00	8.00	0.49	64.00	0.24	3.92
	1.00	9.00	0.42	81.00	0.18	3.78

	10	6.718	285	4.780244	25.628
	45	25.628	2025	15.163864	151.188
X'X =	6.718	4.780244	151.188	3.58702847	15.163864
	285	151.188	15333	82.846984	1024.568
	4.780244	3.58702847	82.846984	2.82312792	9.30506883
	25.628	15.163864	1024.568	9.30506883	82.846984

	280617.571	-599047.143	1104.79447	318483.141	37875.8575
	-35327.8227	75349.6405	-141.684974	-40027.8221	-4809.9636
(X'X) ⁻¹ =	-599047.143	1279072.57	-2354.27981	-680147.27	-80803.508
	1104.79447	-2354.27981	4.50747156	1249.65351	151.617479
	318483.141	-680147.27	1249.65351	361733.399	42934.4774
	37875.8575	-80803.508	151.617479	42934.4774	5153.71834

	3.282
	19.372
X'Y =	1.937756
	133.812
	1.19321553
	10.464136

VECTOR DE COEFICIENTES:

$$B = \begin{matrix} & & & & 1 \\ & & & & -1.3097E-10 \\ & & & & -1 \\ & & & & 4.3201E-12 \\ & & & & 1.1642E-09 \\ & & & & 1.6735E-10 \end{matrix}$$

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 - 1.3097E-10X_1 - 1X_2 + 4.3201E-12X_1^2 + 1.1642E-09X_2^2 + 1.6735E-10X_1X_2$$

ANEXO A-7

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH6)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.00	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.03	1	0.970	1.00	0.94	0.97
0.09	2	0.912	4.00	0.83	1.82
0.12	3	0.880	9.00	0.77	2.64
0.15	4	0.850	16.00	0.72	3.40
0.26	5	0.740	25.00	0.55	3.70
0.32	6	0.680	36.00	0.46	4.08
0.35	7	0.650	49.00	0.42	4.55
0.42	8	0.585	64.00	0.34	4.68
0.58	9	0.420	81.00	0.18	3.78

MATRICES DE PROCESO:

X =

1.00	1.00	0.97	1.00	0.94	0.97
1.00	2.00	0.91	4.00	0.83	1.82
1.00	3.00	0.88	9.00	0.77	2.64
1.00	4.00	0.85	16.00	0.72	3.40
1.00	5.00	0.74	25.00	0.55	3.70
1.00	6.00	0.68	36.00	0.46	4.08
1.00	7.00	0.65	49.00	0.42	4.55
1.00	8.00	0.59	64.00	0.34	4.68
1.00	9.00	0.42	81.00	0.18	3.78

XX =

10	7.687	285	6.220669	29.624
45	29.624	2025	20.612888	172.428
7.687	6.220669	172.428	5.23539115	20.612888
285	172.428	15333	110.027176	1154.456
6.220669	5.23539115	110.027176	4.53921318	15.0341821
29.624	20.612888	1154.456	15.0341821	110.027176

(X⁻¹X) =

219379.828	-407784.783	788.824081	188625.521	25069.8353
-26667.028	49536.4254	-96.1792451	-22897.0404	-3050.03569
-407784.78	758856.611	-1465.0036	-351472.976	-46607.4471
788.824081	-1465.0036	2.85560129	677.028441	90.3285075
188625.521	-351472.976	677.028441	163028.981	21562.9873
25069.8353	-46607.4471	90.3285075	21562.9873	2867.4341

XY =

2.31
15.38
1.47
112.57
0.99
9.01

VECTOR DE COEFICIENTES:

B =

1
-2.91E-11
-1
1.2506E-12
3.2014E-10
4.0018E-11

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 - 2.9104E-11X_1 - 1X_2 + 1.25056E-12X_1^2 + 3.2014E-10X_2^2 + 4.0018E-10X_1X_2$$

ANEXO A-8

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH6.5)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.00	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.02	1	0.980	1.00	0.96	0.98
0.05	2	0.955	4.00	0.91	1.91
0.06	3	0.945	9.00	0.89	2.84
0.08	4	0.920	16.00	0.85	3.68
0.16	5	0.840	25.00	0.71	4.20
0.20	6	0.800	36.00	0.64	4.80
0.26	7	0.740	49.00	0.55	5.18
0.32	8	0.680	64.00	0.46	5.44
0.38	9	0.620	81.00	0.38	5.58

MATRICES DE PROCESO:

X =	1.00	1.00	0.98	1.00	0.96	0.98
	1.00	2.00	0.96	4.00	0.91	1.91
	1.00	3.00	0.95	9.00	0.89	2.84
	1.00	4.00	0.92	16.00	0.85	3.68
	1.00	5.00	0.84	25.00	0.71	4.20
	1.00	6.00	0.80	36.00	0.64	4.80
	1.00	7.00	0.74	49.00	0.55	5.18
	1.00	8.00	0.68	64.00	0.46	5.44
	1.00	9.00	0.62	81.00	0.38	5.58

X'X =	10	8.48	285	7.35185	34.605
	45	34.605	2025	27.209125	207.825
	8.48	7.35185	207.825	6.4974605	27.209125
	285	207.825	15333	154.430525	1424.775
	7.35185	6.4974605	154.430525	5.83695861	21.8621336
	34.605	27.209125	1424.775	21.8621336	154.430525
	1757438.2	-3295449.22	2101.6899	1538276.3	125363.035
	-130562.62	244783.225	-158.719605	-114243.957	-9358.21887
	(XX) ⁻¹ =	-3295449.2	6180330.61	-3940.47932	-2885371.73
2101.6899	-3940.47932	2.64388696	1839.29105	152.147034	
1538276.3	-2885371.73	1839.29105	1347321.36	109714.342	
125363.03	-235055.62	152.147034	109714.342	8981.24163	

X'Y =	1.52
	10.40
	1.13
	77.18
	0.85
	7.40

VECTOR DE COEFICIENTES:

$$B = \begin{matrix} 1 \\ 1.455E-10 \\ -1 \\ 1.364E-12 \\ -5.821E-10 \\ -1.455E-11 \end{matrix}$$

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 + 1.45524E-10X_1 - 1X_2 + 1.3642E-12X_1^2 - 5.8208E-10X_2^2 - 1.4552E-11X_1X_2$$

ANEXO A-9

ESTIMACION MINIMO CUADRATICA DE CONCENTRACION DE CALCIO (pH 7)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

CONCENTRACION DE CALCIO ($\phi=1$)

DATOS EXPERIMENTALES

Y	X ₁	X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ X ₂
0.000	0	1.000	0.00	1.00	0.00
0.010	1	0.990	1.00	0.98	0.99
0.020	2	0.980	4.00	0.96	1.96
0.025	3	0.975	9.00	0.95	2.93
0.040	4	0.960	16.00	0.92	3.84
0.120	5	0.880	25.00	0.77	4.40
0.150	6	0.850	36.00	0.72	5.10
0.200	7	0.800	49.00	0.64	5.60
0.215	8	0.785	64.00	0.62	6.28
0.240	9	0.760	81.00	0.58	6.84

MATRICES DE PROCESO:

X =	1.00	1.00	0.99	1.00	0.98	0.99
	1.00	2.00	0.98	4.00	0.96	1.96
	1.00	3.00	0.98	9.00	0.95	2.93
	1.00	4.00	0.96	16.00	0.92	3.84
	1.00	5.00	0.88	25.00	0.77	4.40
	1.00	6.00	0.85	36.00	0.72	5.10
	1.00	7.00	0.80	49.00	0.64	5.60
	1.00	8.00	0.79	64.00	0.62	6.28
	1.00	9.00	0.76	81.00	0.58	6.84

XX=	10	8.98	285	8.14345	37.935
	45	37.935	2025	32.254375	232.645
	8.98	8.14345	232.645	7.453396	32.254375
	285	232.645	15333	191.076925	1620.555
	8.14345	7.453396	191.076925	6.88065524	27.6689921
	37.935	32.254375	1620.555	27.6689921	191.076925

(XX) ⁻¹ =	472079.63	-913968.103	329.030175	442110.186	24271.5099
	-25070.606	48095.0212	-20.5188116	-23040.2005	-1389.17433
	-913968.1	1771613.6	-625.596212	-858054.869	-46602.4306
	329.030175	-625.596212	0.3134339	296.83952	19.6196733
	442110.186	-858054.869	296.83952	416133.229	22345.6036
	1.029	-46602.4306	19.6196733	22345.6036	1337.17305
	7.07				
	0.84				
X'Y =	52.36				
	0.69				
	5.68				

VECTOR DE COEFICIENTES:

$$B = \begin{matrix} & & & & 1 \\ & & & & 2.0009E-10 \\ & & & & -1 \\ & & & & -2.558E-12 \\ & & & & -3.478E-09 \\ & & & & -1.874E-10 \end{matrix}$$

MODELO HALLADO:

$$Y = 1 + 2.0009E-10X_1 - 0.9999999X_2 - 2.558E-12X_1^2 - 3.4779E-09X_2^2 - 1.8736E-10X_1X_2$$

ANEXO B-1

Materiales para la determinación del calcio

Se empleará peachimetro, cronometro, probeta graduada, balanza, balanza analítica, reactivos de análisis en la determinación del calcio, materiales de escritorio, empleo del programa Excel.

Determinación de Calcio: Procedimiento:

- a. Para la determinación del calcio se empleó un erlenmeyer de 250 ml, echar 50 ml de muestra de la solución de acetato de calcio.
- b. se añade una punta de espátula de murexida en NaCl y a continuación, 2 ml solución de NaOH al 10 %, hasta obtener color rojizo-rosado.
- c. Se titula con EDTA 0,01 M, hasta viraje a violeta-azulado. Se espera unos segundos para la confirmación del punto final.
- d. Tomar nota del volumen de EDTA consumido.

Cálculo: de la suma $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ restar lo correspondiente a Ca^{+2} y se obtendrá Mg^{+2} . Expresar cada catión en ppm.

Mg^{+2} :

(alícuota = 50 ml)

$$\text{ppm Mg}^{+2} = (V_{\text{NET}} - V_{\text{MUR}}) \times M_{\text{EDTA}} \times 24,3 \times \frac{1000}{\text{alícuota}}$$

Ca^{+2} :

(alícuota = 50 ml)

$$\text{ppm Ca}^{+2} = V_{\text{MUR}} \times M_{\text{EDTA}} \times 40 \times \frac{1000}{\text{alícuota}}$$

Dureza:

(alícuota = 50 ml)

$$\text{ppm CaCO}_3 = V_{\text{NET}} \times M_{\text{EDTA}} \times 100 \times \frac{1000}{\text{alícuota}}$$

Fórmulas reducidas:

EDTA

M = 0,01

Alícuota = 50 ml

$\text{ppm}_{\text{CaCO}_3} = V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) \times 20$

$\text{ppm}_{\text{Ca}^{+2}} = V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) \times 8$

$\text{ppm}_{\text{Mg}^{+2}} = V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) \times 4,86$

