

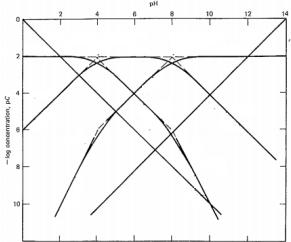
## INTERROGACIÓN 2

Lunes 8 de octubre de 2012

Sin apuntes – Sin preguntas en sala – 2 horas

- En relación a los conceptos de química del agua vistos en el curso responda las siguientes dos preguntas.

- La siguiente figura muestra un diagrama pC-pH para un ácido diprótico  $H_2A$ . En base a sus conocimientos indique: (3 puntos)
  - ¿Qué línea corresponde a las concentraciones de  $[H_2A]$ ,  $[HA^-]$  y  $[A^{2-}]$ , respectivamente? Muestre su respuesta en la figura del cuadernillo de respuesta.
  - ¿En qué rango de pH la especie predominante es  $HA^-$ ?
  - ¿Cuál es el valor de  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$ ? Explique la forma a través de la cual llega a esos valores.



Respuesta:

i) Ver gráfico (1 punto)

ii)  $5 < pH < 7$  (1 punto)

Notar que en  $pH=5$  y  $pH=8$ ,  $[H_2A]=[HA^-]$  y  $[HA^-]=[A^{2-}]$  respectivamente, por lo que para esos valores de pH,  $HA^-$  no es la especie predominante.

iii)  $K_{a1}=4$  y  $K_{a2}=8$  (1 punto)

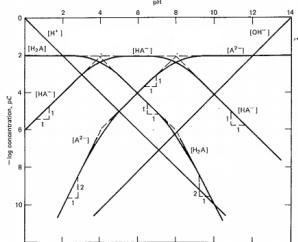


Fig. 4.5. The pC-pH diagram for a  $10^{-4} M$  solution of  $H_2A$ ;  $pK_{a1} = 4$ ,  $pK_{a2} = 8$ .

- El río Azufre, ubicado en la frontera norte de Chile, es de carácter ácido. Esta característica se debe esencialmente a la presencia del ión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) cuya concentración en el agua del río es de 174 mg/L. Calcule el pH y las concentraciones de las especies relacionadas con el sistema carbonato. Asuma que no hay otros iones presentes. En sus cálculos asuma  $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$  atm. (7 puntos)

*Solución*

*Hay contacto con la atmósfera por lo que se trata de un sistema abierto.*

*Especies:  $[H^+], [OH^-], [CO_{2(aq)}], [H_2CO_3^*], [HCO_3^-], [CO_3^{2-}], [SO_4^{2-}]$*

*Balance de carga:  $[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[SO_4^{2-}]$  (1 punto)*

*Ecuaciones de equilibrio:*

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 10^{-6.3}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

*Supuestos:*

$$[H_2CO_3^*] \gg [HCO_3^-], [CO_3^{2-}]$$

*Como el río es de carácter ácido:*

$$[H^+] \gg [OH^-]$$

*Resolución*

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] = K_H \times P_{CO_2} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ (mol/L-atm)} \times 10^{-3.5} \text{ atm}$$

$$[H_2CO_3^*] = 1.08 \times 10^{-5} \text{ (2 puntos)}$$

$$[SO_4^{2-}] = 1.81 \times 10^{-3} \text{ (1 punto)}$$

*El balance de cargas queda de la siguiente manera:*

$$[H^+] = 2[SO_4^{2-}] = 3.62 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.44 \text{ (1 punto)}$$

$$[HCO_3^-] = 1.5 \times 10^{-9} \text{ (1 punto)}$$

$$[CO_3^{2-}] = 2.08 \times 10^{-17} \text{ (1 punto)}$$

- Villarriba y Villabajo son dos poblaciones vecinas situadas en el margen del río Sucio. Las separa una distancia de 200 km. Dada la gravedad del estado del río, la autoridad ambiental ha establecido como objetivo de calidad una concentración de oxígeno disuelto mínima de 4 mg O<sub>2</sub>/L en todos los puntos del río. El control periódico de las aguas ha mostrado que aguas abajo de Villabajo se dan valores inferiores a 4 mg O<sub>2</sub>/L, por lo cual se ha multado a este municipio con una cuantiosa suma. Los vecinos de Villabajo se niegan a pagar la multa argumentando que su planta de tratamiento opera adecuadamente, que la DBO<sub>5</sub> que vierte estaría por debajo de lo exigido por la Normativa Ambiental y que la culpa es de los vecinos de Villarriba, los cuales no tratan sus aguas residuales. Si bien los habitantes de Villarriba reconocen que no tratan sus aguas, señalan que son muy pocos habitantes y que el vertido de sus aguas servidas no provoca

una disminución importante en la concentración de O<sub>2</sub> en el río y que la culpa es de los de Villabajo, que son muchos y que deberían emplear un sistema de tratamiento mejor. Para resolver este litigio le encargan a usted que determine si la población de Villarriba está o no en lo correcto, demostrando matemáticamente su respuesta. (10 puntos)

Para sus cálculos dispone de la siguiente información:

Condición del río justo aguas arriba de Villarriba:

Caudal:	1 m <sup>3</sup> /s
Temperatura:	15°C
Concentración de O <sub>2</sub> :	95% de O <sub>s</sub>
DBO <sub>5</sub> :	0,5 mg O <sub>2</sub> /L
Velocidad:	30,76 km/día

Villarriba:

Población:	14000 hab
Caudal aguas servidas:	250 L/(hab día)
DBO <sub>5</sub> :	300 mg O <sub>2</sub> /L
Concentración de O <sub>2</sub> :	0 mg O <sub>2</sub> /L
Temperatura del vertido:	20°C

Normativa Ambiental:

Exige una DBO<sub>5</sub> ≤ 25 mg O<sub>2</sub>/L en el efluente de una planta de tratamiento de aguas servidas.

Constantes cinéticas de la mezcla:

$$k_1 \text{ (desoxigenación)} = 0,114 \text{ d}^{-1}$$

$$k_2 \text{ (reaireación)} = 0,463 \text{ d}^{-1}$$

Tabla 1. Concentración de oxígeno a saturación según temperatura.

Temperatura (°C)	Oxígeno disuelto (mg/L)
0	14,60
5	12,75
10	11,27
15	10,30
20	9,07

Solución:

Río: Se analizan las características del río antes de la descarga:

- Concentración de Oxígeno Disuelto en el río:

Concentración de saturación de 15°C:

$$O_s (15°C) = 10,3 \text{ mg/L}$$

$$[O_2]_r = 0,95 * O_s = 0,95 * 10,3 \text{ mg/L} = 9,78 \text{ mg/L}$$

- Concentración de L<sub>0</sub> en el río:

$$L_0 = \frac{[DBO_5]}{1 - e^{-k_1 \cdot 5}} = \frac{0,5 \text{ mg/L}}{1 - e^{-0,114 \cdot 5}} = 1,15 \text{ mg/L}$$

Vertido: Se analizan las características de la descarga:

- Caudal vertido:  
 $Q_v = 0,25 \text{ m}^3/\text{hab día} * 14000 \text{ hab} * 1/(86400 \text{ s/día}) = 0,0405 \text{ m}^3/\text{s}$

- Concentración de L<sub>0</sub> en el vertido:

$$L_0 = \frac{[DBO_5]}{1 - e^{-k_1 \cdot 5}} = \frac{300 \text{ mg/L}}{1 - e^{-0,114 \cdot 5}} = 690,49 \text{ mg/L}$$

- Concentración de oxígeno de saturación:

$$\text{Concentración de saturación de } 20^\circ\text{C}: O_s (20^\circ\text{C}) = 9,07 \text{ mg/L}$$

Mezcla: Luego se analizan las características del río en la descarga (mezcla):

- Temperatura de mezcla

$$T_m = \frac{Q_r T_r + Q_v T_v}{Q_r + Q_v} = \frac{1 \text{ m}^3/\text{s} * 15^\circ\text{C} + 0,0405 \text{ m}^3/\text{s} * 20^\circ\text{C}}{1 + 0,0405} = 15,19^\circ\text{C}$$

- Materia Orgánica. DBO límite en el punto de mezcla.

$$L_{0m} = \frac{Q_r \cdot L_{0r} + Q_v \cdot L_{0v}}{Q_r + Q_v} = \frac{1 \text{ m}^3/\text{s} * 1,15 \text{ mg/L} + 0,0405 \text{ m}^3/\text{s} * 690,49 \text{ mg/L}}{1 + 0,0405} = 27,98 \text{ mg/L}$$

- Oxígeno Disuelto en el punto de mezcla.

$$[O_2]_m = \frac{Q_r [O_2]_r + Q_v [O_2]_v}{Q_r + Q_v} = \frac{1 \text{ m}^3/\text{s} * 9,78 \text{ mg/L} + 0,0405 \text{ m}^3/\text{s} * 0 \text{ mg/L}}{1 + 0,0405} = 9,40 \text{ mg/L}$$

- Oxígeno de saturación:

$$[O_s]_m = \frac{Q_r \cdot O_s_r + Q_v \cdot O_s_v}{Q_r + Q_v} = \frac{1 \text{ m}^3/\text{s} * 10,3 \text{ mg/L} + 0,0405 \text{ m}^3/\text{s} * 9,07 \text{ mg/L}}{1 + 0,0405} = 10,25 \text{ mg/L}$$

- Déficit inicial.

$$D_0 = O_s - [O_2]_m = 10,25 - 9,40 = 0,85 \text{ mg/L}$$

- Tiempo crítico

$$t_c = \frac{1}{k_2 - k_1} * \ln \left( \frac{k_2}{k_1} * \left( 1 - \frac{D_0(k_2 - k_1)}{k_1 * L_0} \right) \right) = 3,74 \text{ días}$$

- Déficit crítico

$$D_c = \frac{k_1}{k_2} * L_0 * e^{-k_1 * t_c} = 4,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Mínimo oxígeno disuelto:

$$[O_2] = O_s - D_c = 10,25 - 4,5 = 5,75 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

- Distancia donde se produce déficit:

$$x_c = t_c * v = 114,92 \text{ km}$$

Efectivamente, entre Villarriba y Villabajo no hay ningún punto del río en donde la concentración de oxígeno disuelto esté por debajo de 4 mg O<sub>2</sub>/L.

3. Se desea instalar una planta de ósmosis inversa destinada a la producción de agua potable. La planta captará aguas subterráneas con una concentración media de nitratos de 40 mg N/L. El agua producida tendrá una concentración de nitratos de 3 mg N/L. El agua de descarte de la planta (un 40% del agua subterránea captada) será descargada en una laguna costera. La autoridad ambiental ha fijado como norma de calidad de nitratos en la laguna un valor de 2 mg N/L. Tomando como supuesto que en el periodo de tiempo considerado los nitratos son contaminantes conservativos, calcule lo siguiente: (10 puntos)

- Caudal máximo de agua potable que puede producir la planta sin que se sobreponga la norma de calidad en la laguna.
- El tiempo que tardará en alcanzarse la norma de calidad una vez iniciada la operación de la planta.

Información adicional sobre las características de la laguna:

- Caudal natural de entrada  $Q_e = 5 \text{ m}^3/\text{s}$
- Caudal natural de salida  $Q_s = Q_e$
- Concentración de nitratos en el caudal de entrada = 1 mg N/L
- Concentración inicial de nitratos en la laguna (antes del inicio de la descarga) = 1 mg N/L
- Superficie:  $10^5 \text{ m}^2$
- Profundidad media: 2 m

*Solución:*

Determinar la concentración de nitratos en el agua de descarte.  $Q_c$  es caudal de agua subterránea captado,  $Q_p$  es caudal de agua potable producido, y  $Q_r$  es caudal de descarte. Aplicando un balance de materia para la producción de agua potable:

$$Q_c [NO_3^-]_c = Q_p [NO_3^-]_p + Q_r [NO_3^-]_r$$

$$40 = 0.6Q_c [NO_3^-]_p + 0.4Q_c [NO_3^-]_r$$

$$40 = 0.6(3 + 0.4[NO_3^-]_r)$$

$$[NO_3^-]_r = 95.5 \text{ mg N/L} \quad (2 \text{ puntos})$$

Para calcular el caudal máximo de agua potable que se puede producir, se aplica un balance de materia al lago con el vertido del descarte en estado estacionario:

$$V \frac{d[NO_3^-]}{dt} = Q_e [NO_3^-]_e + Q_r [NO_3^-]_r - (Q_e + Q_r) [NO_3^-] = 0$$

$$0 = 5 \text{ m}^3/\text{s} \cdot 1 \text{ mg N/L} + Q_r 95.5 \text{ mg N/L} - (5 + Q_r) 2 \text{ mg N/L}$$

$$0 = 5 + Q_r 95.5 - 10 - Q_r 2$$

$$Q_r = 0.053 \text{ m}^3/\text{s}$$

donde

$$Q_c = \frac{Q_r}{0.4} = \frac{0.053}{0.4} = 0.1325 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$Q_p = 0.6Q_c = 0.0795 \text{ m}^3/\text{s} \quad (3 \text{ puntos})$$

Para calcular el tiempo que tardará la laguna en alcanzar el objetivo de calidad fijado, se parte igualmente de la ecuación del balance de nitratos:

$$V \frac{d[NO_3^-]}{dt} = Q_e [NO_3^-]_e + Q_r [NO_3^-]_r - (Q_e + Q_r) [NO_3^-] \quad (1 \text{ punto})$$

Llamando

$$W = Q_e [NO_3^-]_e + Q_r [NO_3^-]_r = 5 + 0.053 \cdot 95.5 = 10.273 \text{ g/s}$$

$$B = \frac{Q_e + Q_r}{V} = \frac{5 + 0.053}{200000} = 2.526 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Cuya integración resulta:

$$[NO_3^-] = \frac{W}{BV} (1 - e^{-Bt}) + [NO_3^-]_e e^{-Bt} \quad (2 \text{ puntos})$$

$$2 = \frac{10.273}{2.526 \cdot 10^{-5} \cdot 200000} (1 - e^{-2.526 \cdot 10^{-5} t}) + 1 \cdot e^{-2.526 \cdot 10^{-5} t} \quad (1 \text{ punto})$$

$$2 = 2.033 - 2.033 e^{-2.566 \cdot 10^{-5} t} + e^{-2.566 \cdot 10^{-5} t}$$

$$1.033 e^{-2.526 \cdot 10^{-5} t} = 0.033$$

$$t = 136331 \text{ s} = 37.87 \text{ horas} \quad (1 \text{ punto})$$

4. En base a los contenidos vistos en el curso, indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Consideré que una respuesta incorrecta resta el mismo puntaje obtenido por una respuesta correcta. No necesita justificar sus respuestas. (10 puntos)

- Dependiendo de las condiciones iniciales, la resolución matemática de la ecuación de Streeter-Phelps puede arrojar niveles negativos de oxígeno disuelto.
- Para evitar la indefinición de la ecuación de Streeter-Phelps, siempre el valor de  $k_1$  debe ser menor que el de  $k_2$ .

- c) Para poder emplear el concepto de balance de masa es requisito que la sustancia sea del tipo conservativa.
  - d) Para reducir el tiempo característico de un sistema de volumen constante basta con aumentar el flujo de entrada.
  - e) Después de que los flujos han sido constantes por un tiempo se espera que un sistema se encuentre en estado estacionario.
- f) En estado transiente,  $\frac{dm}{dt} = \frac{dV\rho}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} \neq 0$
- g) *Entamoeba histolytica* es un parásito unicelular que causa una infección en el intestino grueso llamada Amebiasis.
  - h) Si un análisis de calidad de agua está bien hecho, siempre el COT debe ser mayor que el DQO.
  - i) Mientras más arriba se encuentre un organismo en la cadena trófica más severo se puede hacer el efecto de magnificación de contaminantes.
  - j) Cualquier planta de tratamiento de agua que se precie de tal debe tener tratamiento terciario.

*Solución:*

- a) V.
- b) F.
- c) F.
- d) V.
- e) V.
- f) V.
- g) V.
- h) F.
- i) V.
- j) F.

#### Fórmulas y constantes

##### Ionización del ácido carbónico:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6,3} \quad \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3}$$

##### Contante de Henry para CO<sub>2</sub> en agua:

$$K_H = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{atm)}$$

##### Pesos atómicos (g/mol):

$$\text{H}=1; \text{C}=12; \text{O}=16; \text{Ca}=40; \text{S}=32$$

##### Streeter-Phelps:

$$L = L_0 e^{-\frac{k_1 x}{U}} \quad D = D_0 e^{-\frac{k_2 x}{U}} + \frac{k_1 L_0}{k_2 - k_1} \left( e^{-\frac{k_1 x}{U}} - e^{-\frac{k_2 x}{U}} \right)$$

$$D_c = \frac{k_1}{k_2} L_0 e^{-k_1 t_c} \quad t_c = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[ \frac{k_2}{k_1} \left( 1 - \frac{D_0 (k_2 - k_1)}{k_1 L_0} \right) \right] = x_c / U$$

##### Otras:

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

$$101,33 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$$