

Tema 6. La química de las aguas naturales.

- 6.1 El agua subterránea.
- 6.2 Química de los procesos de oxidación-reducción en aguas naturales.
- 6.3 Química de los procesos de ácido-base en aguas naturales: el sistema carbonato.

- Todas las formas de vida en la Tierra dependen del agua.
- El agua dulce es muy preciada → Alrededor de un 97% del agua en el planeta es agua de mar.
- Las tres cuartas partes del agua dulce están retenidas en los glaciares y en los casquetes de hielo → Los lagos y los ríos son una de las fuentes principales de agua de consumo (menos de un 0,01% del suministro total de agua).
- La humanidad consume actualmente 1/5 parte del agua de escorrentía que va a parar al mar → esta fracción aumentará unas 3/4 partes hacia el año 2025.

- Es importante comprender los tipos de actividad química que prevalecen en las aguas naturales → empleo de la ciencia química para purificar el agua destinada al consumo.
 - *Fenómenos ácido-base y solubilidad*: controlan las concentraciones de iones inorgánicos como el carbonato en las aguas.
 - *Reacciones redox*: rigen el contenido orgánico en el agua.
 - *La disolución del CO₂ atmosférico y los iones carbonatos*: regulan el pH y las concentraciones de los iones principales.

6.1 El agua subterránea

- La gran mayoría del agua dulce disponible en el planeta se encuentra por debajo del suelo (la ½ a profundidades mayores a 1 km).
- Primer horizonte del suelo es la *zona aireada* o *no-saturada* → las partículas del suelo están cubiertas por una estrecha película de agua, pero en la que está presente el aire por entre las partículas.
- A profundidades mayores se encuentra la *zona saturada*, en la que el agua ha desplazado todo el aire → *agua subterránea*
- El origen del agua subterránea es el agua de precipitación que cae sobre la superficie, una pequeña fracción de la cual, en último término, se filtra hasta la zona saturada.

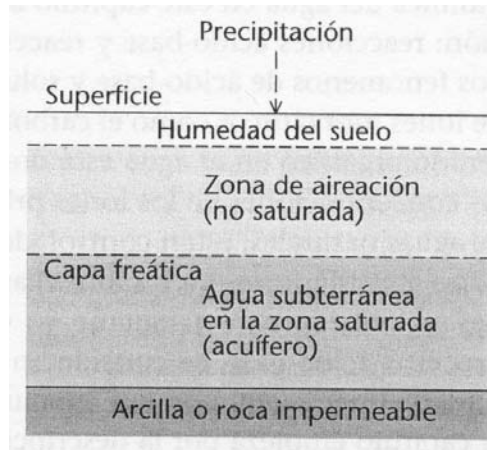


Figura 6.1. Agua subterránea con relación a las capas del suelo

- La **capa freática** → parte superior de la zona saturada. Cuando esta capa ocurre justo en la superficie por encima del suelo da lugar a ciénagas-zonas pantanosas y lagos-ríos, respectivamente.
- **Acuífero** → reserva subterránea permanente de agua. El agua está contenida en un suelo constituido de rocas porosas, como las areniscas, o en rocas muy fracturadas, como la grava o la arena, y si el agua está unida en los horizontes más profundos a una capa de arcilla o a rocas impermeables.
- En Europa, el porcentaje de agua pública de consumo que se extrae de los acuíferos está comprendido entre el 100% (Dinamarca, Austria e Italia), 2/3 partes (Alemania, Suiza y Holanda), o menos de 1/3 (Gran Bretaña y España).
- La escasez de agua → la contaminación y el aumento continuado de su consumo (aumento de población e incremento nivel de vida)

6.2 Química de los procesos de oxidación-reducción en aguas naturales.

El oxígeno disuelto

- El agente oxidante más importante en las aguas naturales es el oxígeno molecular disuelto, O_2 .



- La concentración de oxígeno disuelto en agua es pequeña a causa de su baja solubilidad → precaria desde el punto de vista ecológico.
- La constante de equilibrio el oxígeno a 25°C es $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$:



$$K_H = [O_2 (ac)]/P_{O_2}$$

- En el aire seco, P_{O_2} es 0,21 atm → la solubilidad del O_2 es $8,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (ppm) de agua.
- La cantidad de O_2 que se disuelve a 0 °C (14,7 ppm) es mayor que la cantidad que se disuelve a 35°C (7,0 ppm).

Demanda de oxígeno

- La sustancia más común que el oxígeno disuelto en agua oxigenada, es la materia orgánica de origen biológico.



hidrato de carbono

- El oxígeno disuelto también consume por la oxidación del amoníaco (NH_3) y del amonio (NH_4^+) disuelto y formación de ión nitrato (NO_3^-).
- El agua que está aireada por el propio fluir en ríos poco profundos, está constantemente repostando oxígeno.
- El agua estancada o del fondo de un lago profundo, casi no tiene oxígeno, debido a su reacción con la materia orgánica y a la falta de un mecanismo que aporte el gas de forma rápida.
- **Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)** → capacidad de la materia orgánica en una muestra de agua natural a consumir oxígeno.
 - Las reacciones de oxidación están catalizadas en la muestra por la acción de microorganismos presentes en el agua natural.
 - Se evalúa experimentalmente, determinando la concentración de oxígeno disuelto al comienzo y al final de un periodo (~ 5 días) en el que una muestra sellada de agua está en la oscuridad a una temperatura constante, usualmente 20 ó 25 °C.
 - La demanda de O_2 determinada (DBO_5) corresponde al 80% que se determinaría si el experimento ocurriera durante largo tiempo.
- El DBO promedio de una agua superficial en USA es de 0,7 mg/L.
- Los valores típicos en una agua residual son de cientos de mg/L.
- Una determinación más rápida → **demanda química de oxígeno, DQO**. Utiliza *mezcla crómica* ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ácido sulfúrico) como poderoso agente oxidante.



- La dificultad de la **DQO** → la disolución ácida de dicromato es tan oxidante, que oxida sustancias que en aguas naturales consumen oxígeno muy lentamente y, por tanto, no representan una amenaza real a sus contenidos en oxígeno.
- Normalmente, El valor $\text{DQO} > \text{DBO}$.
- Las aguas contaminadas por sustancias orgánicas tienen una **DBO** que excede la solubilidad máxima del O_2 disuelto → rápidamente el oxígeno se agota y los peces que viven en aquella agua mueren.
- **Carbono orgánico total, COT** → se utiliza para caracterizar la materia orgánica disuelta y suspendida en el agua (1 ppm de carbono para el agua subterránea).
- **Carbono orgánico disuelto, COD** → se utiliza para caracterizar el material orgánico que está disuelto.
 - El **COD** es de unos 5 ppm en aguas superficiales, ~ 50 ppm en aguas pantanosas, y cientos de ppm en aguas residuales no tratadas.
 - Componentes de carbono orgánico en aguas naturales → hidratos de carbono, proteínas, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

Descomposición anaeróbica de materia orgánica en aguas naturales.

- La materia orgánica disuelta se descompone en agua en condiciones anaeróbicas (sin oxígeno), si están presentes las bacterias apropiadas.
- Las condiciones anaeróbicas tienen lugar de forma natural en aguas estancadas, y en la parte inferior de lagos profundos.



- Reacción de *fermentación* → aquella en que tanto el agente reductor como el oxidante son materiales orgánicos.
- El metano es casi insoluble en agua → "gas de los pantanos".
- Las condiciones anaeróbicas son reductoras → los compuestos insolubles de Fe^{3+} en los sedimentos del fondo de los lagos, se convierten en compuestos solubles de Fe^{2+} .
- Ocurren condiciones aeróbicas y anaeróbicas en distintas partes de un mismo lago al mismo tiempo (particularmente en verano).

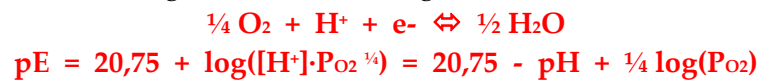
Condiciones aeróbicas (agua caliente)	CO_2 SO_4^{2-}	H_2CO_3 NO_3^-	HCO_3^- $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Condiciones anaeróbicas (agua fría)	CH_4 NH_4^+	H_2S $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	NH_3

Figura 6.2. Estratificación de un lago en verano.

- El agua caliente, en la parte superior del lago, es menos densa que la fría (para temperaturas superiores a 4°C), la capa superior "flota" sobre la inferior, ocurriendo poca transferencia entre ellas.
- La capa superior, contiene niveles de oxígeno cercanos a la saturación → contacto con el aire y procesos de fotosíntesis.
- En la parte superior las condiciones son aeróbicas → los elementos existen en sus formas más oxidadas → el carbono como CO_2 o H_2CO_3 o HCO_3^- , el azufre como SO_4^{2-} , el nitrógeno como NO_3^- , y el hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insoluble.
- Cerca del fondo, el agua no tiene oxígeno → condiciones anaeróbicas → los elementos están presentes en sus formas más reducidas → el carbono como CH_4 , el azufre como H_2S , el nitrógeno como NH_3 y NH_4^+ , y el hierro como Fe^{2+} soluble.
- En otoño e invierno, la capa superior de agua se enfría y el agua rica en oxígeno en la parte superior se hace más densa que el agua de la parte inferior y la misma gravedad induce la mezcla entre las capas → el medio ambiente cerca del fondo del lago es, habitualmente, aeróbico.

La escala de pE.

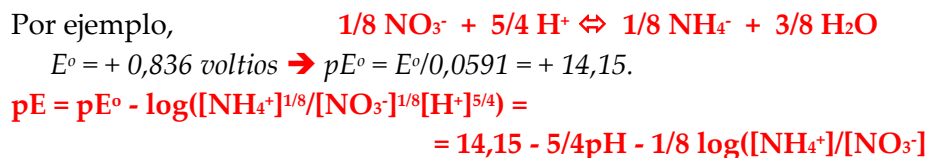
- Concepto de **pE** → valor negativo del logaritmo decimal de la concentración *efectiva* - es decir, de su "actividad"- de electrones en agua.
 - Se utiliza para caracterizar la extensión en la que las aguas naturales son químicamente reductoras.
 - Valores *bajos* de pE indican que los electrones de sustancias disueltas en agua están fácilmente disponibles → medio muy reductor
 - Valores *altos* de pE indican que las sustancias dominantes son agentes oxidantes → se dispone pocos electrones para procesos de reducción.
- En las aguas naturales alguna reacción de equilibrio redox es la dominante, y determina la disponibilidad de los electrones para las otras reacciones redox que ocurren simultáneamente. Si se conoce la posición del equilibrio del proceso dominante, se puede calcular el pE y de éste, la posición del equilibrio en las otras reacciones.
- Cuando se disuelve en el agua una cantidad significativa de O₂, la reacción dominante es:



- Para una muestra de agua neutra saturada de oxígeno del aire, (P_{O₂} = 0,21 atm) y no tiene CO₂ disuelto (pH = 7) → pE = 13,9.
- Si la concentración de oxígeno disuelto es menor (P_{O₂} < 0,21 atm) → el valor del pE < 13,9 y, en algunos casos, incluso negativo.
- La expresión de pE dada anteriormente se relaciona con la *ecuación de Nernst* utilizada en electroquímica. De hecho, el valor de pE para una muestra de agua es el potencial de electrodo para cualquier proceso que determine la disponibilidad de los electrones, pero dividido por RT/F.

$$pE = E/0,0591$$

Por ejemplo,



- En los casos de baja disponibilidad del oxígeno, el pE puede estar determinado por iones como nitrato o sulfato.
 - En el caso extremo de condiciones anaeróbicas, (fondo de los lagos en verano y en ciénagas) la disponibilidad de electrones está determinada por la proporción de metano, CH₄, disuelto.
 - El CH₄ es un agente reductor, respecto al CO₂, que es un oxidante, los cuales se producen por fermentación de la materia orgánica.
- $$\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{CH}_4 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$$
- El valor del pE del agua, controlado por esta semirreacción, es:
$$pE = 2,87 - pH + 1/8 \log P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CH}_4}$$
- Para P_{CO₂} = P_{CH₄} y pH=7 → pE = -4.1
 - Los niveles más bajos de un lago estratificado los valores de pE son negativos, y en la capa superior su valor es significativamente positivo.

- El concepto de pE es útil para predecir la relación entre las formas oxidadas y reducidas de un elemento en un reservorio de agua.



$$pE = 13,2 \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

para el agua sin oxígeno disuelto, de pE de -4,1,

$$-4,1 = 13,2 + \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) \quad \text{ó} \quad \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = -17,3$$

por tanto $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-18}$

En cambio, para una muestra de agua aeróbica que tiene un pE de 13,9, la relación es de 5 a 1 en favor del ión Fe^{3+} .

Compuestos de azufre en aguas naturales.

- Los estados de oxidación inorgánicos comunes en el que se encuentra el S en el medio ambiente están comprendidos entre -2 y +6.

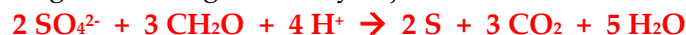
Tabla 6.1: Estados de oxidación comunes del azufre.

Estados oxidación del S	Aumento del estado de oxidación				
	-2	-1	0	+4	+6
Disolución acuosa y sales	H_2S			H_2SO_3	H_2SO_4
	HS^-			HSO_3^-	HSO_4^-
	S^{2-}	S_2^{2-}		SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Fase gas	H_2S			SO_2	SO_3
Sólidos moleculares			S_8		

- En moléculas orgánicas y bioorgánicas, como los aminoácidos, se encuentran los estados intermedios de oxidación del azufre.
- Cuando estas sustancias se descomponen anaeróbicamente, se liberan el H_2S y otros gases, como el *metanotiol*, CH_3SH , y el *sulfuro de dimetilo*, CH_3SCH_3 , que contienen azufre en formas altamente reducidas (olor desagradable a las ciénagas).
- El H_2S se oxida en el aire, primero a SO_2 , y luego a ácido sulfúrico o a una sal que contenga ión sulfato. En agua puede oxidarse el ión, por medio de ciertas bacterias, a S elemental o a sulfato.



- Algunas bacterias son capaces de usar el ión sulfato como agente oxidante, cuando la concentración de oxígeno en el agua es muy baja:

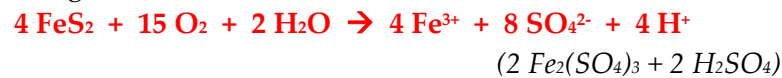


Drenado de aguas de mina.

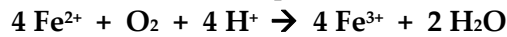
- Una reacción característica del agua subterránea, al contacto con el aire, es la formación de un depósito naranja- marrón de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



- Una reacción análoga ocurre en algunas minas subterráneas, cuando el FeS_2 , *pirita de hierro*, queda expuesto al oxígeno atmosférico:



- Más importante aún, la reacción (catalizada por bacterias) produce grandes cantidades de ácido concentrado, algo del cual se consume por la oxidación:



- La oxidación de la pirita produce sulfato de hierro (III) soluble y ácido sulfúrico.
- El ión Fe^{3+} es soluble en el agua muy ácida que se produce en primer lugar, y el pH de la cual puede alcanzar valores de hasta cero → una vez se diluye el agua muy ácida drenada de la mina, y aumenta el pH → precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- El ácido concentrado puede liberar metales tóxicos de sus minerales en la mina, incrementando más la contaminación.
- El fenómeno del drenado ácido es de particular importancia en muchas minas abandonadas en muchas partes del mundo.

Compuestos de nitrógeno en aguas naturales

- En algunas aguas naturales, el nitrógeno existe en las formas inorgánica y orgánica, que presentan problemas en relación a la salud humana.

Tabla 6.2 : Estados de oxidación comunes del nitrógeno.

Estados oxidación del N	Aumento del estado de oxidación						
	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Disolución acuosa y sales	NH_4^+				NO_2^-		NO_3^-
Fase gas	NH_3	N_2	N_2O	NO		NO_2	

- En el proceso de la nitrificación catalizado por microorganismos, el amoníaco y el ión amonio se oxidan a nitrato.
- En el correspondiente proceso de desnitrificación, el nitrato y el nitrito se reducen a nitrógeno molecular.
- Los dos procesos son importantes tanto en suelos como en aguas naturales.
- En ambientes aeróbicos (superficies de lagos), el nitrógeno está en forma de nitrato.
- En ambientes anaeróbicos (fondo de los lagos estratificados), existe en las formas amoníaco y de ión amonio.
- El ión nitrito existe en ambientes anaeróbicos, como suelos anegados que no están demasiado reducidos.
- La mayoría de las plantas pueden absorber nitrógeno sólo en la forma nitrato → el amoníaco o el ión amonio utilizados como fertilizantes deben, primero, oxidarse por medio de microorganismos.

Los nitratos y los nitritos en los alimentos y en el agua

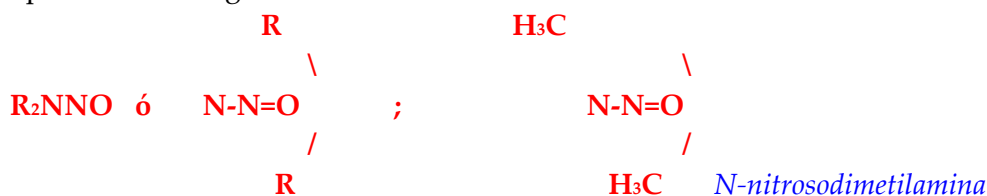
- Existe una cierta preocupación acerca del aumento de los niveles de ión nitrato en el agua de consumo (zonas rurales) → originado por la escorrentía hacia los ríos y cursos de agua de las tierras agrícolas.
- Se pensó que los residuos oxidados de animales (estiércol) y el nitrato de amonio no absorbido, así como otros fertilizantes a base de nitrógeno, eran los principales culpables del problema.
- No obstante, en la actualidad se sabe que el cultivo intensivo de la tierra, incluso sin la aplicación de fertilizantes o estiércol, facilita la oxidación del nitrógeno reducido a nitrato en materia orgánica descompuesta en el suelo, por medio de la aireación y de la humedad.
- Ecosistemas enteros están siendo colmados actualmente de compuestos de nitrógeno → crecimientos explosivos de algas que contaminan el agua una vez se mueren.
- El ión NO_3^- , normalmente, no causa este efecto en los reservorios de agua dulce, donde el P es el nutriente limitante, en lugar del nitrógeno → no conduce a un incremento del crecimiento de las plantas.
- Un exceso de NO_3^- en agua de consumo es un peligro potencial para la salud, puede dar lugar a *methemoglobinemia* (bebés recién nacidos y adultos con deficiencia enzimática). Las bacterias, reducen parte del nitrato a nitrito:



El NO_2^- se combina con la hemoglobina en la sangre y la oxida, dificulta la absorción adecuada del oxígeno y su transferencia a las células.

Las nitrosaminas en los alimentos y en el agua

- Algunos científicos temen que un exceso de ión nitrato en el agua de bebida y en los alimentos puedan conducir a un incremento en la incidencia de cáncer de estómago → parte se convierte a ión nitrito.
- Los nitritos podrían reaccionar después con aminas para producir N-nitrosaminas → compuestos cancerígenos en animales.



- La *N-nitrosodimetilamina*, **NDMA**, es un líquido orgánico es algo soluble en agua y en líquidos orgánicos. Es un probable cancerígeno potente.
- A comienzos de los años 80, se encontró que el NDMA estaba presente en la cerveza a una concentración de 3000 ppb.
- Se utilizan grandes cantidades de nitrato para “curar” los productos de tocino, tales como la panceta y los perros calientes, y carnes → fabricantes de estos alimentos añaden vitamina C o E a la carne, para bloquear la formación de las nitrosaminas.
- En la actualidad ingerimos más NDMA a partir del consumo de queso.
- El NDMA puede formarse como subproducto debido al uso de aminas en procesos industriales: fabricación de neumáticos de caucho, curtido de pieles y producción de pesticidas → preocupan los niveles de NDMA en agua de bebida procedente de acuíferos subterráneos.

6.3 Química de los procesos ácido-base en aguas naturales: el sistema carbonato

- Las aguas naturales, incluso cuando son "puras", contienen cantidades significativas de dióxido de carbono disuelto y los aniones que produce éste, así como contiene cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- Raramente el pH de estas aguas naturales es igual a exactamente 7,0.

El sistema CO_2 /Carbonato

- La química de los procesos ácido-base de muchos sistemas acuosos naturales, incluyendo tanto ríos como lagos, está dominada por la interacción del ión carbonato, CO_3^{2-} , que es una base moderadamente fuerte, con el ácido débil H_2CO_3 , el ácido carbónico.



- El origen predominante del ión carbonato son las rocas calizas,



- Las aguas naturales que están expuestas a la caliza se denominan *aguas calcáreas*.

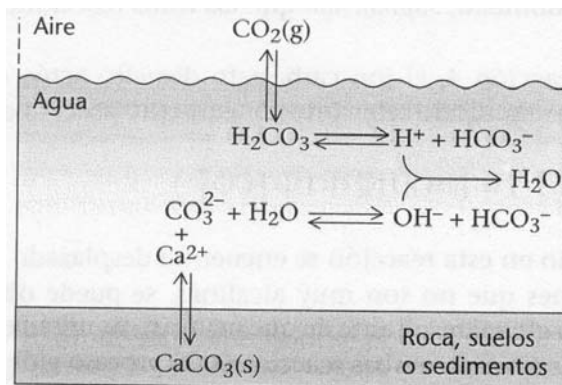


Figura 6.3. Reacciones entre las tres fases del sistema $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$.

En la descripción que sigue, se analizan los efectos sobre la composición de un reservorio de agua de la presencia simultánea de ácido carbónico y carbonato de calcio. Sin embargo, para tener un conocimiento cualitativo de este complicado sistema, se considera primero el efecto del ión carbonato sólo.

Equilibrio entre el carbonato de calcio y el agua

- Consideraremos un reservorio (hipotético) de agua que está en equilibrio con un exceso de carbonato de calcio sólido, en el que todas las otras reacciones son de importancia despreciable.



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

- Para el CaCO_3 , a 25°C , el valor de K_{ps} es $4,6 \times 10^{-9}$, donde $[\cdot]$ se refiere a las concentraciones molares. En este sistema simplificado la concentración de ambos iones es igual a S , la solubilidad de la sal:

$$S = \text{solubilidad del } \text{CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$S^2 = 4,6 \times 10^{-9} \rightarrow S = 6,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

valor de la solubilidad, *suponiendo* despreciables otras reacciones.

- De acuerdo con la reacción:



$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

- El equilibrio en esta reacción se encuentra desplazado hacia la derecha en disoluciones que no son muy alcalinas \rightarrow se puede obtener una aproximación del efecto global resultante de que ocurran, simultáneamente ambas reacciones:



- La constante de equilibrio K que es el *producto* de las constantes de equilibrio de los procesos individuales, $K_{ps}K_b$.

$$K = K_{ps} \cdot K_b = 4,6 \cdot 10^{-9} \times 2,1 \cdot 10^{-4} = 9,7 \cdot 10^{-13}$$

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,7 \times 10^{-11}; \quad K_a K_b = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = K_w / K_a(\text{HCO}_3^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} / (4,7 \cdot 10^{-11}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

- La constante de equilibrio para la reacción 5 se relaciona con las concentraciones por medio de la ecuación:

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

$$S^3 = 9,7 \times 10^{-13} \rightarrow S = 9,9 \times 10^{-5}$$

- Así pues, la solubilidad calculada del CaCO_3 es $9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$, en contraste al menor valor de $6,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ obtenido cuando se ignoró la reacción del ión carbonato.
- Se podrían mejorar los cálculos de concentración, considerando la reacción del ión bicarbonato con el agua.
- Alternativamente, se podría llegar al mismo resultado aplicando un procedimiento iterativo a la solución de las ecuaciones algebraicas implicadas en las reacciones originales, en lugar de combinarlas.

Tabla 6.3: Concentraciones iónicas calculadas para los sistemas acuosos en equilibrio.

Ión	CaCO_3 Ecuación simple	CaCO_3 Ecuación simple	CO_2 y CaCO_3
$[\text{HCO}_3^-]$	$9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$	$8,8 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$
$[\text{CO}_3^{2-}]$	---	$3,7 \times 10^{-5} \text{ M}$	$9,0 \times 10^{-6} \text{ M}$
$[\text{Ca}^{2+}]$	$9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,25 \times 10^{-4} \text{ M}$	$5,1 \times 10^{-4} \text{ M}$
$[\text{OH}^-]$	$9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$	$8,8 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,9 \times 10^{-6} \text{ M}$
$[\text{H}^+]$	$1,0 \times 10^{-10} \text{ M}$	$1,1 \times 10^{-10} \text{ M}$	$5,3 \times 10^{-9} \text{ M}$
pH	10,0	9,9	8,3

- A partir de los resultados anteriores, está claro que la disolución saturada de carbonato de calcio es moderadamente alcalina:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 14 - \log(8,7 \times 10^{-5}) = 9,9$$

Equilibrio entre el carbonato de calcio y el CO₂ atmosférico con el agua.

- La aproximación simplificada tenida en cuenta anteriormente no es del todo real → no considera las otras especies de carbono en agua (CO₂, HCO₃⁻) así como las reacciones que las involucran (1 y 2).
- Como la reacción (2) suministra otra fuente de ión HCO₃⁻, entonces la reacción (4) debería estar reprimida.
- Una consideración aún más importante es que la reacción (2) produce H⁺, que se combina con el ión OH⁻ que se produce en la reacción (4)



- Las posiciones de equilibrio de ambas reacciones que producen ión bicarbonato se desplazan hacia la derecha.
- Si las reacciones que van de la 1 a la 4, más la 5 se suman todas ellas,



- Combinando cantidades equimolares de CaCO₃ y CO₂ atmosférico, se obtiene una disolución de bicarbonato de calcio, sin producción o consumo aparente de acidez o alcalinidad.
- Las reacciones individuales que se han sumado están, cada una de ellas, en un equilibrio que no está totalmente desplazado hacia la derecha → es una aproximación afirmar que la reacción global mostrada antes es la única reacción que tiene lugar.
- Puesto que la reacción 6 corresponde a la suma de las reacciones de la 1 a la 5:

$$K_6 = K_{ps}K_bK_HK_a/K_w$$

$$K_6 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \quad ; \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_6 = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2/P_{\text{CO}_2}$$

En esta expresión, P_{CO_2} , tiene el valor de 0,00036 atm, ya que la concentración atmosférica de CO₂ es 365 ppm.

- Si la concentración de calcio es S → la concentración de HCO₃⁻ debe ser el doble, o $2S$.

$$S(2S)^2/0,00036 = 1,5 \cdot 10^{-6} \quad \text{ó} \quad S^3 = 1,3 \cdot 10^{-10}$$

$$S = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{Ca}^{2+}] \quad ; \quad [\text{HCO}_3^-] = 2S = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- La cantidad de CO₂ disuelto es, también, igual a S , siendo 35 veces superior al que se disuelve sin la presencia de carbonato de calcio.
- La concentración calculada de calcio es cuatro veces la obtenida sin la implicación del dióxido de carbono.
- La reacción ácida del CO₂ disuelto y la reacción básica del carbonato disuelto tienen un efecto sinérgico, que aumenta las solubilidades de ambas especies → el agua que contiene dióxido de carbono disuelve más fácilmente el carbonato de calcio.
- Finalmente, pueden deducirse las concentraciones residuales de CO₃²⁻, H⁺ y OH⁻ en el sistema a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones 1-4 y 5, ya que los

equilibrios en estos procesos aún tienen efecto a pesar de la reacción global (6). Así pues, a partir de la reacción 3,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}/[\text{Ca}^{2+}] = 4,6 \cdot 10^{-9}/5,1 \cdot 10^{-4} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

y de la reacción 4,

$$[\text{OH}^-] = K_b[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 2,1 \cdot 10^{-4} \times 9,0 \cdot 10^{-6}/1,0 \cdot 10^{-3} = 1,9 \cdot 10^{-6}$$

y, finalmente, a partir de la reacción 5,

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,9 \cdot 10^{-6} = 5,3 \cdot 10^{-9}$$

- A partir de este valor de $[\text{H}^+]$ se concluye que el agua de ríos y lagos a 25 °C, cuyo pH está determinado por la saturación con CO_2 y CaCO_3^{2-} debe ser algo alcalina, con un pH de alrededor 8,3.
- Generalmente, los valores de pH de estas aguas calcáreas se encuentran en el rango de 7 a 9.
- Debido a la cantidad más pequeña de bicarbonato en las aguas no calcáreas, sus valores de pH son usualmente próximos a 7.
- Si tales aguas naturales están sujetas al agua de lluvia ácida sus pHs pueden disminuir substancialmente, ya que hay poca conversión de HCO_3^- a CO_3^{2-} que neutralice el ácido.

Concentraciones iónicas medidas en aguas naturales y en el agua de consumo

- Los iones más abundantes que se encuentran en muestras de agua dulce calcárea no contaminada son, habitualmente, calcio y bicarbonato.
- Este tipo de agua también contiene iones Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- y Na^+ .

Tabla 6.4: Concentraciones de agua de río y estándares para iones en el agua de consumo.

Ión	Agua de río [M]	Agua de consumo en USA [ppm]	
	Promedio mundial	Promedio USA	Máxima recomendada
HCO_3^-	$9,2 \times 10^{-4}$	60	
Ca^{2+}	$3,8 \times 10^{-4}$	15	
Mg^{2+}	$1,6 \times 10^{-4}$	8	
Na^+	$3,0 \times 10^{-4}$	6	
Cl^-	$2,3 \times 10^{-4}$	8	250
SO_4^{2-}	$1,1 \times 10^{-4}$	12	250
K^+	$5,4 \times 10^{-5}$	2	
F^-	--	0,1	0,8 – 2,4
NO_3^-	$1,4 \times 10^{-5}$	--	
Fe^{3+}	$7,3 \times 10^{-6}$	--	

- El agua de ríos y lagos, que no está en contacto con sales de carbonato, contiene pocos iones disueltos de los que están presentes en aguas calcáreas.
 - La concentración de iones Na^+ y K^+ es tan alta como la de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y bicarbonato → meteorización de los aluminosilicatos.



aluminosilicato

+ nuevo aluminosilicato



feldespato de potasio

- El bicarbonato es el anión predominante tanto en aguas calcáreas como en no calcáreas.
- La fuente de la mayoría de F⁻ es la meteorización del mineral *fluoroapatita*, Ca₅(PO₄)₃F.
 - En algunas comunidades, se añade una sal de flúor soluble al agua de consumo → actuación controvertida.
- El consumo de ión sodio, Na⁺, en el agua, influye en la presión sanguínea → conduce a enfermedades cardiovasculares.
- Un exceso de sulfato, superior a 500 mg/L, causa efectos laxantes en algunas personas.

Agua de mar

- La concentración total de iones en el agua de mar es mucho mayor que la de agua dulce.
- Las especies predominantes son los iones sodio y cloruro.
- El agua de mar, también contiene algo de Mg²⁺ y SO₄²⁻, y menores cantidades de muchos otros iones.
- Al evaporar gradualmente el agua de mar, precipitar primero el CaCO₃ (que está presente a una concentración de 0,12 g/L), seguido de CaSO₄·H₂O (1,75 g/L), luego NaCl (29,7 g/L), MgSO₄ (2,48 g/L), MgCl₂ (3,32 g/L), NaBr (0,55 g/L), y finalmente KCl (0,53 g/L) → "sal marina"
- Según el equilibrio CO₂/bicarbonato/carbonato, el pH promedio del agua superficial oceánica es de alrededor 8,1.
- El agua de mar tiene poco contenido orgánico → COD ≈ 1 mg/L

Índices de alcalinidad de aguas naturales

- Las concentraciones de los cationes y aniones en una muestra de agua real no se corresponden con los valores teóricos:
 - El agua no está en equilibrio ni con CaCO₃(s) ni con el CO₂ atmosférico.
 - También pueden estar presentes otros ácidos o bases.
- La concentración *real* en agua de los aniones básicos, viene dado por el valor de *alcalinidad* de la muestra → medida de la capacidad de una muestra de agua de actuar como base por reacción con protones.
- La alcalinidad de un reservorio de agua es una medida práctica de la capacidad del reservorio de agua de contrarrestar la acidificación cuando precipita el agua de lluvia ácida en él.
- Desde un punto de vista operacional:

$$\text{alcalinidad (total)} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$$

$$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$$
- Especies que contribuyen en forma minoritaria a la alcalinidad de sistemas acuosos: amoníaco disuelto y los aniones de los ácidos fosfórico, bórico y silícico.
- El valor de la alcalinidad de un lago → potencial de fertilidad.



- En ausencia de suficiente ácido carbónico en el lago, el ión bicarbonato en el agua se disocia: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}^-$
- Las algas aprovechan rápidamente este CO_2 para sus necesidades fotosintéticas → se permite un aumento de la concentración de ión hidróxido, alcanzando un pH de hasta 12,3 en algunos casos.

Índice de dureza de una agua natural

- Mde la concentración total de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , del agua de suministro

$$\text{dureza} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$
- Tradicionalmente, se expresa como *la masa en miligramos (por litro) de carbonato de calcio que contiene el mismo número de iones divalentes (+2)*.
- La mayor parte del calcio entra en el agua tanto del CaCO_3 en forma de caliza, como de depósitos minerales de CaSO_4 ; el origen de la mayoría del magnesio es calcita "dolomítica", $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- La dureza es una característica importante de las aguas naturales.
- Una agua se denomina "dura" si contiene concentraciones significativas de iones calcio y/o magnesio → un agua calcárea es "dura".
- Las aguas "blandas", típicamente tienen un pH más próximo a 7 que un agua dura, ya que aquéllas contienen pocos aniones básicos.
- Existen lagos con poco Ca o Mg disuelto, pero con concentraciones relativamente altas de carbonato de sodio, Na_2CO_3 ; estos lagos tienen un grado muy bajo de dureza pero son muy alcalinos.
- Las personas que viven en áreas con agua dura, presentan en promedio un menor ritmo de muertes por enfermedades del corazón que la gente que vive en zonas con aguas muy blandas.

El aluminio en las aguas naturales

- La concentración de iones aluminio en aguas naturales, normalmente, es bastante pequeña, con unos valores típicos de alrededor 10^{-6} M.
- A pH de 6 a 9, la solubilidad del aluminio contenido en las rocas y en los suelos que están expuestos al agua es muy pequeña.
- La solubilidad del aluminio en agua está controlada por la insolubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$ → $K_{ps} \approx 10^{-33}$



de donde se deduce que, $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}$

para una muestra de agua de pH sea de 6, $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ M, se obtiene:

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-33}/(10^{-8})^3 = 10^{-9} \text{ M}$$

- Por cada disminución de pH de una unidad la concentración de Al^{3+} aumenta en un factor de 10^3 → el aluminio es mucho más soluble en ríos y lagos muy ácidos.

- El Al^{3+} es habitualmente el catión principal en aguas cuyo pH es menor a 4,5, excediendo incluso a las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} , que son los cationes dominantes para valores de pH mayores a 4,5.
- En el pasado reciente, hubo un cierto temor de que la ingestión de aluminio del agua de bebida y del uso de recipientes de cocina de aluminio, fuera la causa principal de la enfermedad de Alzheimer.
- Algunos investigadores indicaron que el consumo de agua de bebida con niveles de aluminio mayores a 100 ppm puede conducir a un daño neurológico.
- El principal efecto nocivo de las aguas ácidas sobre los peces es debido al aluminio.
- También se cree que la movilización del aluminio en suelos es una de las tensiones que la lluvia ácida provoca en árboles y que trae como consecuencia que los bosques se sequen.