

# Química del Medio ambiente

## PARTE II. El agua

### Introducción

Casi todas las formas de vida en la Tierra dependen del agua. Alrededor de un 97% del agua de nuestro planeta es agua de mar, por lo que no es apta para el consumo humano ni para la agricultura. Aparte, las tres cuartas partes del agua dulce están inmovilizadas en forma de nieve, glaciares o extensiones heladas. Se ha estimado que la humanidad consume alrededor de una quinta parte del agua de escorrentía que va al mar, y la mayor fracción se dedica a tareas agrícolas. Se cree que esta fracción puede aumentar hasta las tres cuartas partes hacia el año 2025. Resulta, por tanto, muy importante comprender los procesos químicos que tienen lugar en el agua tanto para comprender la biología relacionada con ella como elaborar procesos de purificación adecuados que lleven a obtener agua apta para el consumo.

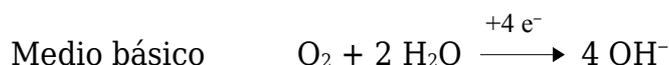
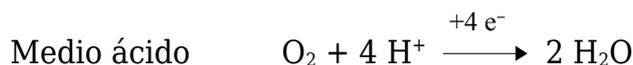
Los tres tipos de procesos químicos más importantes que tienen lugar en el agua son: **reacciones ácido-base** (o de neutralización), **reacciones de oxidación-reducción** (redox) y **reacciones de precipitación**, esta última enmarcada dentro de un concepto más amplio: la *solubilidad*. Las reacciones ácido-base y de precipitación controlan el contenido de iones inorgánicos en el agua, mientras que las reacciones redox controlan el tipo de iones y, sobre todo, el contenido y características de la materia orgánica presente. Así, el pH y el contenido de los iones principales de un agua natural vienen casi determinados por la solubilización del  $\text{CO}_2$  en agua y el lavado de los carbonatos de las rocas.



## TEMA 5. La química de las aguas naturales. Química de los procesos de oxidación-reducción en aguas naturales

### 1. El oxígeno disuelto

Es el más importante agente oxidante del agua natural. Cuando actúa químicamente, cada uno de sus átomos constituyentes se reducen desde un estado de oxidación 0 hasta el  $-2$  del  $\text{H}_2\text{O}$  o del  $\text{OH}^-$ , dependiendo de si la reacción tiene lugar en agua ácida o básica, respectivamente, aunque sólo este último caso debe de tenerse en cuenta para el caso de aguas naturales, cuyos valores de pH varían entre 7 y 8.



La concentración de oxígeno disuelto en agua es bastante pequeña a causa de su baja solubilidad. La **Ley de Henry** (formulada en 1803 por William Henry) enuncia que a una temperatura constante, la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido. Matemáticamente puede formularse como  $c_A = K_H \times P_A$  (existen diferentes formulaciones), siendo  $c_A$  la concentración molar del gas A disuelto,  $P_A$  la presión parcial del mismo y  $K_H$  la constante de Henry, que no es más que la constante de equilibrio para el siguiente proceso en el caso del oxígeno



y por tanto  $K_H = [\text{O}_2(\text{aq})] / P_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{atm} \cdot \text{L})$  a  $25^\circ\text{C}$  (298 K).

Puesto que en el aire seco la presión parcial de oxígeno,  $P_{\text{O}_2}$ , es de 0,21 atmósferas (el oxígeno se encuentra en la atmósfera en un 21%, aproximadamente), se deduce que la solubilidad del  $\text{O}_2$  en agua es de 8,7 mg/L, lo que equivale en este caso a 8,7 ppm supuesta una densidad de 1 g/mL para el agua.

Un ejemplo de la aplicación de la ley de Henry está dado por las precauciones que deben tomarse cuando un buzo vuelve a la superficie. Al disminuir la presión parcial de los distintos gases, disminuye la solubilidad de los mismos en la sangre, con el consiguiente riesgo de una eventual formación de burbujas. Para evitarlo, debe de someterse al llamado proceso de descompresión, el cual debe efectuarse lentamente.

Como la solubilidad de un gas en un líquido aumenta al disminuir la temperatura, la cantidad de  $\text{O}_2$  que se disuelve a  $0^\circ\text{C}$  es aproximadamente el doble de la que se disuelve a  $35^\circ\text{C}$ : 14,7 frente a 7,0 ppm. De ahí que la concentración media de  $\text{O}_2$  disuelto en aguas naturales superficiales no contaminadas ronde las 10 ppm en climas moderados. Los peces, para poder vivir, necesitan agua que contenga, al menos, 5 ppm de  $\text{O}_2$  disuelto. Sin embargo, su ecosistema puede sufrir, en ocasiones, procesos de *contaminación térmica*, esto es, episodios en los que el agua aumenta demasiado su

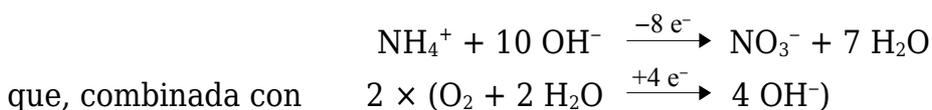
temperatura haciendo disminuir dramáticamente su contenido en oxígeno. Esto puede ocurrir en centrales térmicas u otras instalaciones industriales en las que se recoge el agua fría de un río, se utiliza como refrigerante de un proceso y luego se vuelve a emitir pero caliente.

## 2. Demanda de oxígeno y carbono total

La sustancia más común presente en un agua que puede ser oxidada por el oxígeno es la materia orgánica de origen biológico, como la materia vegetal y los residuos de animales. Si se supone, por simplicidad, que la materia orgánica es un hidrato de carbono polimérico con una fórmula empírica aproximada a  $\text{CH}_2\text{O}$ , la reacción de oxidación que tendría lugar sería:



De igual forma, el oxígeno disuelto en agua se consume por la oxidación del amoníaco y del catión amonio presentes también en agua en agua como resultado de la actividad biológica, dando lugar a la formación de nitratos. Por ejemplo, la semirreacción que tendría lugar para el caso del amonio en medio básico (natural) sería:



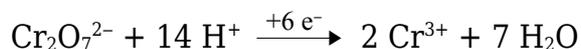
nos da una reacción global  $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{NO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

El agua que está aireada por el propio fluir en ríos pocos profundos está continuamente cargada de oxígeno, pero un agua estancada o la que está en el fondo de un lago profundo, apenas tiene oxígeno debido al gran consumo que la materia orgánica presente hace del mismo y a la falta de un mecanismo más rápido de aporte de oxígeno que la propia difusión del gas en el agua, que es demasiado lenta en comparación.

La capacidad de la materia orgánica de consumir oxígeno en una muestra de agua natural se denomina **demanda bioquímica de oxígeno** (DBO). Se evalúa experimentalmente determinando la concentración de oxígeno al inicio y al final de un período de tiempo sobre una muestra de agua sellada, en la oscuridad y a temperatura constante (generalmente 20 o 25°C). Así, la BDO es igual a la cantidad de oxígeno consumida como consecuencia de la oxidación de la materia orgánica disuelta en la muestra. Esta reacción está catalizada por la presencia de microorganismos presentes en el agua natural. Si se sospecha de una DBO alta, o si la cantidad de oxígeno al final de la medida es próxima a cero, la muestra debería de diluirse, con objeto de que nunca se consuma todo el oxígeno disuelto. Habitualmente, el período de tiempo de medida es de 5 días ( $\text{DBO}_5$ ) para el que se supone que la reacción ha transcurrido en un 80%. La DBO promedio de un agua superficial en Estados Unidos es de 0,7 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ , valor que es muy inferior a su solubilidad promedio. Para un agua residual, en cambio,

encontraríamos valores de DBO de varios cientos de mg O<sub>2</sub>/L.

Una determinación más rápida de la demanda de oxígeno puede realizarse evaluando la **demanda química de oxígeno** (DQO). En este caso, es el anión dicromato en medio ácido (típicamente ácido sulfúrico ya que él mismo es a su vez un agente oxidante) el responsable de realizar la oxidación de la materia orgánica presente a través de la siguiente semirreacción



En la práctica, se añade un exceso de dicromato para garantizar que toda la materia orgánica es destruida. Posteriormente se valora el exceso con un agente reductor, como una disolución de Fe<sup>2+</sup> (este procedimiento se denomina *valoración por retroceso*).

Ante la gran ventaja de disponer del valor de la demanda de oxígeno de una forma rápida como DQO, existe el problema de que oxida también sustancias que son más o menos estables frente al oxígeno (como la celulosa o el anión Cl<sup>-</sup>) ya que este es bastante más suave como oxidante, por lo que generalmente los valores de DQO son algo mayores que los de DBO. Sin embargo, ninguno de los dos métodos es capaz de oxidar hidrocarburos aromáticos ni muchos alquenos, por lo que por un lado no interfieren en la medida y por otro, si se sospecha de aguas contaminadas por estos compuestos, es necesario recurrir a otras técnicas.

Existen además otros parámetros para la determinación de la cantidad de sustancias orgánicas presentes en las aguas naturales: el **carbono orgánico total** (TOC, de sus siglas en inglés), se utiliza como parámetro de calidad de un agua midiendo la materia orgánica (carbonada) disuelta y suspendida en el agua: ácidos húmico y fúlvico, aminas y urea son algunos tipos de materia orgánica natural (NOM, de sus siglas en inglés); detergentes, pesticidas, fertilizantes, herbicidas, compuestos químicos industriales (gasolinas, aceites, productos farmacéuticos, etc.) y compuestos orgánicos clorados son ejemplos de fuentes sintéticas.

Para un agua subterránea sin contaminar suele ser <1 mg/L, es decir, entre 0 y 1 ppm. Generalmente este análisis mide el **carbono total** (TC), mediante la detección del CO<sub>2</sub> generado por la combustión de la muestra, al cual se le descuenta el **carbono inorgánico total** (TIC, generalmente en forma de carbonatos y bicarbonatos).

### 3. Descomposición anaeróbica de materia orgánica en aguas naturales

La materia orgánica disuelta en agua puede descomponerse en condiciones anaerobias (sin oxígeno) si están presentes las bacterias apropiadas. Las condiciones de ausencia de oxígeno tienen lugar de forma natural en aguas estancadas, y en la parte inferior de lagos profundos. Las bacterias actúan sobre el carbono a través de una reacción especial denominada *reacción de desproporción*. Se dice que un compuesto sufre una reacción de desproporción (se desproporciona) cuando se descompone de tal manera que una parte se oxida y otra se reduce. Es un caso especial de reacciones redox. En el caso de un hidrato de carbono (de fórmula empírica simplificada CH<sub>2</sub>O) las bacterias actúan generando CH<sub>4</sub> (reducción) y CO<sub>2</sub> (oxidación).



Este proceso es un ejemplo de una reacción de **fermentación**. Debido a la baja solubilidad del metano en agua, este forma burbujas y escapa hacia la atmósfera. Esta misma reacción se utiliza en los llamados *digestores* utilizados en ciertos lugares en vías de desarrollo (India, Bolivia ...) para la obtención de metano como combustible a partir de residuos orgánicos.

Puesto que las condiciones anaerobias son intrínsecamente reductoras en sistemas naturales, el  $\text{Fe}^{3+}$  inmovilizado en el fondo de los lagos en forma de compuestos insolubles (hidróxidos) va a ir pasando a  $\text{Fe}^{2+}$  que es mucho más soluble, creándose un equilibrio entre ambas formas.

En un lago podemos encontrar simultáneamente condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Por ejemplo, en verano, suele crearse una estratificación relativamente estable en el agua de un lago ya que el agua superior se calienta, siendo esta menos densa y flotando sobre la capa inferior más fría. La capa superior, a pesar de estar más caliente, presenta valores próximos a la saturación debido al mejor contacto con el aire y a la actividad biológica de las algas que realizan la fotosíntesis. Así pues, las condiciones en esta 'capa' son aeróbicas y los elementos se encuentran en sus formas más oxidadas: el carbono como  $\text{CO}_2$ , ácido carbónico y/o bicarbonatos, el azufre como sulfato, el nitrógeno como nitrato, el hierro como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insoluble, etc. Cerca del fondo, sin apenas oxígeno, ya que el poco que hay se consume descomponiendo parte de la materia orgánica, los elementos suelen estar en sus formas más reducidas: el carbono como metano, el azufre como  $\text{H}_2\text{S}$ , el nitrógeno como  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$ , y el hierro como  $\text{Fe}^{2+}$  soluble.

En otoño e invierno, la capa superior se enfría generalmente más debido a su contacto con el aire y este agua rica en oxígeno desciende, por lo que en invierno, cerca del fondo, las condiciones suelen ser aeróbicas.

En lugares o zonas con potenciales oxidantes la materia tiende a oxidarse y a descomponerse por acción directa del oxígeno, mientras que en ambientes reductores (generalmente bajo condiciones anaerobias) son las bacterias las encargadas principalmente de la descomposición de la materia orgánica. De esta forma, es relativamente fácil distinguir diferentes medios acuáticos debido a esto: el agua ácida proveniente de minas, por tanto, es muy oxidante; el agua atmosférica, así como el agua de río y la de mar también; en un punto intermedio están las aguas pantanosas y el agua subterránea; y como las más reductoras están el agua de suelos inundados y el agua en contacto con sedimentos marinos reductores. El agua marina es reductora a un pH de 8 y las aguas subterráneas tienen concentraciones de carbonatos adicionales que influyen notablemente sobre el valor final de pH.

El oxígeno se difunde mal en aguas completamente quietas pero suele ayudar el viento, además de un aporte extra de oxígeno proveniente de plantas acuáticas verdes y algas. De día, y debido a la fotosíntesis, en las capas más próximas a la superficie, se produce una pérdida de oxígeno hacia la atmósfera ya que se supera la saturación de oxígeno, en las profundidades el oxígeno disminuye debido a las bacterias, animales y materia orgánica sedimentada; de noche se produce un paso limitado de oxígeno desde la atmósfera al agua y es consumido por la respiración y las bacterias. Así se da una

situación en la que el agua está estratificada. Cuando hay un agua turbulenta, se produce un paso acelerado del oxígeno al agua y se produce una mezcla que uniforma el gradiente vertical de oxígeno en el agua.

#### 4. La escala de pE

Los científicos ambientales utilizan con frecuencia el concepto de pE para caracterizar la extensión en la que las aguas naturales son químicamente reductoras, por analogía a la forma con la que se usa el pH para caracterizar su acidez (p por 'potenz'). Así pues, se define como el valor negativo del logaritmo decimal de la *concentración efectiva* de electrones en agua, a pesar de que los electrones (al igual que los protones) no existen como tales en disolución. Bajos valores de pE indican la presencia de sustancias con electrones fácilmente disponibles para ser empleados en procesos de reducción, es decir, indicativos de medios reductores. Valores altos de pE, en cambio, implicarían aguas con carácter oxidante.

$$pE = -\log[e^-]$$

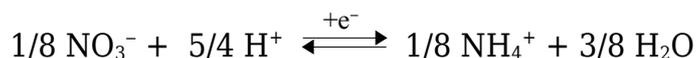
A efectos prácticos, uno puede relacionar el valor de pE con el potencial de electrodo de un proceso de reducción en particular,  $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$ , relacionándolo con  $RT/F$ , siendo R la constante de los gases, T la temperatura y F la constante de Faraday, de manera que a 25°C se puede escribir:  $pE = E/0,0591$  que, en condiciones estándar, se transforma en  $pE^0 = E^0/0,0591$ . Dado que la ecuación de Nernst establece que

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q, \text{ con } Q \text{ siendo el cociente de la reacción (consultar el seminario de}$$

equilibrio en fase gas del tema 4), entonces  $pE = \frac{E^0}{0,0591} - \log Q = pE^0 - \log Q$  suponiendo  $n = 1$  (transferencia monoelectrónica).

De esta manera, la expresión de pE para cualquier semirreacción en agua puede obtenerse a partir del potencial estándar de electrodo ( $pE^0$ ), corregido con los correspondientes términos de concentración y/o presión implicados en el equilibrio ( $Q$ ), incluyendo el pH, para una reducción que implique el traspaso de un solo electrón ( $n = 1$ ).

Por ejemplo, para el proceso de reducción de nitrato a amonio primero habría que escribir la reacción ajustada para la semirreacción monoelectrónica:



Para este proceso,  $E^0 = +0,836$  V (obtenido de las tablas de potenciales de reducción estándar) siendo  $pE = pE^0 - \log \frac{([NH_4^+]^{1/8})}{([NO_3^-]^{1/8} [H^+]^{5/4})}$  (nótese que el agua líquida no aparece en la expresión de  $Q$ ) y, por tanto, se tiene finalmente que:

$$pE = 14,15 - 5/4 pH - 1/8 \log \frac{([NH_4^+])}{([NO_3^-])}, \text{ todo ello sabiendo que el logaritmo de un producto es la suma de los logaritmos de los multiplicandos, que el logaritmo de un}$$

cociente es la diferencia de los correspondientes logaritmos del numerador y del denominador y que el logaritmo de una potencia es el producto del exponente por el logaritmo de la base. Nótese que el valor 14,15 sale de la expresión de  $pE^0$ , por lo que es igual a  $+0,836/0,0591$ .

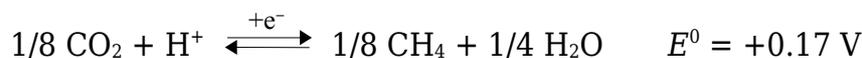
Al igual que con el pH, donde pueden coexistir múltiples equilibrios que ofrecen un balance final para la concentración de  $H^+$ , también en un agua pueden darse distintos procesos redox, existiendo un balance global para la disponibilidad de electrones medida a través de su pE. Así, cuando se disuelve una cantidad significativa de oxígeno en un agua, es la reducción de dicho oxígeno a agua la reacción predominante y, por tanto, la que determina la disponibilidad final de electrones.



Al igual que en el caso anterior, el pE de este agua puede relacionarse con la acidez y la presión parcial de oxígeno mediante la siguiente ecuación:

$$pE = 20,80 - pH + 0,25 \log(P_{(O_2)})$$

Así, para un agua neutra saturada de oxígeno ( $P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ ) y sin  $CO_2$  disuelto obtendríamos un valor de  $pE = 13,6$ . De esta forma, un agua natural no contaminada normalmente tendrá un valor de pE inferior a 13,6 y, en ocasiones, incluso negativo (esto puede tener lugar a pH altos y, sobre todo, a muy bajas presiones parciales de oxígeno en aguas anaerobias) aunque no necesariamente debido a esta ecuación. Por ejemplo, una baja disponibilidad de oxígeno en un agua suele ser consecuencia de la actuación catalítica de microorganismos en reacciones de descomposición de la materia orgánica. En estos casos, el pE puede venir determinado por la presencia de iones como nitrato o sulfato. En el caso extremo de condiciones anaeróbicas, como las que se dan en el fondo de los lagos en verano, en las ciénagas y en los campos de arroz, la disponibilidad de electrones está determinada por la proporción relativa entre el metano disuelto, que es un agente reductor, y el  $CO_2$ , que es, por el contrario, un agente oxidante. Ambos se producen por la fermentación de la materia orgánica y están relacionados a través de la siguiente semirreacción



y el valor del pE del agua controlado por esta es

$$pE = 2,87 - pH - \frac{1}{8} \log \frac{(P_{(CH_4)})}{(P_{(CO_2)})}$$

Así, si la presión parcial de ambos gases es la misma y el agua es neutra, el valor de pE sería  $-4,13$ . De esta forma, es evidente que los niveles más bajos de un lago

estratificado están caracterizados por valores negativos de pE, mientras que la capa superior está caracterizada claramente por un valor positivo.

El concepto de pE es útil, por ejemplo, para predecir la relación entre las formas oxidadas y reducidas de un elemento en un reservorio de agua, siempre y cuando se conozca cómo está controlada la disponibilidad de los electrones por otra especie. En el caso del equilibrio existente entre las dos formas más comunes de hierro



Para este proceso,  $pE = 13,0 + \log \frac{([\text{Fe}^{3+}])}{([\text{Fe}^{2+}])}$

Ahora, si el pE está determinado por otro proceso y su valor es conocido, puede deducirse la relación  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ . Por ejemplo, para el agua anaerobia anteriormente mencionada, con un valor de pE de  $-4,13$ , se tendría:

$$\log \frac{([\text{Fe}^{3+}])}{([\text{Fe}^{2+}])} = -17,1$$

de donde

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1,26 \times 10^{-17}$$

Lo que indica la supremacía absoluta de la especie reducida ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Sin embargo, en un agua aeróbica, controlada por la presencia de oxígeno disuelto, con un  $pE = +13,6$ , obtendríamos una relación de 4 a 1 a favor de la especie oxidada ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Así:

$$\log \frac{([\text{Fe}^{3+}])}{([\text{Fe}^{2+}])} = +0,6$$

y, por tanto

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 4$$

Claro que, para este equilibrio en particular, estos resultados sólo tienen valor para un agua ácida, ya que en medios neutros y alcalinos los hidróxidos participarían también en los equilibrios al determinar (a partir de las correspondientes constantes de solubilidad) qué cantidad de cada una de las especies está disponible a un pH dado.

Podemos decir que el valor base de pE es el valor de  $pE^0$ , que se deduce directamente del potencial estándar ( $E^0$ ). Resulta obvio que, cuanto más oxidante sea la semirreacción dominante, tanto más alto será el valor base de pE y más posibilidades tendremos de tener un agua oxidante.

Por ejemplo, si un agua con baja disponibilidad de oxígeno tuviese una disponibilidad electrónica dependiente del par sulfato/azufre, podríamos escribir:



Dado que el valor de  $E^0$  para este proceso es algo menor que el controlado por nitratos ( $E^0 = +0.836$ ), se obtendrá un valor base ( $pE^0$ ) algo menos oxidante por lo que puede deducirse que este agua tendrá unas características algo menos oxidativas. Así, para este proceso podemos escribir:

$$pE = pE^0 - \log \frac{1}{([\text{SO}_4^{2-}]^{1/6} [\text{H}^+]^{4/3})}$$

de donde se saca que

$$pE = 10,51 - 4/3pH + 1/6 \log [\text{SO}_4^{2-}]$$

Si queremos ver en qué condiciones el agua será menos oxidante (más reductora), simplemente hay que atender a los términos que acompañan a  $pE^0$ , de tal forma que el agua será menos oxidante a pH altos y con muy bajas concentraciones de sulfatos ya que estos términos restarían sobre el valor base de  $pE$ .

## 5. Compuestos de azufre en aguas naturales

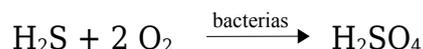
Los estados de oxidación inorgánicos más comunes en los que se encuentra el azufre en el medio ambiente varían desde el estado más reducido,  $-2$ , característico de todos los sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ , incluido naturalmente el  $\text{H}_2\text{S}$ ), hasta el más oxidado,  $+6$ , característico de los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ , entre los que se encuentra por supuesto el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Estos se recogen en la siguiente tabla en función de su estado de agregación y especie química.

<i>Estado de agregación</i>	<i>Estado de oxidación</i>				
	-2	-1	0	4	6
Disolución acuosa	$\text{H}_2\text{S}$			$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
	$\text{HS}^-$			$\text{HSO}_3^-$	$\text{HSO}_4^-$
	$\text{S}^{2-}$	$\text{S}_2^{2-}$		$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
Gas	$\text{H}_2\text{S}$			$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$
Sólidos moleculares			$\text{S}_8$		

La descomposición de la materia orgánica en condiciones anaeróbicas produce formas reducidas de azufre, como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$  y  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , responsables del olor desagradable de las ciénagas.

Como ya se vio en *La atmósfera*, el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) se oxida en el aire, primero a  $\text{SO}_2$  y luego a  $\text{SO}_3$  que, disuelto en la humedad ambiental, termina siendo ácido sulfúrico o una sal de sulfato. Análogamente, el sulfuro de hidrógeno disuelto en

agua puede oxidarse, ayudado por ciertas bacterias, a azufre elemental y/o a sulfato. De forma global, para la oxidación completa, podemos escribir:



Algunas bacterias son, a su vez, capaces de utilizar el ion sulfato como agente oxidante de la materia orgánica cuando la concentración de oxígeno disuelto es muy baja. En este proceso, el sulfato se reduce a azufre elemental y/o a sulfuro de hidrógeno. Para el paso a azufre elemental se tendría:



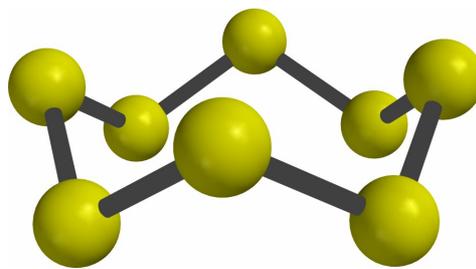
Este proceso es especialmente importante en el mar, donde la concentración de sulfato es mucho mayor que en los sistemas acuáticos de agua dulce.

Normalmente, los sulfatos pueden llegar al agua subterránea por diferentes vías: a partir de la disolución de las rocas (yeso), aguas de minas, fertilizantes, y otras fuentes antropogénicas. Una elevada cantidad de sulfatos en el agua conduce a mal sabor de la misma y sus efectos suelen ser laxantes para el organismo, conduciendo a diarreas.

El azufre elemental está constituido por unidades  $\text{S}_8$  donde los átomos de azufre se disponen de forma cíclica no plana (en forma de corona), dando lugar a una variedad de formas cristalinas. Se suele adicionar a los campos calizos (básicos) para acidificar el suelo y liberar gran parte de los metales que actúan de nutrientes para las plantas.



Azufre elemental cristalino



Unidad estructural  $\text{S}_8$  en forma de corona

### *Presencia de sulfitos en vinos y alimentos*

Son una de las sales componentes naturales del vino. No obstante se suelen añadir cantidades mayores al vino (en forma de anhídrido sulfuroso) para funciones antioxidantes, antisépticas, desinfectantes y depuradoras del color y, por tanto, pueden considerarse como conservantes de este. Según algunos estudios son uno de los principales causantes de las resacas por vino.

Los sulfitos actúan químicamente inhibiendo la formación de bacterias, mohos y levaduras; debido a estas características que les son propias, los sulfitos se utilizan frecuentemente en el vino, en la cerveza, en la conservación de crustáceos, en los preparados a base de hortalizas y de frutas, en las mermeladas en conserva, en las galletas, en las frutas confitadas y en numerosos otros alimentos.

Ingeridos en grandes cantidades, los sulfitos son nocivos para la salud por cuanto pueden provocar lesiones en el aparato digestivo; no obstante, el mayor riesgo para la salud humana radica en las fuertes reacciones alérgicas que pueden provocar en individuos predispuestos, especialmente en las personas asmáticas, incluso cuando se trate de niveles bajos de ingestión. Las personas que son intolerantes a los sulfitos de origen natural también deben evitar aquellos productos a los que se le hayan agregado suplementos de sulfitos (E221-228). La ingesta máxima diaria es de 0.7 mg/Kg de peso corporal.

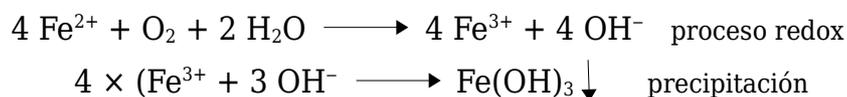
Según la legislación europea:

"De conformidad con el Reglamento (CE) nº 1493/1999, el etiquetado de los vinos, incluidos los vinos originarios de terceros países, deberá indicar:

- la denominación de venta del producto;
- el volumen nominal;
- el grado alcohólico volumétrico adquirido. Irá seguido del símbolo «% vol.» y podrá ir precedido de los términos «grado alcohólico adquirido», «alcohol adquirido» o de la abreviatura «alc.»;
- el número de lote;
- la presencia de sulfitos."

## 6. Drenado de aguas de mina

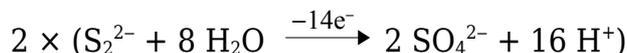
Un agua subterránea, por definición, no está muy aireada por lo que cuando alcanza la superficie y el oxígeno se disuelve en ella, el  $\text{Fe}^{2+}$  soluble que se encuentra en una cantidad elevada (dadas las condiciones reductoras de este agua), se convierte, al oxidarse, en  $\text{Fe}^{3+}$  que es mucho más insoluble (al pH normal de un agua natural) al formar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bajo la forma de un depósito ocre anaranjado. Las reacciones implicadas en este proceso se muestran a continuación:



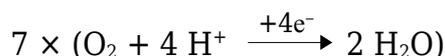
dando la reacción global  $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{OH}^- \longrightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

La primera de las reacciones es, a su vez, la reacción global del proceso redox (donde el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida y el  $\text{O}_2$  se reduce), mientras que la segunda es la reacción de precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$ .

Una reacción análoga ocurre en algunas minas subterráneas. Normalmente, el  $\text{FeS}_2$  (pirita) es un componente estable e insoluble de las rocas mientras no esté en contacto con el aire. Sin embargo, como consecuencia de la extracción de carbón y otros minerales, algo de este mineral (presente en muchos yacimientos) queda expuesto al oxígeno, disolviéndose parcialmente una vez se ha oxidado. Dicha oxidación consiste en el paso del anión disulfuro ( $\text{S}_2^{2-}$ ), donde el azufre se encuentra en un estado de oxidación  $-1$ , a sulfato, donde el azufre presenta un estado de oxidación  $+6$ .



El oxígeno, por su parte, se reduce a agua



dando la reacción redox global:  $2 \text{S}_2^{2-} + 7 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$

Dado que en la pirita el hierro existente es  $\text{Fe}^{2+}$ , este proceso implica que esta termina disolviéndose en presencia de oxígeno y agua dando lugar a la formación de sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4$ , y ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ambos muy solubles en agua. Adicionalmente, el  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto puede oxidarse también a través de una reacción promovida por el oxígeno y catalizada por determinadas bacterias, usando parte de los protones generados en la oxidación del disulfuro:



Si sumamos esta reacción a la anterior (multiplicada por 2), se obtendría el conjunto de oxidaciones llevadas a cabo por oxígeno implicando al mismo sistema (pirita, en este caso)



Es este ácido generado a partir de la oxidación del anión disulfuro (adviértase que pueden existir diferentes sulfuros metálicos) el que otorga una elevada acidez a las aguas de lixiviación de las minas. En estas condiciones, el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra solubilizado pero una vez que estas aguas de drenado se diluyen con otras aguas naturales, el pH aumenta y el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita (en forma de hidróxido), coloreando las aguas y los cursos de agua. Así pues, estos fenómenos caracterizan a la contaminación asociada al drenado del agua de mina.

Resulta interesante reseñar que el anión disulfuro puede también ser oxidado por el propio  $\text{Fe}^{3+}$  generado, en lugar de hacerlo el oxígeno:



## 7. Compuestos nitrogenados en aguas naturales

En algunas aguas naturales, el nitrógeno se encuentra en formas orgánicas e inorgánicas, las cuales representan determinados problemas en relación a la salud humana. Las formas más reducidas son el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , y su ácido conjugado,  $\text{NH}_4^+$ , donde el nitrógeno presenta un estado de oxidación de  $-3$ , mientras que la más oxidada es la especie aniónica nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , en la que el estado de oxidación del nitrógeno es  $+5$ . En disolución, los intermedios más importantes son el anión nitrito,  $\text{NO}_2^-$  (donde el estado de oxidación del nitrógeno es  $+3$ ), y el nitrógeno molecular,  $\text{N}_2$  (con un estado de oxidación  $0$ ).

Las diferentes especies químicas quedan recogidas en la siguiente tabla en función de sus estados de oxidación y agregación.

Estado de agregación	Estado de oxidación						
	-3	0	1	2	3	4	5
Disolución acuosa	$\text{NH}_4^+$				$\text{NO}_2^-$		$\text{NO}_3^-$
	$\text{NH}_3$						
Gas	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$		$\text{NO}_2$	

Los procesos de nitrificación y desnitrificación catalizados por microorganismos son tremendamente importantes en la ausencia/presencia y en la cantidad de cada una de estas especies. Por ejemplo, la mayoría de las plantas pueden absorber el nitrógeno en su forma más oxidada (nitrato), por lo que el amonio usado como fertilizante ha de oxidarse previamente por medio de microorganismos antes de ser útil a las plantas.

En el caso de aguas naturales, se mantienen las mismas consideraciones que en los puntos tratados anteriormente por lo que en ambientes aeróbicos, como la superficie de los lagos, el nitrógeno está en su estado más oxidado ( $\text{NO}_3^-$ ), mientras que en ambientes anaeróbicos, como el fondo de lagos estratificados, existe en su forma más reducida ( $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$ ). El ion nitrito está presente en suelos anegados (ambiente anaerobio) no demasiado reducidos.

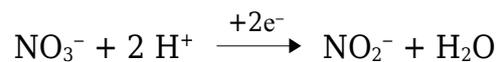
### *Nitratos y nitritos en los alimentos y en el agua*

Una de las preocupaciones es el aumento de los niveles de nitrato en el agua de consumo, particularmente en el agua de pozos de zonas rurales. Este aumento se pensó inicialmente que tenía que ver con el uso de fertilizantes tanto orgánicos como inorgánicos. En la actualidad se sabe que el cultivo intensivo de la tierra, aún sin fertilizantes, facilita la oxidación del nitrógeno reducido a nitrato de la materia orgánica presente en el suelo descompuesta por acción de la aireación y la humedad. Este aporte extra de nitrógeno se dispersa en la escorrentía hacia los ríos y cursos de agua de las tierras agrícolas.

Hay ecosistemas enteros, desde bosques a aguas costeras, que se encuentran colmados de compuestos de nitrógeno. El exceso de nitrato en las aguas residuales que fluyen hacia el mar en el Báltico, por ejemplo, ha traído como consecuencia el

crecimiento explosivo de algas que contaminan el agua una vez que mueren. El ion nitrato, normalmente, no causa este efecto en los reservorios de agua dulce, donde el fósforo es el nutriente limitante, en lugar del nitrógeno. Así, un aumento de los niveles de nitrógeno no conduce a un aumento del crecimiento de las plantas si no se ve acompañado de un aumento del contenido de fósforo. Sin embargo, hay casos en los que el nitrógeno es el nutriente limitante de manera temporal.

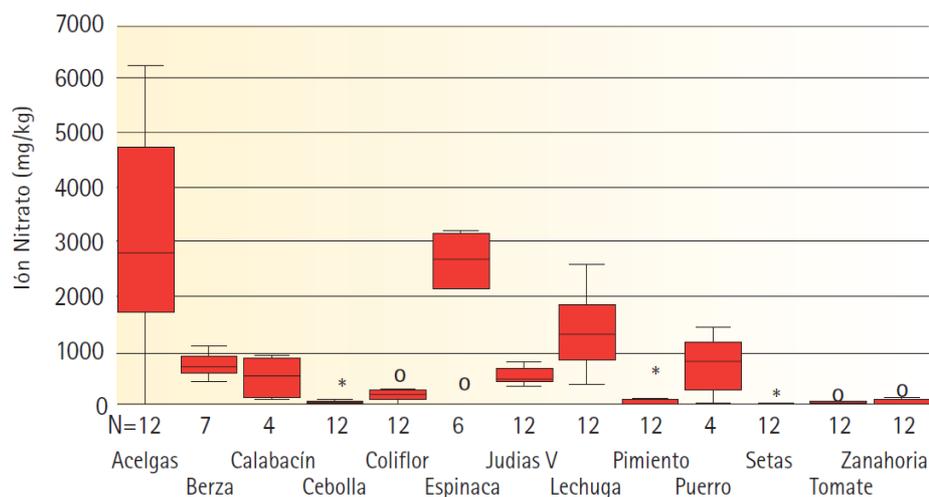
Un aumento del ion nitrato en el agua de consumo es un peligro potencial para la salud ya que puede dar lugar a *metahemoglobinemia* en bebés menores de 4 meses que consuman aguas con más de 50 ppm de  $\text{NO}_3^-$ , así como en adultos con deficiencia enzimática para el transporte de oxígeno en la sangre (carácter hereditario). Lo que sucede es que el nitrato es reducido a nitrito por mediación de determinadas bacterias (por ejemplo, presentes en biberones no esterilizados o en el propio intestino).



El nitrito se combina con la hemoglobina en sangre y la oxida, dificultando la absorción del oxígeno y su transferencia a las células. Esto hace que la sangre adquiera una coloración azulada. En adultos sin este gen, el nitrito es rápidamente oxidado a nitrato y la hemoglobina oxidada, rápidamente reducida. Además, el nitrato se absorbe en el intestino antes de que pueda ser reducido.



Recientemente se ha observado un aumento del riesgo de adquirir el linfoma de anti-Hodgkin en personas que consumen agua de bebida con elevados niveles de nitrato. Asimismo, su exceso en el agua puede también aumentar las incidencias de cáncer de estómago. En Europa, el nivel máximo permitido de  $\text{NO}_3^-$  en un agua de consumo humano es de 50 ppm (50 mg/L), mientras que la EPA estadounidense lo tiene fijado en unas 44-45 ppm (concretamente 10 ppm si se mide en forma de N).



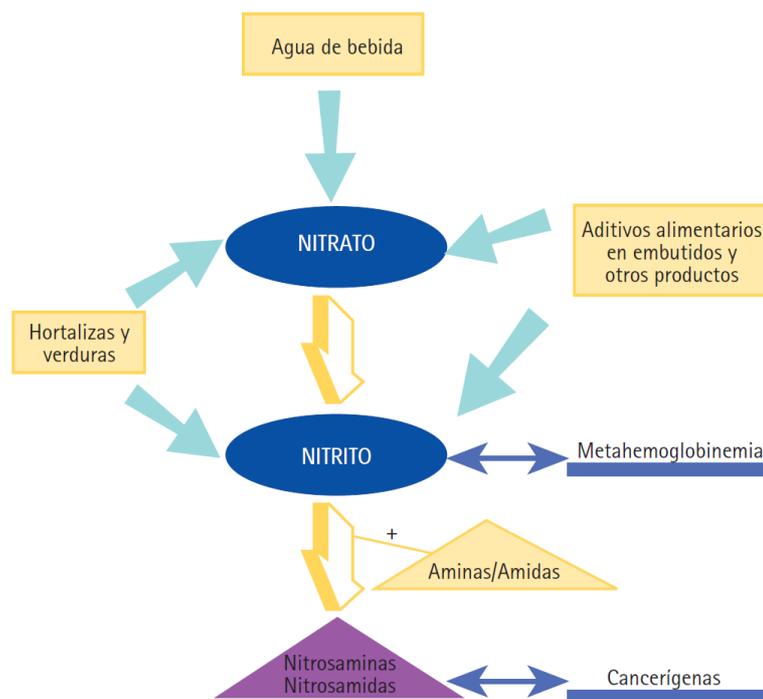
Si un agua contiene bajos niveles de nitratos, su ingesta principal vendrá dada por el consumo de hortalizas y productos cárnicos. Entre las hortalizas que contienen los niveles más altos de nitrato están, por orden: las acelgas (con diferencia son las mayores contenedoras del mismo), la lechuga y las espinacas (con contenidos similares), el puerro y el calabacín.

Por otro lado, las sales sódica y potásica de nitrato y nitrito se utilizan como aditivos conservadores en alimentos (E-251 y E-252 para nitrato, y E-249 y E-250 para nitrito), especialmente en productos cárnicos (embutidos), donde el nitrito impide eficazmente el desarrollo de las esporas de *Clostridium botulinum* y por lo tanto la formación de la toxina botulínica. Asimismo, contribuyen al desarrollo del aroma y estabilización del color característico de este tipo de productos. Las cantidades máximas permitidas por la legislación dependen del tipo de compuesto y del alimento al que se destine, oscilando entre 50 y 150 mg/kg para nitrito y entre 125 y 300 para nitrato (expresados en forma de las correspondientes sales). Se detectan con frecuencia en este tipo de productos niveles por encima de los permitidos, sobre todo en contenido de nitratos.

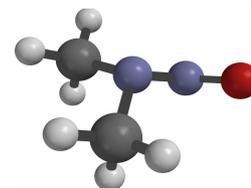
Junto al establecimiento comunitario de concentraciones máximas de nitrato como factor de calidad de algunos vegetales, se hace necesaria la implantación de programas de vigilancia orientados a la reducción progresiva de los niveles en las especies con contenidos más elevados, como la elaboración de códigos de buenas prácticas agrícolas dirigidos, entre otros aspectos, a la utilización adecuada de los fertilizantes, así como hacia una selección de variedades que acumulen poco nitrato.

### Las nitrosaminas en los alimentos y en el agua

Algunos científicos temen que un exceso de ion nitrato en el agua de bebida y en los alimentos puedan conducir a un incremento en la incidencia de cáncer de estómago, al transformarse una parte en nitrito que puede reaccionar con aminas para generar *N*-nitrosaminas ( $R_2-N-N=O$ ), compuestos que se saben cancerígenos en animales.



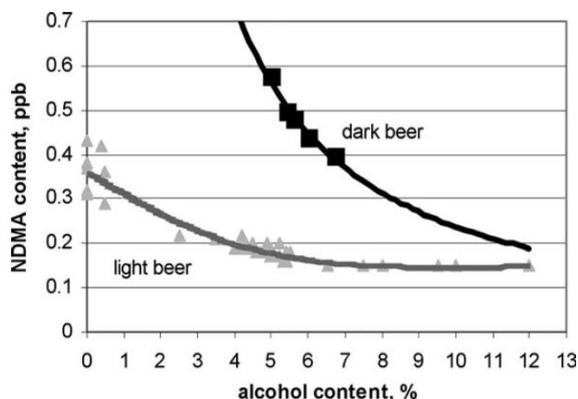
En particular, el compuesto en el que R es un grupo metilo, *N*-nitrosodimetilamina (NDMA), no solo preocupa su producción en el estómago y su presencia en alimentos como el queso, el tocino frito, carne o pescado ahumados y cerveza, sino también como contaminante ambiental en el agua de bebida.



NDMA

La NDMA es líquida y algo soluble en agua (unos 4 g/L). Es un cancerígeno potente si las extrapolaciones animales son ciertas. Su mecanismo de actuación implica la transferencia de un grupo metilo a las bases del ADN alterando el código de instrucciones para la síntesis de proteínas de la célula. Se generan en los alimentos con nitratos y/o nitritos añadidos (generalmente embutidos). Una parte de los nitratos es reducida bioquímicamente a nitritos y estos pueden combinarse con grupos amino por acción del calor, por ejemplo, durante la fritura. Se tiende actualmente a reducir, en la medida de lo posible, la presencia de nitratos y nitritos como conservantes. Algunos fabricantes de estos alimentos les añaden ahora a la carne vitamina C o E para bloquear la formación de nitrosaminas.

A comienzos de los 80, se encontró que el NDMA estaba presente en la cerveza de Estados Unidos y Canadá en niveles entre 1 y 6 ppm ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Ello hizo que las cerveceras modificaran la forma de secado de la malta. Actualmente en Europa los niveles medios rondan las 0,21 ppm ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ). La cerveza sin alcohol contiene aproximadamente el doble de NDMA, al mismo nivel que la cerveza negra, la cual puede hasta triplicar su contenido al bajar el contenido en alcohol. No obstante, basado en niveles promedio de NDMA, la mayoría de nosotros ingerimos en la actualidad más cantidad a partir del consumo de queso (el cual se trata a menudo con nitratos) que de cualquier otra fuente.



[El gráfico está referido realmente a ppm ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (ppb anglosajonas)]

También preocupan los niveles de NDMA en agua de bebida procedente de acuíferos subterráneos de algunas localidades que tienen fuentes industriales puntuales de este compuesto. También se obtiene como subproducto debido al uso de aminas en procesos industriales, como la fabricación de neumáticos de caucho, el curtido de pieles o la fabricación de pesticidas. Así, a causa del descubrimiento de que una provisión de agua de una ciudad se contaminó por NDMA hasta valores de hasta 100 ppm por culpa de una empresa fabricante de neumáticos, Canadá adoptó un valor guía de 9 ppb para el NDMA en agua de bebida, lo que corresponde a un riesgo de cáncer de 1 entre un millón. El nivel guía en Estados Unidos es de 7 ppb (10 en California). En Europa, para ese mismo riesgo el valor está fijado en 3 ppb, aunque es también variable. Por ejemplo, mientras que en Inglaterra está fijado en 1 ppb, en Alemania está en 10.