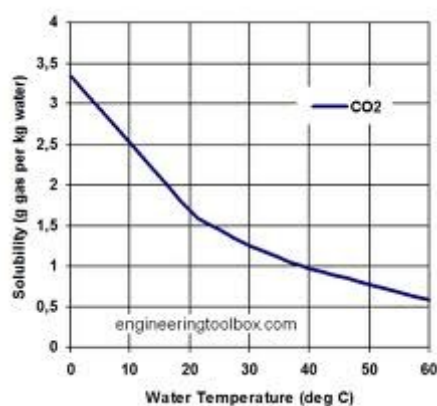


## TEMA 6. Química de las aguas naturales. Procesos ácido-base en aguas naturales: el sistema CO<sub>2</sub>/Carbonato

Las aguas naturales contienen cantidades significativas de CO<sub>2</sub> disuelto como resultado tanto de la disolución del dióxido de carbono atmosférico como de la descomposición anaeróbica de la materia orgánica (tratada en el tema anterior). La solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua pura a 25°C es de 1,45 g/L, y su variación con la temperatura queda reflejada en la siguiente gráfica, donde queda patente la gran solubilidad del mismo en el agua fría (tal y como le ocurre a cualquier gas, como el oxígeno ya visto en el tema anterior).



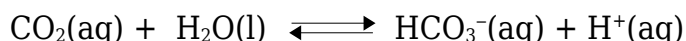
Este CO<sub>2</sub> que penetra en el agua genera, en primera instancia, ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) el cual rápidamente entra a formar parte del complejo equilibrio ácido-base en el que participan las diferentes formas carbonatadas presentes en un agua. Así pues, la química de los procesos ácido-base de un agua natural está dominada por la presencia del ion carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que es una base moderadamente fuerte, así como del ácido débil H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y de sus interrelaciones. Aunque en un agua la mayor parte del CO<sub>2</sub> disuelto está como CO<sub>2</sub> rodeado de moléculas de agua, parte estará en la forma de ácido carbónico, de tal forma que cuando se habla en general de ácido carbónico se asume también la parte del gas disuelta (CO<sub>2(aq)</sub>), a pesar de que es esta última la forma mayoritaria en la que se encuentra. Así, podemos escribir la primera reacción de equilibrio que tiene lugar cuando el CO<sub>2</sub> pasa a la fase acuosa:



Una vez formado, el ácido carbónico se disocia parcialmente para dar bicarbonato y protones:



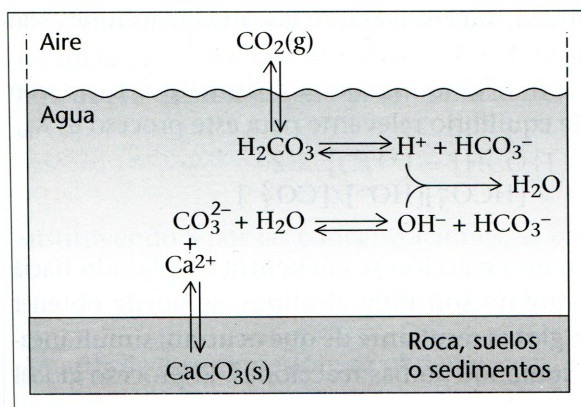
Aunque desde un punto de vista más formal deberíamos de decir que el CO<sub>2</sub> disuelto, que es un ácido de Lewis, hidroliza al agua dando protones al medio, según el proceso



La fuente mayoritaria de bicarbonato en un agua natural no es este proceso, sino el proveniente del lavado de rocas calizas que hace que parte del carbonato que contienen pase al agua, aumentando de forma natural el pH de estas aguas, ya que hidroliza parcialmente al agua dando OH<sup>-</sup>, lo que lo convierte en una base moderadamente fuerte.

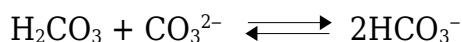


Las aguas naturales expuestas a la caliza se denominan aguas calcáreas, ya que su contenido en carbonatos/bicarbonatos es notable. De esta forma, estas reacciones implican equilibrios que tienen lugar entre tres fases: aire, agua y rocas.



Equilibrios trifásicos en el sistema  $\text{CO}_2$ /Carbonato

Pero existen más procesos químicos que interrelacionan estas especies, todos ellos conducentes a la formación de bicarbonato. Por ejemplo, la reacción directa entre el ácido carbónico (ácido) y el ion carbonato (base), según el proceso



que a tenor de la 'realidad' química de las especies implicadas sería un proceso mejor visto como la reacción entre el carbonato y uno de los protones derivados de la hidrólisis del  $\text{CO}_2$ :



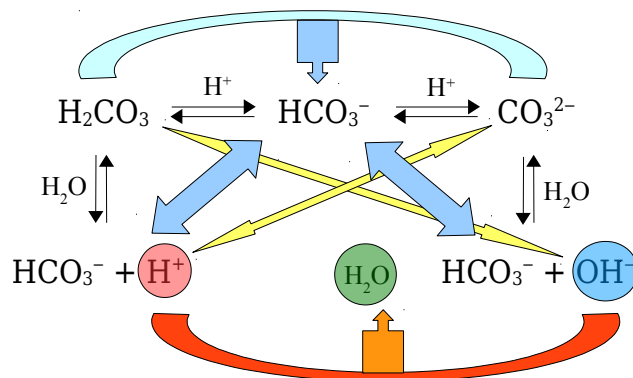
Y el  $\text{CO}_2$ , por su parte, puede reaccionar con los  $\text{OH}^-$  derivados de la hidrólisis del carbonato:



El ion bicarbonato, que se encuentra como especie química entre el carbonato y el ácido carbónico en lo que se refiere a captación de protones, puede por tanto comportarse como ácido (dando protones al medio y pasando a carbonato) o como base (captando protones del medio y pasando a ácido carbónico). Una sustancia que puede actuar tanto como ácido como base se conoce como especie *anfótera*.

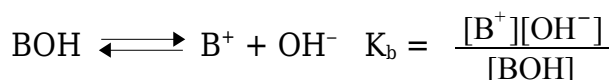
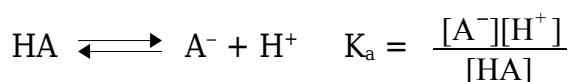
En general, un agua va a ser finalmente rica en bicarbonatos ya que todos los equilibrios conducen a su formación. Que un agua sea finalmente ligeramente básica, como es lo habitual en un agua natural, se debe básicamente a la existencia de más carbonatos en disolución que ácido carbónico, lo que hace que el grado de hidrólisis para dar  $\text{OH}^-$  sea superior.

Así, tendríamos a las tres especies carbonadas ligadas a través de su disociación en agua, junto con los procesos de hidrólisis ligados tanto al carbonato como al ácido carbónico.



### Constantes de acidez y basicidad

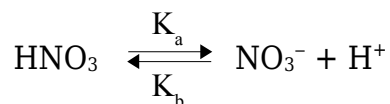
Un equilibrio que implica una disociación dando protones o grupos hidroxilo viene caracterizado por una constante de equilibrio denominada **constante de disociación**. Si está referida a un proceso en el que se dan protones (o se captan hidroxilos) se denomina  $K_a$  (por constante de acidez), y si son grupos  $\text{OH}^-$  (o se captan protones),  $K_b$  (por constante de basicidad), y siempre referidas al proceso de disociación. Adicionalmente, en la disociación se generan otras especies. Así, si llamamos ácido a la especie HA,  $\text{A}^-$  será la base conjugada del ácido, y si llamamos base a BOH, la especie  $\text{B}^+$  será el ácido conjugado de la base.



Es fácil deducir que cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación, más ácida o más básica (en función de si da protones o grupos hidroxilo, respectivamente) será la sustancia considerada. De forma general se tiene que, en el caso de que la especie HA sea un ácido fuerte, la base conjugada  $\text{A}^-$  será débil, tanto más débil cuanto más fuerte sea el ácido. Si HA es un ácido débil, entonces la base conjugada  $\text{A}^-$  será una base fuerte, tanto más fuerte cuanto más débil sea el ácido. El mismo razonamiento es aplicable al caso de la base BOH, cuya mayor o menor fortaleza conducen a una menor o mayor fortaleza, respectivamente, del ácido conjugado  $\text{B}^+$ .

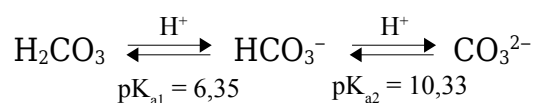
Así, para una especie química en particular, si es un ácido su disociación estará definida por  $K_a$ , pudiendo también definir una  $K_b$  que hará referencia a la disociación de su base conjugada; y si es una base su disociación estará definida por  $K_b$ , y podremos definir una  $K_a$  que describirá el proceso de disociación de su ácido conjugado. En el caso de que tratemos con ácidos/bases conjugados, el producto de ambas constantes es también una constante e igual a  $K_w$ , siendo  $K_w$  el *producto iónico* del agua, esto es:  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , que no es más que la constante de equilibrio para el proceso de autoionización (autodisociación) del agua. Ya que matemáticamente se cumple que  $K_a \cdot K_b = K_w$ , de forma logarítmica puede reescribirse como  $\log K_a + \log K_b = \log K_w$ . De esta forma llegamos fácilmente a la relación  $\log K_a + \log K_b = -14$  o, lo que es equivalente:  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$ . Resulta obvio que si  $K_a$  es grande,  $K_b$  tiene que ser pequeña, y viceversa, siempre referido a especies químicas que son conjugadas entre sí (por ejemplo,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NO}_3^-$ ), es decir, existen dos especies que pueden relacionarse entre sí, bien a través de una disociación ácida (una de las dos actúa como ácido) o una

básica (la otra especie actúa como base):

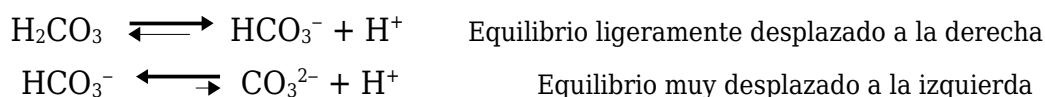


Naturalmente, esto no tiene sentido para especies químicas no relacionadas entre sí a través de un mismo proceso ácido-base (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

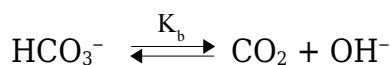
Para la doble disociación que podemos establecer para el ácido carbónico (ya que posee dos protones), tenemos entonces dos constantes de disociación sucesivas. Los valores de las constantes de disociación suelen estar perfectamente determinados numéricamente para los procesos más comunes, por lo que estos se encuentran tabulados. En el caso del ácido carbónico se tiene



Según estos valores, en lo que respecta a la primera disociación, si  $\text{pK}_{a1} = 6,35$  significa que  $\text{pK}_{b2} = 7,65$ , o dicho de otro modo, el ácido carbónico es algo más fuerte (unas 20 veces) como ácido que el bicarbonato como base (el bicarbonato es la base conjugada del ácido carbónico), por lo que cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en agua tiende a acidificarla y a aumentar la concentración de bicarbonato. Por otro lado, en lo que respecta a la segunda disociación, si  $\text{pK}_{a2} = 10,33$  significa que  $\text{pK}_{b1} = 3,67$ , o dicho de otro modo, el carbonato es una base mucho más fuerte (cuatro millones y medio de veces) que el bicarbonato como ácido (este es ahora el ácido conjugado del carbonato), por lo que la segunda disociación apenas tiene lugar; al contrario, es el carbonato presente el que captaría rápidamente un protón aumentando la concentración de bicarbonato. Esto nos lleva a establecer que en un agua natural, la forma carbonatada más importante presente en el agua será el bicarbonato, siendo los carbonatos disueltos (como consecuencia del lavado de las rocas y de la presencia de lechos calizos) su fuente más importante.



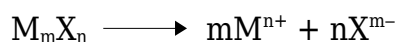
Es muy importante señalar que cuando nos referimos a un par ácido-base conjugados,  $\text{K}_b$  no se refiere estrictamente a la reacción inversa a la definida por  $\text{K}_a$  (cuya constante vendría regida por  $1 / \text{K}_a$ ) sino al proceso por el cual la base conjugada puede dar  $\text{OH}^-$  al medio. Por ejemplo, si la reacción que describimos a través de  $\text{K}_a$  es la disociación del ácido carbónico para dar bicarbonato y protones, el bicarbonato será la base conjugada del ácido carbónico. Por tanto, el proceso donde el bicarbonato viene determinado por  $\text{K}_b$  será



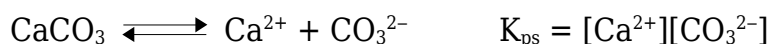
donde sabiendo que  $\text{pK}_a$  es 6,35, entonces  $\text{pK}_b$  será 7,65.

### Equilibrio entre el carbonato cálcico y el agua

Consideremos por sencillez un reservorio de agua que está en equilibrio con un exceso de carbonato cálcico sólido. La reacción principal inicialmente será la disolución de la sal en el agua. Para una sal muy soluble no existiría ningún problema, y el equilibrio estaría totalmente desplazado a la derecha:



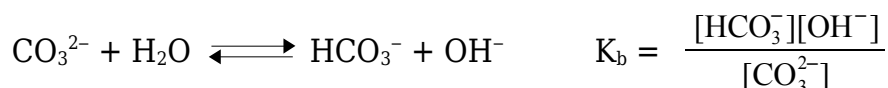
Sin embargo, una sal poco soluble (como el carbonato cálcico) establece un equilibrio con el agua, para el proceso de disolución de la misma, que viene caracterizado por una constante de equilibrio denominada **producto de solubilidad** ( $K_{ps}$ ).



Se llama así ya que la fracción de sal insoluble, sólida, no interviene en la constante por lo que es igual al resultado de multiplicar las concentraciones de los iones disociados, de la misma forma que sucede, por ejemplo, en los procesos de autoionización del agua cuya constante recibe el nombre de producto iónico. Para el carbonato cálcico  $K_{ps}$  vale, a 25°C,  $4,6 \times 10^{-9}$ .

Dado que la **solubilidad** vendrá definida como la cantidad de  $Ca^{2+}$  presente en el equilibrio (esto es, la cantidad disuelta), y dado que, en este caso, se generan por cada molécula de carbonato de calcio un ion calcio y un ion carbonato, se tendrá que  $S = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$  y, por tanto,  $K_{ps} = S^2$ . Como conocemos el valor de  $K_{ps}$  (estos valores también están tabulados para un gran número de compuestos) es fácil deducir que, a 25°C,  $S = 6,8 \times 10^{-5}$  M. Habitualmente, las unidades en las que se expresa la solubilidad son g/L por lo simplemente nos quedaría multiplicar por el peso molecular ( $P_M$ ) del  $CaCO_3$  (100,09) para saber qué cantidad de esta sal se encuentra disuelta (obviamente hay el mismo número de moles de  $Ca^{2+}$  que de  $CaCO_3$  solubilizado y de ahí que empleemos el  $P_M$  de la sal). Por tanto, la solubilidad, a 25°C, será igualmente  $6,9 \times 10^{-3}$  g/L. O dicho de otro modo, el agua natural, en contacto con un terreno calizo, es capaz de solubilizar unos 7 mg de carbonato cálcico por cada litro de agua, siempre que el sistema se encuentre el equilibrio y obviando cualesquiera otros procesos que involucren estas especies químicas, lo cual es mucho suponer. No obstante, este valor nos ayuda en cualquier caso a tener una idea del grado de solubilidad en agua de esta sal, corroborando así su baja solubilidad y la necesidad de emplear  $K_{ps}$ .

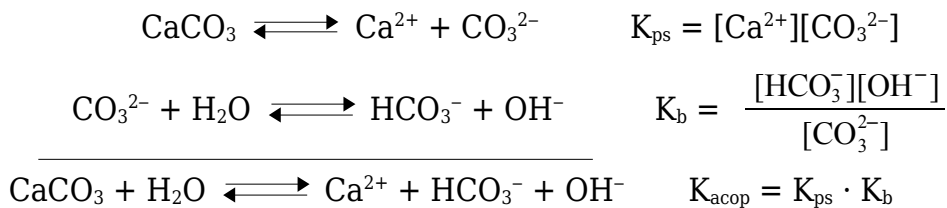
Una vez que parte de la sal está en disolución, existe carbonato presente en el agua, lo que lleva a que hidrolice al agua parcialmente tal y como ya se ha visto en el apartado anterior (el  $Ca^{2+}$ , por su parte, no hidroliza al agua de forma significativa). Esto supone un aporte de  $OH^-$  y bicarbonatos al medio. ¿Qué constante de equilibrio define a este proceso de hidrólisis? Dado que el ion carbonato actúa como base en agua, el equilibrio al que nos referimos vendrá definido por la  $K_b$  del carbonato.



Ya vimos anteriormente que, si esta reacción expresada en función de la base ( $CO_3^{2-}$ ) viene definida por  $K_b$ , la de su ácido conjugado ( $HCO_3^-$ ) dando un protón vendrá determinada por  $K_a$ , caracterizando esta, en realidad, a la segunda disociación del ácido carbónico para la que ya establecimos que  $pK_{a2} = 10,33$  (normalmente sólo se tabulan los valores de  $pK_a$ ) y que, por tanto, para la base conjugada ( $CO_3^{2-}$ )  $pK_b = 3,67$ , que define precisamente el proceso que estamos tratando. De esta forma, también

podemos escribir que  $K_b = 2,1 \times 10^{-4}$ .

En un proceso natural real, lo normal es que tanto la disolución de la caliza como el proceso de hidrólisis estén acoplados entre sí dando origen a un nuevo proceso que no es sino la suma de ambos:

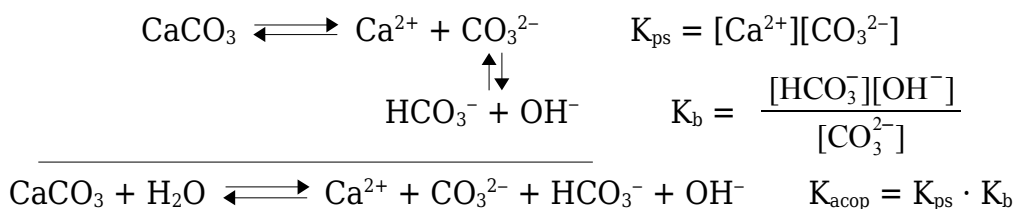


Siendo la constante de equilibrio de la reacción suma igual al producto de las constantes de equilibrio de los sumandos, como ya se trató en el tema 4.

De donde,  $K_{acop} = 4,6 \times 10^{-9} \cdot 2,1 \times 10^{-4} = 9,7 \times 10^{-13}$ , que con relación a las concentraciones de los iones presentes ofrece:  $K_{acop} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]$ .

Suponiendo que el  $\text{Ca}^{2+}$  no interviene en otros procesos, sigue siendo cierto que  $S = [\text{Ca}^{2+}]$ , pero ya no es igual a la concentración de carbonatos ya que parte del carbonato se convierte en bicarbonato según  $K_b$ . En una primera aproximación podemos suponer que las siguientes igualdades se cumplen  $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$ . Así, el producto de las concentraciones de esas tres especies es  $K_{acop}$ , pero también equivale a  $S^3$ . Por tanto,  $S^3 = 9,7 \times 10^{-13}$  de donde  $S = 9,9 \times 10^{-5}$  M o, lo que es lo mismo,  $9,9 \times 10^{-3}$  g/L. Es decir, que la solubilidad del carbonato cálcico en agua a 25°C ha variado de unos 7 mg/L a 10 mg/L al considerar la hidrólisis del carbonato. ¿Por qué? Porque este nuevo equilibrio acoplado retira carbonato del medio y hace que el equilibrio se desplace a la formación de más carbonato disuelto siguiendo el *principio de Le Chatelier*.

En el sistema real, las igualdades consideradas para la solubilidad no son tales, estando en realidad los carbonatos y los bicarbonatos relacionados a través de  $K_b$ , y los carbonatos con el calcio a su vez a través de la constante de solubilidad. Es decir, en el equilibrio final también hay carbonatos presentes. De esta forma, en realidad se tiene que  $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ , ya que solo una parte de los carbonatos se hidroliza realmente, y lo hace equivalente a equivalente, es decir, por cada carbonato que hidroliza al agua se genera un bicarbonato.



Donde  $K_{acop}$  la podemos seguir expresando como  $K_{ps} \cdot K_b$ .

La relación entre carbonatos y bicarbonatos la podemos obtener fácilmente ya que siendo

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

y sabiendo que  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$ , ya que por cada bicarbonato también se genera un

grupo  $\text{OH}^-$ , se tendrá

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

Y, por tanto,  $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]^2 / K_b$ . De igual forma,  $K_{\text{acop}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2$ . De donde,  $[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{acop}} / [\text{HCO}_3^-]^2$ . Sustituyendo  $[\text{CO}_3^{2-}]$  y  $[\text{Ca}^{2+}]$  en la expresión de la solubilidad tenemos:

$$K_{\text{acop}} / [\text{HCO}_3^-]^2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-]^2 / K_b$$

donde todo es conocido excepto  $[\text{HCO}_3^-]$ , quedando así una ecuación cuártica, cuya solución analítica es posible pero a través de expresiones extraordinariamente complejas:

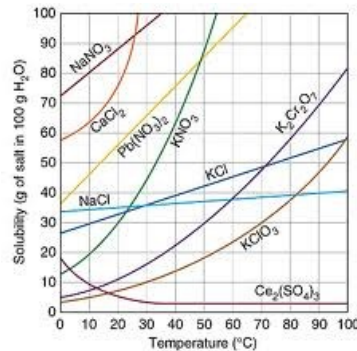
$$[\text{HCO}_3^-]^4 + K_b[\text{HCO}_3^-]^3 - K_{\text{acop}} \cdot K_b = 0$$

De donde  $[\text{HCO}_3^-] = 8,8 \times 10^{-5}$  y, por tanto, podemos despejar  $[\text{Ca}^{2+}]$  (que es igual a la solubilidad) a partir de  $K_{\text{acop}}$ . Así:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S = \frac{9,7 \times 10^{-13}}{(8,8 \times 10^{-5})^2} = \frac{9,7 \times 10^{-13}}{7,7 \times 10^{-9}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M} = 13 \text{ mg/L (como CaCO}_3\text{)}$$

Resultado que, por otro lado, es solo correcto si la única fuente de bicarbonatos fuese la hidrólisis del carbonato presente.

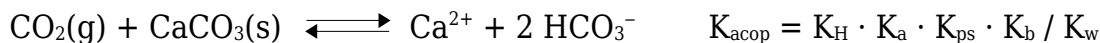
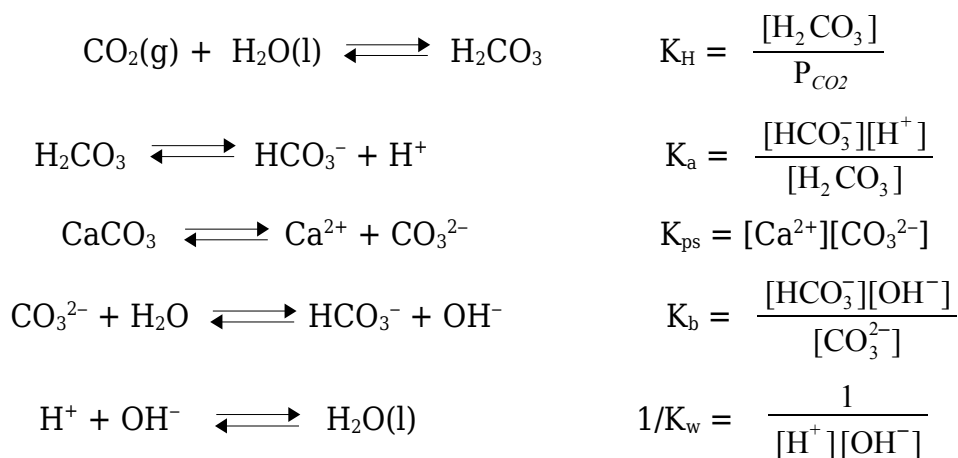
En realidad sabemos que el equilibrio es más complejo y que también puede haber bicarbonatos a partir del  $\text{CO}_2$  disuelto, por lo que probablemente la solubilidad sea ligeramente inferior. Pero hay incluso más variables: el carbonato cálcico es una de los pocos ejemplos que se pueden encontrar de sal que aumenta su solubilidad al bajar la temperatura. Así, en un agua a  $5^\circ\text{C}$  (un agua de invierno) el valor de  $K_{\text{ps}}$  es de  $8,1 \times 10^{-9}$ , un valor casi doble del observado a  $25^\circ\text{C}$ .



A partir de los datos anteriores, podemos también hacer estimaciones acerca del pH del agua. Así, un agua que contenga carbonato cálcico ha de ser ligeramente alcalina debido a la hidrólisis del agua, ya que se generan grupos  $\text{OH}^-$ . De hecho, se generan tantos grupos  $\text{OH}^-$  como bicarbonato ya que se generan en cantidades equimoleculares. Por tanto, en nuestra agua anterior  $[\text{OH}^-] = 8,8 \times 10^{-5}$  y, por tanto, el pOH será igual a 4.1, de donde  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,9$  (prácticamente 10). Así, un agua caliza, en ausencia de otros procesos químicos, tiene un pH algo elevado.

### Equilibrio entre el CO<sub>2</sub> atmosférico y el carbonato cálcico en el agua

Como hemos avanzado, el equilibrio real es algo más complejo ya que no se tiene en cuenta el CO<sub>2</sub> atmosférico, el ácido carbónico ni las reacciones en las que están involucrados. Supongamos que nuestro reservorio de agua en equilibrio con carbonato cálcico también está en equilibrio, por tanto, con el CO<sub>2</sub> atmosférico. El CO<sub>2</sub> disuelto genera protones al medio debido a la hidrólisis del agua y a la disociación del ácido carbónico presente. Estos protones van entonces a reaccionar con los grupos hidroxilo provenientes de la hidrólisis del carbonato de tal forma que, al combinarse para formar agua, se va a favorecer en ambos casos la formación de bicarbonato. Una forma aproximada de tener en cuenta todos estos procesos (tal y como se hizo para las reacciones acopladas de disolución del carbonato cálcico e hidrólisis del carbonato) de forma que numéricamente obtengamos un sistema fácilmente resoluble sería sumar todas las reacciones principales involucradas desde la disolución del CO<sub>2</sub>(g) hasta la disolución del carbonato cálcico:



Aparentemente, combinando cantidades equimolares de CO<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>, se obtiene bicarbonato cálcico en disolución, sin que ningún otro proceso ácido-base actúe. Así, las aguas naturales en las que se dan estos equilibrios pueden considerarse como reactores gigantes de valoración ácido-base, donde el ácido (CO<sub>2</sub>) se consume con la base (CaCO<sub>3</sub>).

De la expresión de K<sub>acop</sub> para la ecuación balanceada y, teniendo en cuenta que todas las constantes son conocidas (están tabuladas o pueden deducirse de los valores de pK), se obtiene:

$$K_{\text{acop}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{P_{\text{CO}_2}} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}^3 \text{ atm}^{-1}$$

siendo

$$K_{\text{H}} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$$

$$K_{\text{a}} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = 4,6 \times 10^{-9} \text{ M}^2$$

$$K_{\text{b}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{w}} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$



Si la solubilidad ( $S$ ) es igual a  $[\text{Ca}^{2+}]$  y teniendo en cuenta que  $[\text{HCO}_3^-]$  será 2 veces la solubilidad (por la estequiometría de la reacción global) junto con el hecho de que existen aproximadamente unas 400 ppm de  $\text{CO}_2$  en la actualidad (esto es, 400  $\mu\text{atm}$ ), sustituyendo en  $K_{\text{acop}}$ , se tiene que

$$K_{\text{acop}} = S \cdot (2S)^2 / (4 \times 10^{-4} \text{ atm}) = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}^3 \text{ atm}^{-1}$$

De donde,  $S^3 = 1,5 \times 10^{-10} \text{ M}^3$  y, por tanto,  $S = [\text{Ca}^{2+}] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ , que corresponde a unos 53 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , una cantidad significativamente superior (5 veces) a la obtenida sin tener en cuenta la presencia de  $\text{CO}_2$ . Y aún debe de ser mayor supuesto que la temperatura del agua de un río es significativamente inferior a  $25^\circ\text{C}$ . Lo que sucede, como contrapartida, es:

- 1) que el agua de un río tampoco está saturada en carbonato cálcico y,
- 2) por otro lado, el  $\text{Ca}^{2+}$  probablemente se vea implicado en otros equilibrios, como el del resultado de solubilizar  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ .

Esto hace que las aproximaciones tenidas en cuenta sean bastante cercanas a la realidad, toda vez que una vez calculado el valor de pH a partir del valor de solubilidad obtenido (más abajo) es casi coincidente con el que presentan las aguas naturales calcáreas. En cualquier caso, se pone aquí de manifiesto la importancia de considerar todos los procesos implicados en equilibrios complejos, ya que sus efectos pueden afectar considerablemente al equilibrio global.

Así pues, podemos calcular la concentración del resto de especies:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 S = 1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{ps}} / [\text{Ca}^{2+}] = 8,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{b}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 1,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{w}} / [\text{OH}^-] = 5,9 \times 10^{-9} \text{ M}, \text{ de donde } \mathbf{pH = 8,2}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / K_{\text{a}} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

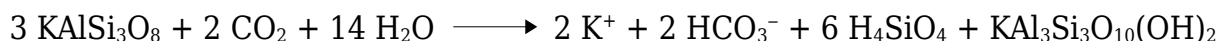
Así pues, la disolución del  $\text{CO}_2$  dando protones y la del carbonato dando grupos hidroxilo contribuyen sinérgicamente a una mayor solubilización de la roca caliza. Consecuentemente, podemos afirmar que un agua con  $\text{CO}_2$  disuelve mejor el carbonato de calcio, y un agua con carbonato de calcio disuelve mejor el  $\text{CO}_2$ . De hecho, el agua subterránea está supersaturada de dióxido de carbono como consecuencia de la descomposición biológica, haciendo aumentar mucho la solubilidad del carbonato de calcio. Una vez el agua sale a la superficie tiene lugar la desgasificación y la precipitación del carbonato de calcio que sobrepasa la saturación del agua en las nuevas condiciones.

Generalmente, el rango de pH de las aguas naturales (habitualmente calcáreas) varía entre 7 y 9. Sin embargo, fenómenos como la lluvia ácida pueden llevar a pH algo inferiores debido a la acidificación de las mismas. Adicionalmente, estas aguas se contaminarán de nitratos y sulfatos, ya que los ácidos mayoritarios presentes en el agua de lluvia son el ácido nítrico y el sulfúrico. Así, el 80% de las aguas superficiales de Estados Unidos tienen valores de pH entre 6,0 y 8,4.

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

Tal y como puede deducirse del apartado anterior, los iones más habituales presentes en un agua calcárea no contaminada son  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Comúnmente, estas aguas contienen también  $\text{Mg}^{2+}$ , procedente también de las rocas (que contienen  $\text{MgCO}_3$ ), algo de  $\text{SO}_4^{2-}$  y pequeñas cantidades de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ . La reacción global entre el agua y el carbonato cálcico nos indica que la proporción en la que los bicarbonatos aparecen en el agua con respecto al  $\text{Ca}^{2+}$  es 2:1, regla que suelen obedecer los ríos de Europa y América del Norte.

El agua de ríos y lagos que no está en contacto con carbonatos, va a contener pocos iones disueltos (aguas de baja mineralización), siendo en estos casos las concentraciones de sodio y potasio tan alta como las calcio, magnesio y bicarbonato, generalmente procedentes de rocas comunes (aluminosilicatos), bien por acción del lavado con el agua o de la meteorización producida por la lluvia, el viento, o el  $\text{CO}_2$  atmosférico (carbonatación). Así, la desintegración de una roca en presencia de  $\text{CO}_2$  genera bicarbonatos, al mismo tiempo que emergen los diferentes cationes (generalmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) que acompañan al aluminosilicato, enriqueciendo el agua así con estos iones. Por ejemplo, la meteorización del feldespato de potasio es una de las fuentes más importantes de  $\text{K}^+$  en aguas naturales:



Al final, son nuevamente los bicarbonatos los aniones más comunes en aguas no calcáreas.

En la siguiente tabla se recogen las composiciones medias del agua de río en Estados Unidos y a nivel mundial, observándose pocas diferencias entre ambos valores. Evidentemente, pueden existir variaciones locales grandes, dependiendo del tipo de terreno con los que el agua entre en contacto en cada caso. Por ejemplo, pueden observarse también variaciones notables en las concentraciones de  $\text{F}^-$ , cuya principal fuente es la meteorización de la fluoroapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . En algunas comunidades de países anglosajones, donde la concentración de  $\text{F}^-$  en el agua de consumo es baja se ha llegado incluso a añadir artificialmente para evitar la caries infantil, aunque hoy día es una práctica muy controvertida ya que existen otras fuentes de fluoruro y puede resultar tóxico un consumo elevado del mismo. También se recogen los valores máximos recomendados de las concentraciones de los diferentes iones. Es importante matizar que beber agua embotellada no necesariamente es sinónimo de agua saludable ya que algunas superan los límites permitidos en algunos iones. Es por ello que es conveniente leer bien su análisis químico.

Ion	Agua de río. Concentración molar		Agua de Consumo. Concentración en ppm		
	Promedio mundial	Promedio en los Estados Unidos	Promedio (U.S.)	Concentración máxima recomendada (U.S.)	Concentración máxima recomendada (Canada)
$\text{HCO}_3^-$	$9,2 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$	60		
$\text{Ca}^{2+}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	15		
$\text{Mg}^{2+}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-4}$	8		
$\text{Na}^+$	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	6		
$\text{Cl}^-$	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	8	250	250
$\text{SO}_4^{2-}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	12	250	500
$\text{K}^+$	$5,4 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-4}$	2		
$\text{F}^-$	—	$5,3 \times 10^{-4}$	0,1	0,8 – 2,4	1,5
$\text{NO}_3^-$	$1,4 \times 10^{-5}$	—			
$\text{Fe}^{3+}$	$7,3 \times 10^{-6}$	—			

\*Nota: El valor para el bicarbonato corresponde, en realidad, a la alcalinidad total.  
Fuente: Datos mundiales de R. A. Larson y E. J. Weber, *Reaction Mechanism in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

La concentración total de iones en el mar, en cambio, es mucho más alta que en el caso de sistemas acuáticos de agua dulce, ya que contiene grandes cantidades de sales disueltas. Las especies predominantes son los iones sodio y cloruro, los cuales se encuentran en cantidades mil veces superiores a los que podemos observar en los sistemas de agua dulce. Contiene también algo de  $Mg^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$ , y menores cantidades de muchos otros iones. Ante una evaporación gradual del agua de mar, la primera sal en precipitar es el  $CaCO_3$  (que está presente con una concentración de unos 0,12 g/L), ya que es la que tiene el producto de solubilidad más bajo de todas las presentes en cantidad suficiente. Seguidamente precipitaría  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  (1,75 g/L), luego NaCl (29,7 g/L),  $MgSO_4$  (2,48 g/L),  $MgCl_2$  (3,32 g/L), NaBr (0,55 g/L) y finalmente KCl (0,53 g/L). Así pues, la denominada *sal marina* es una mezcla de todas estas sales. El pH promedio del agua superficial en el mar es de aproximadamente 8,1, consecuencia del equilibrio  $CO_2$ /carbonato. Este agua tiene poco contenido orgánico siendo su valor de **carbono orgánico disuelto** (COD) de alrededor de 1 ppm (1 mg/L).

### *Índices de alcalinidad de aguas naturales*

Se refiere a la concentración total de iones básicos de una muestra de agua. Evidentemente, un agua natural puede verse envuelta en diferentes procesos químicos donde los equilibrios o no-equilibrios establecidos pueden ser muy distintos, por lo que siempre es necesario realizar un análisis del agua en cuestión. Es esta una medida de cómo reacciona el agua a la adición de protones, por ejemplo frente a la lluvia ácida. No necesariamente implica que tenga  $OH^-$  en exceso, ya que la presencia de bicarbonatos es suficiente para reaccionar con los protones. Así, la **alcalinidad total** de una muestra de agua es el *número de moles de  $H^+$  necesarios para valorar un litro* de dicha muestra. Las especies que contribuyen mayoritariamente a la alcalinidad de un agua natural son las que conforman el sistema  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ . Existen otras minoritarias que también podrán estar presentes como amoníaco disuelto, y los aniones correspondientes a los ácidos fosfórico, bórico y silícico, aparte de grupos hidroxilo provenientes de los correspondientes procesos de hidrólisis (estos ya se tienen en cuenta al considerar los equivalentes de protones que reaccionan con cada especie).

Así, para una muestra típica que contenga carbonatos y bicarbonatos, la alcalinidad total será:

$$\text{alcalinidad} = 2 [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

El 2 delante del carbonato alude al hecho de que se necesitan dos protones para valorarlo hasta ácido carbónico.

Por convención, se utiliza el naranja de metilo como indicador en valoraciones para las que se determina la alcalinidad total. Se elige este indicador puesto que no cambia de color hasta que el pH es ligeramente ácido (pH = 4), suponiendo que entonces ya se han valorado todos los carbonatos y bicarbonatos (ya que el paso a ácido carbónico da un agua ligeramente ácida, necesitamos un indicador cuyo viraje esté algo por debajo de la acidez del ácido carbónico).

Otro índice sería la **alcalinidad fenolftaleínica**, donde sólo se valoraría la presencia de carbonatos, ya que el punto de viraje del indicador se encuentra en un pH entre 8 y 9. Como esta valoración implica solo el paso de carbonatos a bicarbonatos, sólo se necesita 1 equivalente de protones, por lo que: alcalinidad fenolftaleínica =  $[CO_3^{2-}]$ .

El valor de la alcalinidad de un lago es a menudo utilizado por los biólogos como medida de su capacidad para ayudar a la vida de las plantas, de manera que un alto valor indica un elevado potencial de fertilidad. Esto es debido a que las algas extraen el CO<sub>2</sub> del ácido carbónico (CO<sub>2</sub>(aq)) disuelto en el agua. Así:



En ausencia del suficiente ácido carbónico, es el bicarbonato la fuente de CO<sub>2</sub> a partir de su correspondiente reacción de hidrólisis actuando como base (pK<sub>b</sub> = 7,65)



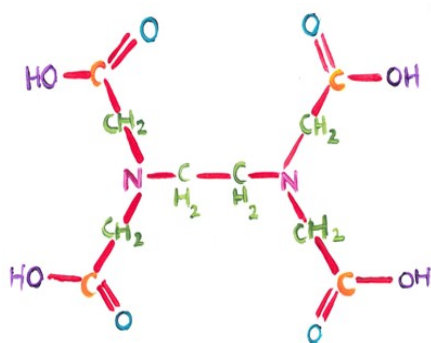
En estos casos, las algas toman rápidamente el CO<sub>2</sub> generado creando un aumento neto de la concentración de OH<sup>-</sup>, lo que lleva a un aumento del pH del agua que en ocasiones puede ser mayor de 12.

### Índice de dureza de un agua natural

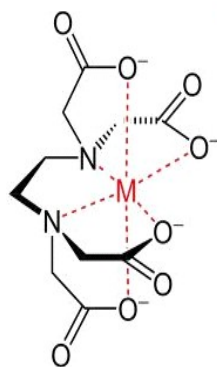
Como parámetro de medida ahora de ciertos cationes presentes en muestras de agua natural, se utiliza comúnmente la **dureza del agua** como la concentración total de iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, que son las dos especies principales responsables de la misma. Según esto, un agua calcárea es dura. Químicamente se define como:

$$\text{dureza} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

Experimentalmente, la dureza se determina valorando una muestra de agua con ácido etilendiaminetetracético (EDTA, de sus siglas en inglés), que es una sustancia que forma complejos estables con cationes divalentes de forma tetradentada. Tradicionalmente, esta dureza se expresa como *la masa en mg/L de carbonato cálcico que contiene el mismo número de cationes divalentes (+2)*. Es decir, que aunque se determina la concentración molar de [Ca<sup>2+</sup>] y [Mg<sup>2+</sup>] conjuntamente, suele expresarse como si todo fuese Ca<sup>2+</sup> y bajo la forma de carbonato ya que este análisis no permite distinguir entre ambos cationes.



EDTA



Forma complejada

Los resultados son comparables si todo el mundo emplea la misma forma de operar que, al final, no es sino un convenio como cualquier otro. Así, si como resultado de nuestra valoración con EDTA llegamos a establecer de que [Ca<sup>2+</sup>] + [Mg<sup>2+</sup>] es igual a 0,001 M, dado que el carbonato cálcico tiene un peso molecular de aproximadamente 100 g/mol, podríamos decir que la dureza de nuestra agua es de 0,1 g/mol, o sea, 100

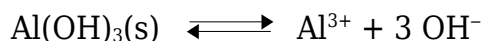
mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

El mayor aporte de Ca<sup>2+</sup> a un agua natural viene no solo de la disolución de la caliza (CaCO<sub>3</sub>) sino de depósitos minerales de CaSO<sub>4</sub>. El origen de la mayoría del Mg<sup>2+</sup> presente son las dolomías [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Un cierta dureza en el agua es deseable, por ejemplo, en el lavado, ya que los iones calcio y magnesio forman sales insolubles con los aniones de los jabones, formando espumas más consistentes. Se ha mencionado que existen casos de suelos que contienen poco o ningún carbonato. Esto hace que pasen al agua pocos iones divalentes, por lo que finalmente se obtienen aguas blandas. Sin embargo, se pueden dar casos en los que siendo el agua blanda, la alcalinidad sea muy elevada; por ejemplo, si las aguas contiene altas cantidades de carbonato sódico.

Se cree que puede existir una correlación entre el consumo de aguas duras y una menor tasa de mortalidad por enfermedades cardiovasculares, quizá relacionada con el hecho de un menor consumo de Na<sup>+</sup>. En cualquier caso, un agua embotellada de mineralización débil no debería suponer riesgo alguno para el organismo.

### *El aluminio en las aguas naturales*

La concentración de Al<sup>3+</sup> en aguas naturales suele ser muy baja, con unos valores típicos de 10<sup>-6</sup> M. Esto es principalmente debido al hecho de que al pH habitual de un agua natural la solubilidad del Al<sup>3+</sup> contenido en rocas y suelos es muy pequeña. En agua, la solubilidad del Al<sup>3+</sup> está controlada por el Al(OH)<sub>3</sub>, cuyo valor de K<sub>ps</sub> es de alrededor de 10<sup>-33</sup> a las temperaturas usuales del agua, es decir, un valor bastante pequeño.



De donde se tiene que  $K_{ps} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}$ . En este caso  $S = [\text{Al}^{3+}]$ , pero la igualdad también deducida del anterior equilibrio,  $[\text{OH}^-] = 3 S$ , no es del todo rigurosa, ya que la concentración real de grupos OH<sup>-</sup> en disolución no viene fijada por ese débil equilibrio sino por el valor de pH del agua. Por tanto, esta solubilidad es totalmente pH-dependiente. Sí podemos escribir, no obstante, que  $[\text{Al}^{3+}] = K_{ps} / [\text{OH}^-]^3$ . De esta forma, si el pH es 7, tendremos que  $S = 10^{-33} / 10^{-21} = 10^{-12}$ . Si el pH, en cambio es 8,  $S = 10^{-15}$ , y si el pH es 6,  $S = 10^{-9}$ . Así, vemos que la dependencia con el pH es altísima, de tal forma que por cada unidad que el pH aumenta o disminuye, la solubilidad disminuye o aumenta, respectivamente, en un factor de 1000. Así, en un agua a pH 3, la solubilidad del hidróxido de aluminio es 1 M, esto es, a efectos prácticos, completa. De hecho, el Al<sup>3+</sup> es el catión principal en aguas cuyos valores de pH es inferior a 4,5, excediendo incluso a las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, que son los dominantes para valores de pH superiores a 4,5.

Hace no mucho, existía el temor de que la ingestión de aluminio en el agua de bebida por el uso de recipientes de cocina fabricados en este material fuera la causa principal de la enfermedad de Alzheimer. Actualmente, no existe una relación clara entre esta enfermedad y la ingestión de este metal, debido a la inconsistencia de los estudios realizados. Sin embargo, a mediados de los 90, algunos investigadores indicaron que el consumo de agua de bebida con niveles de aluminio superiores a 100 ppm puede conducir a un daño neurológico conducente a pérdida de memoria y, quizá a pequeños aumentos en la incidencia de dicha enfermedad.

Se cree que el principal efecto nocivo de las aguas ácidas sobre los peces es precisamente la presencia de aluminio debido a que precipita en forma de hidróxido

sobre las agallas, menos ácidas, formando un gel impermeable al paso del oxígeno, asfixiando finalmente al pez.

También se piensa que la movilización del aluminio en suelos debido a su acidificación (principalmente debido a la lluvia ácida) es la causa principal del secado de los árboles. Los suelos ricos en calcita o en rocas calizas suponen una amortiguación excelente para esta acidificación al reaccionar los protones con el bicarbonato y el carbonato presente en el suelo, impidiendo así la movilización del aluminio al no permitir que descienda el pH. Pero el paso del tiempo, y una mayor incidencia de episodios de lluvia ácida puede hacer perder a los suelos dicha capacidad. Cuando el pH de un suelo cae por debajo de 4,2, el lixiviado del aluminio presente en las rocas se hace apreciable. Esto ha ocurrido, por ejemplo, en algunas regiones de Europa Central, dando lugar a la disolución de aluminio y contribuyendo al secado de los bosques que se ha observado en esta región en la década de los 80.