

TEMA 7. Química de las aguas naturales. La contaminación del agua subterránea.

El agua subterránea

Es el mayor reservorio de agua dulce del planeta, más allá de ríos y lagos, y la mitad de ella se encuentra a más de un kilómetro. Cuando se perfora el terreno, se encuentra primero un horizonte húmedo denominado *zona aireada* o *no saturada*, ya que, aunque las partículas están recubiertas de una película de agua, hay aire entre ellas. Por debajo de esta se encuentra la *zona saturada*, donde al agua ha desplazado a todo el aire. El *agua subterránea* es el nombre dado al agua dulce que se encuentra en esta zona. Su origen es la filtración a partir del agua precipitada en forma de agua o nieve. La parte superior de la zona saturada se denomina *capa freática*. En algunos lugares esta capa se encuentra por encima del suelo, lo que da lugar a lagos naturales, ciénagas, zonas pantanosas, fuentes, etc.

Si el agua subterránea está contenida en un suelo de rocas porosas, como la arenisca o rocas muy fracturadas y su horizonte profundo está constituido por una capa de arcilla o rocas impermeables, entonces constituye una reserva permanente a modo de lago subterráneo denominado *acuífero*. Este agua puede extraerse fácilmente mediante pozos y constituye una buena parte del aprovisionamiento de agua dulce. En Dinamarca, Austria e Italia, por ejemplo, son el 100%, dos tercios en Alemania, Suiza y Holanda, y alrededor de un tercio en Inglaterra y España. Algunos acuíferos se encuentran debajo de capas de roca o suelo impermeable. A estos se les denomina *acuíferos confinados* o *artesianos*. En general, una buena parte del agua subterránea se emplea en irrigación. La extracción masiva de agua de los acuíferos suscita cierto temor en relación a las provisiones de agua futura, e incluso del posible hundimiento del terreno, ya que suelen reponerse muy lentamente. Pero quizá uno de los problemas más alarmantes sea la contaminación de las aguas subterráneas a través del uso indiscriminado de fertilizantes, pesticidas, plaguicidas y herbicidas, por parte de los agricultores (que convierten los suelos agrícolas en cúmulos de compuestos químicos peligrosos), y peor aún, los vertidos industriales incontrolados que suelen estar dotados de una toxicidad extrema y cuya filtración al subsuelo puede ocasionar daños irreparables sobre amplísimas zonas de agua dulce, ya que el agua subterránea goza de extensas áreas intercomunicadas.

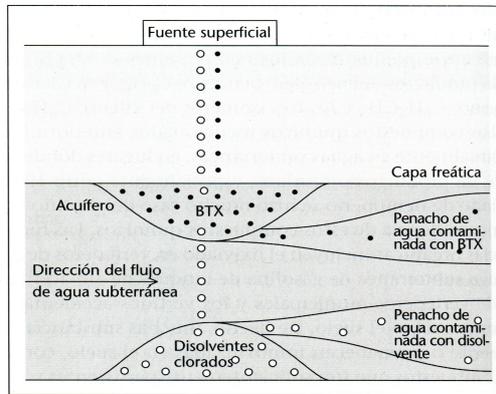
Actualmente, un tercio de la población mundial vive en áreas con escasez de agua dulce, pero según un informe de las Naciones Unidas, esta cantidad podría aumentar hasta los dos tercios hacia 2025. La contaminación y su excesivo consumo puede llevar a verdaderos desastres humanos en no mucho tiempo.

La contaminación del agua superficial se ha llevado a cabo por el hombre desde siempre. Sin embargo, la del agua subterránea no ha sido reconocida como un problema grave hasta los años 80. En parte porque sus efectos no eran visibles de forma inmediata, como sucede en un agua superficial. Sin embargo, teniendo en cuenta que en muchos países es la principal fuente del agua de bebida, se ha de prestar especial atención a su calidad química y microbiológica. Además, limpiar un agua superficial es mucho más fácil y barato, y los efectos de su contaminación son a menudo locales. En cambio, un agua limpiar un agua subterránea no es nada fácil, resulta tremendamente caro y uno no sabe realmente el alcance de dicha contaminación una vez en el subsuelo. Las fuentes de contaminación más comunes suelen provenir del lixiviado de terrenos con sustancias contaminantes. Así, las aguas

provenientes de vertederos, de depósitos de residuos industriales, o de campos tratados con herbicidas y pesticidas, principalmente, pueden terminar en lechos donde la filtración al subsuelo es muy rápida, como sucede en los cauces de los ríos, contaminando así acuíferos superficiales.

Los contaminantes orgánicos típicos en la mayoría de suministros de agua subterránea en Estados Unidos son disolventes clorados, especialmente tri- y tetracloroetano, así como el conjunto de hidrocarburos BTX y otros productos del petróleo. Estos se encuentran en aguas subterráneas de lugares en los que se produjeron vertidos, especialmente entre 1940 y 1980, generalmente como consecuencia del lixiviado de vertederos de residuos químicos, fugas de tanques de gasolina, lixiviado de vertederos municipales y vertidos accidentales (o no) de estos compuestos. Sólo una fracción pequeña de estos compuestos puede finalmente llegar al subsuelo, pero su capacidad contaminante es muy alta, por lo que no se pueden obviar.

El comportamiento de los compuestos que migran hacia la capa freática depende primero de su solubilidad en agua, y después de su densidad con respecto a aquella. Así, un compuesto soluble en agua tiene el camino fácil para llegar al subsuelo. Sin embargo, estos contaminantes suelen ser poco o muy poco solubles por lo que aquellos que tengan una densidad menor (hidrocarburos) terminarán flotando sobre el agua mientras que los compuestos clorados, más densos, migrarán hacia el fondo del acuífero. Sin embargo, con el tiempo, una fracción de los contaminantes termina, por difusión, pasando al seno del acuífero pudiéndolo dejar completamente inservible. En este sentido, si hay movimiento horizontal del agua en el acuífero, se generan penachos de contaminantes disueltos que siguen la misma dirección y terminan abarcando grandes áreas, tal y como puede verse en la figura.



De ser así, deben diseñarse sistemas de bombeo que han de trabajar perpetuamente para sacar agua contaminada, tratarla, y devolverla después al seno del acuífero o a algún otro reservorio. Si se devuelve, lo más probable es que vuelva a contaminarse, sobre todo si hablamos de contaminantes de muy baja solubilidad en agua, ya que su persistencia es mayor. En el caso del uso del agua para irrigación, una variante consiste en rociar con agua en forma de una fina niebla que hace que los compuestos orgánicos, generalmente más volátiles (COVs), pasen a la atmósfera.

Anteriormente a 1980, los tanques se hacían de acero, pero al cabo de los años terminaban corroyéndose y permitiendo el paso de combustible al subsuelo. El más soluble de los componentes de la gasolina es el MTBE, que a menudo está presente en el agua subterránea de EE.UU. en concentraciones comprendidas entre 1 y 50 ppm.

Las recomendaciones de la EPA en este sentido han llevado a establecer una horquilla de entre 20 y 40 ppm para los límites 'recomendables'. Otros compuestos son degradados por bacterias aeróbicas, por lo que su permanencia es baja. El componente BTX, no obstante, es más persistente por lo que puede generar problemas importantes de contaminación. Debido a que ahora se conocen las consecuencias de los vertidos incontrolados de residuos orgánicos, las grandes empresas de los países desarrollados se han vuelto más responsables en lo a la disposición de los residuos se refiere. Sin embargo, fuentes de contaminación más locales y variadas siguen sin estar demasiado controladas. Adicionalmente, el gran número existente de fosas sépticas constituyen una fuente importante de nitratos, bacterias, virus, detergentes y productos de limpieza que pueden ir a parar al agua subterránea.

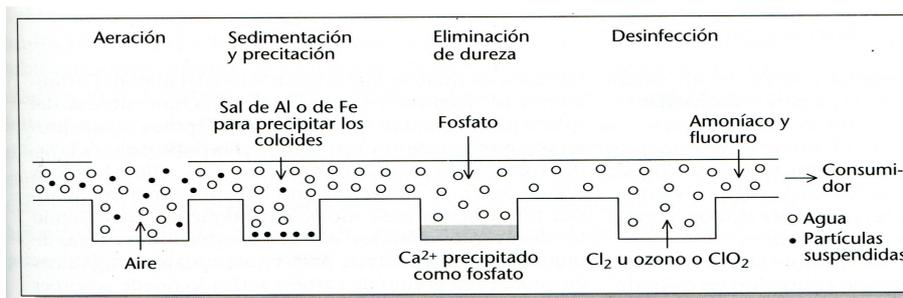
La contaminación inorgánica del agua subterránea que más preocupa es la causada por los nitratos, la cual tiene una cierta incidencia tanto en suelos rurales como urbanos. Si bien el agua subterránea no contaminada suele tener niveles de nitrógeno inferior a 2 ppm, el 10% de los acuíferos superficiales de EE.UU. Exceden el límite de 10 ppm. Normalmente, los niveles son mucho más bajos en acuíferos profundos, también debido a que la ausencia de oxígeno lleva a que se produzcan fenómenos naturales de desnitrificación. Las fuentes principales de nitratos en un agua subterránea son:

- 1) aplicación en tierras de cultivo de fertilizantes nitrogenados, tanto orgánicos como inorgánicos
- 2) deposición atmosférica
- 3) fugas de aguas residuales domésticas de fosas sépticas

Por ejemplo, en Estados Unidos, se aplican anualmente unas 12 millones de toneladas de nitrógeno como fertilizante, junto con 7 millones más en forma de estiércol. Así, zonas que tienen una entrada permanente de nitrógeno, suelos con buen drenaje y poco bosque que pueda interceptar el drenaje de los fertilizantes tienen un mayor riesgo de contaminación. En la mayoría de los casos, las formas originales de nitrógeno se oxidan en el suelo a nitrato, siendo esta la forma mayoritaria bajo la que el nitrógeno migra finalmente hacia el acuífero. Una vez en él, su eliminación resulta muy cara por lo que el agua contaminada con altos niveles de nitratos no se emplea para el consumo humano.

Purificación del agua de consumo

La calidad del agua bruta no tratada extraída de un acuífero difiere bastante en función del origen de la misma. Por ello, también los procesos de purificación suelen ser diferentes según las zonas en función de las necesidades a las que obligue el agua original. Los más comunes se indican en el siguiente gráfico.



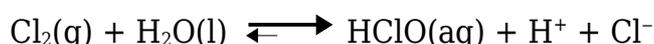
Etapas

La **aireación** se utiliza en la mejora de la calidad del agua al eliminar los gases disueltos (como el H₂S y otros compuestos organosulfurados, causantes de un fuerte olor muy desagradable), así como posibles COVs que pueden presentar toxicidad u olor detectable. Al mismo tiempo, puede dar lugar a CO₂ por oxidación de compuestos orgánicos fácilmente oxidables. Además, el Fe²⁺ soluble pasa a ser Fe³⁺ que precipita en forma de hidróxido y se retira del agua por **sedimentación**. En ocasiones se generan coloides que permanecen suspendidos indefinidamente hasta que no se rompen. El principal problema es que estos pueden transportar virus o bacterias que pueden ser resistentes a la posterior desinfección. Existen diferentes formas de deshacer coloides, como la vía térmica (calentando) o la vía química (reactivos adecuados). En este caso, la adición de sulfato de hierro (III) o sulfato de aluminio a pH neutro o alcalino, permiten la eliminación, respectivamente de los coloides de hierro y aluminio. Este proceso también ayuda a disminuir la alcalinidad de un agua. Posteriormente, se procede a un **filtrado** del agua a través de arena o algún material granuloso que permita retirar las pequeñas partículas precipitadas que, eventualmente, quedan suspendidas en el agua por no haber sedimentado.

Si el agua procede de pozos en los que está en contacto con roca caliza, esta tendrá niveles significativos de Ca²⁺ y Mg²⁺, por lo que serán aguas duras. Para **ablandar** estas aguas, se puede añadir fosfato, promoviendo así la precipitación del fosfato cálcico ($K_{ps}^{25^{\circ}\text{C}} = 2,07 \times 10^{-33}$), aunque es más común la eliminación de calcio en forma de carbonato, el cual se añade en forma de carbonato sódico o, si hay suficientes bicarbonatos en el agua, puede añadirse hidróxido sódico para desplazar el equilibrio hacia la formación de carbonatos. El magnesio precipita también en este caso como hidróxido de magnesio ($K_{ps}^{18^{\circ}\text{C}} = 1,2 \times 10^{-11}$). Un vez retirados el calcio y el magnesio puede reajustarse el pH del agua (demasiado alcalina por la adición de OH⁻) burbujeando CO₂, formándose así bicarbonato sódico.

La **desinfección** del agua puede llevarse a cabo bien a través de la *cloración* o por *métodos diferentes a la cloración*.

Cloración. El agente más común utilizado en América del Norte es el ácido hipocloroso, HClO, el cual mata a los microorganismos de forma muy efectiva y económica. Este ácido no es estable por lo que no puede almacenarse puro. Lo que se hace es generarlo *in situ* disolviendo cloro molecular gaseoso (Cl₂) en agua. Para valores de pH moderados, el equilibrio se encuentra bastante desplazado hacia la derecha, alcanzándose el equilibrio en pocos segundos:



Tras el proceso de cloración, que hace disminuir el pH, este puede ajustarse mediante la adición de cal [Ca(OH)₂].

Una desventaja importante del uso de la cloración para la desinfección del agua es la producción de sustancias orgánicas cloradas, algunas de las cuales son tóxicas, ya que el ácido hipocloroso no sólo es un agente oxidante sino también clorante, aparte del Cl₂ disuelto en agua que existe en equilibrio, que también es oxidante y clorante. Estos compuestos orgánicos pueden formarse si el agua está contaminada con otras sustancias.

El problema más general relacionado con la cloración del agua es la

producción de trihalometanos (THMs), cuya fórmula general es CHX_3 , siendo en este caso particular $\text{X} = \text{Cl}$ (y, por tanto, se formaría CHCl_3 que es el triclorometano o cloroformo), que se produce por la reacción entre el ácido hipocloroso y la materia orgánica disuelta en el agua. Se sospecha que el cloroformo puede producir cáncer de hígado y que tiene también efectos negativos en los sistemas de reproducción y de desarrollo. Actualmente, el límite de THMs en agua de bebida en EE. UU. Es de 100 ppm, el mismo que en Canadá y en la CEE. El contenido de THMs del agua clorada podría disminuirse significativamente utilizando carbón activo, tanto para eliminar compuestos orgánicos disueltos antes de clorar el agua, como para eliminar los THMs y otros compuestos clorados tras el proceso de cloración. El problema del uso de carbón activo es que encarece significativamente el proceso de purificación.

Además del cloroformo, se han detectado en agua otros compuestos orgánicos clorados mutagénicos (que dañan el ADN) formados durante la cloración, a tenor de diversos estudios realizados sobre las incidencias de cáncer (vejiga y recto) en relación al consumo de aguas superficiales cloradas. No existen los mismos riesgos en el caso de agua clorada de pozo, ya que el contenido de compuestos organoclorados es muy inferior al tener esta mucha menos materia orgánica. Debido a estos riesgos, existe una tendencia general hacia el empleo de métodos alternativos para la desinfección del agua, como el uso de ozono o dióxido de cloro, que no originan cloroformo, o lo hacen en muy pequeña cantidad.

Es importante señalar que los beneficios que otorga la cloración del agua por la eliminación de microorganismos que pueden originar enfermedades mortales (tifus, cólera) salva muchas más vidas que las fatales consecuencias del aumento de incidencia de cáncer. De hecho en países en vías de desarrollo o subdesarrollados la mortalidad infantil es alta en parte debido a la ausencia de métodos adecuados para la purificación del agua. Se calcula que alrededor de 20 millones de personas (la mayoría niños) mueren en el mundo cada año debido a esto.

Otra ventaja del proceso de cloración es el hecho de que algo de cloro queda disuelto en el agua una vez abandona la planta de purificación por lo que el agua permanece protegida frente a una eventual contaminación posterior. De hecho, una vez purificada el agua, se suele añadir algo de cloro para garantizar su potabilidad a lo largo del tiempo. Es evidente que una vez purificada el agua ya no se van a generar cantidades apreciables de cloroformo puesto que ha sido ya eliminada casi toda la materia orgánica disuelta. El cloro residual existe a menudo en forma de cloraminas (NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3), que se producen por reacción entre el ácido hipocloroso y el amoníaco procedente de la materia orgánica. El cloro combinado (en forma de compuestos clorados que pueden disociarse en agua generando cloro), aunque no es tan rápido desinfectando como el ácido hipocloroso, posee un elevado tiempo de residencia por lo que es muy indicado para dotar al agua de una protección duradera, generando niveles de cloroformo muy inferiores.

Un tema de calidad de agua preocupante involucra al patógeno *Cryptosporidium*, un parásito mortal que es resistente a la cloración y que es

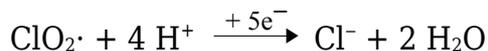
tan pequeño que atraviesa los filtros empleados durante el proceso de purificación. Varias soluciones posibles pasan por la aplicación de monocloramina después de la purificación (por cloración) o de la ozonación, así como el uso de filtros aún más finos.

Otros métodos diferentes a la cloración. En ciertos lugares, principalmente en Europa, suelen utilizarse otros métodos para la desinfección del agua. Uno de los métodos alternativos más habituales consiste en la **ozonación**, que consiste en el empleo de ozono (O₃), al ser este un agente oxidante potente. Como el ozono tiene una vida media muy corta, no puede almacenarse por o que debe generarse *in situ* por medio de un proceso bastante caro que consiste en aplicar una descarga eléctrica de unos 25000 voltios en aire seco. El aire resultante, cargado de ozono, es burbujeado a través del agua, siendo 10 minutos suficiente como tiempo de contacto. Aunque algunos agentes contaminantes reaccionan directamente con ozono (sobre todo aquellos con dobles enlaces), se cree que el mecanismo principal no es por reacción directa, sino *via* radicalaria al generar este numerosos radicales en agua, como hidroxilo (HO·) e hidroperóxido (HOO·).

El ozono reacciona con bromo, y bromuros para generar distintos compuestos orgánicos que pueden ser potencialmente tóxicos, además de bromato (BrO₃⁻) que es un agente cancerígeno en ensayos con animales, el cual reacciona también con la materia orgánica para generar nuevos compuestos tóxicos.

Debido a que la vida de una molécula de ozono es corta, no existe una protección residual del agua, una vez termina el tratamiento de la misma, que la proteja frente a una contaminación posterior.

De forma similar, el **dióxido de cloro** gas, ClO₂·, es un radical que también se emplea para desinfectar el agua al oxidar este a la materia orgánica siguiendo el proceso



Los radicales orgánicos catiónicos creados en la semirreacción de oxidación que acompaña al proceso anterior, reaccionan después para oxidarse completamente. Puesto que el dióxido de cloro es solo oxidante y no clorante, se originan muchos menos compuestos tóxicos como subproductos. Algo de clorito (ClO₂⁻) y clorato (ClO₃⁻) suele formarse por el uso de dióxido de cloro, lo que ha suscitado cierta preocupación, ya que pueden reaccionar con algo de materia orgánica para generar nuevos compuestos clorados.

El dióxido de cloro tampoco puede almacenarse ya que es explosivo en altas concentraciones, por lo que ha de generarse *in situ* a partir de clorito sódico, según el proceso



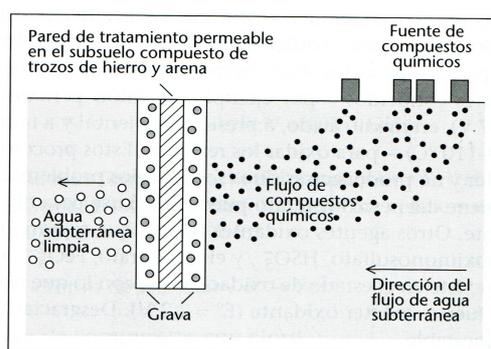
La **luz ultravioleta** también puede emplearse para la desinfección del agua. Para ello, se usan potentes lámparas que contienen vapor de mercurio, cuyos átomos excitados emiten luz UV-C centrada en los 254 nm, que se sumergen en el flujo de agua. Habitualmente son necesarios 10 segundos de irradiación para eliminar los microorganismos patógenos, al destruir las moléculas de ADN e impedir su posterior replicación, por lo que los

microorganismos quedan desactivados. La ventaja de esta técnica es que el uso de lámparas resulta muy adecuado para pequeñas poblaciones al ser estas fácilmente manejables e instalables. Además resulta innecesario la realización de controles químicos. Su uso se complica debido a la presencia de hierro y sustancias húmicas disueltas, que absorben esta luz y disminuyen la cantidad disponible para desinfección. Pequeñas partículas suspendidas pueden también bloquear se efecto al crear sombras sobre las dianas que se pretenden destruir o incluso absorber bacterias, protegiéndolas de la luz.

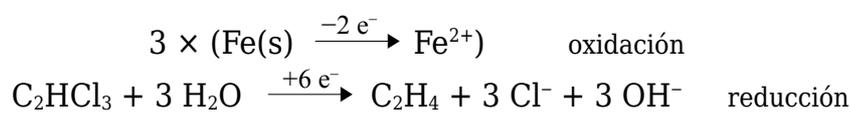
También pueden emplearse determinados sistemas basados en **nanofiltros**, esto es, filtros de un tamaño de poro tan pequeño (1 nm) que impiden el paso de bacterias, virus y materia orgánica.

Remediación in situ de aguas subterráneas que contienen compuestos organoclorados

Especialmente aplicado sobre compuestos organoclorados volátiles (principalmente constituidos por 1 o 2 átomos de carbono), existe un método que permite la limpieza de un agua subterránea sin necesidad de bombearla hacia la superficie. Este método consiste en crear una pared artificial de arena en la dirección del movimiento del agua, de tal forma que estos compuestos van quedando retenidos en dicha pared. Esta, contiene trozos de hierro que actúa como reductor, limpiando así las moléculas que quedan retenidas.



Lo que sucede es que el hierro se oxida a Fe(II), pasando a disolverse en el agua, y los átomos de cloro contenidos en los compuestos orgánicos (tricloroetano, en el ejemplo) se reducen a Cl⁻ a través de las siguientes semireacciones:



Uno de los subproductos es el ión hidróxido. Este reacciona con los bicarbonatos presentes en el agua (cálcicos si es un agua calcárea, que es lo habitual) para generar carbonatos, los cuales, al aumentar su concentración y rebasar el valor de K_{ps}, precipitan en forma de carbonato cálcico. Además, se ha visto que si los trozos de

hierro se recubren de níquel, se incrementa la velocidad de degradación de los compuestos clorados en un factor de 10, lo que alimenta aún más sus posibilidades de uso.

Parece que esta nueva técnica podría funcionar durante varios años, y que además podría aplicarse (adaptándola convenientemente) a la descontaminación de aguas y suelos con iones metálicos tóxicos. Por ejemplo, el hierro es capaz de reducir el Cr^{6+} , altamente cancerígeno, a Cr^{3+} que es menos peligroso y además precipita como hidróxido.

La **biorremediación** es el término aplicado a la descontaminación del agua o del suelo utilizando procesos bioquímicos. Existen bastantes progresos en esta línea, sobre todo en lo que se refiere a la presencia de etenos clorados. En condiciones aeróbicas se ha visto que la biodegradación de cloroetenos es menos eficiente a medida que aumenta la cantidad de átomos de cloro en la molécula. Esto hace que sea un método poco efectivo, por ejemplo, para el percloroetano (PCE). No obstante, en condiciones anaeróbicas, la biodegradación reductiva del PCE y del TCE (tricloroetano) procede de forma más rápida, sobre todo si se añade una sustancia oxidable como el metanol, a fin de suministrar electrones para el proceso de reducción (ya que el Cl orgánico pasa a Cl^-). El problema es que la deshalogenación gradual de estos compuestos conduce en un momento dado a la obtención de cloruro de vinilo ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), que es un cancerígeno conocido. Como contrapartida, se ha descubierto una bacteria que elimina todo el cloro de disolventes del tipo TCE y PCE. La biorremediación se emplea para tratar muchas formas de residuo y se utiliza cada vez más ampliamente.

Una vez empleado uno de estos métodos alternativos para la desinfección del agua, y adecuadamente filtrada puede emplearse la cloración como método duradero para su mantenimiento habida cuenta de que la cantidad de materia orgánica presente ya debería de ser muy pequeña.