

4. SÓLIDOS EN CONTACTO CON AGUAS NATURALES

4.1 INTRODUCCIÓN.....	2
4.2 EQUILIBRIOS EN FASE SÓLIDA.....	4
4.2.1. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.....	5
4.2.2 EFECTO DEL IÓN COMÚN	6
4.3 SOLUBILIDAD DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS EN FUNCIÓN DEL pH	7
4.4 SOLUBILIDAD DE CARBONATOS.....	9
4.4.1 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO CALCICO EN SISTEMA CERRADO	10
4.4.2 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO CALCICO EN SISTEMA ABIERTO	12
4.4.3 COMPARACIÓN SISTEMAS ABIERTOS-CERRADOS	13
4.4.4 APLICACIÓN A LOS TRATAMIENTOS DE AGUA.....	14
4.5 COMPETICIÓN ENTRE FASES INSOLUBLES.....	17
4.6 EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS	18
4.6.1 FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE COMPLEJOS	19
4.6.2 CONSTANTES DE FORMACIÓN	20
4.7 COMPLEJACIÓN Y SOLUBILIDAD	23
4.7.1 HIDRÓLISIS DE IONES METÁLICOS	24
4.7.2 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO CALCICO CON ESPECIES COMPLEJAS	25
4.7.3 OTROS COMPLEJOS EN AGUAS NATURALES	27

4.1 INTRODUCCIÓN

- Las aguas naturales interaccionan con rocas y sedimentos produciendo la solubilización de ciertos sólidos.
- La composición química del agua natural se puede alterar por precipitación de minerales, por la subsiguiente sedimentación de estos sólidos en soluciones sobresaturadas.
- Los sólidos pueden ser transportados y ser eliminados precipitar o por los organismos →.....organismos marinos incorporan sílice y calcio
- La solubilidad de ciertos metales Cd, Hg, Pb repercute en su toxicidad
- Equilibrios entre las fases sólida y disuelta es lenta y no se da en todos los casos. Incluye diferentes fases como la formación de complejos, formación de especies polinucleares, intercambio con las arcillas, interacción con CO₂ gaseoso, etc
- La solubilidad de ciertos elementos metálicos dependen del estado redox

Precipitación supone: nucleación, crecimiento del cristal, aglomeración y maduración de los sólidos

LIMITACIONES E INCONVENIENTES

- Los cálculos de equilibrio en que intervienen sólidos en aguas son, en general, menos representativos de las situaciones reales que los cálculos de equilibrio ácido-base, debido:
 1. Algunos equilibrios heterogéneos se establecen con lentitud
 2. La fase sólida termodinámicamente estable puede que no sea la que se forme.
 3. La solubilidad depende tanto del grado de cristalinidad como del tamaño de la partícula de los sólidos (que pueden variar según el caso)
 4. Puede haber sobresaturación, es decir que las concentraciones en solución excedan a las que se predicen en los cálculos de equilibrio.
 5. Los iones producidos por disolución de sólidos pueden seguir reaccionando en la solución.
 6. Los valores de las constantes de equilibrio en sistemas heterogéneos que se encuentran en la información bibliográfica hay variaciones considerables

4.2 EQUILIBRIOS EN FASE SÓLIDA

Cálculos de equilibrio

“Solo si existe un exceso del sólido de interés”

- Una fase sólida o precipitado en un agua que no contiene otros constituyentes más que los derivados por la disolución del precipitado no hay formación de complejos, hidrólisis (BaSO_4 , CaF_2)
- Precipitados que se disuelven para dar solutos reactivos → CaCO_3 , Al(OH)_3
- Sólidos que se disuelven en una solución que contiene especies iguales a la que resulta de la disolución del precipitado Efecto del ión común
- Sistemas más complejos con transferencia de gases y reacciones redox con disolución y precipitación. Se dan en la naturaleza y en tratamientos de agua.

4.2.1. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

$$K_s = \frac{\{Ca^{2+}\}\{SO_4^{2-}\}}{\{CaSO_4(s)\}}$$

actividad fase sólida es 1

$$K_s \approx [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

- Balance masa
- Balance de carga: condición de electroneutralidad

$$[Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}] = 0$$

□ **APLICACIÓN : Ablandamiento**

4.2.2 EFECTO DEL IÓN COMÚN

- disminuye la solubilidad del sólido

<i>solid</i>	<i>solubility</i>	<i>electroneutrality condition</i>
CaSO_4	$\log [\text{Ca}^{2+}] = -\text{p}K_s + \text{pSO}_4^{2-}$	$\log [\text{Ca}^{2+}] = \log [\text{SO}_4^{2-}]$
Ag_2SO_4	$\log [\text{Ag}^+] = -\frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \text{pSO}_4^{2-}$	$\log [\text{Ag}^+] = .3 + \log [\text{SO}_4^{2-}]$
MgF_2	$\log [\text{Mg}^{2+}] = -\text{p}K_s + 2 \text{pF}^-$	$\log [\text{Mg}^{2+}] = -.3 + \log [\text{F}^-]$

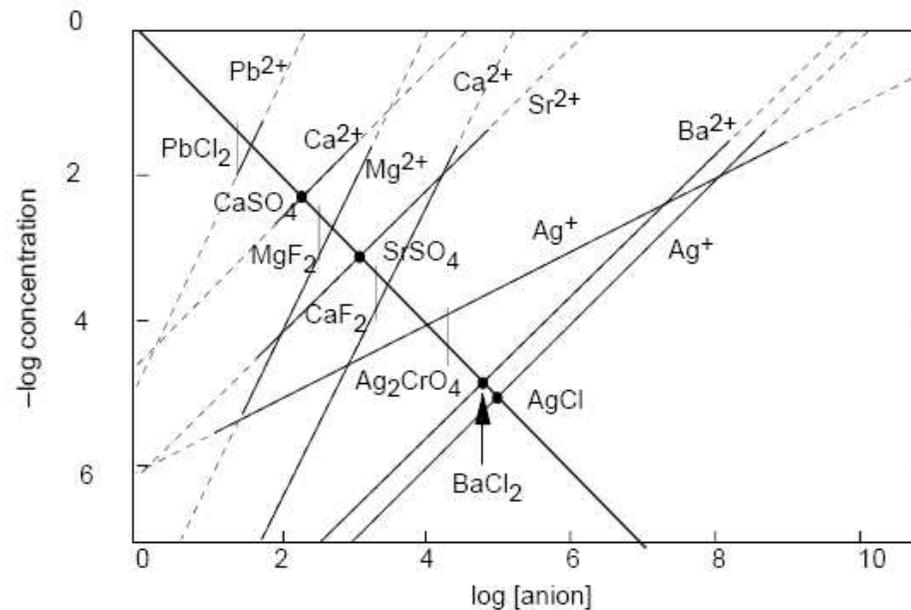
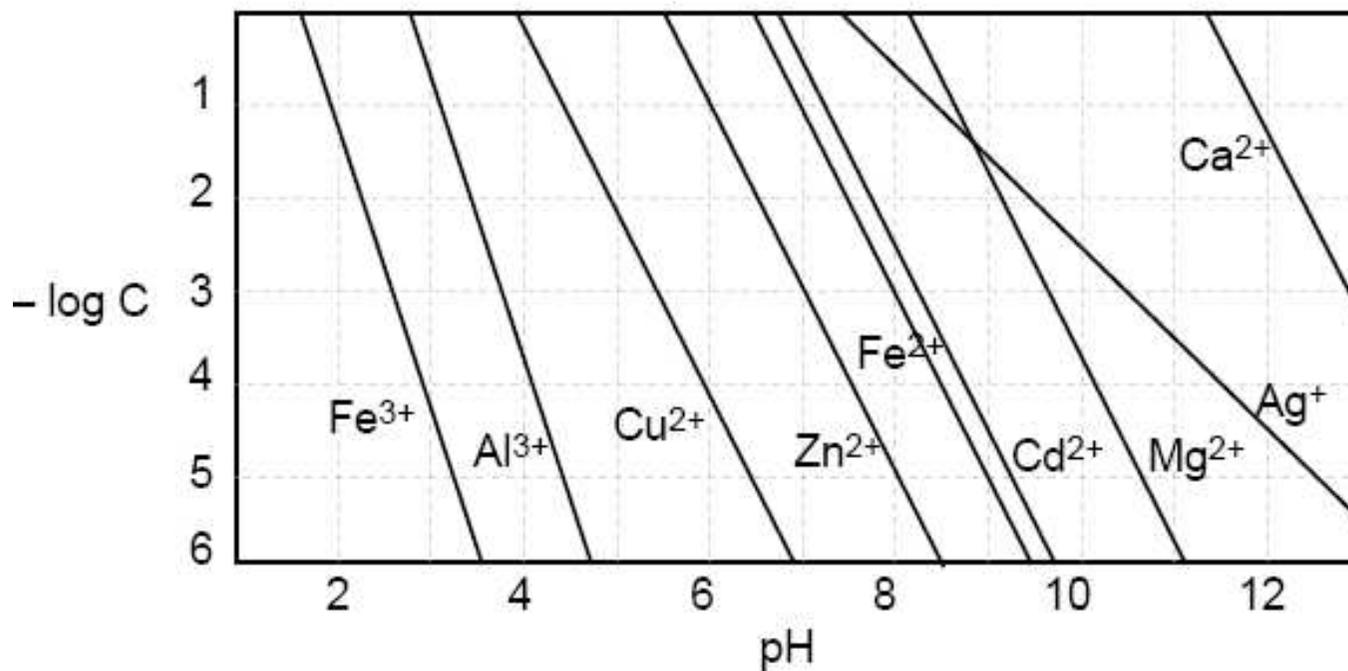


Figure 1: Solubility of “non-hydrolyzing” salts as a function of the common ion concentration. Dashed lines indicate regions of ion-pair or complex formation.

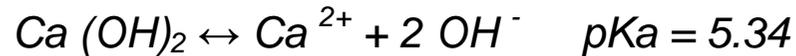
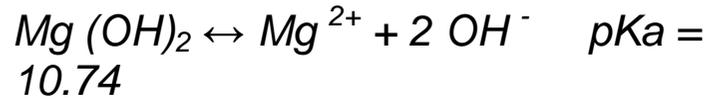
Stumm and Morgan

4.3 SOLUBILIDAD DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS EN FUNCIÓN DEL PH



Stumm and Morgan

Solubilidad de los hidróxidos de Ca y Mg. Diagrama pC-pH



$$-\log [\text{Ca}^{2+}] + 2 \text{pOH} = 5.34$$

$$-\log [\text{Mg}^{2+}] + 2 \text{pOH} = 10.74$$

Condición de electroneutralidad:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

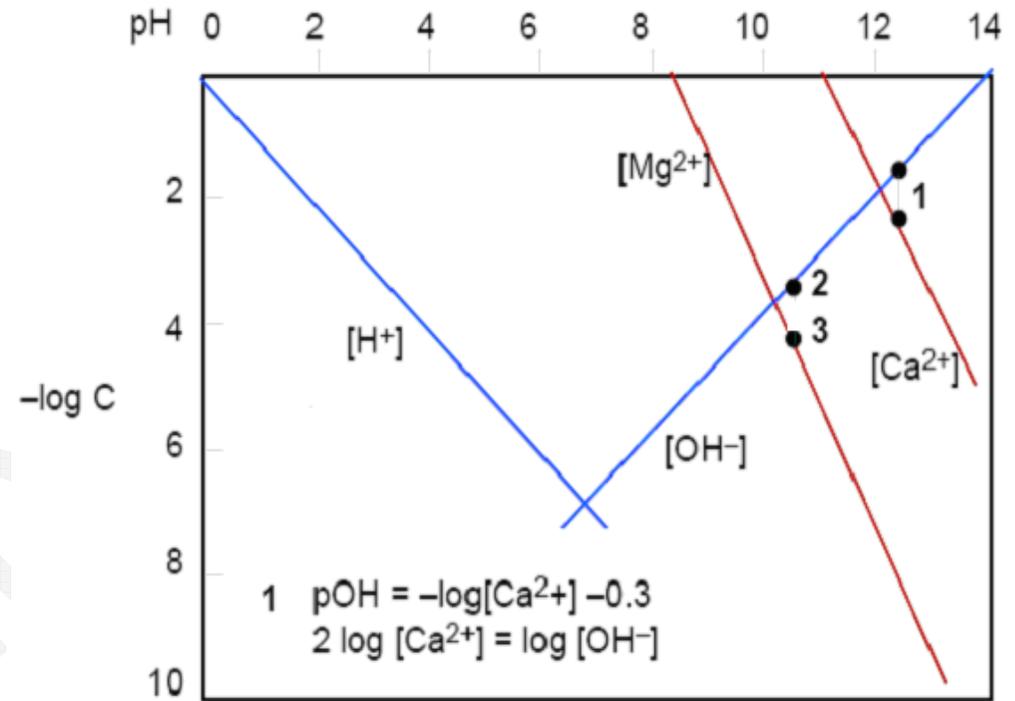
$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Si:

$$[\text{H}^+] \ll 2[\text{Ca}^{2+}]$$

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

$$\text{pOH} = -\log [\text{Ca}^{2+}] - .3$$



$$1) \text{Ca}^{2+} = 0.01 \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 1.7$$

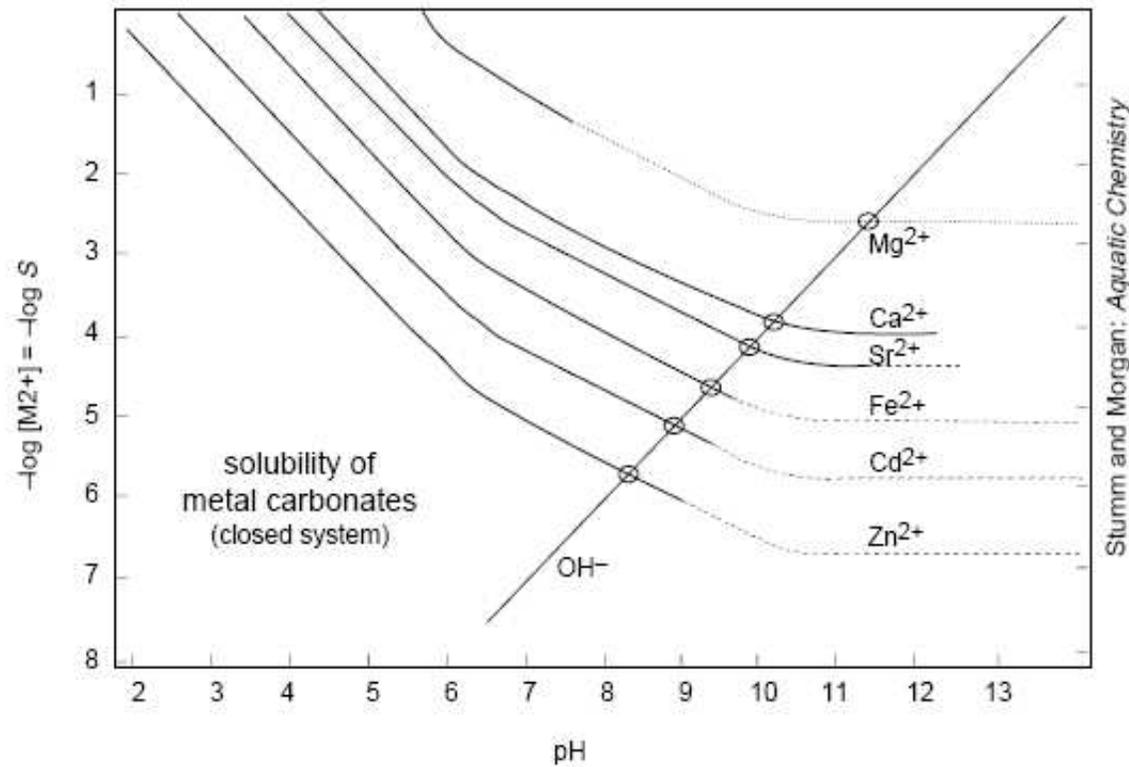
$$2) \text{Mg}^{2+} = 10^{-3.8} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 3.5$$

$$3) \text{Mg}^{2+} = 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 3.5$$

Snoeyink and Jenkins

4.4 SOLUBILIDAD DE CARBONATOS

Solubilidad de carbonatos metálicos en sistema cerrado. DIAGRAMA - log C-pH



Stumm and Morgan

4.4.1 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO CALCICO EN SISTEMA CERRADO



Especies:



$$C_{\text{TCO}_3} = s \text{ (solubilidad)} = \text{cte}$$

Equilibrios: K_w, K_1, K_2, K_s

Balance de masa:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Condición de electroneutralidad:

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

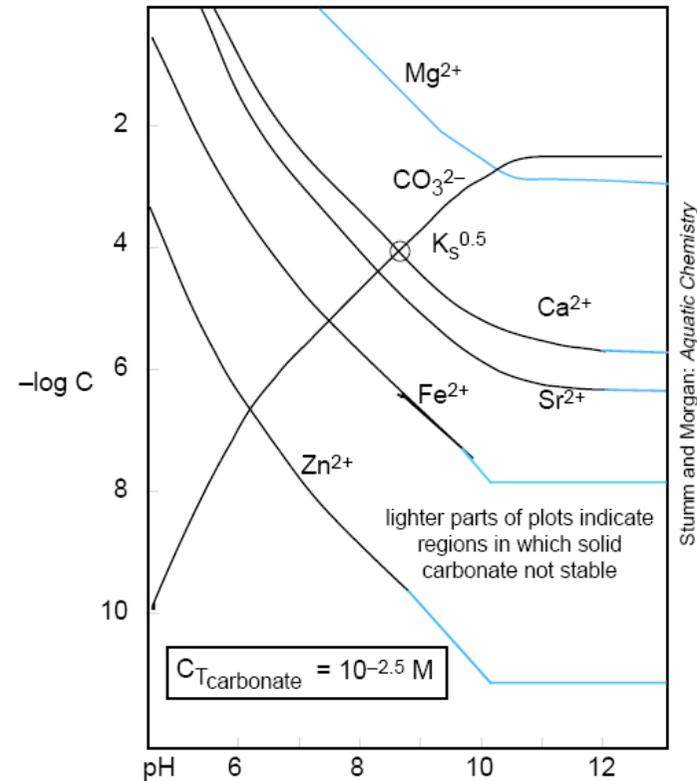
En equilibrio:

$$\left(\frac{K_s}{\alpha_2}\right)^{\frac{1}{2}} (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 0$$

$$C_{T, \text{CO}_3} = 10^{-2.5} \text{ M}, K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$C_{T, \text{CO}_3} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = (K_s/\alpha_2)^{1/2}$$



Stumm and Morgan

Solubilidad del CaCO_3 en sistema cerrado.-Efecto de la C_T de Carbonatos

Ejemplos

a) $C_{T, \text{CO}_3} = 10^{-2} \text{ M}$ y $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$

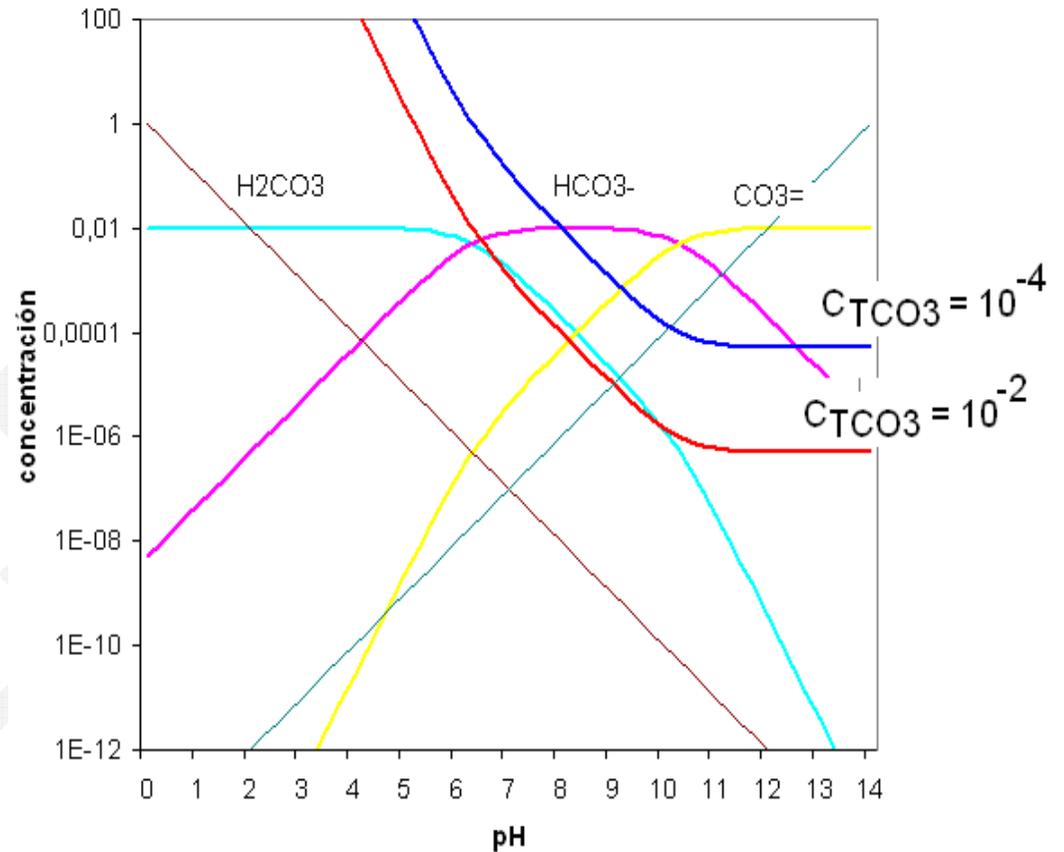
→ pH saturación = 8 agua

sobresaturada, precipita el $\text{CaCO}_{3(s)}$

b) $C_{T, \text{CO}_3} = 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$

→ pH saturación = 10.3

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_s}{C_T \alpha_2}$$



4.2 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO CALCICO EN SISTEMA ABIERTO



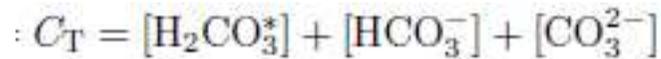
Especies:



Equilibrios: K_H, K_w, K_1, K_2, K_s



Balance de masa:



Condición de electroneutralidad:

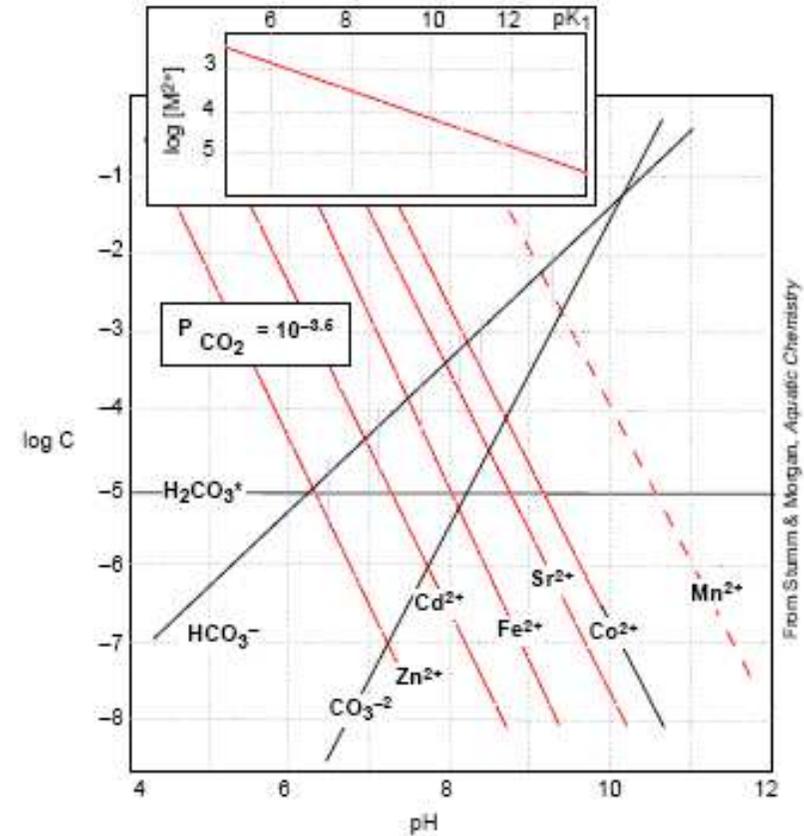


En equilibrio:

$$2 \frac{K_s (K_H P_{\text{CO}_2}) \alpha_0}{\alpha_2} + [\text{H}^+] = \frac{K_H P_{\text{CO}_2}}{\alpha_0} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Gráficamente:

pH equilibrio para $\text{CaCO}_3 \rightarrow 8.4$



Solubilidad de carbonatos metálicos en función del pH para sistema abierto a $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$

(Stumm and Morgan)

4.4.3 COMPARACIÓN SISTEMAS ABIERTOS-CERRADOS

	cerrado	$P_{CO_2}=10^{-3,5}$ atm	$P_{CO_2}=10^{-2}$ atm	pH ácido
pH	9,95	8,3	7,3	8,0
$[Ca^{2+}, mol/L]$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$(12,5 \text{ a } 15) \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$[Ca^{2+}] mg /L CaCO_3$	12,7	50	125 a 150	250
Alcalinidad, eq/L	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$(2,5 \text{ a } 3) \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

- Sistemas cerrados (**aguas de lagos estratificados**) → **baja alcalinidad y dureza.**
- Sistemas abiertos la concentración de bicarbonatos aumenta → **pH disminuye al burbujear CO₂, aumenta alcalinidad y dureza.**
- **Aguas subterráneas o freáticas** → efecto disolvente del CO₂ (procesos biológicos) sobre las rocas carbonatadas → **mayor alcalinidad y dureza.**
- Sistemas abiertos, **agua de lluvia (pH ácidos)** sobre el suelo → **valores altos de alcalinidad y dureza**

4.4.4 APLICACIÓN A LOS TRATAMIENTOS DE AGUA: ABLANDAMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO DE AGUA

- ❖ **Agua esta saturada respecto a $\text{CaCO}_{3(s)}$**
- ❖ **Si no es así ¿está subsaturada o sobresaturada?**
- ❖ **¿Qué cantidad de productos químicos debe adicionarse para obtener agua de una alcalinidad, pH, dureza y grado de saturación respecto al CaCO_3 ?**

RESOLUCIÓN:

- ❖ **Sistema cerrado**
- ❖ **Composición del sistema antes de la dosificación**
- ❖ **Composición después del tratamiento**
- ❖ **Determinar si la solución está en equilibrio**

SOLUBILIDAD DE CARBONATOS

- PARA CONOCER SI UN AGUA ESTA EN EQUILIBRIO CON $\text{CaCO}_3(\text{s})$ SE PUEDE USAR EL I.L.

- ✓ I.L. = 0 ($\Delta G = 0$) Equilibrio
- ✓ I.L. < 0 Agresivo Subsaturada
- ✓ I.L. > 0 ingrustante Sobresaturada

- PARA CONOCER LA CANTIDAD DE $\text{CaCO}_3(\text{s})$ QUE PRECIPITA O SE DISUELVE → INTENSIDAD DE AMORTIGUACIÓN

- I.L. + INTENSIDAD DE AMORTIGUACIÓN → **POTENCIAL DE PRECIPITACIÓN**
(4-10 mg/L $\text{CaCO}_3(\text{s})$)

- ✓ En los sistemas heterogéneos la adición o eliminación de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ no afecta a la acidez total. Es decir, la acidez es constante en soluciones en contacto con calcita o sedimentos. Esto es debido a que:

$$\text{Acidez Total} = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-], \text{ no hay } \text{CO}_3^{2-}$$

✓ Para sistemas con precipitación: *mientras se de la precipitación y la disolución)*

$$\text{Alcalinidad Total} - [\text{Ca}^{2+}] = \text{Constante (en eq/L)}$$

✚ **Una ligera sobresaturación de CaCO_3 (s) y alcalinidad elevada aumenta la capacidad de amortiguación del agua contra el CO_2 generado en los sistemas de distribución y evita la corrosión**

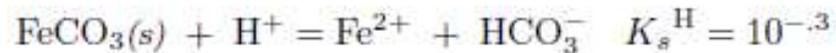
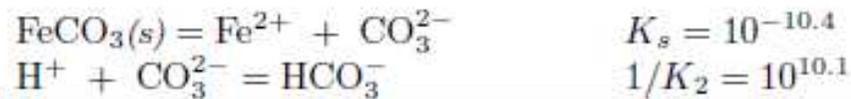
✚ **Aguas con bajo Ca y poca alcalinidad baja intensidad de amortiguación se debe elevar el IL para evitar corrosión**

4.5 COMPETICIÓN ENTRE FASES INSOLUBLES

Diagrama de solubilización FeCO_3 y Fe(OH)_2 competición entre fases insolubles

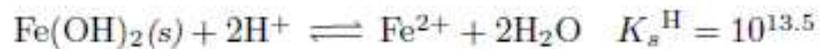
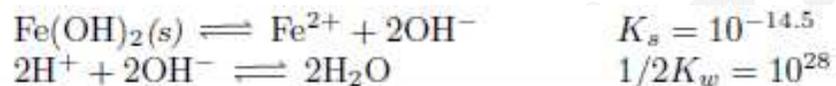
Equilibrios:

a)

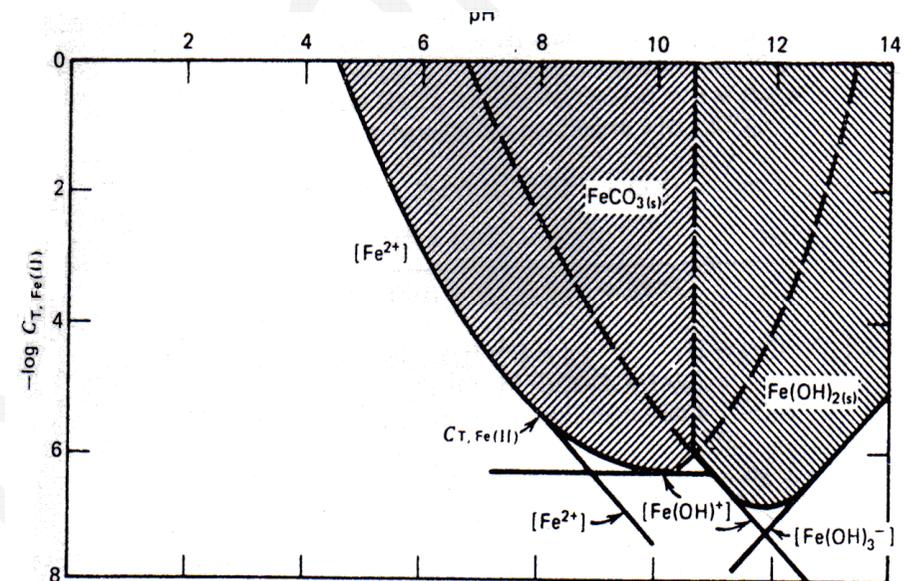


$$\log [\text{Fe}^{2+}] = \log K_s^H - \text{pH} - \log [\text{HCO}_3^-]$$

b)



$$\log [\text{Fe}^{2+}] = \log K_s^H - 2 \text{pH}$$



Snoeyink and Jenkin

Ejemplo:

$$\text{pH} = 6.8 \text{ y alcalinidad} = [\text{HCO}_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\log [\text{Fe}^{2+}] = -2.3 \quad (\text{ec. a})$$

Gráficamente:

FeCO_3 controla solubilidad del Fe

4.6 EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Complejos están formados por un átomo central (metal) rodeados de una serie de ligandos (iones o moléculas)

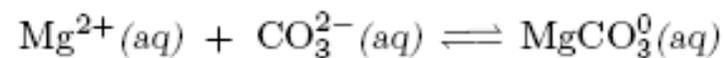
TIPOS DE COMPLEJOS

- **Metales A** (Na, K, Mg, Ca, Al, Si) forman complejos estables con ligandos que contienen oxígeno como dador de electrones (CO_3^{2-} , OH^- , boratos)
- **Metales B** (Ag, Zn, Hg, Pb, Sn) forman complejos estables con ligandos que contienen azufre, fósforo o nitrógeno (NH_3 , S^{2-} , PO_4^{3-})
- Metales de transición contienen al menos diez electrones externos asociados a diferentes intermedios. Sería el caso de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+}
- Metales alcalinos forman los complejos menos estables
- Ligandos PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- son excelentes formadores de complejos

4.6.1 FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE COMPLEJOS

Estabilidad viene determinada por la constante de equilibrio

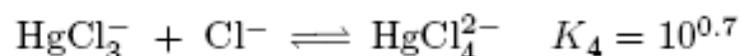
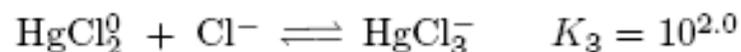
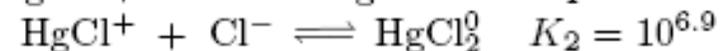
ligand + central metal ion \rightleftharpoons complex



$$K = \frac{\{\text{MgCO}_3^0\}}{\{\text{Mg}^{2+}\}\{\text{CO}_3^{2-}\}} = 10^{3.4}$$

4.6.2 CONSTANTES DE FORMACIÓN

- **CONSTANTE DE FORMACIÓN SUCESIVAS:** constante de formación del complejo por incorporación de un ligando en cada etapa



- **CONSTANTE DE FORMACIÓN TOTAL O GLOBAL:** constante de formación del complejo a partir de sus componentes primarios, metal y ligando

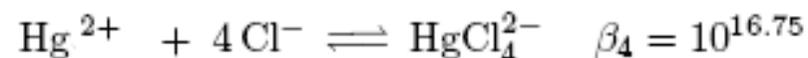
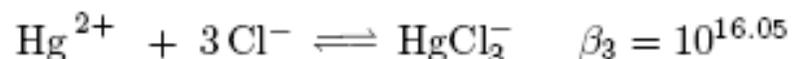
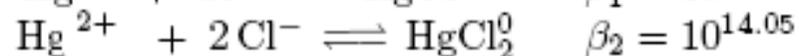
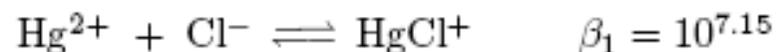


Diagrama pC-pL complejos del Hg con Cl

Especies:



Ligando = Cl

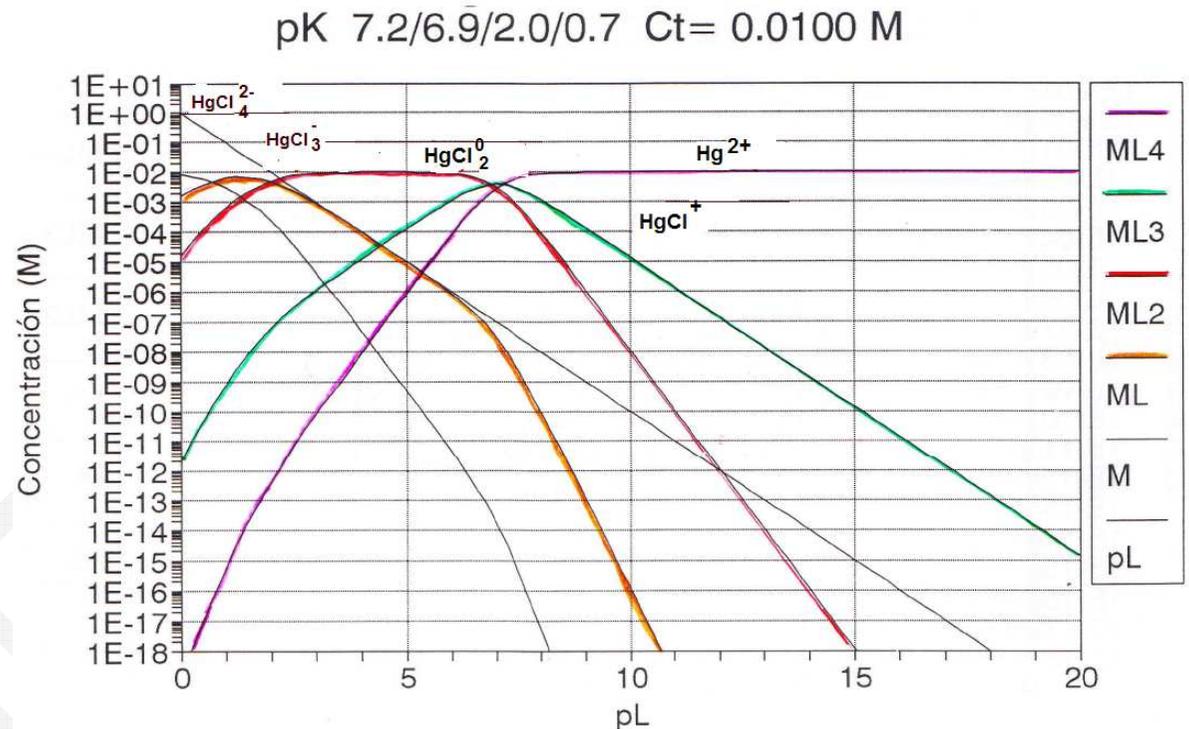
Metal = Hg

Equilibrios: K_1, K_2, K_3, K_4 (constantes de formación sucesivas)

Balance de masa:

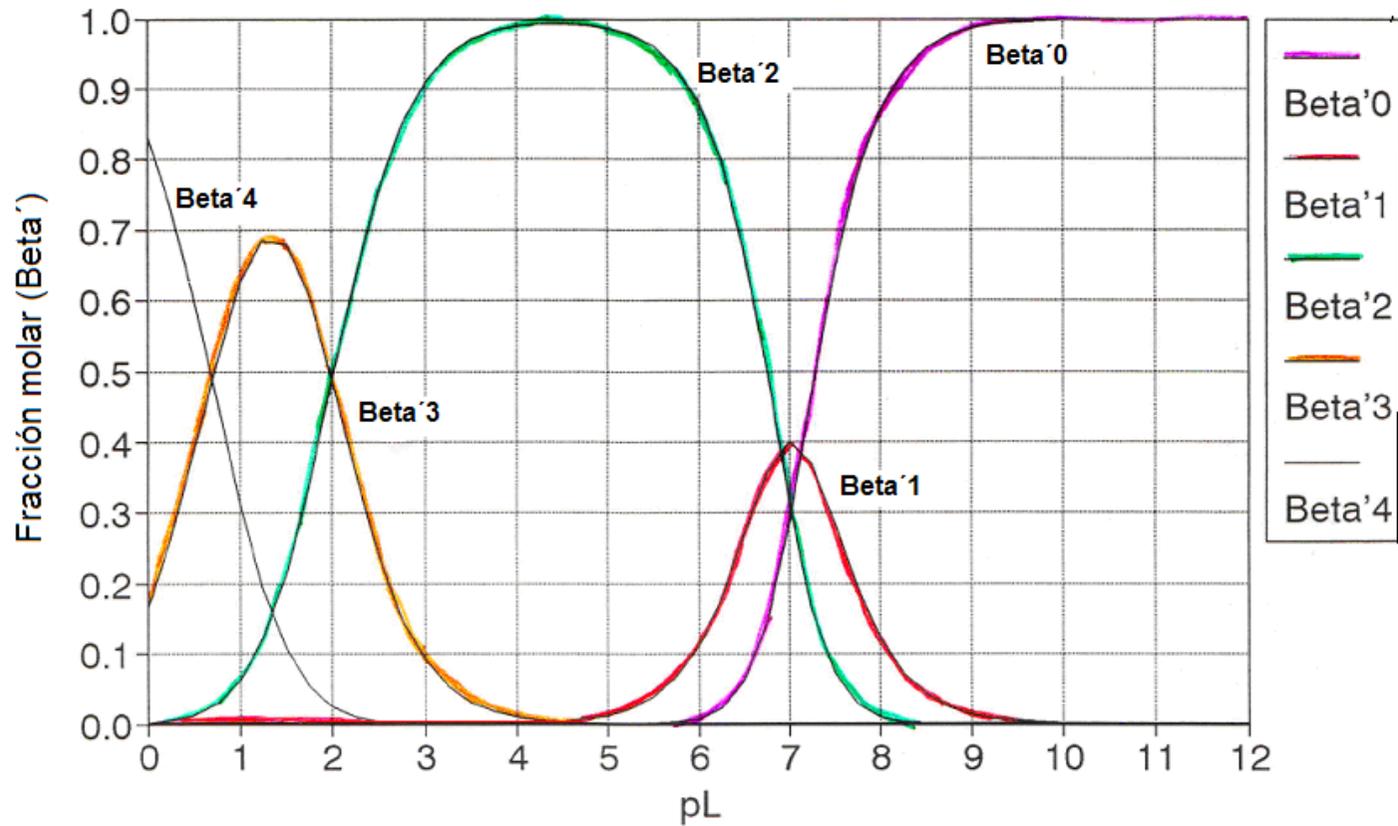
$$C_{T, \text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2^0] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]$$

$$C_{T, \text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{HgCl}^+] + 2[\text{HgCl}_2^0] + 3[\text{HgCl}_3^-] + 4[\text{HgCl}_4^{2-}]$$



$$pL = -\log L = -\log [\text{Cl}^-]$$

Diagrama de distribución complejos del Hg con Cl



$$\text{Beta}'_0 = [\text{Hg}^{2+}] / C_{T, \text{Hg}} \quad \text{Beta}'_1 = [\text{HgCl}^+] / C_{T, \text{Hg}} \quad \text{Beta}'_2 = [\text{HgCl}_2^0] / C_{T, \text{Hg}} \quad \text{Beta}'_3 = [\text{HgCl}_3^-] / C_{T, \text{Hg}} \quad \text{Beta}'_4 = [\text{HgCl}_4^{2-}] / C_{T, \text{Hg}}$$

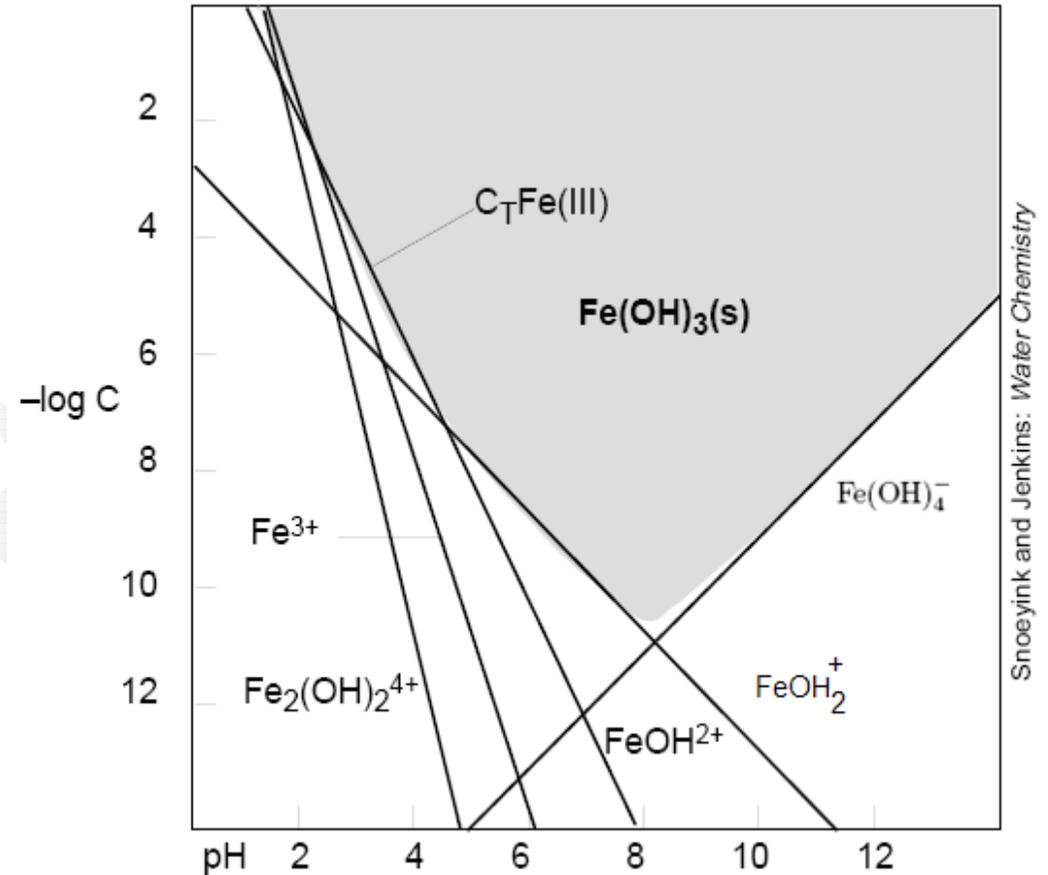
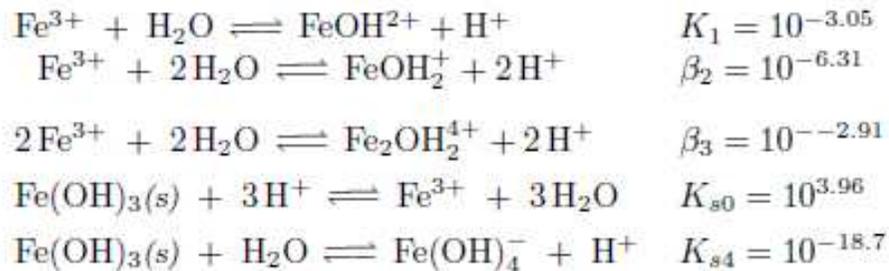
4.7 COMPLEJACIÓN Y SOLUBILIDAD

- Formación de complejos aumenta la solubilidad de un elemento
- Solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
- Solubilidad del $\text{CaCO}_{3(s)}$

4.7.1 HIDRÓLISIS DE IONES METÁLICOS

Diagrama de solubilización del Fe(OH)_3 con formación de complejos a 25°C

Equilibrios para trazar el diagrama

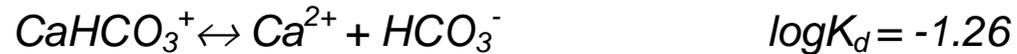


Gráficamente se concluye:

- a los pH aguas naturales (7-9) $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$ es insignificante,
- \rightarrow especies solubles predominantes FeOH_2^+

Snoeyink and Jenkin

4.7.2 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO CALCICO CONSIDERANDO ESPECIES COMPLEJAS



Balance de masas:

$$[\text{Ca}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3^{\circ}]$$

$$C_{T, \text{CO}_3} = [\text{H}_3\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3^{\circ}] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

✚ La formación de complejos incrementa la solubilidad de sólidos ligeramente solubles, $\text{CaCO}_{3(s)}$

✚ Ablandamiento: el Ca residual inferior al calculado

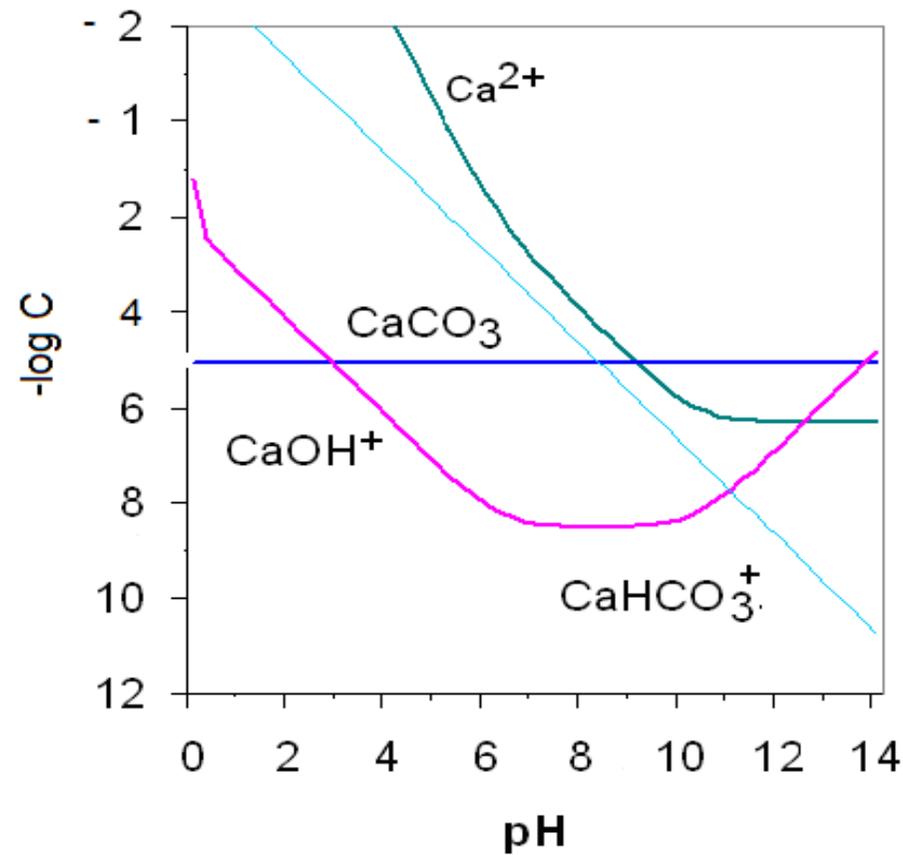


Diagrama -log C - pH de especies carbonatadas con formación de complejos, $C_{T,CO_3} = 10^{-3} M$

4.7.3 OTROS COMPLEJOS EN AGUAS NATURALES

- Complejos entre Na, Ca, Mg, K con Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}
- Complejos inorgánicos de metales traza: OH^- , HS^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} y en menor medida con NH_3 , F^- , Br^- , CN^- , PO_4^{3-}
- Complejos orgánicos: sustancias húmicas, agentes fuertemente quelantes (EDTA, NTA), ligandos producidos por el plancton