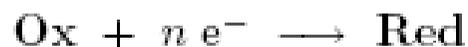


TEMA 5. EQUILIBRIOS REDOX EN AGUAS NATURALES

5.1 EQUILIBRIOS REDOX Y pE	2
5.1.1 Ec. de Nernst:	3
5.1.2 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIOS REDOX EN AGUAS.....	5
5.2 DIAGRAMAS – log C- pE.....	6
5.2.1 LÍMITES DE ESTABILIDAD EN EL AGUA.	6
5.2.2 DIAGRAMA pC – pE para Fe(II)/Fe (III) a pH =2	7
5.2.3 DIAGRAMA pC – pE para HS ⁻ /SO ₄ ²⁻ a pH= 10.....	8
5.3 DIAGRAMAS pE – pH	9
5.3.1 DIAGRAMA pE – pH para especies de Fe (II) y Fe (III)	10
5.3.2 COMPORTAMIENTO DEL Fe EN DIFERENTES AMBIENTES	12
5.4 EQUILIBRIOS REDOX DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA EN EL MEDIO ACUÁTICO	14
5.4.1 ORDEN DE UTILIZACIÓN PREFERENCIAL	16
5.4.2 COMPUESTOS DE AZUFRE	19
5.4.3 COMPUESTOS DE NITRÓGENO.....	20
5.4.4 COMPUESTOS Fe y Mn.....	22
5.4.5 COMPUESTOS DE CARBONO	23

5.1 EQUILIBRIOS REDOX Y pE



Oxidación → pérdida de electrones

Reducción → ganancia de electrones.

Especie Reducida → especie que tiene capacidad de perder electrones. **DONANTE** de electrones.

Especie Oxidada → especie que tiene capacidad de ganar electrones. **ACEPTADOR** de electrones

El tratamiento formal de estas semirreacciones escritas en función de los electrones, puede hacerse de dos formas distintas:

- Mediante el concepto de actividad del electrón (pe)
- Mediante la ecuación de Nernst (Eh)

Ambos tratamientos son equivalentes y los valores de pe y Eh pueden ser fácilmente calculados uno a partir del otro.

- La intensidad de la oxidación o reducción puede expresarse por el pE

$$pE = - \log a_e$$

$a_e = \text{actividad del electrón}$

- El potencial de la reacción depende de concentración de reactivos y productos.

5.1.1 Ec. de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{n} \log Q$$

$$R = 8.3 \text{ J/mol.k}$$

$$T = 298 \text{ k}$$

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

$n = n^\circ \text{ electrones intercambiados.}$

$$Q = [\text{productos}] / [\text{reactivos}]$$

Desde el punto de vista termodinámico

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

En equilibrio:

$$pE^\circ = \frac{1}{n} \log K = \frac{1}{n} \frac{-\Delta G^\circ}{2.3RT} = \frac{FE^\circ}{2.3RT}$$

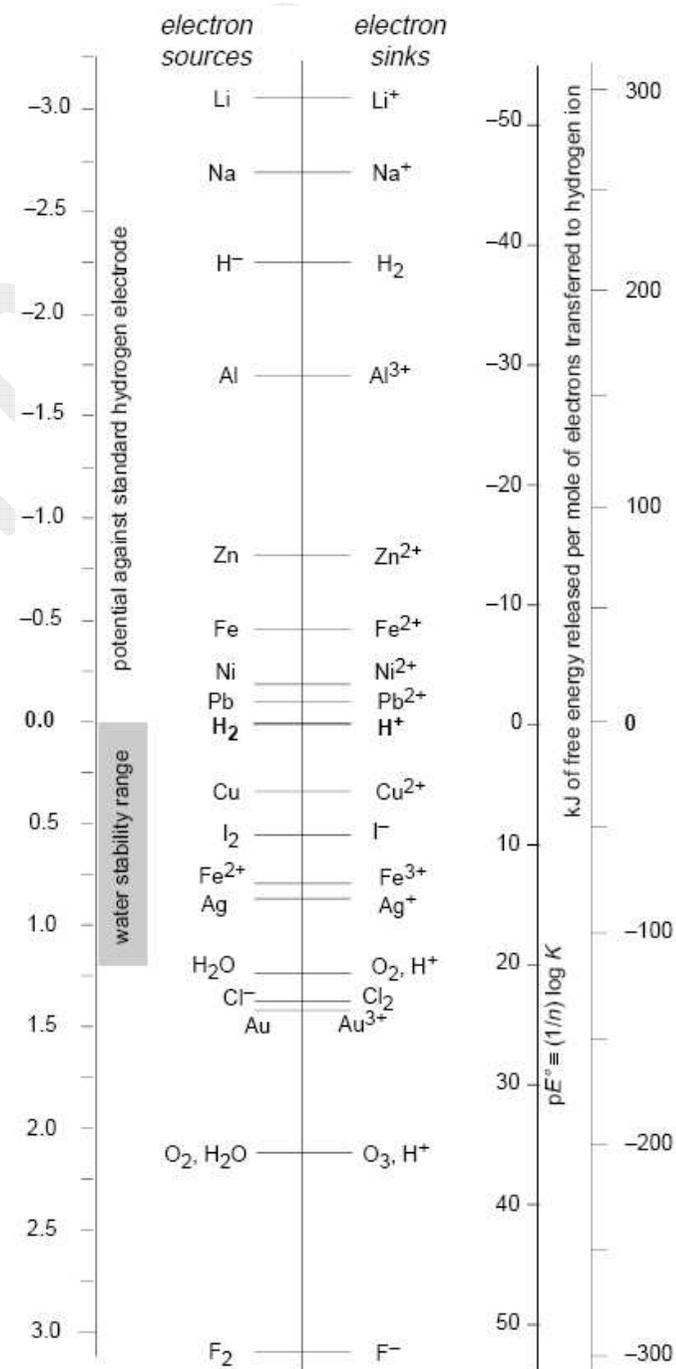
Diagrama de energía libre en soluciones acuosas

$$\Delta G = -nFE$$

ΔG = Cambio en la energía de Gibbs

<i>couple</i>	E° (v)	ΔG° kJ	$\log K_{\text{red}}$	pE°
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	-2.71	261.5	-45.8	-45.8
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	-2.67	515.2	-97.0	-48.5
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	-1.66	480.5	-84.3	-28.1
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76	146.7	-25.79	-12.9
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44	84.91	-14.8	-7.4
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	39.56	-6.9	-6.9
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40	77.19	-13.61	-6.8
$\text{Pb}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13	25.09	-4.27	-2.1
$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(g)$	0	0	0	0
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34	-65.61	11.44	5.7
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77	25.09	13.0	13.0
$\text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.06	-102.3	17.9	17.9
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	-474.7	83.10	20.8
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.24	-598.2	105.2	21
$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	-308.8	54.0	27.0

Table 1: Standard EMF's and pE° values for some common redox couples.



5.1.2 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIOS REDOX EN AGUAS

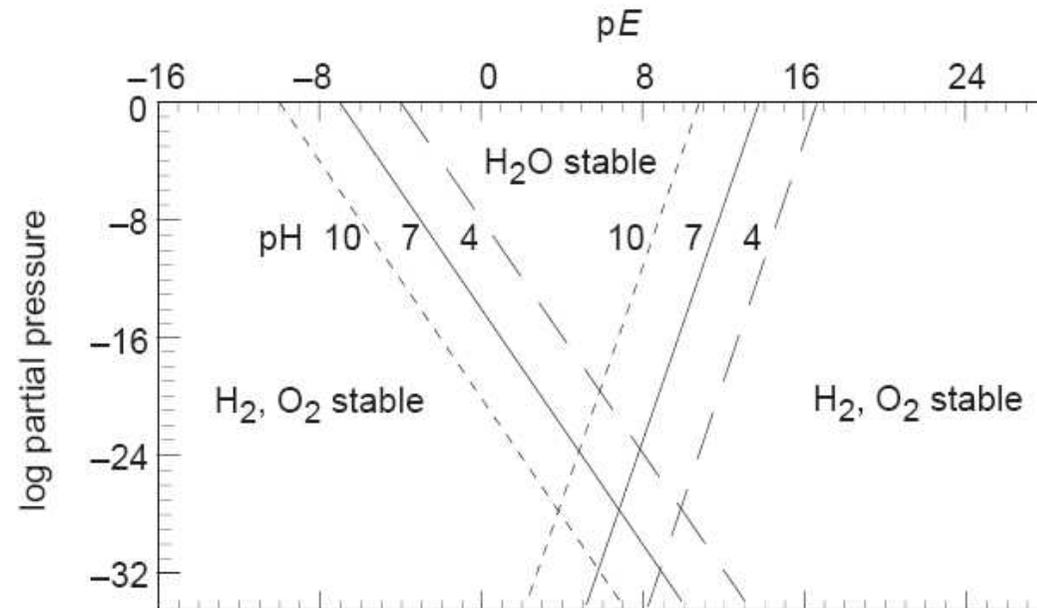
- Ecuaciones de equilibrio redox
- Balance de masas
- Balance de electrones

TIPOS:

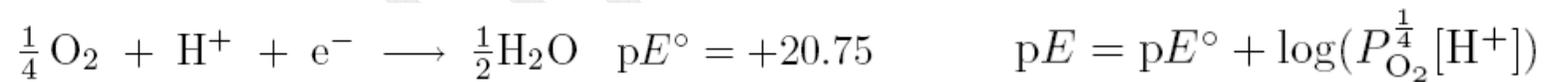
- **DIAGRAMAS pC – pE**
- **DIAGRAMAS pE - pH**

5.2 DIAGRAMAS – log C- pE

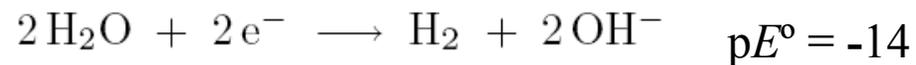
5.2.1 LÍMITES DE ESTABILIDAD EN EL AGUA.



○ OXIDACIÓN DEL AGUA



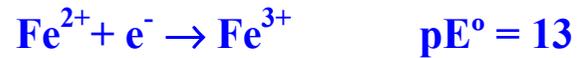
○ REDUCCIÓN DEL AGUA



$$pE = pE^\circ - \log P_{\text{H}_2} [\text{OH}]^2$$

5.2.2 DIAGRAMA pC – pE para Fe(II)/Fe (III) a pH =2

Equilibrios redox:



Balance de masas:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = C_1 \quad pC = -\log C_{T,Fe}$$

Balance de electrones:

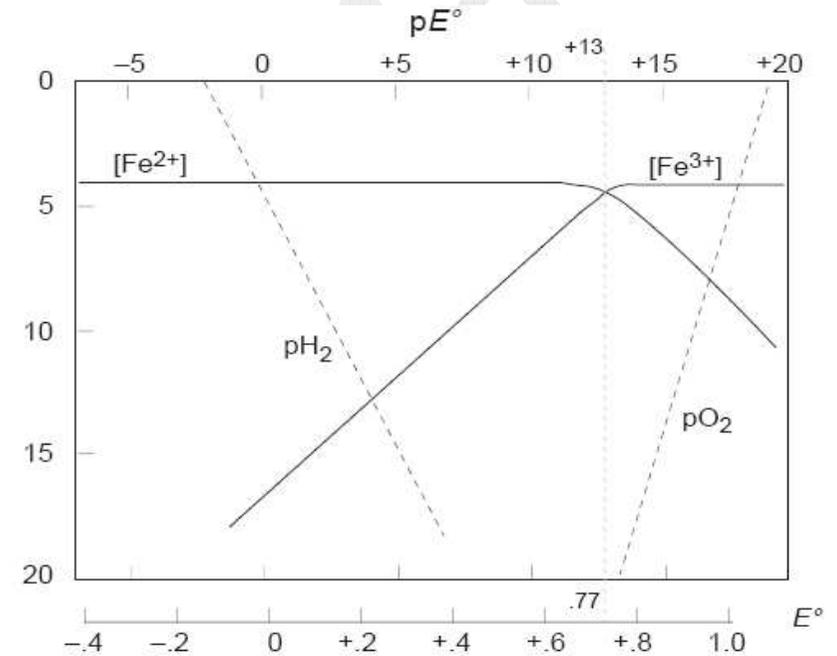
$$pE = -\log [e^-]$$

Resolución:

$$pE = pE^\circ \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$pE < pE^\circ$	$[\text{Fe}^{3+}] \sim \frac{C_{T,Fe} K^{-1}}{[e^-]}$ $[\text{Fe}^{2+}] \sim \frac{C_{T,Fe} [e^-]}{K^{-1}}$	$\log[\text{Fe}^{3+}] = \log C_{T,Fe} + pE - pE^\circ$ $\log[\text{Fe}^{2+}] = \log C_{T,Fe}$
$pE > pE^\circ$	$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{T,Fe} K^{-1}}{K^{-1}}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_{T,Fe} [e^-]}{K^{-1}}$	$\log[\text{Fe}^{3+}] = \log C_{T,Fe}$ $\log[\text{Fe}^{2+}] = \log C_{T,Fe} + pE^\circ - pE$

log concentration or log partial pressure



5.2.3 DIAGRAMA pC – pE para HS⁻ /SO₄²⁻ a pH= 10

Equilibrios redox:



$$pE = \frac{1}{8} \log K + \frac{1}{8} \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]^9}{[\text{HS}^-]}$$

$$pE = -7 + \frac{1}{8} \log[\text{SO}_3^{2-}] - \frac{1}{8} \log[\text{HS}^-] \quad \text{para pH} = 10$$

Balance de masas:

$$C_{T,S} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HS}^-]$$

$$pC = -\log C_{T,S} = 4$$

Balance de electrones:

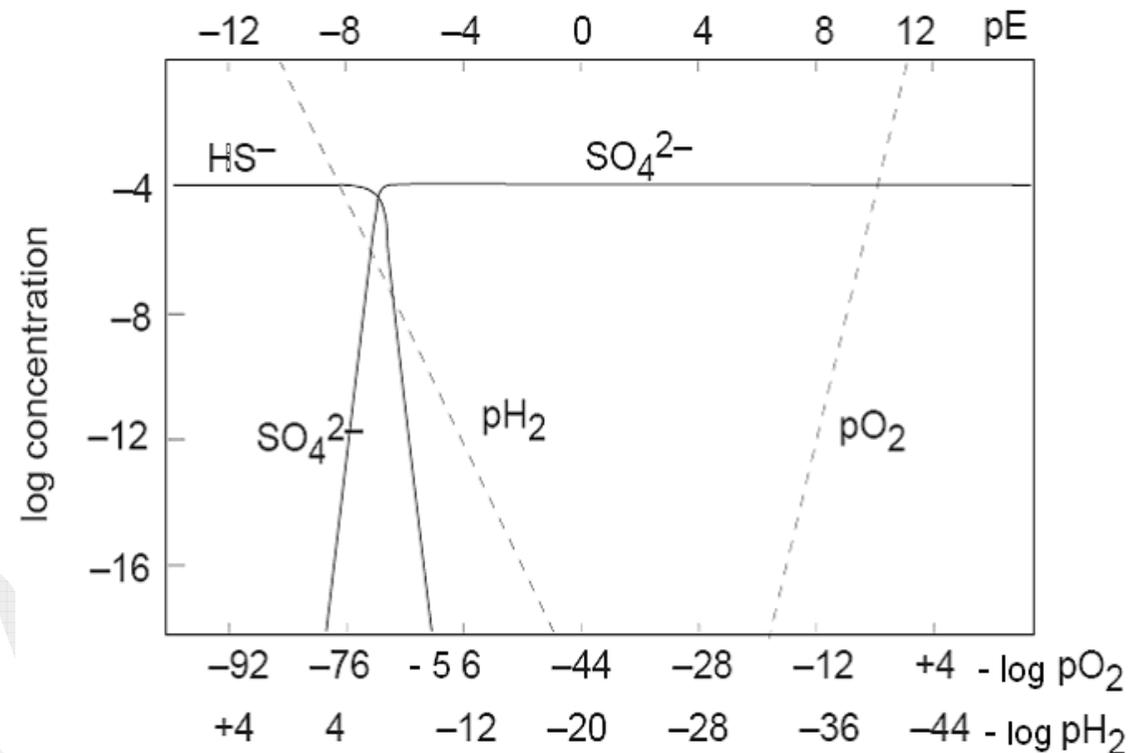
$$pE = -\log [e^-]$$

Resolución:

$$pE = pE^\circ \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HS}^-] \rightarrow pE = -7$$

$$pE < pE^\circ \rightarrow [\text{HS}^-] \gg [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow \log [\text{SO}_4^{2-}] = 8pE + 7 + \log C_{T,S}$$

$$pE > pE^\circ \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] \gg [\text{HS}^-] \rightarrow \log [\text{SO}_4^{2-}] = -8pE - 56 + \log C_{T,S}$$



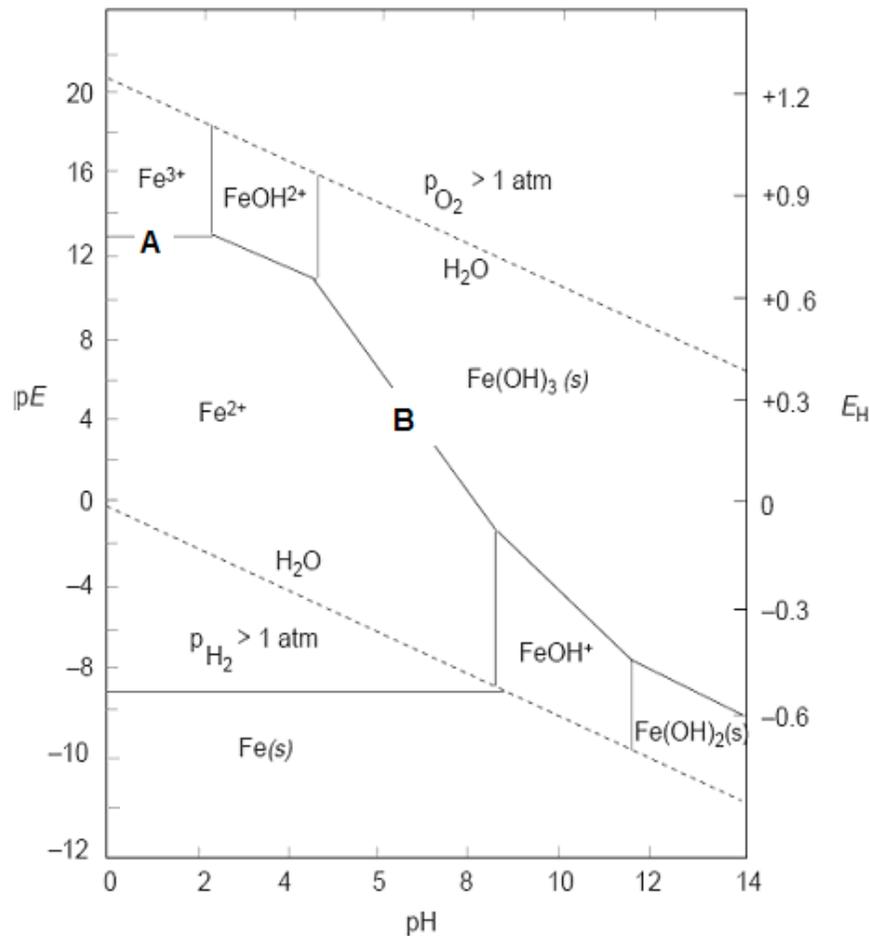
5.3 DIAGRAMAS pE – pH

SISTEMAS REDOX DEL HIERRO

Importancia de los equilibrios Redox del Hierro radican:

- ❖ Las reacciones redox del Fe son importantes en aguas naturales y en sistemas de tratamiento
- ❖ La oxidación de materiales de hierro como pirita produce aguas ácidas y problemas adicionales de **DRENAJES ÁCIDOS DE MINAS.**
- ❖ La oxidación y reducción de Fe en suelos y aguas subterráneas determina el contenido de Fe en las mismas
- ❖ Reacciones redox intervienen en la eliminación de Fe de aguas

5.3.1 DIAGRAMA pE – pH para especies de Fe (II) y Fe (III)



$C_{T, Fe} = 10^{-7} M$

Sólidos; Fe(OH)₂, Fe(OH)₃

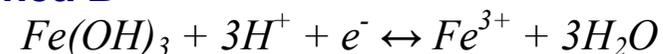
Solución: Fe³⁺, Fe³⁺, FeOH²⁺, FeOH⁺, FeOH₂⁺, Fe²⁺

- Valores altos de pE y bajos pH → Fe³⁺ especie predominante
- Valores bajos de pE y bajos pH → Fe²⁺ especie predominante
- pH altos y pE bajos → precipita Fe(OH)₂
- pH muy altos y pE bajos → precipita Fe(OH)₃
- Gran área de Fe²⁺ en ausencia de oxígeno y de Fe(OH)₃ en condiciones aerobias

Línea A



Línea B



$$pE = -pK - 3pH + pFe^{2+}$$

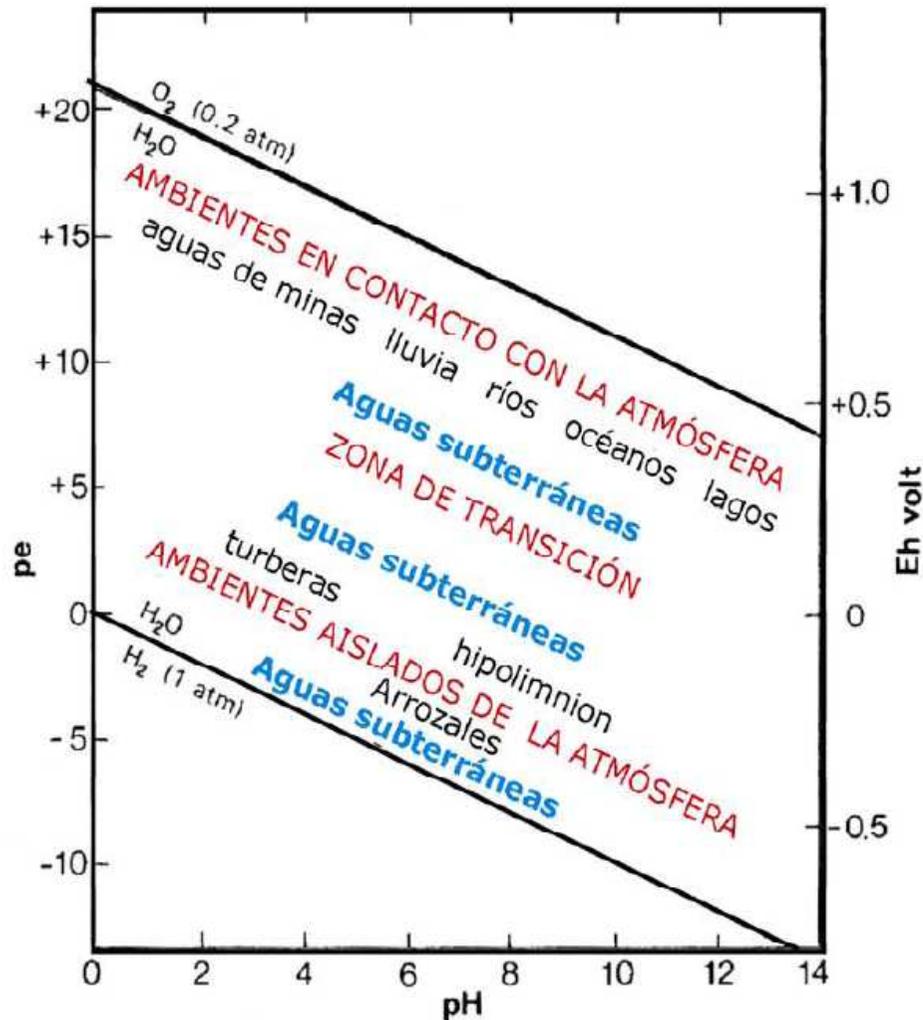
Equilibrios y ecuaciones para la construcción del diagrama pe-pH para Fe(II)-Fe(III) acuoso

Frontera	Reacción	Log K	Condición de equilibrio	Número de línea (figura 7-7)
<i>1. Para fronteras entre dos sólidos</i>				
Fe(OH) _{2(s)} /Fe(OH) _{3(s)}	Fe(OH) _{3(s)} + H ⁺ + e ⁻ → Fe(OH) _{2(s)} + H ₂ O	+4.62	pH + pe = 4.62	1*
<i>2. Para fronteras entre componentes sólidos y en solución</i>				
Fe(OH) _{2(s)} /Fe ²⁺	Fe(OH) _{2(s)} → Fe ²⁺ + 2OH ⁻	-15.1	pH = +6.5 - ½ log [Fe ²⁺]	2
Fe(OH) _{2(s)} /FeOH ⁺	Fe(OH) _{2(s)} + H ⁺ → FeOH ⁺ + 2H ₂ O	+4.6	pH = +4.6 - log [FeOH ⁺]	3*
Fe(OH) _{2(s)} /Fe ³⁺	Fe(OH) _{2(s)} → Fe ³⁺ + 2OH ⁻ + e ⁻	-28.2	pe = +0.2 + 2 pH + log [Fe ³⁺]	4
Fe(OH) _{2(s)} /FeOH ²⁺	Fe(OH) _{2(s)} + H ⁺ → FeOH ²⁺ + H ₂ O + e ⁻	-2.2	pe = +2.2 + pH - log [FeOH ²⁺]	5
Fe(OH) _{2(s)} /Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) _{2(s)} → Fe(OH) ₂ ⁺ + e ⁻	-6.9	pe = +6.9 + log [Fe(OH) ₂ ⁺]	6
Fe(OH) _{2(s)} /Fe ³⁺	Fe(OH) _{2(s)} → Fe ³⁺ + 3OH ⁻	-37.2	pH = +1.6 - ½ log [Fe ³⁺]	7
Fe(OH) _{3(s)} /FeOH ²⁺	Fe(OH) _{3(s)} + 2H ⁺ → FeOH ²⁺ + 2H ₂ O	+2.4	pH = +1.2 - ½ log [FeOH ²⁺]	8
Fe(OH) _{3(s)} /Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) _{3(s)} + H ⁺ → Fe(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O	-2.3	pH = +2.3 - log [Fe(OH) ₂ ⁺]	9*
Fe(OH) _{3(s)} /Fe ²⁺	Fe(OH) _{3(s)} + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 3H ₂ O	+17.9	pe = +17.9 - 3pH - log [Fe ²⁺]	10*
Fe(OH) _{3(s)} /FeOH ⁺	Fe(OH) _{3(s)} + 2H ⁺ + e ⁻ → FeOH ⁺ + 2H ₂ O	+9.25	pe = +9.25 - 2pH - log [FeOH ⁺]	11*

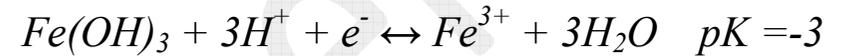
(continuación)

Frontera	Reacción	Log K	Condición de equilibrio	Número de línea (figura 7-7)
<i>3. Para fronteras entre componentes de la solución</i>				
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+13.1	pe = +13.0 - log $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$	12*
Fe ³⁺ /FeOH ²⁺	Fe ³⁺ + H ₂ O → FeOH ²⁺ + H ⁺	-2.4	pH = +2.4 + log $\frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$	13*
Fe ³⁺ /FeOH ⁺	Fe ³⁺ + H ₂ O + e ⁻ → FeOH ⁺ + H ⁺	+4.4	pe = +4.4 + pH - log $\frac{[FeOH^+]}{[Fe^{3+}]}$	14
Fe ³⁺ /Fe(OH) ₂ ⁺	Fe ³⁺ + 2H ₂ O → Fe(OH) ₂ ⁺ + H ⁺	-7.1	pH = +3.6 + ½ log $\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{3+}]}$	15
Fe ²⁺ /FeOH ⁺	Fe ²⁺ + H ₂ O → FeOH ⁺ + H ⁺	-8.6	pH = +8.6 + log $\frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}]}$	16*
Fe ²⁺ /FeOH ²⁺	Fe ²⁺ + H ₂ O → FeOH ²⁺ + H ⁺ + e ⁻	-15.5	pe = +15.5 - pH + log $\frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$	17*
Fe ²⁺ /Fe(OH) ₂ ⁺	Fe ²⁺ + 2H ₂ O → Fe(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺ + e ⁻	-20.2	pe = +20.2 - 2pH + log $\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{2+}]}$	18
FeOH ⁺ /FeOH ²⁺	FeOH ⁺ → FeOH ²⁺ + e ⁻	-6.9	pe = +6.9 - log $\frac{[FeOH^{2+}]}{[FeOH^+]}$	19
FeOH ⁺ /Fe(OH) ₂ ⁺	FeOH ⁺ + H ₂ O → Fe(OH) ₂ ⁺ + H ⁺ + e ⁻	-11.6	pe = +11.6 - pH + log $\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeOH^+]}$	20
FeOH ²⁺ /Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₂ ⁺ + H ⁺ → FeOH ²⁺ + H ₂ O	+4.7	pH = +4.7 - log $\frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe(OH)_2^+]}$	21*

5.3.2 COMPORTAMIENTO DEL Fe EN DIFERENTES AMBIENTES

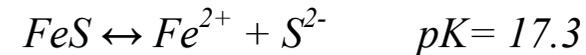


- Aguas de lluvia o ríos ambiente aireado



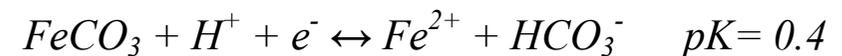
→ baja solubilización de Fe^{3+} , a pH bajos aumenta Fe^{3+}

- Aguas subterráneas ambiente no aireado, con predominio de Fe reducido, como sulfuros



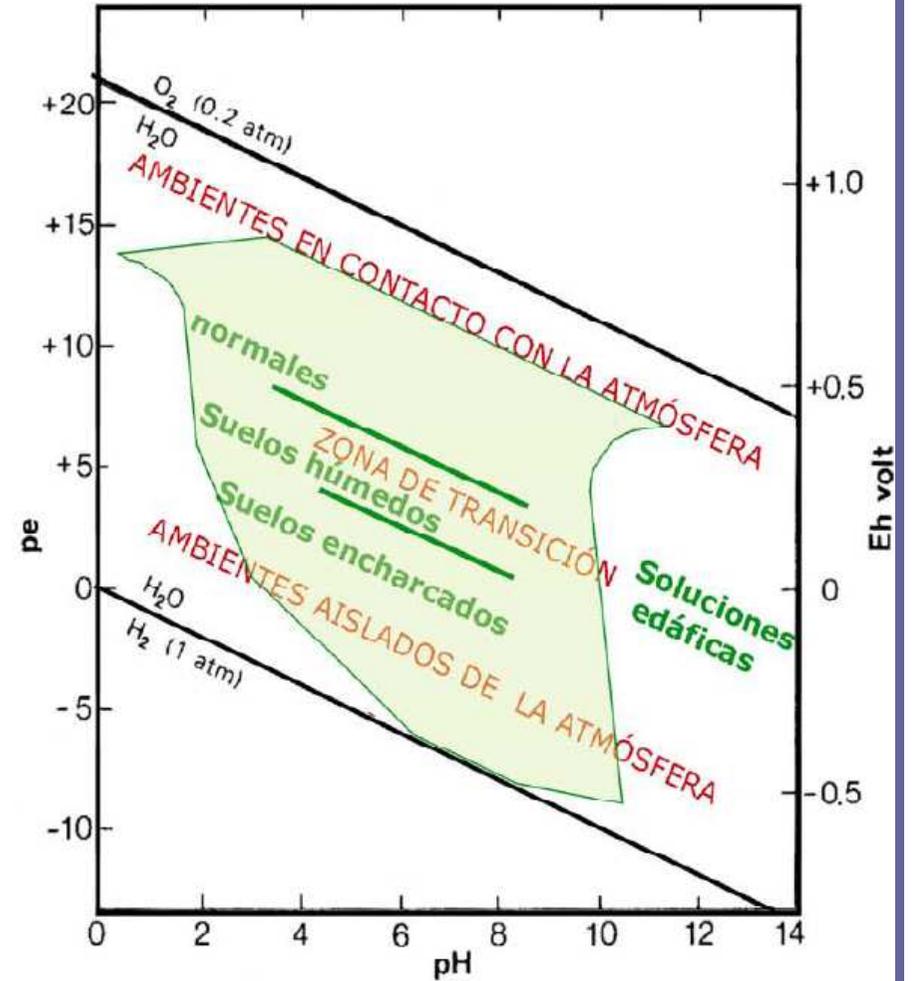
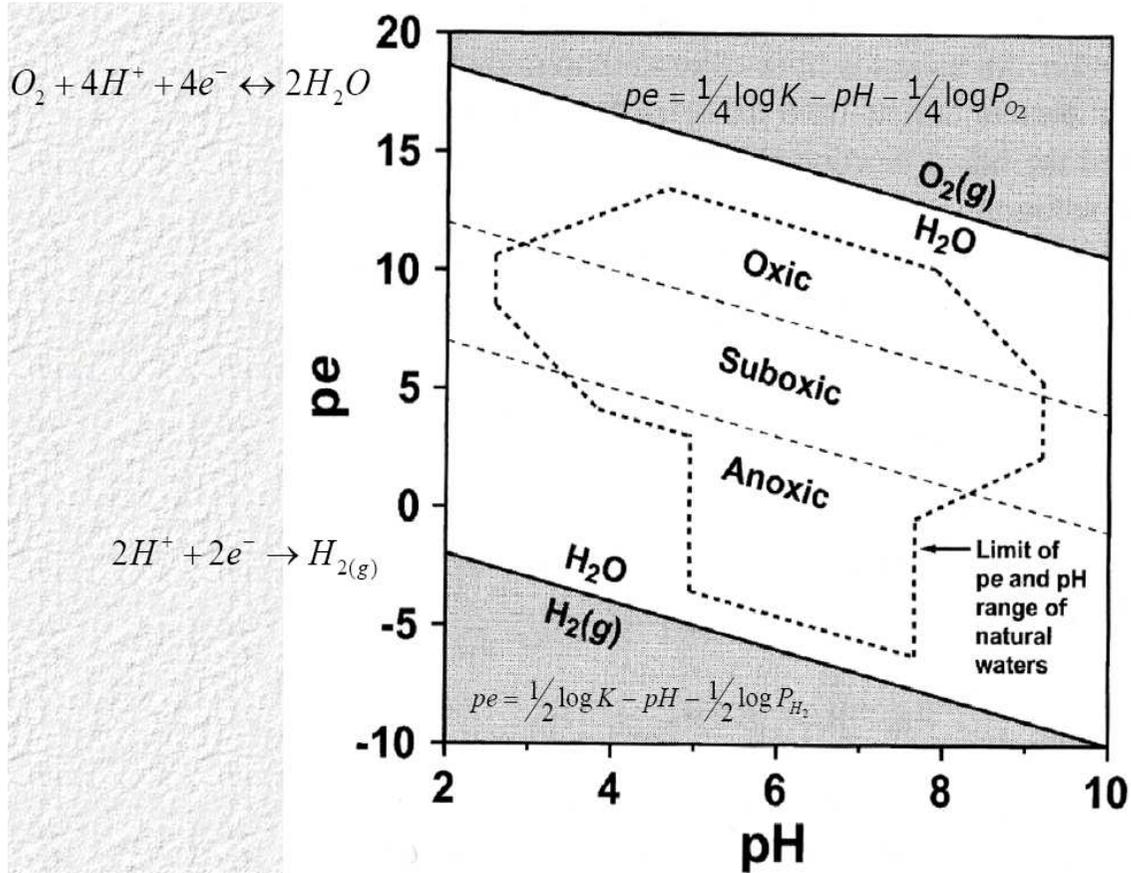
→ baja solubilización de Fe^{2+}

- Zona intermedia, con predominio de Fe reducido, como carbonatos



→ alta solubilización de Fe^{2+}

DIAGRAMA $pE - pH$. Zonas o ambientes en sistemas naturales



5.4 EQUILIBRIOS REDOX DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA EN EL MEDIO ACUÁTICO

- ❖ La reactividad, solubilidad y movilidad de elementos esenciales para sistemas biológicos (Fe, S, N, C, P y elementos metálicos) dependen del potencial redox
 - A potenciales altos Fe y Mn están en estado oxidado y precipitan como hidróxidos → **no biodisponibles**
 - A potenciales bajos Fe y Mn están como Fe^{2+} y Mn^{2+} , solubles → **biodisponibles**
 - El potencial redox disminuye en aguas sometidas a estratificación → **presencia de compuestos reducidos (NH_3 , S^{2-} , Fe^{2+} , CH_4)**
- ❖ La distribución espacial de microorganismos aerobios y anaerobios está determinada principalmente por el potencial redox
 - **Microorganismos aerobios** → **activos a potenciales positivos**
 - **Microorganismos anaerobios** → **activos a potenciales negativos**
- ❖ Existe un orden de **utilización preferencial** de aceptores de electrones

Valores de pE° para reacciones en medio acuoso

	Reaction	pE°	pE°(W)
	1 $\frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+20.75	+13.75
	2 $\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{16} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	+21.05	+12.65
	3 $\frac{1}{2} \text{MnO}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{MnCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	-	+8.9
	4 $\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+14.15	+7.15
	5 $\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	+14.9	+6.15
	6 $\frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	+15.14	+5.82
	7 $\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+9.88	+2.88
	8 $\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{4} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+6.94	-0.06
	9 $\text{FeOOH}(\text{s}) + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-0.08
	10 $\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	+3.99	-3.01
	11 $\frac{1}{6} \text{SO}_3^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{6} \text{S}(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	+6.03	-3.30
	12 $\frac{1}{8} \text{SO}_3^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{8} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+5.25	-3.50
	13 $\frac{1}{8} \text{SO}_3^{2-} + \frac{9}{8} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+4.25	-3.75
	14 $\frac{1}{2} \text{S}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{8} \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+2.89	-4.81
	15 $\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{8} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+2.87	-4.13
	16 $\frac{1}{6} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{3} \text{NH}_4^+$	+4.68	-4.68
	17 $\frac{1}{2} \text{ADP}^+ + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{ADPH}$	-2.0	-5.5
	18 $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0.0	0.0
	19 oxidized ferridoxin + e ⁻ → reduced ferridoxin	-7.1	-7.1
	20 $\frac{1}{4} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{14} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-0.2	-7.2
	21 $\frac{1}{2} \text{HCOO}^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+2.82	-7.68
	22 $\frac{1}{4} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-1.20	-8.20
	23 $\frac{1}{2} \text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{HCOO}^-$	-4.33	-8.33

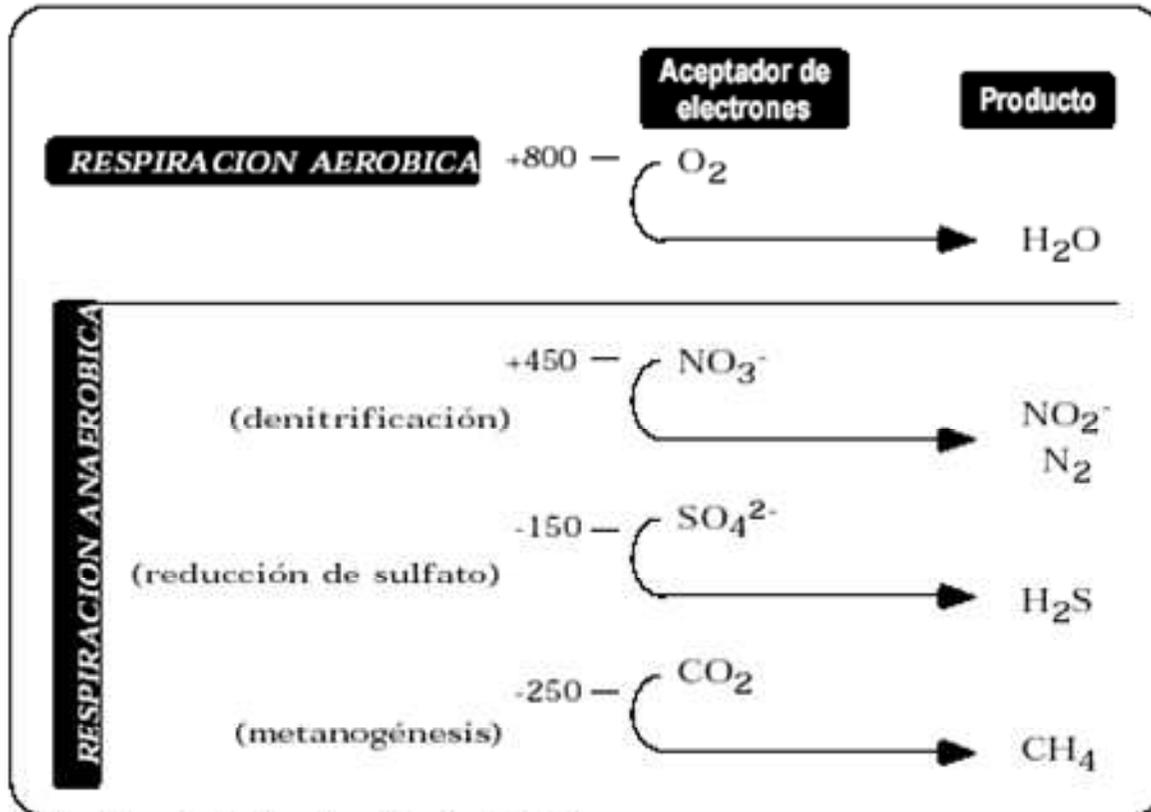
This data is reproduced from Stumm & Morgan's *Aquatic Chemistry*. The pE(W) values refer to pH 7.0 and 25 °C. Oxidants and reductants are assumed to be at unit activities, except for HCO₃⁻, which is at 0.001 M concentration.

OXIDANTES

REDUCTORES

5.4.1 ORDEN DE UTILIZACIÓN PREFERENCIAL

Perfil vertical de potencial redox (mV) en sedimentos



* Modificada de Lynch y Poole (1979).

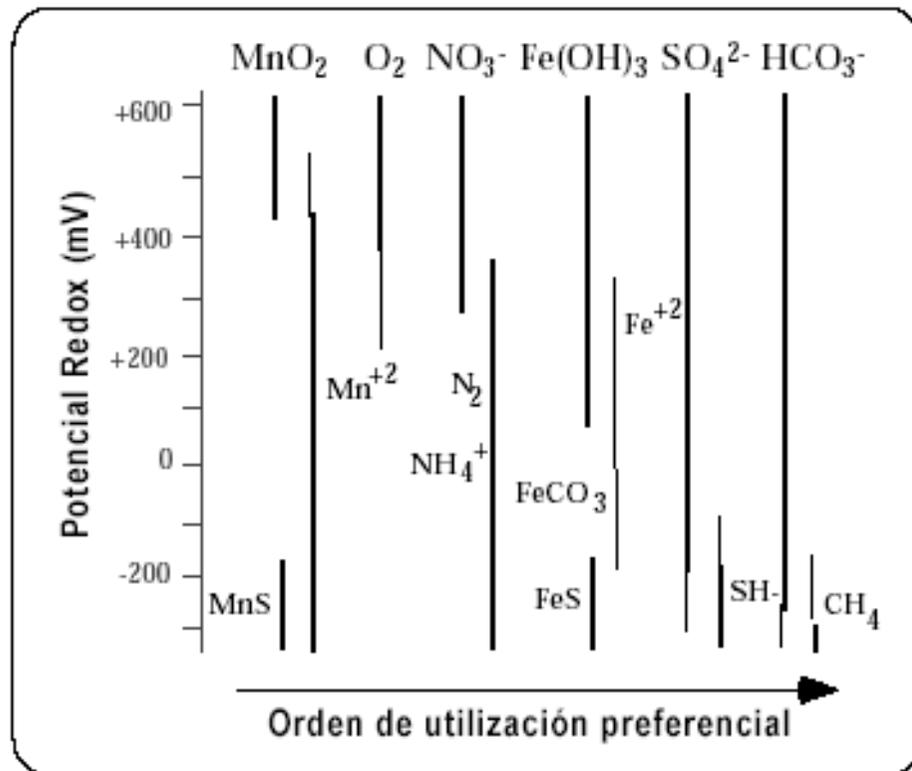
Microorganismos seleccionan de los aceptores de electrones los que le permitan obtener mayor ganancia energética bien de sustrato orgánico (heterótrofos) o inorgánico (quimiolitotrofos).

* pE (E , mV) (+) → microorganismos estrictos aerobios

microorganismos facultativos

* pE (E , mV) (-) → microorganismos estrictos anaerobios

Rangos de potencial redox para la utilización de aceptadores alternos de electrones.



* Modificada de Atlas y Bartha (1993).
Datos originales de Nedwell (1984).

→ condiciones anaerobias y en ausencia de oxígeno, el orden preferencial de aceptador de los electrones provenientes de la oxidación de la materia orgánica sería:



EQUILIBRIOS REDOX DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA

PROCESOS DE OXIDACIÓN DE MATERIA INORGÁNICA AEROBIAS

PROCESO	REACCIÓN
Oxidación de sulfuros	$4O_2 + 2 HS^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + 2 H^+$
Oxidación de hierro	$O_2 + 2 Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 H_2O$
Nitrificación	$2 NH_3 + 4 O_2 \rightarrow 2NO_3^- + 2 H^+ + 2 H_2O$
Oxidación de manganeso	$2Mn^{2+} + 2 H_2O + O_2 \rightarrow 2 MnO_2 + 4 H^+$
Oxidación de sulfuro de hierro	$2FeS_2 + 4 O_2 + 6 H_2O \rightarrow 2 Fe(OH)_3 + 2 SO_4^{2-} + 6 H^+$

BACTERIAS IMPLICADAS

- * Hidrógeno → B. Oxidadoras de H₂: *Pseudomonas*
- * HS⁻, S⁰ → B. del azufre: *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*
- * NH₄⁺, NO₂⁻ → B. Nitrificantes: *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*, *Nitroccoccus*,
- * Fe⁺² → Bacterias del hierro *Thiobacillus ferrooxidans*

PROCESOS ANAEROBIOS QUE CONSUMEN MATERIA ORGÁNICA Y REDUCEN COMPUESTOS INORGÁNICOS

PROCESO	REACCIÓN
Desnitrificación	$5 CH_2O + 4 NO_3^- \rightarrow 5 HCO_3^- + 2 N_2 + H^+ + 2 H_2O$
Reducción de hierro	$CH_2O + 4 Fe(OH)_3 + 7 H^+ \rightarrow 4 Fe^{3+} + HCO_3^- + 10 H_2O$
Reducción de manganeso	$CH_2O + 2 MnO_2 + 3 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + HCO_3^- + 10 H_2O$
Reducción de sulfatos	$2 CH_2O + 2 SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2 HCO_3^- + H^+$
Formación de metano	$2 CH_2O + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^- + H^+$

BACTERIAS IMPLICADAS

- Thiobacillus denitrificans*
- Sulfato-reductoras: *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus*
- Methanobacterium*, *Clostridium*

5.4.2 COMPUESTOS DE AZUFRE

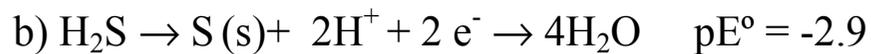
DIAGRAMA pE – pH. Especies de azufre oxidadas y reducidas

Equilibrios ácidos:

$$pK_a \text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- = 7; \quad pK_a \text{HS}^-/\text{S}^{2-} = 13.8;$$

$$pK_a \text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-} = 1.8$$

Equilibrios redox:



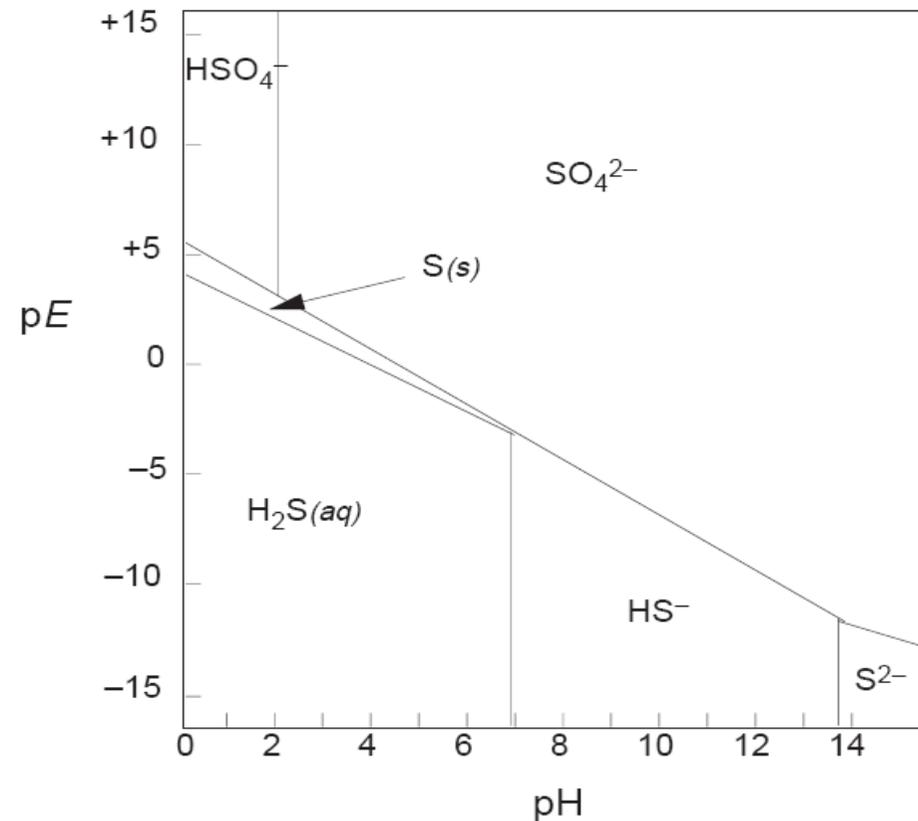
Balance de masas:

$$C_{\text{T,S}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_2\text{S}^*] + [\text{HS}^-] + [\text{S}]$$

$$pC = -\log C_{\text{T,S}} = 4$$

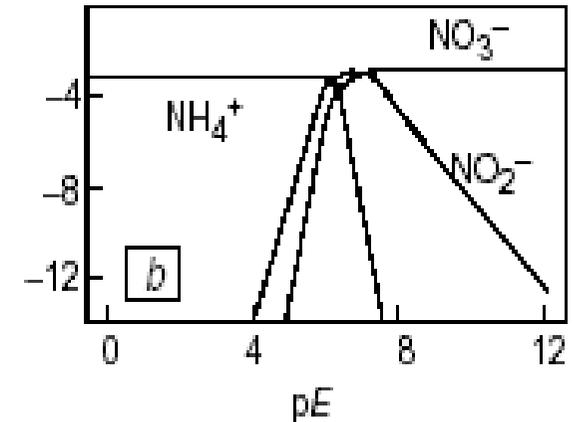
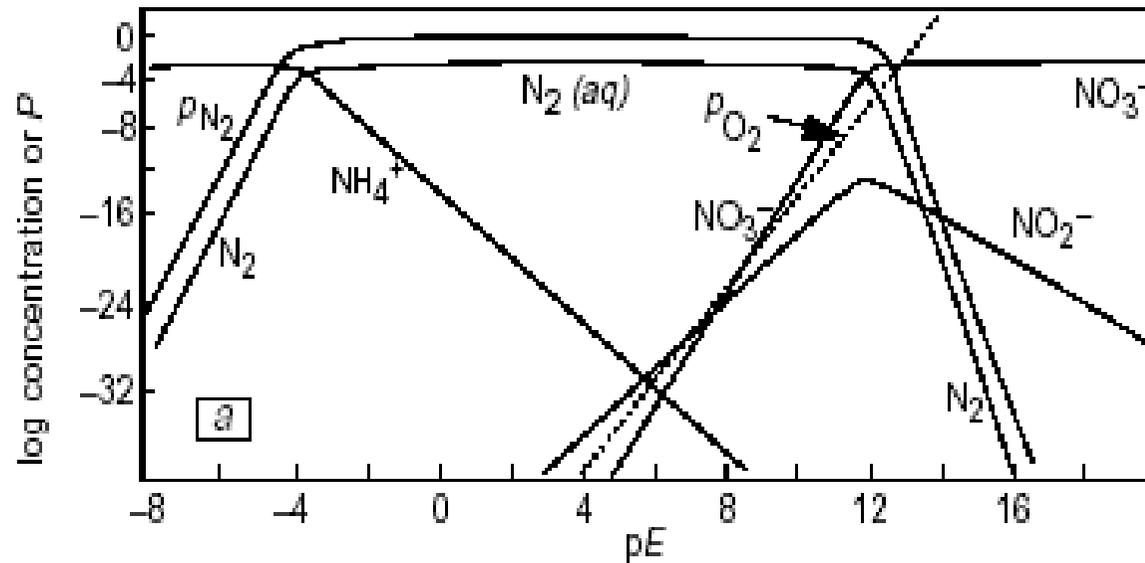
Resolución. ejemplo

$$\text{Línea } \text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^- \rightarrow \text{a) } pE = pE^\circ + 1/8 \log [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^9 / [\text{HS}^-] \rightarrow pE = 4.25 - 9/8 \text{ pH}$$



5.4.3 COMPUESTOS DE NITRÓGENO

DIAGRAMA log C- pE

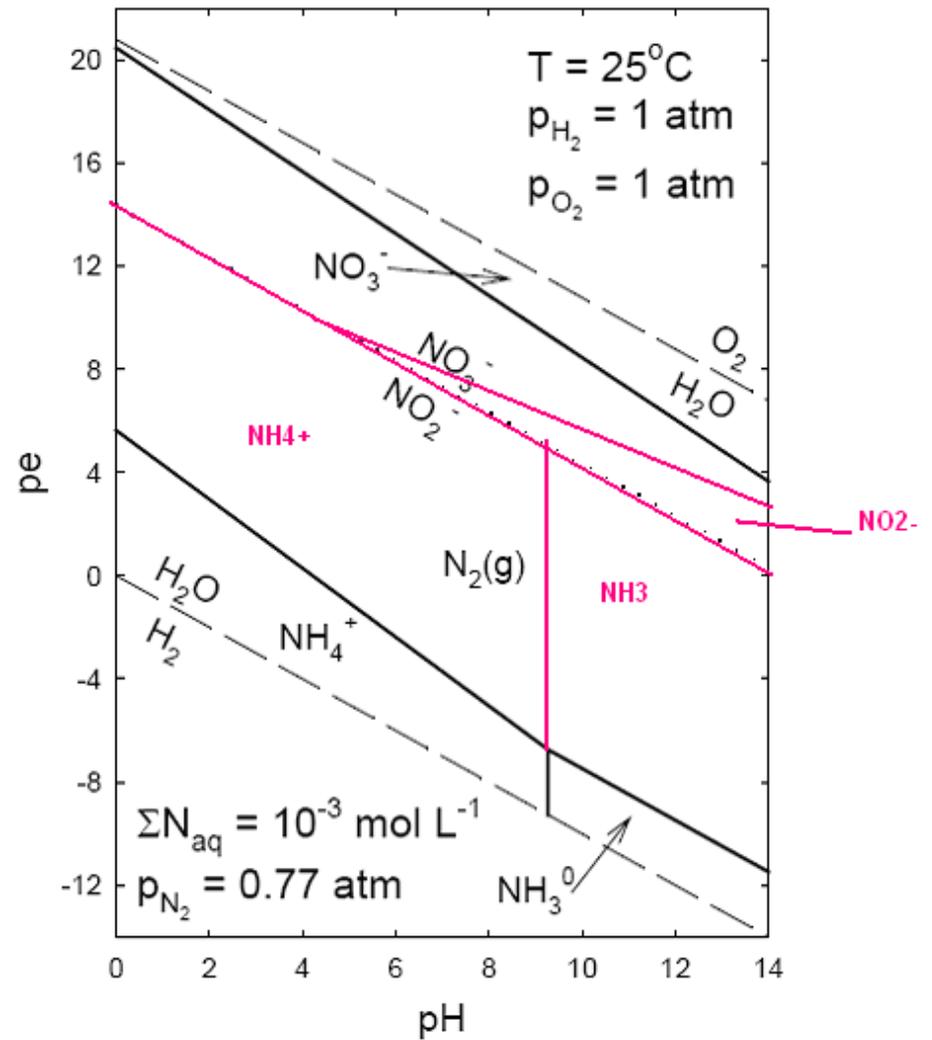
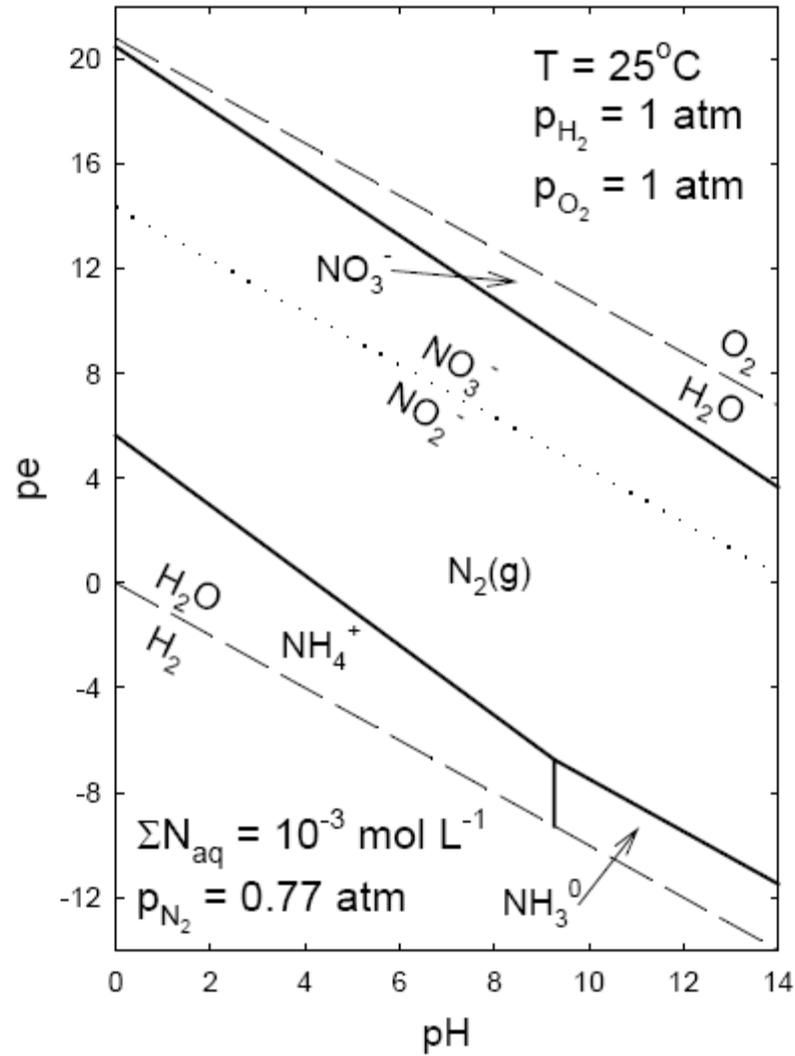


[Stumm & Morgan: Aquatic Chemistry]

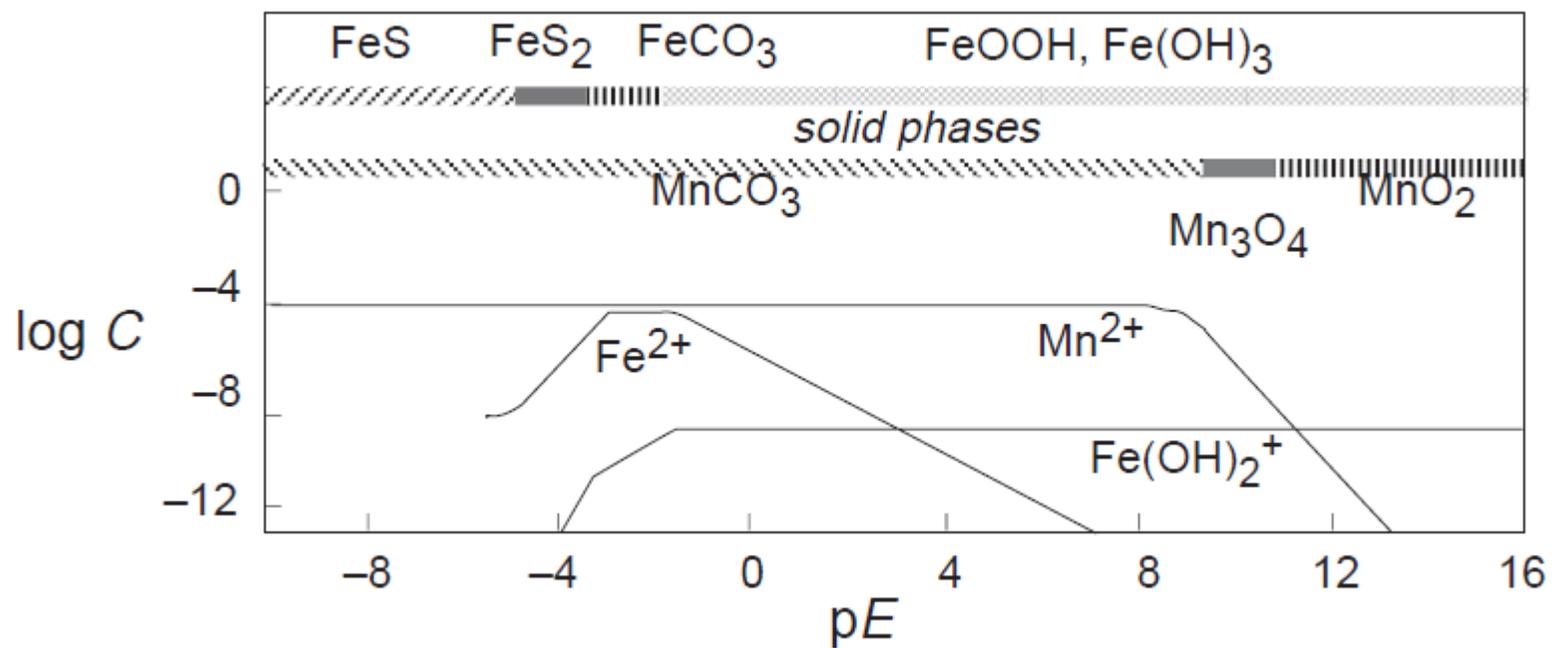
- N_2 especie predominante en un amplio rango de pE → gran cantidad de N_2 en agua, no es así, velocidad lenta, solo por la acción de microorganismos
- $pN_2 = 0.77$ atm, $pO_2 = 0.21$ atm, $pH = 8$ → $pE = 12.5$ → predominan NH_4^+ ; NO_2^- , NO_3^-

COMPUESTOS DE NITRÓGENO

DIAGRAMA $pE - pH$.

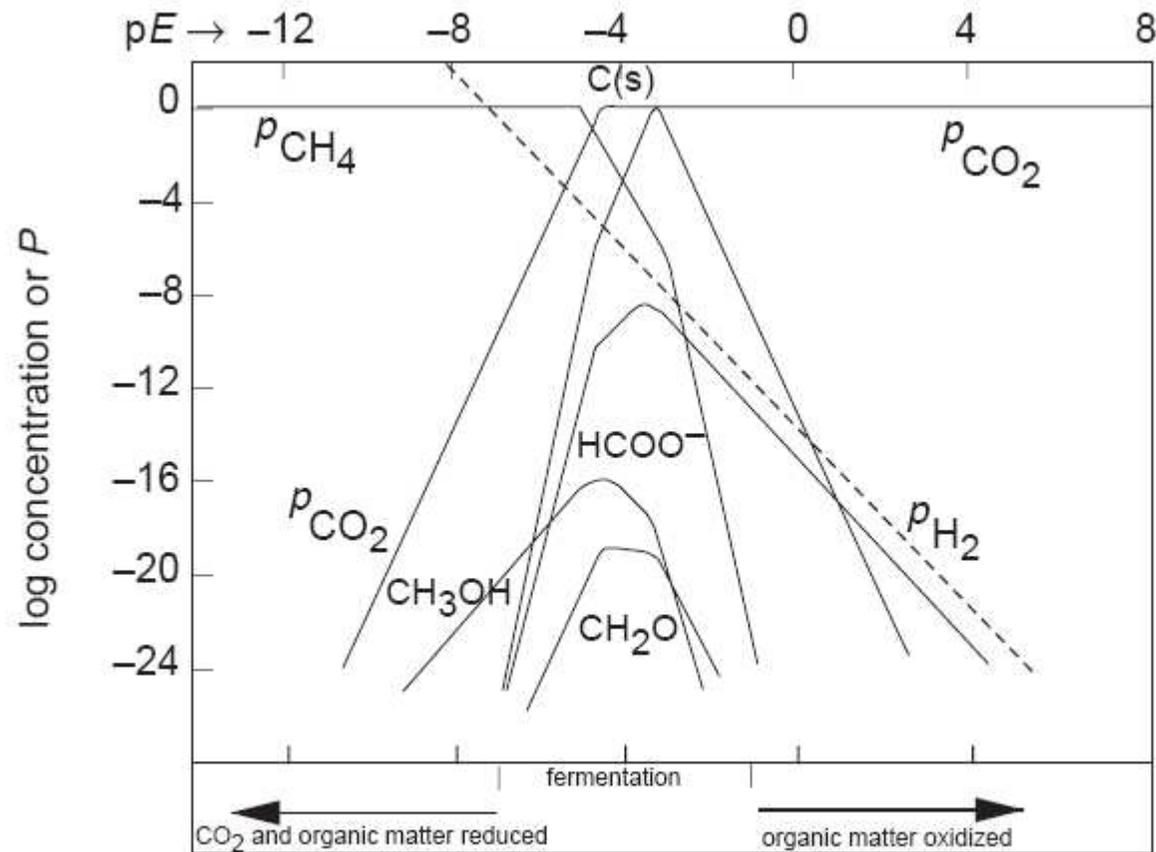


5.4.4 COMPUESTOS Fe y Mn



[Stumm & Morgan: Aquatic Chemistry]

5.4.5 COMPUESTOS DE CARBONO



[Stumm & Morgan: Aquatic Chemistry]

RESUMEN

- ❖ En las aguas naturales aparecen compuestos de C, N, S, Fe y Mn en distinto estado de oxidación
- ❖ Los procesos de tratamiento de aguas utilizan productos químicos (Cl_2 , MnO_4 , H_2O_2 , O_2 , O_3 , etc.) que alteran la naturaleza de los constituyentes del agua debido a reac. Redox.
- ❖ Los microorganismos intervienen en muchos procesos redox, tanto en aguas naturales como de tratamiento.
- ❖ En muchos casos los sistemas naturales no están en equilibrio desde el punto de vista redox, debido a que las cinéticas están inhibidas

APLICACIONES DEL SISTEMA REDOX: CORROSIÓN Y CLORACIÓN