

PROBLEMAS DE PRECIPITACIÓN Y COMPLEJACIÓN

1. En una planta de tratamiento de aguas residuales se agrega $\text{FeCl}_3(\text{s})$ para remover el exceso de fosfato del efluente
 - a) Escribir las reacciones que tienen lugar.
 - b) Suponiendo que la constante de solubilización del fosfato férrico es de $10^{-26.4}$. ¿qué concentración de Fe^{3+} se necesitaría para mantener la concentración de fosfato por debajo del límite de 1 mg P/L?

Datos: Pesos atómicos: P= 30.97

2. Los metales se eliminan de las aguas residuales en forma de precipitados de hidróxido elevando el pH a un valor entre 8 y 11. ¿En qué orden se eliminarían los cationes divalentes Cd, Zn, Mg y Cu, cuando se aumenta el pH de una solución? Suponer que la concentración de todos es igual a $9.6 \cdot 10^{-6} \text{M}$

Datos: constantes de solubilización: Cd = $5 \cdot 10^{-15}$; Zn = $3.2 \cdot 10^{-16}$; Mg = $6.9 \cdot 10^{-12}$; Cu = $7.8 \cdot 10^{-20}$.

3. Cuando la $C_{\text{T}, \text{CO}_3}$ es 10^{-4}M y Fe^{2+} de $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ¿A qué pH empieza a precipitar el $\text{FeCO}_3(\text{s})$ a medida que el pH aumenta? ¿A qué pH empieza a precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$? Considerar la temperatura de 25°C.

Datos: Constantes del ácido carbónico: $\text{pK}_{\text{a}1} = 6.3$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10.3$

Constantes de solubilidad: $\text{pK}_{\text{s}} \text{FeCO}_3 = 10.7$; $\text{pK}_{\text{s}} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 14.5$

4. Un agua subterránea a 25°C se equilibra con roca calcárea (CaCO_3) en un atmósfera que tiene una presión parcial de CO_2 de $10^{-1.5} \text{atm}$. ¿cuál es su pH, Ca^{2+} , alcalinidad total, HCO_3^- y dureza total?. Una muestra de esta agua está en equilibrio con una P_{CO_2} de $10^{-3.5} \text{atm}$ y con $\text{CaCO}_3(\text{s})$. ¿Cuánto CaCO_3 precipita o se disuelve? Cuáles son los nuevos parámetros. Comentar las implicaciones de este cambio respecto al tratamiento de agua y al bombeo.

Datos: $\text{pK}_{\text{s}} \text{CaCO}_3 = 8.3$

5. La disolución de las rocas carbonatadas contribuye aproximadamente en un 80% en la alcalinidad de las aguas naturales. Suponiendo un sistema acuoso donde se encuentre el carbonato cálcico en equilibrio con el agua y donde la presión parcial de CO_2 es de $10^{-2.3} \text{atm}$. Determinar la alcalinidad del agua.
6. El agua de aporte a un sistema de calderas tiene que tener una dureza de 80 mg/L. El agua se somete a ablandamiento mediante tratamiento con cal – soda (carbonato sódico). El análisis del agua es el siguiente:

CO₂ libre = 12 mg/L CO₂
Calcio = 65 mg/L Ca²⁺
Magnesio = 26 mg/L Mg²⁺
Alcalinidad = 244 mg/L HCO₃⁻
Sulfatos = 57.5 mg/L SO₄²⁻
Cloruros = 90 mg/L Cl⁻
pH = 7.8

Determinar:

- Dureza carbonatada y no carbonatada.
 - Cantidad de cal – soda (carbonato sódico) requerida si la cal (CaO) es del 90% de pureza y la soda un 98% Na₂CO₃ Usar un exceso de 1 meq/L de CaO.
 - Calcular el volumen de lodos producidos por 106 m³ de agua tratada
7. Disponiendo del siguiente análisis de caracterización de un agua: Ca²⁺ = 70 mg/L, Na⁺ = 55 mg/L, SO₄²⁻ = 60 mg/L, Cl⁻ = 90 mg/L, alcalinidad = 4 meq/L como CaCO₃, dureza no carbonatada = 1.2 meq/L y pH= 7.5. Determinar:
- Las concentraciones de Mg²⁺, K⁺
 - Tipo de agua según la dureza, diferenciar entre los tipos de dureza y enumerar los problemas asociados.
 - Carácter agresivo-incrustante del agua debida a los carbonatos.
 - La cantidad de cal (CaO) - Na₂CO₃ necesaria para eliminar la dureza del agua si se usa cal y Na₂CO₃ de un 90% y 98% de pureza respectivamente y se usa un exceso de 1 mg/L de CaO. ¿Por qué en el proceso se añaden CaO y Na₂CO₃?

Datos: Suponer que se satisface la ecuación de balance iónico.

Constantes del ácido carbónico: pKa₁= 6.3; pKa₂=10.3

Constantes de solubilidad: pKs CaCO₃=8.3; pKs Mg(OH)₂=10.8

Pesos atómicos: Ca= 40; Na=23; S=32; Cl=35.5; Mg=24.4; K= 39; N=14

8. Después de un proceso de ablandamiento recarbonatación se obtiene un agua con las siguientes características: Ca²⁺ = 10⁻³ M; HCO₃⁻ = 2.10⁻³ M; pH = 8.7; T^a = 10°C, μ = 5.10⁻³.
- Determinar si el agua está en equilibrio con el CaCO_{3(s)}
 - Calcular la cantidad de CaCO_{3(s)} en eq/L y mg/L como CaCO₃, que precipita a medida que la solución llegue al equilibrio. Despreciar para los cálculos los efectos de la fuerza iónica.

Datos: Constantes para μ = 5.10⁻³: pKa₁= 10.49; pKs CaCO_{3(s)} = 8.15

9. El pH de una solución a 25 °C en equilibrio con CaCO₃ es 12. Sabiendo que la C_{T,CO3} es de 10⁻³ M. Calcular la concentración de calcio disuelto, suponiendo sistema cerrado y actividades igual a la unidad.

10. A un agua de pH = 5.5 y $CT\ CO_3 = 10^{-4}$ M se le adiciona 80 mg/L de alumbre ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$) para una coagulación/floculación efectiva. Calcular:

- Alcalinidad que se consumirá al adicionar el alumbre
- Cal hidratada ($Ca(OH)_2$) que se necesita para que el pH no cambie durante la coagulación.
- Cal hidratada que debe agregarse para obtener un agua con un pH de 7.5 después de la coagulación.
- Si se considera la formación de especies complejas de aluminio ¿cómo se ve afectada la coagulación? Responder de forma cualitativa.

Datos: $P_m(Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O) = 594$ uma. $pK_s Ca(OH)_2 = 5.3$

11. El sulfato ferroso es un producto residual de ciertos procesos industriales. La oxidación del sulfato ferroso con una solución acuosa de cloro para producir una sal férrica que se usa entonces como coagulante. Contestar y justificar las siguientes cuestiones:

- Es posible utilizar directamente el sulfato ferroso como coagulante en el tratamiento convencional del agua.
- Cuál es el rango de pH que resultaría adecuado en su caso
- Si se suministra oxígeno, cuál sería el rango de pH efectivo para la coagulación

Datos: Diagrama del equilibrio de solubilidad para el $Fe(OH)_2$

12. Para determinar la DQO en un agua se emplea sulfato de mercurio, $HgSO_4$, como fuente de Hg^{2+} , el cual forma complejos con los iones cloruros evitando la así su oxidación a $Cl_2(g)$, reacción que produciría un consumo adicional de dicromato potásico en el análisis. El método (Standar Métodos, 5220B) requiere agregar 0.4 g de sulfato de mercurio (II) a 20 mL de muestra junto con 40 mL de otros reactivos. Si la muestra contiene 1000 mg de Cl^-/L . ¿Cuál es la concentración de cada una de las especies en disolución?

Nota: En el análisis de la DQO se trabaja a pH muy ácidos con lo que se considera que los complejos hidroxomercurio (II) no son importantes. Se desprecia así mismo los efectos de la fuerza iónica y se supone que se trabaja a 25°C.

13. Calcular las concentraciones de todas las especies (HCN , CN^- , Ni^{2+} ; $Ni(CN)_4^{2-}$) en una solución con un pH de 9.0 que tiene una concentración de cianuro de 10^{-3} M y una concentración de níquel de $2 \cdot 10^{-4}$ M. Ignorar el resto de complejos del níquel

Datos: $Ni^{2+} + CN^- \leftrightarrow Ni(CN)_4^{2-}$ $\beta_4 = 1030$

14. Las constantes de acidez del hexacianato de hierro II son $pK_1 = 2.2$ y $pK_2 = 4.2$.

- Sabiendo que el pH de las aguas naturales presentan en general valores a 7 ¿qué especie predominaría en solución acuosa?

- b) Sabiendo que la constante de disociación total de la especie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es de 10^{-37} y que la dosis mortal de cianuros en agua es de $2.4 \cdot 10^{-3}$ M. ¿Cuál es el límite de concentración que puede haber de dicha especie para que no se produzcan efectos tóxicos?