

SEGUNDA PARTE

PARAMETROS FISICO-QUIMICOS: ALCALINIDAD

DEFINIMOS ALCALINIDAD COMO la capacidad del agua para neutralizar ácidos o aceptar protones. Esta representa la suma de la bases que pueden ser tituladas en una muestra de agua. Dado que la alcalinidad de aguas superficiales está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, ésta se toma como un indicador de dichas especies iónicas. No obstante, algunas sales de ácidos débiles como boratos, silicatos, nitratos y fosfatos pueden también contribuir a la alcalinidad de estar también presentes. Estos iones negativos en solución están comúnmente asociados o pareados con iones positivos de calcio, magnesio, potasio, sodio y otros cationes. El bicarbonato constituye la forma química de mayor contribución a la alcalinidad. Dicha especie iónica y el hidróxido son particularmente importantes cuando hay gran actividad fotosintética de algas o cuando hay descargas industriales en un cuerpo de agua.

La alcalinidad, no sólo representa el principal sistema amortiguador del agua dulce, sino que también desempeña un rol principal en la productividad de cuerpos de agua naturales, sirviendo como una fuente de reserva para la fotosíntesis. Históricamente, la alcalinidad ha sido utilizada como un indicador de la productividad de lagos, donde niveles de alcalinidad altos indicarían una productividad alta y viceversa (Tabla 1).

Dicha correlación se debe en parte a que la disponibilidad del carbono es mayor en lagos alcalinos y también al hecho de que las rocas sedimentarias que contienen carbonatos, a menudo contienen también concentraciones relativamente altas de nitrógeno y fósforo

(en comparación con el granito, otras rocas ígneas y regiones donde el lecho rocoso ha sido desgastado y lavado, los cuales generalmente contienen bajas concentraciones de estos dos nutrientes limitantes y del CaCO_3).

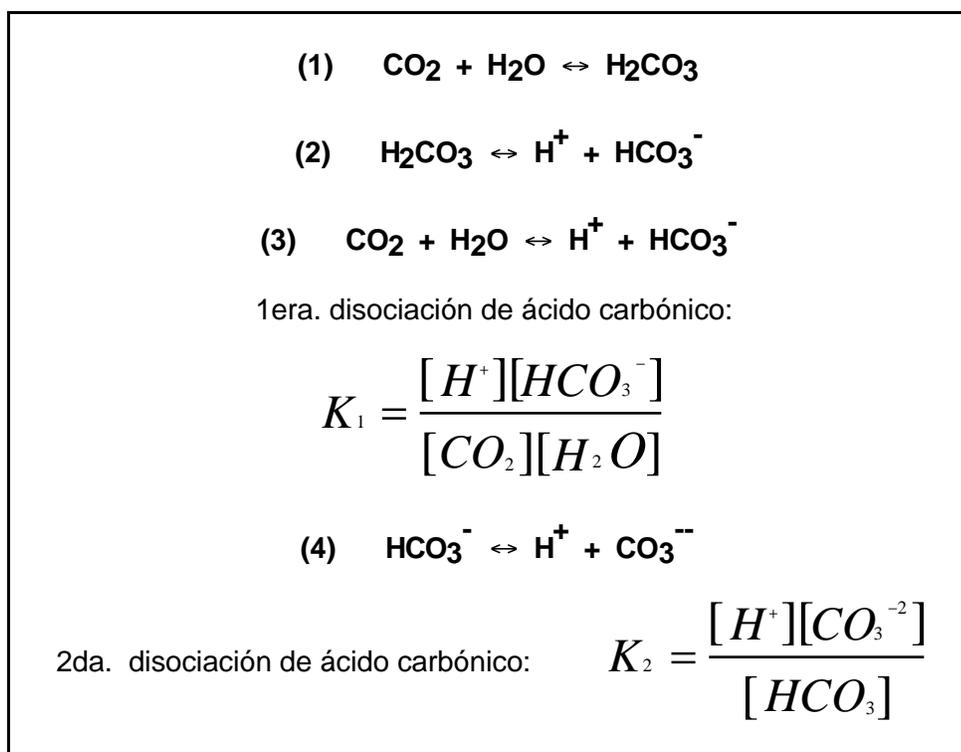
Tabla 1: Rangos de alcalinidad.

RANGO	ALCALINIDAD (mg/L CaCO_3)
BAJA	< 75
MEDIA	75 - 150
ALTA	> 150

* Datos tomados de Kevern (1989).

El sistema de alcalinidad tiene interacciones importantes con los procesos de fotosíntesis y respiración celular. Veamos en primer término las reacciones de equilibrio que describen la interacción de CO_2 y H_2O (Figura 1).

Figura 1: Equilibrio que describen la interacción de CO_2 y H_2O .



Dado que la concentración de ácido carbónico (H_2CO_3) es generalmente baja, las primeras dos ecuaciones se combinan para formar el equilibrio descrito en la ecuación

#3. Determinando los valores de las constantes de disociación K_1 y K_2 (las cuales varían con la temperatura y el pH), podemos calcular las concentraciones relativas de los componentes de estas ecuaciones de equilibrio. La figura 2 y la tabla 2 ilustran cómo el por ciento de composición de dichos componentes varía con el pH.

Figura 2: Efecto del pH en el por ciento de composición de especies de bióxido de carbono en agua.

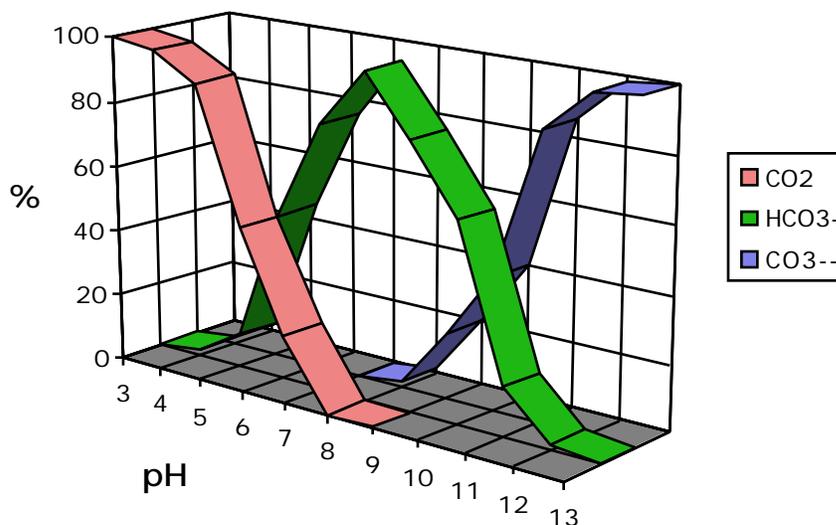


Tabla 2: Efecto del pH en las proporciones de especies iónicas de bióxido de carbono en agua.

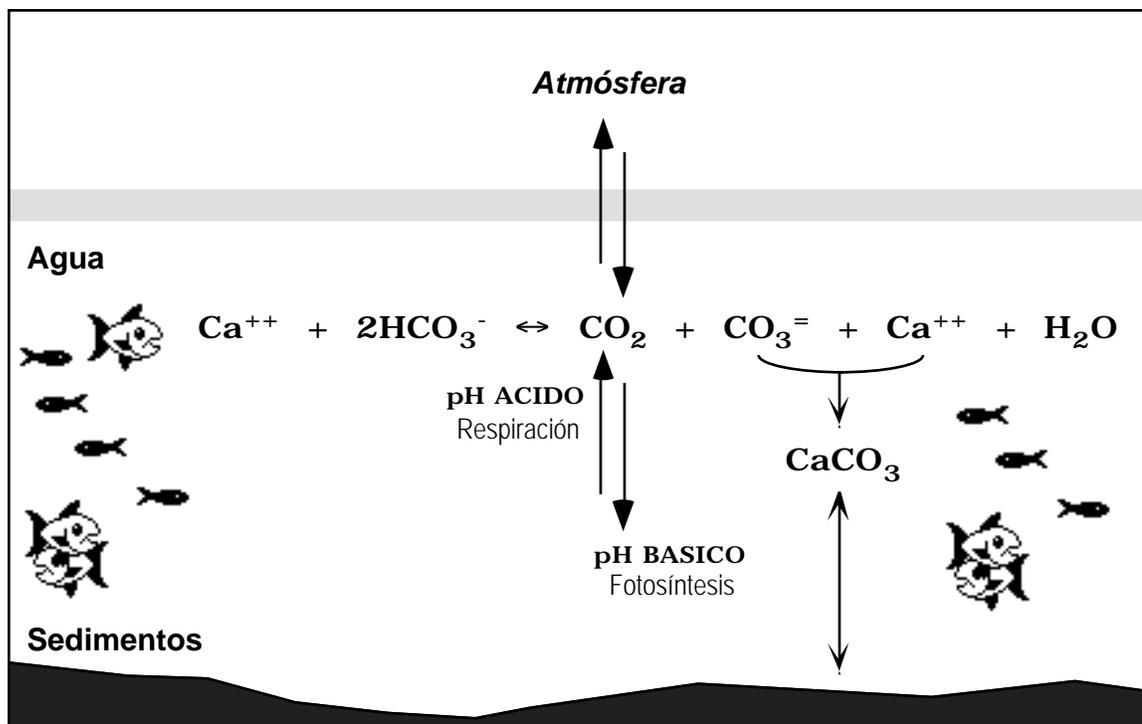
pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
4	0.996	0.004	1.25 x 10 ⁻⁹
5	0.962	0.038	1.20 x 10 ⁻⁷
6	0.725	0.275	9.1 x 10 ⁻⁵
7	0.208	0.792	2.6 x 10 ⁻⁴
8	0.025	0.972	3.2 x 10 ⁻³
9	0.003	0.966	0.031
10	0.000	0.757	0.243

* Datos tomados de Hutchinson (1957).

Es evidente que las proporciones de las especies iónicas de bióxido de carbono son alteradas significativamente por cambios en pH. A un pH < 6, **CO₂** es la especie

dominante. A valores de pH entre 7 y 9, HCO_3^- predomina, mientras que CO_3^{2-} comienza a aumentar su concentración significativamente a valores de pH > 9. El sistema de alcalinidad tiene interacciones importantes con los procesos de fotosíntesis y respiración. Dichas interacciones se ilustran en la figura 3 donde aparecen combinadas la primera y segunda disociaciones de ácido carbónico.

Figura 3: Efecto de procesos metabólicos en la alcalinidad.



Durante el proceso de fotosíntesis se consume CO_2 desplazándose el equilibrio descrito en la figura 3 hacia la derecha, causando a su vez que el pH aumente. El aumento en pH se debe a que la baja en concentración de CO_2 libre ocasiona a su vez una disminución en la concentración del ión hidronio (H^+) y por ende un aumento en pH. Dicho efecto lo podemos apreciar al analizar las reacciones de equilibrio que describen la interacción de CO_2 y H_2O (Figura 1: ecuaciones 1 - 3). Si las concentraciones de CO_2 libres disminuyen, entonces disminuyen también las concentraciones de H^+ como lo establece la ecuación #3 y la constante de disociación K_1 . En adición, si el equilibrio descrito en la figura 2 se desplaza hacia la derecha durante periodos intensos de fotosíntesis, entonces la concentración de carbonatos debe aumentar causando que la concentración de H^+ disminuya de acuerdo con la ecuación #4 (Figura 1) y la constante de disociación K_2 .

Según el CO_2 es incorporado a fotosintetatos, su concentración en agua puede ser restituida por difusión molecular de CO_2 atmosférico al agua o puede ser repuesto por el

sistema de alcalinidad a través de la disociación de bicarbonato (ecuación #1). En aguas con alta productividad, el proceso fotosintético puede agotar los niveles de CO₂ libre, a tal punto que el crecimiento de plantas acuáticas se ve limitado y el pH puede alcanzar valores mayores de 9 ó 10.

Por otro lado, los procesos de respiración aerobia y anaerobia generan CO₂, el cual, dependiendo de su concentración, puede desplazar el equilibrio descrito en la ecuación #1 hacia la izquierda, causando que el pH disminuya.

La actividad fotosintética puede redundar en la precipitación de carbonato de calcio (CaCO₃), si la concentración de carbonato aumenta lo suficiente como para exceder la constante de solubilidad de carbonato de calcio (K_{sp} a 25°C = $10^{-8.35}$). Esa es una situación muy común en lagos de alta productividad con una alta alcalinidad, donde se puede observar una cubierta blancuzca sobre la superficie de estructuras vegetales y sobre el sedimento. Cuando la actividad del proceso de respiración excede la actividad fotosintética (se produce CO₂ por respiración aerobia y anaerobia) disminuye la concentración de carbonato a tal punto que los depósitos de carbonato de calcio se disuelven en el agua.

El CaCO₃ puede ser producido también por procesos abióticos en lagos que reciben afluentes de manantiales con una alcalinidad alta, supersaturados con CO₂. Una vez el afluente entra al lago, el CO₂ se libera a la atmósfera (ecuación #1). El equilibrio se desplaza hacia la derecha, aumentando así la concentración de carbonato, a tal punto que excede el K_{sp} de CaCO₃ y se precipita. Dichos lagos se caracterizan por presentar gránulos blancos finos suspendidos en la columna de agua, los cuales pueden causar turbidez en el agua.

Origen de carbonatos y bicarbonatos en agua dulce:

Los carbonatos y bicarbonatos presentes en cuerpos naturales de agua dulce se originan generalmente del desgaste y disolución de rocas en la cuenca que contienen carbonatos tales como la piedra caliza. A pesar de que la piedra caliza no es muy soluble en agua pura, su disolución es promovida por la presencia de CO₂ disuelto en el agua (CO₂ atmosférico o CO₂ generado en sedimentos ricos en materia orgánica). El CO₂ reacciona con el agua para generar pequeñas cantidades de ácido carbónico, el cual disuelve entonces las rocas de carbonato en la cuenca, lo que a su vez contribuye a la alcalinidad del agua (Figuras 4 y 5).

Figura 4:

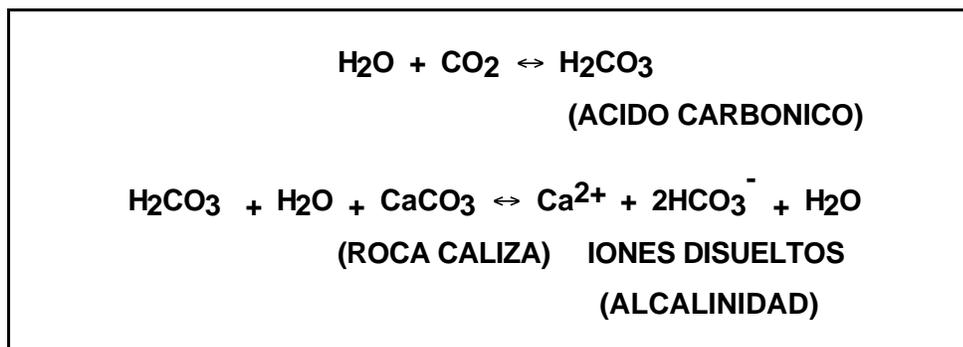
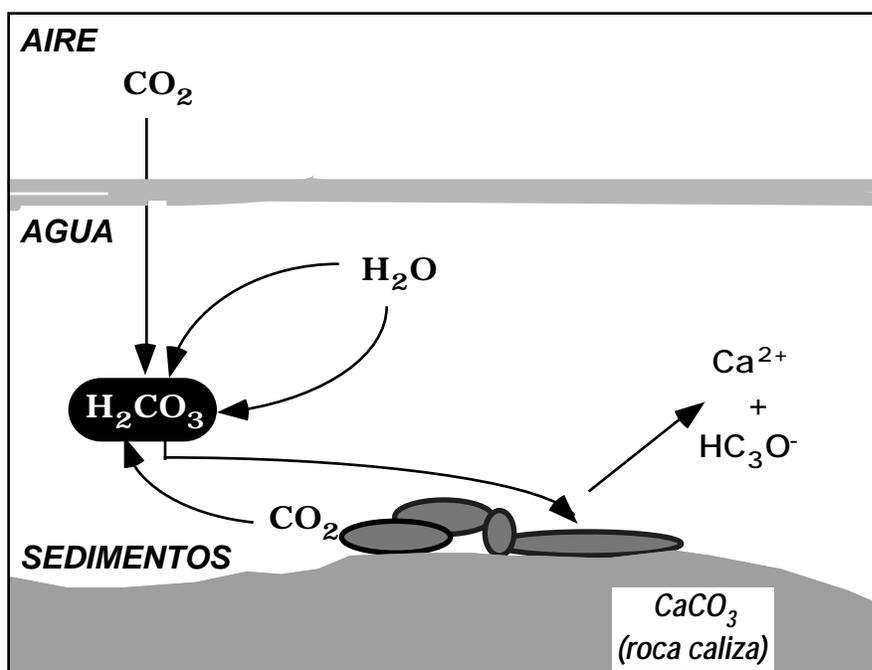


Figura 5: Origen de bicarbonato y carbonato en agua dulce.

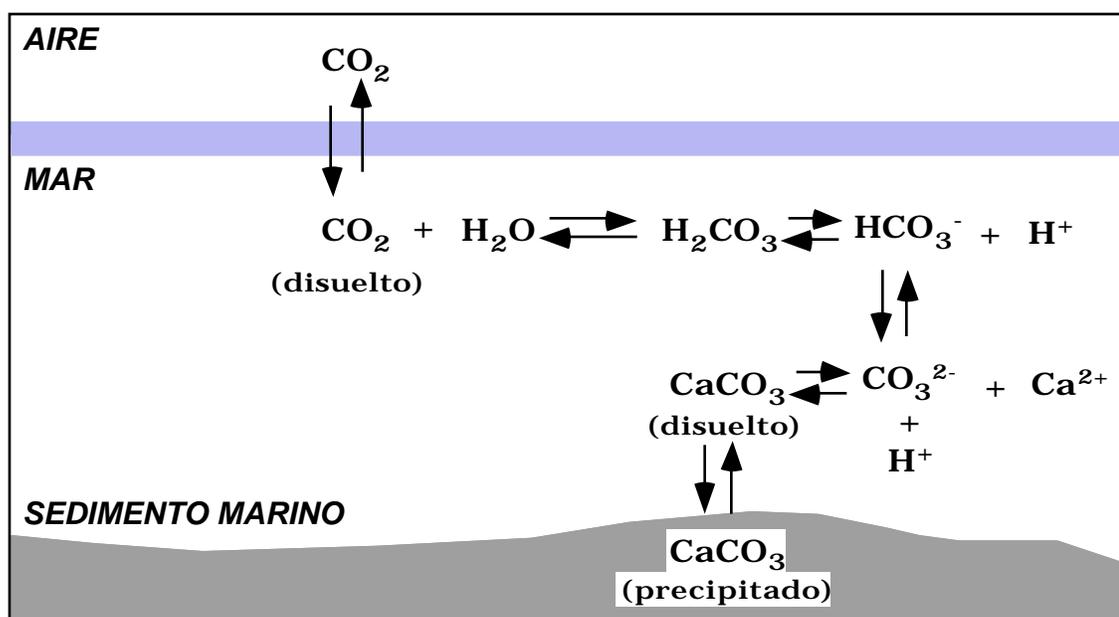


Lagos ubicados en regiones donde abunda la roca caliza presentan una alcalinidad alta, al igual que una capacidad amortiguadora alta. En regiones donde el lecho rocoso está compuesto mayormente de granito y otras rocas ígneas pobres en carbonatos, generalmente encontramos lagos y corrientes con una alcalinidad baja y una pobre capacidad amortiguadora. Dichos cuerpos de agua son a menudo más susceptibles al impacto de la lluvia ácida. Otras zonas donde encontramos lagos y corrientes con baja alcalinidad son áreas que reciben una precipitación abundante. En dichas áreas la mayoría de los carbonatos expuestos y disponibles se han disuelto y han sido lavados a lo largo del tiempo.

Origen de carbonatos y bicarbonatos en agua de mar:

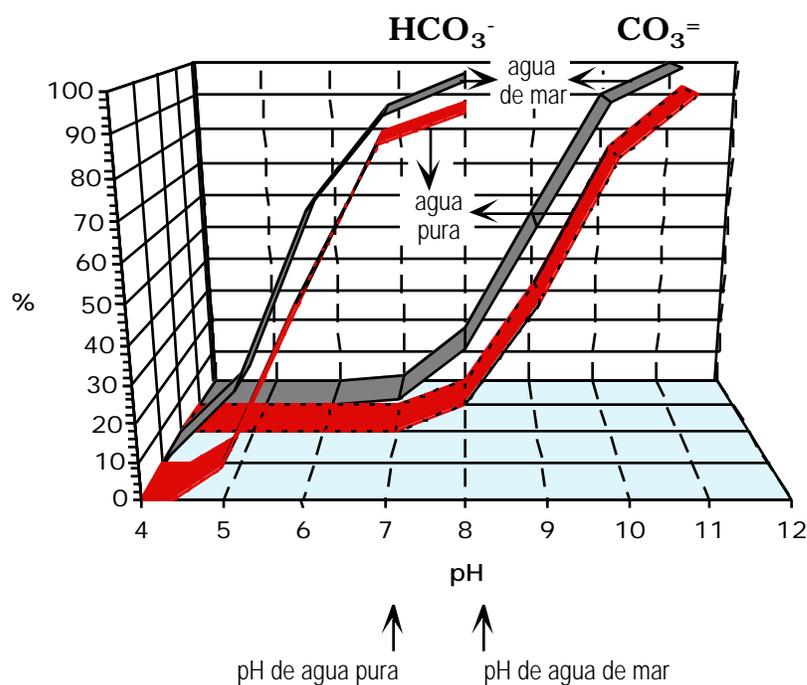
El CO_2 atmosférico se difunde al agua de mar, combinándose químicamente con el agua para producir el ión de bicarbonato y un ión de hidronio, tal y como ocurre en agua dulce (Figura 6). El bicarbonato se disocia para producir carbonato e hidronio. El carbonato se combina con calcio para producir carbonato de calcio. Este último se puede precipitar depositándose en el lecho marino, removiendo así CO_2 del agua de mar. Sí el pH del agua de mar baja significativamente, dichas reacciones pueden revertir hacia la formación de CO_2 .

Figura 6: Origen de bicarbonato y carbonato en el ambiente marino.



El efecto del pH sobre el por ciento de composición de las especies de carbono que integran el sistema de alcalinidad, es básicamente el mismo para agua dulce y para agua salada. No obstante, se observa una diferencia pequeña, aunque consistente, entre el patrón de curvas para agua dulce y el de agua salada (Figura 7). Observamos que el por ciento de composición de bicarbonato o carbonato, a un pH dado, es mayor en el agua salada que en agua dulce. El grado de disolución de un ión en una solución donde hay iones comunes a éste es menor al que se observa en agua pura (efecto del ión común). En este caso, el grado de disolución de un ión que no es común (bicarbonato) a los presentes en la solución (agua de mar), es mayor al que se observa en agua pura (efecto salino o efecto del ión no-común) (Petrucci, 1989). La explicación para este fenómeno es que según aumenta la concentración iónica total de una solución, las atracciones interiónicas cobran mayor importancia, promoviendo éstas la solubilidad de sales no comunes en la solución.

Figura 7: Perfil típico de pH en cuerpos de agua dulce y agua salada.

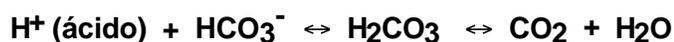


È La solubilidad de CO_2 (gas) es afectada ligeramente por cambios en salinidad y en pH. No obstante, dado que el CO_2 puede reaccionar con agua para formar bicarbonato y dado que el bicarbonato es no-volátil y muy soluble en agua, la cantidad de material potencialmente convertible a CO_2 es afectada significativamente por cambios en pH y en salinidad.

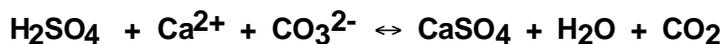
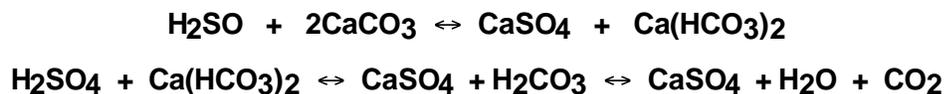
Mecanismo de amortiguación de pH del sistema de alcalinidad:

En los rangos de pH de cuerpos de agua naturales no contaminados (agua dulce pH = 7.0; agua de mar pH = 8.1) el sistema de alcalinidad actúa de la siguiente forma:

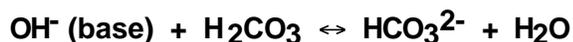
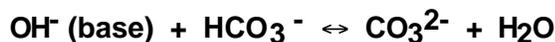
- Si añadimos un ácido, este es neutralizado de acuerdo a las siguientes reacciones:



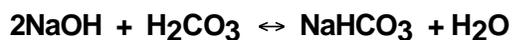
Ejemplo: Si añadimos ácido sulfúrico al agua, este será neutralizado de acuerdo a la siguiente reacción:



- Sí añadimos base, esta será neutralizada de acuerdo a las siguientes reacciones:



Ejemplo: Si añadimos hidróxido de sodio (NaOH) al agua, éste será neutralizado de acuerdo a la siguiente reacción:



Es conveniente recordar que la capacidad amortiguadora del sistema de alcalinidad tiene sus límites. Una vez la entrada de ácido o base sobrepasa las concentraciones de bicarbonato, el sistema de alcalinidad no puede absorber el exceso de ácido o base.

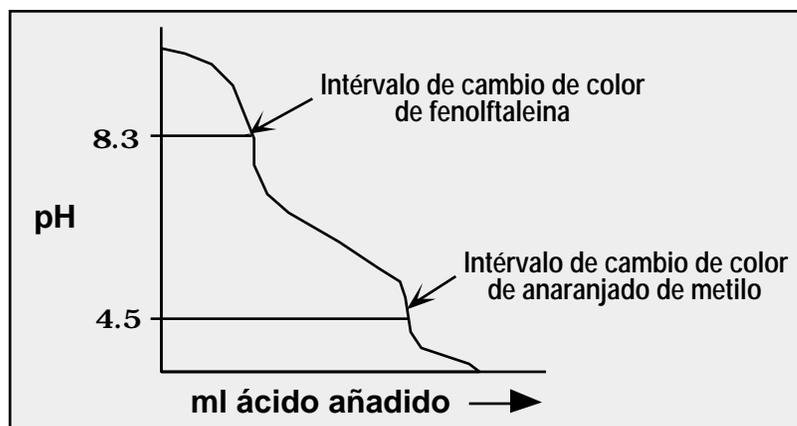
Aplicación:

En adición a servir como un indicador de la productividad de cuerpos de agua naturales, el valor de alcalinidad es utilizado en la interpretación y control del tratamiento de aguas claras y aguas usadas. Aguas usadas crudas de origen doméstico tienen una alcalinidad menor de o ligeramente mayor que el suministro de agua potable. El sobrenadante de digestores anaerobios que funcionan adecuadamente presentan valores de alcalinidad en el rango de 2000 a 4000 mg de carbonato de calcio (CaCO_3)/L. Por otro lado, valores de alcalinidad en exceso sobre las concentraciones de metales alcalino-terreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) son importantes para determinar si un abasto o fuente de agua puede ser utilizado para irrigación de suelos.

Conceptos teóricos de la metodología utilizada para medir alcalinidad:

La alcalinidad se expresa como alcalinidad de fenolftaleína o alcalinidad total. Ambas formas se determinan por titulación con ácido sulfúrico. Un cambio de color por un indicador da el punto final. También se puede detectar con un metro de pH. La titulación se hace en dos fases: *alcalinidad de fenolftaleína* (titulamos la muestra hasta un pH de 8.3) y *alcalinidad total* (titulamos la muestra hasta un pH de 4.5 utilizando anaranjado de metilo, bromocresol verde o una mezcla de bromocresol verde y rojo metilo como indicador) (Figura 8).

Figura 8: Titulación de agua para determinar alcalinidad de fenolftaleína y alcalinidad total.



- ✓ Según añadimos ácido, se produce una caída gradual en el pH hasta llegar a 8.5. A partir de ese punto se observa una caída rápida en el pH con una inflexión pobremente definida alrededor del punto de equivalencia de **8.3**. En este punto la mayor parte del CO_3^{2-} se ha convertido a HCO_3^- y el color de la fenolftaleína cambia de rosado a incoloro.
- ✓ Con la adición de más ácido se produce una disminución gradual del pH, hasta que llegamos a otro punto de inflexión alrededor del pH **4.5**. Este punto corresponde a la conversión de la mayor parte del HCO_3^- a H_2CO_3 y CO_2 . Aquí el color del indicador anaranjado de metilo cambia de amarillo a rosa salmón.

Los resultados obtenidos de las determinaciones de alcalinidad de fenolftaleína y alcalinidad total proveen un método para la clasificación estequiométrica de las tres principales formas de alcalinidad presentes en aguas superficiales (bicarbonato, carbonato e hidróxido), asumiendo la ausencia de ácidos débiles inorgánicos u orgánicos (ej. silicio, fosfórico y bórico). Dicha clasificación también presupone la incompatibilidad entre la alcalinidad de hidróxidos y la alcalinidad de bicarbonato. Dado que los cálculos

están basados en una relación estequiométrica, los resultados de alcalinidad no representan concentraciones reales de iones, particularmente cuando el pH es mayor de 10 ($\text{pH} > 10$). El esquema de clasificación establece que:

- i. **La alcalinidad de carbonato (CO_3^{2-})** está presente cuando la alcalinidad de fenolftaleína no es cero, pero es menor que la alcalinidad total [$\text{T} > \text{P} \neq 0$].
- ii. **La alcalinidad de hidróxidos (OH^-)** está presente si la alcalinidad de fenolftaleína es mayor que la mitad de la alcalinidad total [$\text{P} > 1/2 \text{T}$].
- iii. **La alcalinidad de bicarbonato (HCO_3^-)** esta presente si la alcalinidad de fenolftaleína es menor de la mitad de la alcalinidad total [$\text{P} < 1/2 \text{T}$].

Estas relaciones pueden ser calculadas utilizando el siguiente esquema:

Dado que: **P = alcalinidad de fenolftaleína**
T = alcalinidad total

- a. Seleccione el valor más pequeño entre (**P**) y (**T - P**). Entonces la **alcalinidad de carbonato (CO_3^{2-})** será igual a dos veces el valor más pequeño.
- b. Cuando el valor más pequeño es **P**, el balance (**T - 2P**) es **bicarbonato**.
- c. Cuando el valor más pequeño es (**T - P**), el balance (**2P - T**) es **hidróxido**.

Todos los resultados se expresan como CaCO_3 (mg/L). La conversión matemática de los resultados se ilustra en la Tabla 3.

Tabla 3 : Relaciones de alcalinidad.

RESULTADOS DE LA TITULACION	ALCALINIDAD DE HIDROXIDO (CaCO_3)	ALCALINIDAD DE CARBONATO (CaCO_3)	CONCENTRACION DE BICARBONATO (CaCO_3)
$\text{P} = 0$	0	0	T
$\text{P} < 1/2 \text{T}$	0	2P	$\text{T} - 2\text{P}$
$\text{P} = 1/2 \text{T}$	0	2P	0
$\text{P} > 1/2 \text{T}$	$2\text{P} - \text{T}$	$2(\text{T} - \text{P})$	0
$\text{P} = \text{T}$	T	0	0

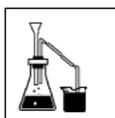
P = alcalinidad de fenolftaleína (mg/L) CaCO_3

T = alcalinidad total (mg/L CaCO_3

* Tomado del APHA (1992).

Los cálculos descritos en la Tabla 2 están basados en las siguientes premisas:

- La fenolftaleína presenta un color rosado sólo si OH^- y/o CO_3^{2-} están presentes.
- El rojo-anaranjado presenta un color amarillo sólo si HCO_3^- está presente.
- Durante la titulación con el ácido, cualquier CO_3^{2-} presente se convierte primero a HCO_3^- .
- La alcalinidad de fenolftaleína mide todo el hidróxido presente y la mitad (1/2) de la alcalinidad producida por carbonato (CO_3^{2-}).
- La alcalinidad de rojo-metilo mide la alcalinidad de bicarbonato inicial y la mitad del carbonato, de estar éste presente.



METODOLOGIA

PROCEDIMIENTO A SEGUIR

ALCALINIDAD: HACH WATER ANALYSIS HANDBOOK



PREGUNTAS...

1. ¿Si usted fuera daltónico, cómo determinarían los puntos de equivalencia en la prueba de alcalinidad?
2. ¿Cuál debe ser el pH de agua acabada de destilar? ¿Cómo cambiaría el pH del agua una vez se expone al aire?
3. ¿Qué le sucede al pH del agua cuando se está llevando a cabo un proceso de fotosíntesis vigoroso? ¿Por qué?
4. ¿Qué le sucede al pH del agua cuando se está llevando a cabo un proceso de respiración vigoroso? ¿Por qué?
5. ¿Si usted calienta una muestra de agua, cómo se afectará el pH del agua? ¿Por qué?
6. ¿Qué importancia tiene el sistema amortiguador carbonato-bicarbonato para cuerpos de agua naturales?

