

Pablo Krassa

El agua, su dureza y sus métodos de purificación

El abastecimiento de las poblaciones con agua de buena calidad y en cantidades suficientes forma un problema de suma importancia. Desgraciadamente en muchos casos es difícil armonizar los dos puntos de vista, calidad y cantidad, y esto sucede especialmente en el norte del país, donde escasea esta substancia indispensable. Tanto más urgente es la tarea de mejorar en lo posible la calidad de las aguas que se nos presentan.

Durante los últimos tiempos este mejoramiento se ha considerado casi únicamente desde el punto de vista del bacteriólogo y del médico, con el fin de evitar epidemias y los esfuerzos hechos en este sentido han dado un resultado muy halagador. En verdad los métodos de esterilización, que hoy día poseemos, son tan eficaces, y tan fáciles de realizar, que ya no se presentan dificultades. El problema hoy día es otro. El siempre creciente consumo del agua en las industrias, la construcción de tranques, de largas cañerías y de otras obras semejantes ha hecho necesario considerar el problema desde el punto de vista del ingeniero y especialmente bajo un aspecto físico químico. Trataré de contribuir hoy a la difusión de los principios en los cuales se fundan estos trabajos, y desde luego les pido disculpas por la repetición de algunas consideraciones que para gran parte de ustedes no presentarán novedad.

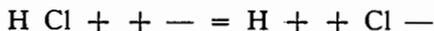
Lo que más interesa al ingeniero es la acción corrosiva del agua bajo sus diferentes aspectos. El enmohecimiento del fierro es sólo una de estas acciones del agua, y se ha calculado que mediante la protección eficaz del fierro se podría evitar la pérdida de muchos millones de pesos al año.

Es evidente que tal acción no se podrá evitar completamente, pero al mismo tiempo es claro que debemos conocer las razones de estos fenómenos, para aminorar sus efectos.

La acción corrosiva sobre los metales y otros materiales de construcción es común al agua y a las sustancias llamadas ácidos, y buscaremos pues su razón en una calidad común de estos productos. A primera vista se nos presenta el hidrógeno que forma parte de estos compuestos. Pero ni el agua pura ni los ácidos puros actúan enérgicamente.

El ácido sulfúrico concentrado se puede guardar en recipientes de fierro sin disolverlos y podríamos multiplicar este ejemplo. Sólo en el momento en el cual se mezclan los ácidos con el agua se producen las sustancias cuya acción corrosiva conocemos. ¿Qué es lo que ocurre en este momento?

La teoría electroquímica nos da la contestación a esta pregunta. Según ésta se supone que los ácidos como las demás sustancias en solución se disocian, formando lo que llamamos iones, es decir compuestos cargados de electricidad positiva y negativa respectivamente. Así por ejemplo, el gas clorhídrico en solución acuosa forma iones de hidrógeno y de cloro según la ecuación siguiente:



En vez de los signos + y - se escribe por lo general un punto y una coma respectivamente y así obtenemos la fórmula



Estos puntos y comas son muy importantes puesto que el H· (ion de hidrógeno) es muy diferente del H (átomo de hidrógeno). La aceptación de la teoría de la disociación se ha dificultado durante mucho tiempo debido a que no se ha tomado en cuenta esta diferencia y que los químicos se han resistido a creer en la presencia de cloro o hidrógeno libre en una solución de ácido clorhídrico.

Es evidente que mientras más grande es la concentración del ácido, mayor será también la de los iones de hidrógeno, pero el aumento no es directamente proporcional y tampoco esta concentración es igual, si se comparan diversos ácidos a concentraciones iguales. El ácido clorhídrico por ejemplo es mucho más fuerte que el ácido acético en la misma concentración y se supone que esto se debe justamente a la menor concentración de los iones de hidrógeno en este ácido más débil. La explicación se basa en que la disociación, como todas las reacciones químicas, es reversible y sigue a la ley de las masas, primeramente enunciada por Gulberg y Waage. Según ella el equilibrio de la reacción



sigue a la ecuación

$$\frac{C_{H^+} \cdot C_{Cl'}}{C_{HCl}} = K \quad (1)$$

en la cual C_{H^+} , $C_{Cl'}$ y C_{HCl} indican las concentraciones de los iones de hidrógeno, cloro y del hidrógeno clorurado respectivamente y K significa una constante, que sólo varía con la temperatura.

Para la disociación del ácido acético tenemos por otra parte



y

$$\frac{C_{H^+} \cdot C_{CH_3COO'}}{C_{CH_3COOH}} = K' \quad (2)$$

y debido a que el valor de las constantes K y K' son diferentes también resulta diferente la concentración del ion de hidrógeno. Esta se calcula de las ecuaciones (1) y (2)—tomando en cuenta que en una solución de un ácido puro el número de iones de hidrógeno y de aniones debe ser igual—según las fórmulas:

$$C_{H^+} = K \sqrt{C_{HCl}} \quad (3) \quad \text{y} \quad C_{H^+} = K' \sqrt{C_{CH_3COOH}} \quad (4)$$

En presencia de una sal del mismo ácido estas fórmulas no son válidas. El cloruro de potasio por ejemplo también se disocia en solución según;



y

$$\frac{C_{K^+} \cdot C_{Cl'}}{C_{KCl}} = K'' \quad (5)$$

de los cuales se deduce

$$C_{Cl'} = \frac{K'' C_{KCl}}{C_{K^+}} \quad (6)$$

En soluciones que contienen ácido clorhídrico y cloruro de potasio conjuntamente sólo puede existir una sola concentración de iones de cloro y tenemos pues en tales soluciones

$$c_{Cl'} = \frac{Kc_{HCl}}{c_{H^+}} = \frac{K''c_{KCl}}{c_{K^+}} \quad (9)$$

De esto resulta por fin

$$c_{H^+} = \frac{Kc_{HCl} c_{K^+}}{K''c_{KCl}} \quad (8)$$

Encontraremos más tarde una aplicación importante de esta fórmula que desde luego nos demuestra, que la presencia de una sal neutra como la del cloruro de potasio puede variar la acidez de una solución.

He mencionado la palabra neutra y debemos considerar más a fondo lo que significa la noción de «neutralidad».

La concentración de los iones de hidrógeno la podemos expresar en unidades diferentes. La más usada es la que llamamos la normalidad. Se considera una solución como normal si contiene un equivalente-gramo de la substancia, disuelta en un litro. El equivalente-gramo del ion de hidrógeno es uno, ya que podemos despreciar el peso de la carga eléctrica que tiene. Un ácido normal, por ejemplo el ácido clorhídrico, que contiene 36,5 g. de HCl por litro (35,5 g. de cloro y 1 de hidrógeno) no es normal en cuanto a los iones de hidrógeno, debido a que la disociación del ácido no es completa. Supongamos que la parte « α » de n moléculas esté disociada, entonces la cantidad de las moléculas no disociadas es $(1 - \alpha)n$, la cantidad de cada uno de los iones formados es « αn », y si se ha disuelto una molécula-gramo en el volumen « v » las concentraciones respectivas son:

$$\text{De la parte no disociada} \quad \frac{(1 - \alpha)}{v}$$

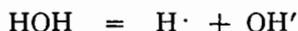
$$\text{De cada uno de los iones} \quad \frac{\alpha}{v}$$

Introduciendo estos valores en la fórmula (1) tenemos:

$$\frac{\frac{\alpha}{v} \frac{\alpha}{v}}{\frac{1 - \alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K \quad (9)$$

y se vé inmediatamente que el número de moléculas disociadas (α) debe aumentar cuando aumenta el volumen, es decir la diluición. Por otra parte el valor de « α » depende del de «K» y la experiencia ha demostrado,—como ya he dicho,—que los ácidos como también las otras substancias en solución manifiestan grandes diferencias en cuanto al valor de «K» y por lo tanto respecto al grado de disociación « α ». Mientras más grande sea éste, mayor resulta la concentración de los H· para concentraciones iguales de los ácidos y por consiguiente más fuerte es por lo tanto este ácido.

La concentración de los iones de hidrógeno medida en equivalentes-gramos se exprime en potencias de la cifra 10. Para una solución normal se tiene el valor de 10^0 , para una diez veces normal 10^{-1} , para una solución decimonormal 10^{-2} , etc. Teóricamente podríamos llegar a cualquier valor positivo o negativo del exponente, pero prácticamente hay límites. Para los valores positivos se deben a la solubilidad limitada de las substancias en el agua. Así el gas clorhídrico que se disuelve hasta m. o. m. un 36% en el agua representa en tal concentración una solución 10 veces normal, pero la concentración de los iones de hidrógeno en esta solución es muy inferior debido a la disociación parcial. Para los valores negativos del exponente no existe tal límite. Podemos imaginarnos cualquier diluición y llegar a ácidos cuyos iones de hidrógeno tienen una concentración 10^{-n} , con cualquier valor de «n». La realidad no es así y la razón está en la misma agua. El agua con la fórmula H_2O o como escribiremos mejor HOH también se disocia parcialmente según la fórmula



reacción de la cual se deduce la ecuación

$$\frac{C_H \cdot C_{OH'}}{C_{H_2O}} = K_{H_2O} \quad (10)$$

La disociación del agua es muy reducida de tal manera que C_{H_2O} es prácticamente constante y podemos por esto escribir también

$$C_H \cdot C_{OH'} = C_{H_2O} K_{H_2O} = K'_{H_2O} = 10^{-14}$$

C_{H_2O} se calcula en la forma siguiente: Una molécula gramo de agua pesa 18 gramos. Un litro—1000 g.—contiene pues 1000 dividido por 18 = 55,5

moléculas gramos. Resulta por consiguiente $K'_{H_2O} = 55,5 K_{H_2O}$.

La concentración de los iones de hidrógeno se calcula según

$$C_{H\cdot} = \frac{10^{-14}}{C_{OH'}}$$

y para el agua pura tenemos,—puesto que el número de iones de hidrógeno y los OH' son iguales— $C_{H\cdot} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ (11).

Una solución que contiene iones de hidrógeno en esta concentración corresponde por esto al agua pura o neutra. Si bajamos más el número de iones de hidrógeno los oxhidriles aumentan en forma correspondiente y se obtienen así substancias que llamamos álcalis o bases, caracterizados por la presencia de estos iones oxhidriles. Consideraremos pues sólo como ácidas las soluciones cuya concentración en H· es superior a 10^{-7} (exponente negativo más bajo) y como alcalinas las soluciones que tienen valores numéricamente mayores de este exponente. Se ha acostumbrado designar con el signo pH el valor negativo de este exponente. Así pH igual 7 corresponde al agua pura, pH igual 0 a una solución normal en iones de hidrógeno. El ácido sulfúrico del 10%, es decir el binormal corresponde aproximadamente a esta condición, debido a que su disociación es más o menos de un 50%.

Estos valores del pH encontramos hoy día en casi todos los análisis del agua y debemos preguntarnos cuál es su importancia. Veamos primero los métodos para su determinación.

La titulación de una solución ácida—es decir la determinación de su concentración—se efectúa corrientemente con una solución alcalina de concentración conocida usándose un indicador para la determinación del punto neutro. Este método no nos da el pH—la concentración de los iones de hidrógeno,—debido a que esta no es igual a la del ácido y además ya envuelve el conocimiento de un reactivo,—el indicador,— que nos señala el punto neutro. Ahora bien, se sabe que los diferentes indicadores dan diferentes puntos de neutralidad, o como diremos con mayor exactitud, diferentes puntos, donde cambian de color, y no podemos decidir cuál es el verdadero punto neutro. Teniéndolo determinado una vez por todo, los indicadores servirán, justamente porque los valores del pH —de la concentración de iones de hidrógeno— a la cual cambian de color, varía de uno a otro. Será pues el método colorimétrico el más cómodo para la determinación del pH, siempre, si ya tenemos la escala correspondiente de indicadores y las soluciones de comparación con un pH conocido. Pero debemos buscar un método independiente, y este nuevamente es uno electroquímico. Consiste en la determinación del potencial de un electrodo de hidrógeno. Tal electrodo se puede realizar haciendo pasar una corriente de hidrógeno puro a través de una solución, en la cual

se sumerge un electrodo de platino, cubierto previamente de platino finamente dividido. La esponja de platino absorbe el hidrógeno y actúa como si se tratara de hidrógeno metálico atómico. Según la teoría de Nernst el potencial de tal electrodo varía según la fórmula siguiente:

$$E_H = \frac{RT}{F} L \frac{K P_H}{C_H} \quad (12)$$

R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F el equivalente electroquímico igual 96.500 Coulombs, K es una constante, P_H la presión del hidrógeno que pasa a través de la solución, y C_H por fin es la concentración de los iones de hidrógeno de esta solución. Combinando dos electrodos de hidrógeno que sólo se difieren por la concentración de estos iones, se obtiene una diferencia de potencial que podemos medir y calcular, según:

$$E_1 = \frac{-RT}{F} L \frac{K P_H}{C_{H1}} \quad E_2 = \frac{-RT}{F} L \frac{K P_H}{C_{H2}}$$

tenemos

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} L \frac{K P_H}{C_{H1}} - \frac{RT}{F} L \frac{K P_H}{C_{H2}} = \frac{RT}{F} L \frac{C_{H2}}{C_{H1}}$$

Transformamos el logaritmo natural en el de Brigg y reemplazamos por valores numéricos suponiendo una temperatura de 18° C. Se tiene

$$T = 273^\circ + 18^\circ = 291^\circ$$

$$F = 96500 \text{ Clbs.}$$

$$R = 1,98 \text{ cal.} = 1,98 \cdot 2,18 = 8,276 \text{ Volt Coulombs.}$$

$$E = \frac{8,276 \cdot 291}{96500 \cdot 0,4343} \log \frac{C_{H2}}{C_{H1}} = 0,058 \log \frac{C_{H2}}{C_{H1}} = 0,058 \log \frac{10^{-pH''}}{10^{-pH'}}$$

Supongamos ahora que una de las soluciones, por ejemplo la primera, es justamente normal, es decir que tiene un $pH = 0$. Tal electrodo se llama el electrodo normal de hidrógeno y su potencial sirve de punto de referencia para todos los otros electrodos, tanto para los metálicos como

para los demás. Cualquier otro electrodo de hidrógeno tiene entonces el potencial

$$E = 0,058 \log. 10^{\text{pH}} = -0,058 \cdot \text{pH} \text{ y el pH resulta igual a } \frac{-E}{0,058} \text{ Según}$$

si E es negativo o positivo, es decir, según si la corriente positiva pasa del electrodo en estudio al electrodo normal o en dirección opuesta el pH resulta positivo o negativo. Lo primero sucede para un electrodo que tiene una solución más diluída que la normal, lo segundo para soluciones más concentradas.

En la práctica se reemplaza el electrodo normal de hidrógeno por el de calomelano, cuyo potencial difiere del de hidrógeno en + 0,285 Volt. El pH resulta entonces

$$\text{pH} = \frac{-E - 0,285}{0,058}$$

Como hemos visto la concentración de los iones de hidrógeno en el agua pura es de 10^{-7} . Tenemos pues para un electrodo de hidrógeno en solución neutral

$$\text{pH} = 7 = \frac{-E - 0,285}{0,058} \text{ y } -E = 0,058 \cdot 7 + 0,285 = 0,664 \text{ Volt}$$

Consideremos la forma como varía el potencial del electrodo normal al neutralizar la solución. Para esto combinamos dos electrodos normales y agregamos a uno de ellos que contenga por ejemplo 100 cm de solución, lentamente un álcali también normal. Para no complicar la deducción supongamos que las dos soluciones sean completamente disociadas, de tal manera que la concentración de la solución es la misma que la de los iones de hidrógeno y oxidriles respectivamente. Para elevar el pH de la solución normal = 0 al valor 1, es decir, para llegar a una solución décimanormal, debemos neutralizar el 90% del ácido, es decir debemos agregar 90 cm. de la solución alcalina. De aquí necesitamos 9 cm. de la misma solución para llegar a una solución centésima normal, etc., y en cada una de estas etapas el potencial habrá variado en 0,058 Volt. Gráficamente se puede demostrar este comportamiento tomando como abcisas los ccm de solución alcalina gastada y como ordenadas los potenciales despues de cada adición. Se obtiene la curva de la figura que tiene un punto de inflexión muy marcado en el momento en el cual la concentración de los iones de hidrógeno es igual a la de los de oxidriles y ambos igual a 10^{-7} .

Así tenemos aquí un método ideal de titulación de soluciones ácidas y alcalinas independientemente de cualquier indicador y por otra parte podemos graduar nuestros indicadores mediante las soluciones cuyo pH se conoce exactamente.

Como he dicho se usa prácticamente un método colorimétrico. Uno muy cómodo es el de Walpool que usa tres diferentes indicadores que varían en su color con el pH de las soluciones. Tiene tres series de tubos cerrados con soluciones tipos coloreadas por medio de indicadores. Al agua que se mide hay que agregar siempre cantidades iguales del indicador para lo cual sirven tubos graduados y se buscan ahora las soluciones tipos que más corresponden. En caso de tratarse de aguas turbias o un poco coloreadas se coloca un tubo igual, con el agua sin indicador detrás de los tubos cerrados que contienen las soluciones tipos.

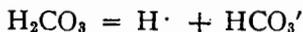
Los valores del pH de las aguas naturales difieren solamente poco del valor 7. ¿Cuáles son las razones de estas variaciones?

La presencia de materias ácidas o de bases propiamente dichas es un caso excepcional, si bien es cierto que el agua absorbe durante el traspaso por la tierra ciertos ácidos orgánicos húmicos, pero su cantidad es pequeña. Queda como materia ácida más común e importante el anhídrido carbónico que las aguas absorben de la atmósfera y que disuelven también al pasar por capas terrestres que lo contienen. Este gas carbónico forma al disolverse ácido carbónico (H_2CO_3) por la reacción



Sólo debido a su presencia el agua puede disolver carbonato de calcio y de magnesia en forma de bicarbonatos, es decir de las sales que forman la dureza temporal. Las sales cálcicas y magnesianas que forman la dureza del agua se pueden distinguir en dos categorías. Las unas se precipitan al hacer hervir el agua debido a la descomposición que sufren. Se trata de los bicarbonatos que pierden parte del anhídrido carbónico. Forman la dureza temporal o alcalinidad. Las otras sales, como sulfatos, cloruros, etc., no se alteran al hacer hervir el agua, son las que forman la dureza permanente. Veamos ahora como el gas carbónico y estos bicarbonatos influyen sobre el valor del pH.

El ácido carbónico libre se disocia según la fórmula



y parcialmente según



La segunda disociación es casi nula y aún la primera es bastante restringida.

Tenemos

$$\frac{C_{H^{\cdot}} \cdot C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}} = K = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ o bien } C_{H^{\cdot}} = 3,04 \cdot 10^{-7} \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{HCO_3'}}$$

Supongamos un agua libre de bicarbonatos, y que contenga «a» mg de CO_2 por litro, entonces las concentraciones de H^{\cdot} y de HCO_3' son iguales y tenemos

$$C_{H^{\cdot}} = \sqrt{3,04 \cdot 10^{-7} \frac{a}{44 \cdot 1000}}$$

puesto que la concentración molar del H_2CO_3 se calcula dividiendo el número de gramos de CO_2 por el equivalente de este 44. Siendo a, por ejemplo igual a 14,3 mg por litro resulta

$$C_{H^{\cdot}} = \sqrt{3,04 \cdot 10^{-7} \frac{14,3}{44 \cdot 1000}} = \sqrt{10^{-10}} \text{ y } pH = 5$$

Así una cantidad muy pequeña de ácido carbónico puede bajar mucho el valor del pH. (La concentración del ácido en este caso es de $3,25 \cdot 10^{-4}$ normal, la concentración de los iones de hidrógeno 10^{-5} y la disociación por esto es m. o. m. el 30%).

Pero en las aguas naturales parte del gas carbónico libre siempre se ha convertido por la disolución de carbonatos de calcio y de magnesio en gas carbónico combinado. Los bicarbonatos así formados también se disocian según



y así aumenta la concentración de los iones HCO_3' . Esto tiene como consecuencia un aumento muy grande del pH. Veamos un ejemplo. La misma agua antes citada tenga una dureza temporal o alcalinidad de 10° ale-

manes lo que corresponde a 100 mg de CaO por litro o bien $\frac{100}{28} 10^{-3}$ equi-

valentes gramos de CaO o de HCO_3' respectivamente. Esta cantidad de iones de HCO_3' proveniente de los bicarbonatos es tan grande que al lado de ella se puede despreciar la que proviene del ácido carbónico libre y que sólo es del orden de 10^{-5} . En nuestra fórmula anterior

$$C_{H^+} = 3,04 \cdot 10^{-7} \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{HCO_3'}}$$

tenemos que poner pues

$$C_{H_2CO_3} = \frac{14,3}{44} \cdot 10^{-3} ; C_{HCO_3'} = \frac{100}{28} \cdot 10^{-3} \text{ y}$$

$$C_{H^+} = 3,04 \cdot 10^{-7} \frac{\frac{14,3}{44}}{\frac{100}{28}} = 0,28 \cdot 10^{-7} = 10^{-7,55}$$

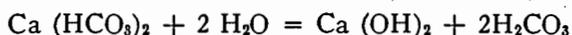
y el pH resulta igual = 7,55.

Se vé que un agua bastante ácida se ha convertido en una bastante alcalina solamente por la presencia de bicarbonatos. Por otra parte recordaremos que la fuerza de los diferentes ácidos varía mucho y que depende de la concentración de los iones de hidrógeno es decir del pH. El ataque de estos ácidos debe ser proporcional a su fuerza y comprenderemos pues que el agua que contiene bicarbonatos será mucho menos corrosiva que la que no los contiene aún para valores iguales del ácido carbónico libre. Esta deducción teórica viene solamente a explicar un hecho ya mucho tiempo conocido. En el año 1872 Schlosing ha constatado que se necesita cierta cantidad de anhídrido carbónico libre en el agua para que no se precipiten los bicarbonatos presentes. Sistemáticamente Tillmans ha investigado este fenómeno y ha determinado experimentalmente la parte del anhídrido carbónico libre necesario para este fin (digamos el ácido correspondiente) para las aguas de diferente dureza temporal o alcalinidad. Lo hizo mezclando diferentes aguas con polvo de mármol y determinando antes y después de este tratamiento la dureza y la cantidad de ácido carbónico libre. El ácido que se tiene después del tratamiento es el que se necesita para mantener en solución la totalidad de los bicarbonatos de calcio y magnesio tanto los antes presentes como los que se han formado por la disolución parcial del mármol. Este ácido a pesar de ser libre no ataca al mármol no es «agresivo», y descontándolo del total que se tenía antes del tratamiento en el agua se obtiene el ácido carbónico «agresivo» es decir el que causa las corrosiones de cañerías, obras de cemento armado, rocas, etc. Mediante un sinnúmero de experiencias Tillmans ha calculado una tabla y ha construído una curva que permite calcular el ácido carbónico agresivo para cualquier agua siempre si se determina el ácido carbónico libre, y la alcalinidad, lo que se hace

mediante la titulación con alizarina y fenolftaleína respectivamente. Como datos ilustrativos doy los tres ejemplos siguientes:

	DUREZA TEMPORAL	ÁCIDO CARB. CORRESPONDIENTE	pH
1	50,9 mg ltro.	1,75 mg ltro.	7,2
2	200,4 „	107,5 „	7,0
3	254,5 „	199,5 „	6,8

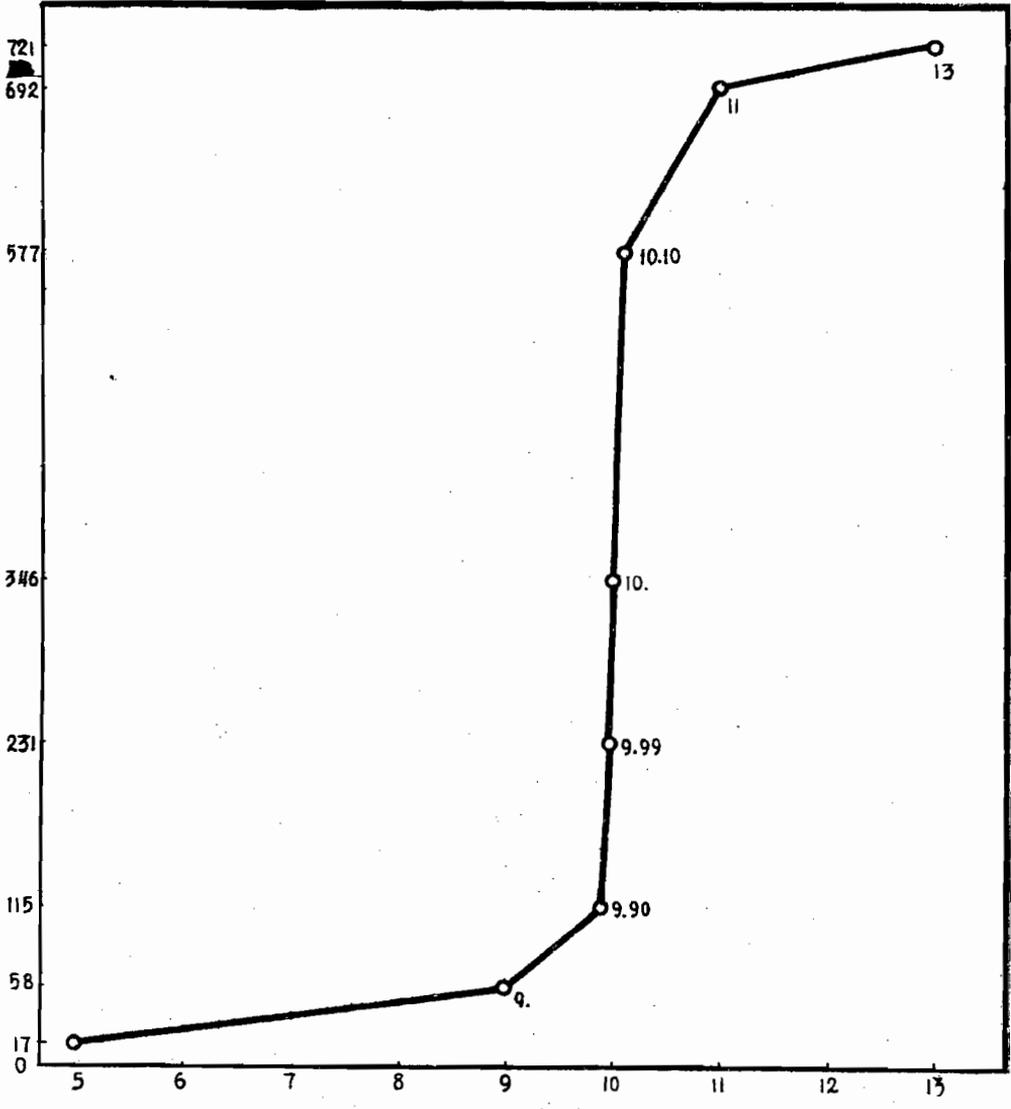
El aumento de la dureza 5 veces su valor inicial aumenta el ácido carbónico correspondiente a más de 100 veces su valor. He calculado en los tres ejemplos citados el pH de las soluciones y se nota que la tercera todavía tiene un pH igual al agua neutra. No obstante hay una mayor acidez en esta solución y si a pesar de esto no se nota un efecto corrosivo de tal solución debemos buscar una explicación. La más probable es la siguiente. En el cálculo del pH se ha supuesto que el bicarbonato de calcio es totalmente disociado, suposición que se justifica por la pequeña concentración de esta sal. Pero se ha dejado de contemplar otro aspecto. El bicarbonato de calcio es una sal de un ácido débil y por esto sufre al disolverse fuera de la disociación propiamente dicho una reacción con el agua que se llama hidrólisis y que podemos describir con la fórmula siguiente:

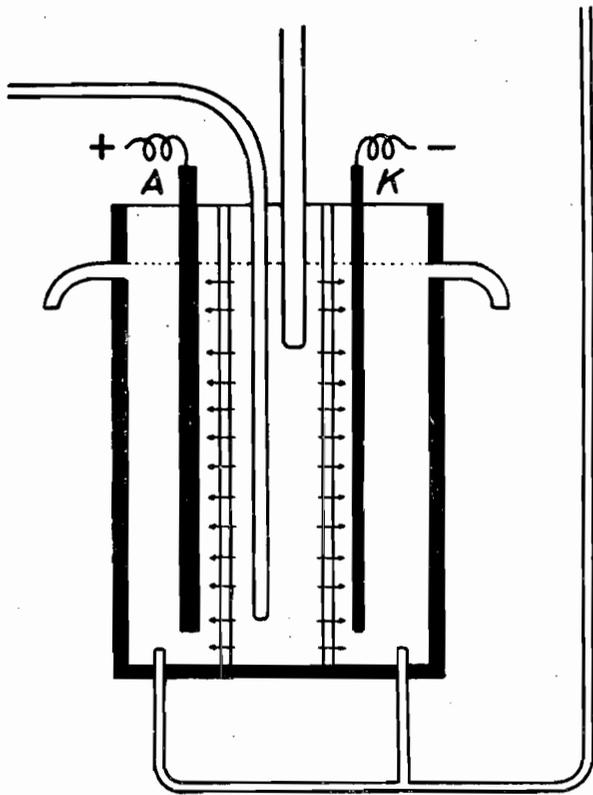


Los productos de esta reacción se disocian a su vez según



Si la disociación de estos dos productos fuera completa la hidrólisis no tendría ningún efecto puesto que en tal caso se reunirían los iones de hidrógeno y los oxidriles para formar agua y el resultado será el mismo que el que se obtiene por la disociación del bicarbonato de calcio. Pero justamente no sucede esto. La cal es un alcalí relativamente fuerte, es decir muy disociado, y el ácido carbónico por el contrario un ácido débil apenas disociado al 30% como hemos visto. Se produce pues un exceso de iones oxidriles en la solución que por esto tiene una reacción alcalina, como fácilmente se comprueba por la experiencia. Igual reacción alcalina tienen las soluciones de jabón por la misma razón de que están formados por un alcalí fuerte y un ácido débil. En nuestro caso se comprende que debido a la hidrólisis del bicarbonato de calcio las soluciones que con-





tienen mayor cantidad de esta sal deben tener una reacción más alcalina, que la que se calcula teóricamente.

Podemos decir que gracias a la determinación del ácido carbónico agresivo y al conocimiento del pH se podrán evitar en gran parte los daños que las aguas pueden causar a las obras de construcción de cemento y concreto y que los fenómenos quedan completamente explicados.

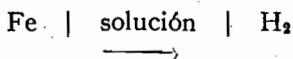
No obstante puede haber casos especiales, en los cuales las corrosiones se deben a otras razones. Así por ejemplo existe una acción corrosiva muy fuerte de las aguas que contienen sales de magnesio en cantidades excesivas. Este fenómeno se debe al reemplazo del calcio en el cemento por el magnesio, lo que transforma el producto insoluble en agua en uno de solubilidad apreciable. A esta acción también se debe la menor resistencia del cemento en contacto con el agua del mar.

Consideremos el ataque del hierro y de los otros metales. Tal ataque se debe efectuar siempre cuando el metal de que se trata en cuestión tiene un potencial más común en la solución que el hidrógeno en ella. Para el potencial de hierro podemos poner según la misma teoría de Nernst la fórmula

$$E_{Fe} = \frac{-RF}{2F} L \frac{P_{Fe}}{C_{Fe}^{..}} = -0,029 \log \frac{P_{Fe}}{C_{Fe}^{..}} = -0,029 \log P_{Fe} + 0,029 \log C_{Fe}^{..}$$

En esta fórmula P_{Fe} es la llamada tensión de disolución electrolítica del hierro—una constante del metal — $C_{Fe}^{..}$ es la concentración de los iones ferrosos en la solución y el factor 2 se debe a la bivalencia de estos iones. (El primer término de la fórmula desarrollada corresponde al valor

del potencial del hierro en una solución normal de sus iones $C_{Fe}^{..} = 1$). El ataque del hierro lo podemos considerar como un fenómeno que se efectúa en una pila local formada entre el hierro, la solución y el hidrógeno que se forma por la descomposición de esta última.



La disolución se efectuará, si—debido al potencial más negativo del hierro—la corriente puede pasar en la dirección de la flecha. Esta condición teóricamente se cumple en todos los casos, como luego lo calcularemos.

El valor más probable del potencial del hierro puro en contacto con una solución normal de sus iones tomando como electrodo de referencia el electrodo normal de hidrógeno es de $-0,43$ Volt. Este valor sufre alteraciones debido a las impurezas del hierro y especialmente a una calidad que se llama pasividad y cuya causa exacta no conocemos.

En soluciones que contienen otras cantidades de iones de fierro el potencial varía según la fórmula

$$E_{\text{Fe.}} = -0,43 + 0,029 \log C_{\text{Fe.}}$$

Aún el agua más pura tiene iones ferrosos. Supongamos 1 mg por litro, lo que corresponde a $\frac{1}{56} \cdot 10^{-3}$ iones gramos. Tenemos entonces

$$E_{\text{Fe}} = -0,43 + 0,029 \log \frac{1}{56} \cdot 10^{-3} = -0,43 + 0,029 \log 10^{-4,7} = -0,568$$

Por otra parte el potencial del hidrógeno en agua pura (pH = 7) es—como lo hemos deducido antes con referencia al electrodo de hidrógeno normal—igual a

$$E_{\text{H}} = -0,058 \text{ pH} = 0,058 \cdot 7 = -0,406$$

Nuestra pila local Fe | agua pura con 1 mg Fe''|ltr. | H₂ debe tener pues un voltaje de $-0,568 + 0,406 = -0,162$ Volts es decir el fierro es en 16 centésimos de Volt más negativo que el hidrógeno bajo tales condiciones.

Este cálculo nos indica que aún en el agua pura con pH = 7 el fierro puro debe disolverse. Podemos ir más lejos y calcular el pH de una solución en la cual hay equilibrio suponiendo la misma concentración de iones ferrosos. Aplicamos la ecuación

$$-0,568 = 0,058 \text{ pH y resulta pH} = 9,76$$

lo que corresponde a una solución bastante alcalina con una concentración de iones oxidriles (OH') = $10^{-14+9,76} = 10^{-4,24}$ o. m. o. m. diez milésimos normal. Tal solución tendrá ya un gusto alcalino bien notable y no podría servir como agua potable, siendo por esto imposible alcalinizar el agua a tal punto para evitar corrosiones en las cañerías. No existe este inconveniente cuando se trata de agua para calderas y se conoce desde hace tiempo el efecto favorable de una reacción un poco alcalina del agua sobre la conservación de tales calderas.

A pesar de esta comprobación aparente de la teoría el resultado del cálculo es muy extraño. Un voltaje de 0,16 Volt como energía libre de la reacción entre el fierro y el agua y que corresponde a m. o. m. 6000 calorías por molécula gramo es bastante elevado, así que la reacción debería efectuarse con gran rapidez. Afortunadamente hay varias influencias que impiden esta acción rápida.

Desde luego nuestro cálculo es válido para el fierro puro mientras

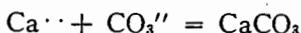
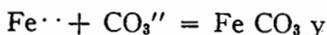
que el material de las cañerías, etc., consiste de aleaciones de fierro con carbono, sílice, etc. La dificultad que existe para investigar teóricamente su comportamiento se basa en que tales aleaciones no tienen potenciales definidos, sino que estos sufren muy a menudo alteraciones debido a condiciones locales. Por esto el ataque nunca es parejo sino siempre se concentra en algunos puntos causando la formación de cavidades más o menos grandes. Pero aún en las partes donde el ataque se efectúa preferentemente el potencial casi nunca es el del fierro puro. Se manifiesta lo que hemos llamado la pasividad del fierro, calidad poco conocida como ya he dicho a pesar de los muchos estudios que se han hecho para explicarla. En la formación de un metal pasivo influye sin duda mucho el oxígeno y por esto se ha pensado en una capa protectora de óxido de fierro que cubre el metal y cuyo potencial es mucho más noble que la del fierro. En cañerías de gas enterradas en el subsuelo he podido medir valores del potencial que fluctúan entre $-0,26$ Volt y $-0,16$ Volt en vez de más de $-0,43$ Volt en puntos poco distantes. Especialmente el fierro fundido parece cubierto de tal capa protectora y es también un hecho bien conocido que resiste mejor el ataque que el fierro dulce, lo menos mientras que se conserve esta capa exterior a menudo más rica en sílice.

Por otra parte no hay duda que el mismo oxígeno disuelto en el agua aumenta la acción corrosiva del gas carbónico. Para comprender este efecto consideremos por un momento agua absolutamente exenta de oxígeno.

Como hemos visto la acidez del agua se debe casi únicamente al ácido carbónico que tiene disuelto. Si tal agua ataca al fierro debe formarse —en ausencia de oxígeno— carbonato ferroso. Una deducción teórica muestra que entre la cantidad de iones ferrosos ($Fe^{..}$) y el ácido carbónico libre existe una relación según la ecuación siguiente

$$C_{Fe^{..}} = K\sqrt{C_{CO_2 \text{ libre}}} \text{ con un valor de } K = 7,05 \cdot 10^{-8}$$

Esta fórmula demuestra que la cantidad necesaria para mantener el fierro en solución en forma de carbonato, aumenta mucho con la concentración. La solubilidad máxima del CO_2 en el agua a presión ordinaria es de 1900 mg por litro y esta cantidad haría según nuestra fórmula posible la presencia de unos 136 mg de fierro en forma de carbonato de fierro. En aguas que contienen bicarbonato de calcio este valor baja nuevamente. En tales aguas tenemos los dos equilibrios



que conducen a las ecuaciones

$$c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} = K' = 2,7 \cdot 10^{-10}$$

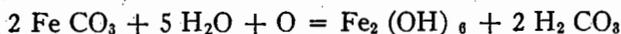
$$\text{y } c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} = K'' = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Dividiendo los dos tenemos

$$\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{K'}{K''} = \frac{1}{59,3}$$

es decir por cada 59,3 iones molares de calcio sólo puede haber 1 ion molar de hierro. Nuevamente encontramos pues una acción protectora de los carbonatos disueltos en el agua. A esta hay que agregar otra. En el momento en el cual el ácido carbónico libre disuelve hierro su cantidad baja y si así se sobrepasa la cantidad de ácido carbónico agresivo, debe precipitarse carbonato de calcio. Esto sucederá especialmente cuando la disolución se efectúa en un volumen reducido del agua como se le forma en las grietas o poros de una capa protectora de pintura o de óxido de hierro encima del material. Este carbonato de calcio que adhiere al hierro tapa así estos poros e impide el acceso de nuevas cantidades de agua.

Como he dicho, la presencia de oxígeno en el agua aumenta el ataque del ácido carbónico. La explicación ahora es que el carbonato ferroso con este oxígeno se oxida formando por hidrólisis sesquióxido hidratado, librando de nuevo el ácido carbónico según la fórmula.



Además el oxígeno también podrá actuar como depolarizador en las pilas locales que se forman entre hierro, solución e hidrógeno, aumentando así la energía libre de la reacción.

Resumiendo podemos decir que las aguas con un pH mayor que 7 por lo general tendrán una pequeña tendencia agresiva, especialmente si contienen carbonatos disueltos y el mejor método de mejorar aguas más ácidas será su neutralización con cal o bien aún con carbonato de calcio (mármol). Además habrá que remover el oxígeno en caso de que lo contenga. Por otra parte aguas que contienen mucho hierro podrán purificarse por medio de una aieración.

Pasemos ahora a contemplar otra faz del problema que tiene especial importancia en el norte del país y que se relaciona con la cantidad excesiva de sales disueltas en las aguas en estas regiones. Sólo parte de estas sales están formadas por los compuestos de calcio y de magnesia que forman la dureza propiamente dicha.

Doy a continuación los análisis de algunas aguas de la región de Copiapó y Vallenar.

T A B L A

N.º	RESIDUO SECO	DUREZA TEMPORAL	DUREZA TOTAL
	p. p. M.	p. p. M.	p. p. M.
1	1566	134	406
2	1857	168	459
3	1823	73	216
4	648	60	95
5	676	60	95
6	920	45	149
7	720	39	100
8	8255	50	311
9	2395	59	319
10	940	53	260
11	845	154	280
12	755	106	280
13	484	84	146
14	1222	157	337

Llama la atención el valor elevado del residuo de evaporación. Aún descontando las sales cálcicas y magnesianas que forman la dureza temporal y permanente, queda una cantidad apreciable de sales de sodio. Cuando se purifican tales aguas por medio de la cal y la soda se eliminan sólo las sales de calcio y magnesio que forman la dureza temporal o alcalinidad. Las otras sales se reemplazan por sales sódicas, lo que sirve para fines industriales, pero no es el resultado deseado para aguas para el empleo de las poblaciones. Por esto será más adecuado en tales casos eliminar en lo posible la alcalinidad y bajar la dureza permanente a un valor razonable de unos 10 a 12° alemanes (100 a 120 partes por millón).

Menos favorable todavía será en estos casos el uso de la permutita para eliminar la dureza puesto que con ella sólo se reemplazan las sales sin disminuir su cantidad.

En los últimos tiempos se ha desarrollado un nuevo método de purificación de aguas que permite una eliminación total o parcial de las sales y no solamente su reemplazo. Es un método electro-osmótico.

La figura nos da una idea de su funcionamiento. Mediante dos diafragmas colocados en un recipiente se forman tres compartimentos. En el del centro se colocan el agua por purificar, los otros dos llevan la misma agua en la cual se sumergen los dos electrodos. Al hacer pasar la corriente eléctrica entre estos electrodos los iones de las sales disueltas en el agua

de la parte central pasan a través de los diafragmas a los departamentos laterales. Trátase únicamente de evitar por otra parte el traspaso de los mismos iones a la parte interior y esto se asegura mediante la construcción especial de los diafragmas permeables sólo para una clase de iones respectivamente. A través de los departamentos que contienen los electrodos se hace pasar una corriente de agua para eliminar las sales y lavar los electrodos. En la práctica se conectan una serie de tales aparatos, dejando pasar el agua de un departamento a otro. A medida que el agua se purifica aumenta su resistencia y por esto se colocan primero algunos departamentos en serie disminuyendo en estos de tal manera la tensión. El aparato puede suministrar agua purificada de diferentes clases según la velocidad con la cual se hace pasar, hasta un agua que es casi tan pura como la destilada. Por otra parte se puede eliminar sólo una parte de las sales y entonces el rendimiento será mucho mayor. Aguas muy duras se pueden ablandecer antes del tratamiento o bien se puede usar el agua que pasa al lado de los cátodos y que debido a la reacción alcalina en estas partes ha precipitado las sales que forman la dureza temporal. El aparato que gracias a una subvención del Ministerio del Fomento he podido instalar en mi laboratorio tiene una capacidad para producir m. o. m. 20 litros de agua igual al destilado durante una hora. Consume para esto m. o. m. 3 amperes con una tensión de 220 Volt o bien 660 Watthoras. Si se calcula el precio del kilo-watthora en 23 centavos resulta un costo de elaboración por litro de menos de 1 centavo.

Por otra parte el consumo de gas en los aparatos corrientes para producir agua destilada es de unos 400 litros de gas por un litro de agua destilada. Si no se desea eliminar todas las sales se pueden tratar cantidades mucho mayores de agua y el gasto decrece en forma correspondiente. Con el agua de Santiago se han obtenido los resultados siguientes:

Cantidad de agua tratado por hora:	15 Lts.	50 a 60 Lts.	Sin tratar
Residuo seco.....	0,0145 g.	0,0205 g.	0,147
Conductividad.....	$5,6 \cdot 10^{-6}$		
Alcalinidad y dureza.....	no hay		3,30
pH.....	7,0		7,4

Se ha mostrado al mismo tiempo que en el agua tratada ha disminuído mucho el número de gérmenes, sin que se hubiere tomado una precaución para evitar la contaminación del agua a la salida del aparato.

Si bien es cierto que el agua de Santiago es especialmente pura, lo que explica el consumo mínimo de energía, creo que será muy interesante someter las diferentes aguas del norte a este tratamiento electro-osmótico.

Aún si no fuera posible suministrar agua purificada para el consumo general de una ciudad, sería tal vez posible producir así el agua que se necesita para la bebida en los lugares donde hay agua pero de calidad inapta para este fin. Gracias a la amabilidad de la Dirección de Hidráulica espero poder hacer tales ensayos en poco tiempo y tendré mucho gusto en comunicarles los resultados.