

El pH de las aguas minerales

Francisco ARMIJO CASTRO *

RESUMEN

Se hacen consideraciones generales acerca del pH de las aguas y se estudian las variaciones determinadas por los cambios de temperatura y concentración de solutos. La comparación de los datos teóricos, con los valores del pH de 32 aguas minerales, medidos a pie de manantial, evidencia la dificultad de establecer relaciones absolutas cuando se opera con soluciones tan complejas como son las aguas minero-medicinales.

RÉSUMÉ

On fait des considérations générales sur le pH des eaux et on étudié les variations déterminées par les changements de température et concentration des solutes. La comparaison des données théoriques avec les chiffres du pH des 32 eaux minérales, mesuré sur place des sources mêmes, met en évidence la difficulté d'établir des relations absolues, lors qu'on travail avec des solutés tellement complexes comme ceux des eaux minérales elles mêmes.

SUMMARY

General considerations are made concerning pH in water and the variations determined by temperature and solute concentration are studied. The comparison of theoretical data with the pH value of 32 mineral waters, measured at the source, shows the difficulty in establishing absolute relations when such complex solutions as minero-medicinal waters are used.

Hace ya varios siglos, los campos de la Física y de la Química se consideraban suficientemente delimitados y, por tanto, ambas Ciencias claramente independientes. La Física se ocupaba de los cambios que no implicaban alteración en la estructura molecular de los cuerpos; la Química de los que suponían modificaciones o variaciones en la misma. A partir de mediados del siglo pasado esta separación se hizo más difícil puesto que ambas Ciencias empezaron a evolucionar conjuntamente, y así se hizo evidente con

los trabajos de German Henri HESS, en el campo de la termodinámica; con el nuevo concepto de equilibrio dinámico asociado a las reacciones químicas cuantificado por la ley de acción de masas (LAM) de Maximilliam GULBERG y Peter WAAGE; y en la electroquímica, culminada con la teoría de la disociación electrolítica de Svante ARRHENIUS (11).

Todos estos nuevos conocimientos y tendencias dieron origen a una nueva disciplina, la Químico-física, que fundamentalmente se debería ocupar de los procesos químicos que como la disolución, la ionización, etc., se estudian mediante determinaciones físicas. Entre estas determinaciones figuran las del pH, del potencial redox, de la conductividad, de la osmolaridad, del número de transporte, del potencial Z, etc., todos ellos propios de las disoluciones acuosas y, por tanto, de las aguas en general y muy especialmente de las llamadas «minerales» que, en esencia, son suspensiones de sustancias orgánicas e inorgánicas en solución diluida, en las que el solvente es el agua pura (5 y 7).

Atendiendo exclusivamente a las sustancias disueltas, el proceso de disolución no obedece exclusivamente al proceso físico de subdivisión al límite molecular de uno de los componentes, con la interposición de estas moléculas entre las del componente mayoritario, sino que de ordinario se producen reacciones químicas entre los componentes que originan las disoluciones o interacciones, en el caso de compuestos iónicos, con las moléculas polares del agua.

En este tipo de reacciones los productos que se forman pueden desaparecer del medio por precipitación, dando lugar a las denominadas reacciones «irreversibles», o bien combinarse a su vez entre sí para regenerar las sustancias primitivas, por lo que la transformación se puede considerar incompleta, alcanzándose el equilibrio cuando las sustancias reaccionantes y los productos finales se consumen y forman a la misma velocidad. Estas reacciones se denominan «reversibles» y la condición de actividad equilibrada «equilibrio químico».

* Químico y Farmacéutico. Prof. Ay. Hidrología Médica.

La mayor o menor rapidez de transformación de la sustancia reaccionante se refleja en la velocidad de reacción que, a su vez, está influenciada por la concentración o presión de los cuerpos reaccionantes, regida por la ya mencionada LAM que establece que la velocidad de una reacción química es proporcional a la concentración molecular de las sustancias en la disolución o en la fase gaseosa, que entran en la reacción (8). La constante de proporcionalidad k de la LAM, se denomina coeficiente de velocidad y , para una reacción determinada y en ausencia de catalizadores, depende únicamente de la temperatura.

Según ya se ha señalado, el equilibrio de un sistema reaccionante se caracteriza porque las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, puesto que las velocidades según la LAM se pueden establecer a partir del producto de las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso, resultando sencillo encontrar la condición matemática que determine el equilibrio químico de una reacción. El cociente entre los dos coeficientes de velocidad k_1 y k_2 de las dos semirreacciones es una magnitud constante que se representa por K y se denomina constante de equilibrio. Al igual que los coeficientes de velocidad, la constante de equilibrio para una reacción sensible determinada, depende únicamente de la temperatura.

La expresión general de la constante de equilibrio de un proceso químico sensible, puede enunciarse así: la constante K es una fracción cuyo numerador es el producto de las concentraciones de las sustancias del lado derecho de la ecuación y cuyo denominador es el producto de las concentraciones de las sustancias del lado izquierdo de la ecuación, estando cada concentración elevada a una potencia igual al coeficiente de la respectiva sustancia en la ecuación química igualada (3).

Todos estos conceptos previos elementales son necesarios para poder definir, con un mínimo de rigor, el concepto de pH y su aplicación posterior, en las aguas minerales. La ionización del agua es un proceso de equilibrio que se expresa por la ecuación: $H_2O = H^+ + OH^-$, para la que la constante de equilibrio será:

$$K_{eq} = \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]} \text{ en la que los corchetes indican las concentraciones en moles por litro.}$$

La concentración del agua, a causa de su grado de disociación extraordinariamente pequeño, es prácticamente igual a la concentración total en agua. Por tanto, para el agua pura es igual a $997 : 18 = 55,3$ moles/litro; en la que 997 es el

peso en gramos de un litro de agua y 18 el peso molecular del agua. La constante de equilibrio se puede expresar así: $55,3 \times K_{eq} = [H^+] [OH^-]$; en la que el término $55,3 \times K_{eq}$ se puede sustituir por una constante global K_w , llamada «producto iónico del agua».

El valor de K_w a $25^\circ C$ es $1,008 \times 10^{-14}$ y constituye la base para la escala de pH, que se puede definir como «el logaritmo con signo cambiado, de la concentración de iones hidrógeno». Por tanto: $pH = -\log [H^+]$.

En el agua pura, neutra, que contiene cantidades equivalentes de iones hidrógeno y oxihidrilo, la concentración de iones hidrógeno tiene valor: 10^{-7} y, por tanto, le corresponde un valor de pH 7.

Este tipo de notación, universalmente reconocida, fue establecida en 1909 por el químico danés Søreh Peter Lauritz SØRENSEN y originalmente el símbolo fue Ph, siendo cambiado posteriormente por el más conveniente para evitar confusiones pH, atendiendo a las iniciales de potencial (pondus) de Hidrógeno (9).

La determinación del pH es actualmente una práctica rutinaria en los laboratorios de análisis químico y bioquímico, así como un sistema de control en continuo, de reacciones y procesos (1). En el caso de las aguas, su determinación ha sido normalizada desde hace ya mucho tiempo y distintos Organismos han dado los límites entre los que debe situarse el valor del pH, para los distintos usos. Así, la O.M.S. establece que las aguas para uso doméstico, deben de tener un pH deseable, comprendido entre 7,0 y 8,5, y admisible, entre 6,5 y 9,2 y la Reglamentación Técnico-Sanitaria Española de 1982 establece que el pH de las aguas potables más conveniente será entre 7 y 8, siendo tolerable entre 6,5 y 9,5. En cuanto al pH de las aguas minerales o minero-medicinales, los valores pueden ser muy variables. Según J. RODIER suele oscilar entre 7,2 y 7,6; pero este valor aumenta en el caso de las aguas calcáreas y, por el contrario, disminuye en las aguas que se relacionan con terrenos volcánicos, ricos en rocas ácidas (17). El pH de las aguas subterráneas varía entre 4 y 9, siendo los valores más frecuentes entre 6 y 8,5; pero se admiten valores de hasta 1,8 para los manantiales ácidos termales y de 11,0 para los alcalinos (16 y 15).

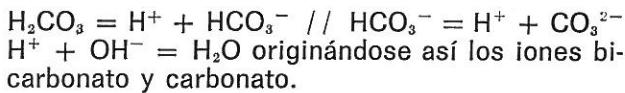
El pH del agua que, teóricamente, debería ser 7, es influido fundamentalmente por la temperatura y las sustancias disueltas: El pH disminuye con el aumento de la temperatura, según se refleja en la tabla I, tomada de PAGENKOF (15) y BERMEJO (4):

Temp. (°C)	0	10	25	40	70
K_w	0,113	0,292	1,008	2,917	15,135
pK_w	14,946	14,534	14,000	13,535	12,820
pH	7,47	7,26	7,00	6,76	6,41

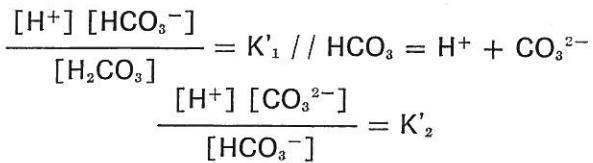
Tabla I

Por otra parte, el pH es influido por los gases, sales de base fuerte y ácidos fuertes y sales de base fuerte y ácidos débiles, que las aguas contienen generalmente disueltos y disociados en diversos grados.

Los gases como el anhídrido carbónico, el oxígeno, el nitrógeno, el sulfhídrico, etc., provienen de la atmósfera o de reacciones químicas o biológicas; pero desde el punto de vista de las aguas minero-medicinales el gas más importante es el anhídrido carbónico que, en contacto con el agua, forma ácido carbónico, según la reacción reversible: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$. Este ácido débil dibásico se disocia según los procesos:



Las sales de ácido fuerte y base fuerte: sulfatos, cloruros y nitratos, de sodio, de potasio, de calcio y de magnesio como principales, están disociadas en aniones y cationes. Las sales de base fuerte y ácido débil, tales como el ácido carbónico y los ácidos húmicos, están también casi totalmente disociadas en sus aniones y cationes. Los iones carbonatos se asocian a los iones hidrógeno siempre presentes, para formar iones bicarbonato y moléculas de ácido carbónico, mediante las reacciones inversas a las anteriormente expuestas. Es de destacar que las principales posibles reacciones que pueden modificar la concentración de Hidrógeno y, por tanto, el pH, son las ya descritas y que conducen a estados de equilibrio conforme a la LAM: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, con la ecuación:



En las que K'_1 y K'_2 son constantes de equilibrio a una temperatura dada y para una fuerza iónica determinada. De manera análoga al pH, estas constantes se pueden expresar mediante los pK'_1 y pK'_2 , que son sus logaritmos cambiados de signo.

Otras sales de base fuerte y ácido débil se pueden encontrar en algunos casos, tales son los derivados del ácido fosfórico y del ácido

sulfhídrico; aquel ácido tribásico y este dibásico, presentando, por tanto, tres y dos constantes de equilibrio y sus correspondientes pK .

Los valores de los distintos pK a 25° C y a dilución infinita, esto es: a fuerza iónica nula, son los que aparecen en la tabla II.

Reacción	pK_1	pK_2	pK_3
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$...	6,35		
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$		10,32	
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	2,14		
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$		7,19	
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$			12,38
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	7,2		
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$			14,0

Tabla II

Pero las aguas minero-medicinales no se pueden considerar soluciones infinitamente diluidas ni de fuerza iónica nula; por tanto, para cada agua la constante K' aplicable se deducirá de los de la tabla II, mediante las relaciones siguientes:

$$pK'_1 = pK_1 - \varepsilon; \quad pK'_2 = pK_2 - 2\varepsilon; \\ pK'_3 = pK_3 - 3\varepsilon$$

Siendo el término ε una función de la fuerza iónica μ de la solución ligada por la ecuación (14); $\varepsilon = \sqrt{\mu} / 1 + 1,4 \sqrt{\mu}$, en la que μ es la fuerza iónica definida, a su vez, por la ecuación:

$$\mu = \frac{1}{2} \varepsilon C n V^2$$

en la que Cn representa la concentración del ión n de valencia Vn (4).

Debemos destacar que los valores de la fuerza iónica son del orden de $0,1 \times 10^{-3}$ para las aguas de baja mineralización y de 60×10^{-3} para las muy mineralizadas, estando los valores correspondientes del término ε comprendidos entre 0,01 y 0,18 (10).

En función de estos datos se pueden conocer los iones existentes en un agua minero-medicinal en función del pH que, a 25° C de temperatura, en el caso del sistema carbónico, bicarbonato, carbonato, será la que refleja la tabla III y la figura 1.

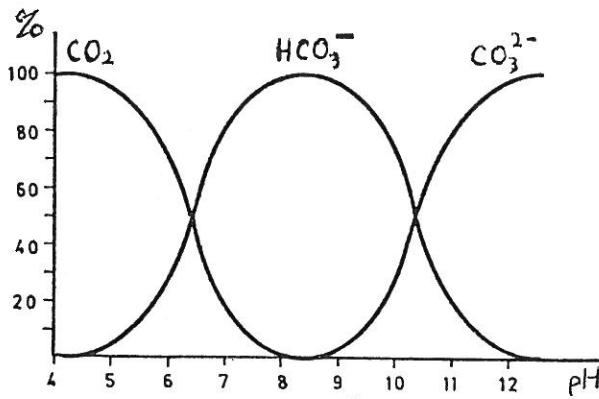


Fig. 1

		Elemento predominante	Elemento inexistente
$pH < pK'_1$	6,34 (poco mineralizadas) 6,17 (muy mineralizadas)	H_2CO_3	CO_3^{2-}
$pH = pK'_1$		$[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$	CO_3^{2-}
$pK'_1 < pH < \frac{pK'_1 + pK'_2}{2}$	6,34 — 8,32 6,17 — 8,06	HCO_3^-	CO_3^{2-}
$pH = \frac{pK'_1 + pK'_2}{2}$	8,32 8,06	HCO_3^-	$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$
$\frac{pK'_1 + pK'_2}{2} < pH < pK'_2$	8,32 — 10,30 8,06 — 9,96	HCO_3^-	$H_2CO_3^-$
$pH = pK'_2$		$[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}]$	$H_2CO_3^-$
$pH > pK'_2$	10,30 9,96	CO_3^{2-}	$H_2CO_3^-$

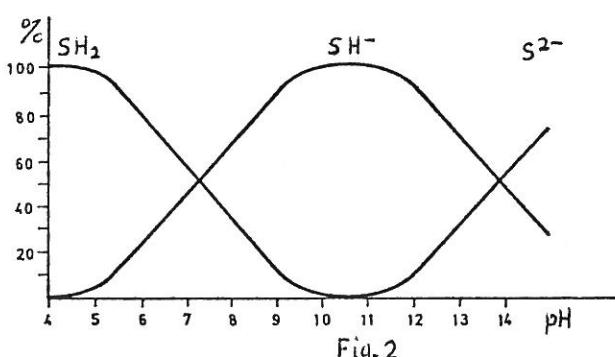
Tabla III

Un proceder semejante se puede seguir con el sistema sulfídrico, sulfhidrato y sulfuro, de considerable importancia en las denominadas

aguas sulfuradas o sulfúreas (6) según se expresa en la tabla IV y figura 2.

		Elemento predominante	Elemento inexistente
$pH < pK'_1$	7,0 (poco mineralizadas) 6,84 (muy mineralizadas)	SH_2	S^{2-}
$pK'_1 < pH < \frac{pK'_1 + pK'_2}{2}$	7,0 — 10,49 6,84 — 10,24	SH^-	S^{2-}
$\frac{pK'_1 + pK'_2}{2} < pH < pK'_2$	10,49 — 13,80 10,24 — 13,64	SH^-	SH_2
$pH > pK'_2$		S^{2-}	SH_2

Tabla IV



Todas estas sencillas deducciones se cumplen perfectamente en las simples soluciones salinas, pero se complican considerablemente en el caso de las aguas minero-medicinales, puesto que son soluciones complejas en las que siempre se dan interacciones entre la temperatura y el pH de las soluciones.

En el caso de una disolución de sales de ácido débil y base fuerte, el cálculo del pH puede hacerse mediante la expresión: $pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} \log C$ en la que K_w es el producto iónico del agua, K_1 la constante de disociación del ácido y C la concentración de la sal.

La variación de la temperatura altera muy poco K_1 , por lo que no es preciso tenerla en cuenta; pero como ya hemos señalado, el producto iónico del agua aumenta con la temperatura y, por tanto, un agua que contenga este tipo de sustancias se hará más alcalina con el aumento de la temperatura.

Tal hecho viene a complicar la sencilla idea de que en el agua pura el pH disminuye al aumentar la temperatura y, en las aguas minero-medicinales en que la presencia de iones es abundante y a muy diversas concentraciones, contienen gases disueltos en concentración va-

riable con la presión y la temperatura y se aún nan características muy diversas, se enmascara la relación que se pudiera establecer entre su pH y su composición química. Para verificar tales hechos hemos procedido a determinar el pH

y la composición química de un número considerable de aguas en la misma surgencia y los datos obtenidos por nosotros y algunos del doctor OLIVER (13) se recogen en la tabla V.

DENOMINACION	pH	Residuo a 110 °C (mg/l)	T* °C	CO ₂ (mg/l)	CO ₃ H ⁻ (mg/l)	Otros iones mayoritarios
BICARBONATADAS						
Fonter	5,88	181	12,0	149,6	130,3	Ca ²⁺ Mg ²⁺
Mondariz (Gándara)	6,05	1.393	16,4	1.460,0	1.348,1	Na ⁺
Mondariz (Troncoso)	6,20	2.212	14,8	1.628,0	2.257,0	Na ⁺
Pino (Montemayor)	6,60	83	12,6	—	47,5	Ca ²⁺ Na ⁺
Molgas	6,67	716	47,3	61,9	680,5	Na ⁺
Montemayor (Baños)	6,76	288	42,0	0,0	132,3	Na ⁺ SH ₂
Font Vella	7,10	152	11,0	12,2	93,9	Ca ²⁺
Baños de Valderrobres	7,20	286	11,1	—	286,2	Ca ²⁺ Mg ²⁺
Solán de Cabras	7,61	307	21,0	—	278,1	Ca ²⁺ Mg ²⁺
BICARBONATADAS MIXTAS						
Ledesma	6,40	429	47,0	0,0	198,4	Cl ⁻ Na ⁺ SH ₂
Blancafort	8,45	439	59,7	0,0	163,5*	Cl ⁻ Na ⁺
CLORURADAS						
Corconte	6,10	536	11,9	39,6	102,9	Na ⁺
La Toja A	6,35	27.103	46,5	198,0	427,0	Na ⁺
La Toja B	6,40	28.002	36,5	132,0	317,2	Na ⁺
Archena	6,75	4.138	52,0	68,6	376,4	Na ⁺ Ca ²⁺
Caldas de Besaya	6,87	3.862	36,5	9,9	204,0	Na ⁺
Puente Viesgo	7,65	1.188	34,6	9,7	238,0	Na ⁺
Arteijo A	7,85	2.033	27,0	6,6	117,1	Na ⁺
Arteijo B	7,85	2.056	39,8	0,0	113,5	Na ⁺
Caldas de Montbuy	8,35	1.240	18,0	0,8	157,4	Na ⁺
CLORURADAS MIXTAS						
Cestona	7,00	9.012	30,6	8,8	123,9	SO ₄ ²⁻ Na ⁺ Ca ²⁺
El Paraíso (Manzaneda)	7,10	11.812	14,0	17,6	244,0	SO ₄ ²⁻ Na ⁺
Arnedillo	7,35	7.478	50,0	5,2	179,3	SO ₄ ²⁻ Na ⁺
Fortuna	7,45	3.784	50,0	4,4	162,2	SO ₄ ²⁻ Na ⁺
SULFATADAS						
Fuente Podrida	7,10	3.749	18,7	22,0	283,7	Ca ²⁺ Mg ²⁺
Camarena de la Sierra	7,20	2.586	19,0	—	260,0	Ca ²⁺ Mg ²⁺
Baños de Ariño	7,20	2.552	22,0	—	199,1	Ca ²⁺
SULFATADAS MIXTAS						
Font de Ferro	6,45	413	15,1	66,0	142,7	CO ₃ H ⁻ Ca ²⁺ Mg ²⁺
Cofrentes	6,65	5.669	11,6	1.148,0	1.439,3	CO ₃ H ⁻ Ca ²⁺ Mg ²⁺
Baños de Teruel	7,20	852	21,0	—	212,5	CO ₃ H ⁻ Na ⁺
Fonsanta de Vilhel	7,30	826	17,0	—	210,5	CO ₃ H ⁻ Cl ⁻ Ca ²⁺ Mg ²⁺
Fuente Hermosa (Alcaine)	7,40	586	18,0	—	234,2	CO ₃ H ⁻ Ca ²⁺ Mg ²⁺

* Contiene además 12 mg/l de CO₃²⁻.

Tabla V

De los datos recogidos en las tablas III y IV se deduce que en las aguas carbogaseosas el pH suele ser ácido, inferior a 6,3, y en las sulfuradas, con SH₂ libre, el pH es inferior a 6,8.

Por el contrario, las aguas en las que se encuentran carbonatos, el pH es superior a 8,3; pero se precisa pH superior a 13,6 para que aparezcan sulfuros, lo que ocurre muy rara vez en las aguas naturales, siendo más posible en las aguas de desecho.

Dado que el pH está condicionado en gran parte por la composición de las aguas, en especial

su contenido en carbonatos, bicarbonatos, bióxido de carbono, sulfhídrico, etc., e interviene en el cálculo del índice de corrosión, en el del rH, en los procesos de tratamiento de las aguas potables y de desecho (6), etc., se puede utilizar dicho parámetro para el control de las aguas minerales. Además, la enorme facilidad y sencillez de su determinación con los pHmetros actuales, justifica el que se haya generalizado su medida, aunque como destaca la O.M.S. en su monografía sobre la vigilancia de la calidad de las aguas (14), lo más importante en un laboratorio de análisis es la capacidad de observación

de los técnicos; pero teniendo en cuenta que no pocas determinaciones analíticas requieren horas y aun días, es muy favorable el disponer de un dispositivo elemental que le avise rápidamente de alteraciones que se hayan podido producir o de la buena marcha de un proceso.

En el caso de las aguas minero-medicinales el control de las mismas mediante la determinación del pH es práctica, sencilla y eficaz. Su constancia permite suponer estabilidad de composición y de temperatura, en especial del contenido en CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 libre, SH_2 , SH^- , S_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc.

Estas razones, entre otras, justifican el interés de la determinación del pH, en particular en el punto de emergencia de las aguas, para evitar las variaciones que puedan determinar los cambios de temperatura, la espontánea pérdida de gases, la oxidación, etc.

BIBLIOGRAFIA

1. APHA - AWWA - WPCF. «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». American Public Health Association. Washington, 1980.
2. BABCOCK, R. H. (1971). «Instrumentación y Control en el tratamiento de aguas potables, industriales y de desecho». Editorial Limusa. Wiley S. A. México.
3. BABOR, J. A. e IBARZ, J. (1958). «Química General Moderna». Editorial Marín. Barcelona.
4. BERMEJO, F. (1963). «Tratado de Química Analítica cuantitativa». Imprenta Seminario Conciliar. Santiago de Compostela.
5. BOSCH-MARIN, J. (1926). «La concentración de hidrogeniones de las aguas minerales» (Tesis doctoral). Madrid.
6. CAZAUX, P., CANELLAS, J. y THOMASSIN, R. (1954). «Contribución à la connaissance de la constitution chimique des eaux sulfureuses». Ann. Inst. Hydrol. París, 25 - 47.
7. CLARK, W. M. (1923). «The determination of hydrogen ions». Williams and Wilkins Co. Baltimore.
8. GLASSTONE, S. (1961). «Tratado de Química Física». Ed. Aguilar. Madrid.
9. KOLTHOFF, I. M. y ELVIN, P. J. (1959). «Treatise on Analytical Chemistry». Interscience Encyclopedia. Easton.
10. LEGRAND, L. y POIRIER, G. (1972). «Théorie des eaux naturelles». Ed. Eyrolles. París.
11. LEICESTER, H. M. (1967). «Panorama histórico de la Química». Ed. Alhambra. Madrid.
12. MEITES, L. (Ed.) (1963). «Handbook of Analytical Chemistry». Mc Graw-Hill New York.
13. OLIVER CLAPES, B. (1985). «Comunicaciones personales».
14. O.M.S. (1977). «Vigilancia de la calidad del agua potable». Monografía n.º 63. Ginebra.
15. PAGENKOF, G. K. (1978). «Introduction to Natural Water Chemistry». Marcel Dekker Inc. New York.
16. PIMENTA, J. (1973). «La captación de aguas subterráneas». Editores Técnicos Asociados, S. A. Barcelona.
17. RODIER, J. (1981). «Análisis de las Aguas». Ed. Omega. Barcelona.

BALNEARIO DE CESTONA

**Higado
Vesicula biliar
Digestivo
Reumatismo
Artrosis
Stress**

**Baños termales
Hidromasajes
Duchas-Chorro
Fangos-Barros
Saunas**

HOTEL ***

120 habitaciones con baño, Salas de Congresos y Convenciones

Médico del Balneario - Especialista en Hidrología: Dr. JOSE MANUEL DIAZ BALERDI

CESTONA (Guipúzcoa) - Teléfono (943) 86 71 40