

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LAS AGUAS MINEROMEDICINALES

ARMIGO CASTRO, F.* y SAN MARTIN BACAICOA, J.**

RESUMEN

Se ha revisado el concepto general de conductividad aplicándolo al agua líquida y sólida, a las soluciones de electrolitos y a las aguas mineromedicinales.

También se ha estudiado la relación entre la mineralización y la conductividad de las aguas, así como la utilización de esta propiedad en las volumetrías y en la Cromatografía iónica.

RÉSUMÉ

D'après l'analyse initial sur le concept général de conductivité on expose son utilisation dans l'eau liquide et solide, les solutions d'électrolytes et les eaux minérales.

On a fait aussi quelques considérations sur la relation entre la minéralisation et la conductivité des eaux de même que l'utilisation de cette propriété dans les volumétries et dans la chromatographie ionique.

SUMMARY

The general idea of conductivity applying it to water liquid and solid, to electrolites solutions and to mineromedicinals waters, has been studied.

Likewise the relation between waters' mineralization and conductivity, as well as the use of this last property in Volumetries and in Ionic Chromatography, has also been studied.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores hemos señalado como la Hidrología Médica ha sido pionera en la utilización de técnicas de análisis fisicoquímico, tanto es así que, algunas se han puesto a punto en la determinación de un parámetro de las aguas. (1)

Esta circunstancia también se cumplió en el caso de la conductividad y así en 1904, W. Ostwald en su libro "*Manuel Pratique des Mesures Physico-Chimiques*", presentaba el equipo utilizado en su laboratorio de Leipzig para realizar esta medida, y sólo diez años mas tarde X. Arnozan y H. Lamarque la incluían en su Manual de Hidrología Médica. (2) y (3)

Actualmente la conductividad es una de las determinaciones fisicoquímicas de las aguas que ha adquirido una mayor importancia. Se utiliza para determinar la pureza o la constancia de composición global de las aguas, es el más importante detector en cromatografía iónica y puede emplearse para poner de manifiesto el punto de equivalencia en algunas volumetrías.

FUNDAMENTO

En el caso de las sustancias sólidas metálicas el paso de corriente eléctrica se debe al movimiento de los electrones; en los semiconductores resulta del movimiento de los electrones y de las cargas positivas, y en los líquidos los iones son los encargados del transporte de la electricidad.

Cuando a un conductor metálico de resistencia R se le aplica una fuerza electromotriz E, la intensidad de la corriente que pasa I, viene dada por la ley de Ohm:

$$I = E/R$$

de donde podemos obtener su ecuación de dimensiones:

$$[R] = L^{-1} T$$

* Prof. Asociado Cátedra de Hidrología Médica U.C.M.

** Catedrática de Hidrología Médica. U.C.M.

La resistencia de un conductor varía directamente con la longitud l , e inversamente con su superficie a , pudiéndose poner

$$R = \rho l/a$$

donde ρ es una constante denominada **resistencia específica o resistividad** de la sustancia conductora cuya dimensión es:

$$[\rho] = T$$

El recíproco de la resistencia se define como **conductancia o conductibilidad** y es una medida del poder conductor de una sustancia o de una solución; se expresa en ohmios recíprocos, esto es ohms^{-1} , llamados antiguamente mhos y ahora Siemens, S. La conductancia se representa por G cumpliéndose:

$$G = 1/R = \kappa a/l$$

En donde κ es la **conductancia específica o conductibilidad específica o conductividad**, magnitud inversa a la resistencia específica, que se expresa normalmente en $\mu\text{S/cm}$ y cuya dimensión es:

$$[\kappa] = T^{-1}$$

En el Sistema Internacional de Unidades (SI) la conductividad se expresa en milisiemens por metro (mS/m).

Hemos considerado a las aguas mineromedicinales, desde el punto de vista fisicoquímico, como un sistema heterogéneo compuesto por fases sólidas en suspensión en una fase homogénea líquida, formada por una disolución cuyo solvente es el agua.

A esta especie química, que realmente debería llamarse simplemente agua, la distinguiremos como agua pura, ya que por el uso, hemos dado el nombre de agua a la potable.

Para estudiar la conductividad trataremos primero del agua pura y luego de las soluciones acuosas.

CONDUCTIVIDAD DEL AGUA PURA

A finales del siglo pasado, en 1884, Friedrich Kohlrausch indicaba que el agua más pura obtenida entonces, tenía una **conductibilidad específica** de $0,042 \mu\text{S/cm}$ a 10°C y que sólo se podía obtener mediante destilación a vacío, con grandes problemas para su conservación por la elevada capacidad para captar elementos extraños del aire o de los recipientes. (4)

Este valor es un 10 por ciento mayor que el calculado a partir de las conductividades equivalentes de sus iones (Λ_{H^+} y Λ_{OH^-}), su densidad (d) y el producto de ionización electrolítica del agua (K) mediante la ecuación. (5)

$$\kappa = (\Lambda_{\text{H}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-}) d K/1000$$

Según esta ecuación los valores de la conductividad del agua pura para distintas temperaturas serán (5):

TEMP. $^\circ\text{C}$	CONDUCTIVIDAD $\mu\text{S/cm}$
0	0,0117
10	0,0229
15	0,0311
18	0,0371
25	0,0544
35	0,0896
40	0,1117
50	0,1683

Según S. Glasstone el agua ultrapura, denominada **agua de conductividad**, tiene una conductibilidad específica de $0,05 \mu\text{S/cm}$ a 18°C y por su dificultad de preparación sólo se utiliza en trabajos de gran precisión. (6)

Para lograrla es necesario bidestilar el agua sobre permanganato potásico y barita, congelarla y una vez retirada la parte líquida, que mantiene en disolución las impurezas, fundir el hielo restante al abrigo del aire. (7)

Los modernos equipos de purificación de agua, mediante tratamientos en línea por ósmosis inversa y desionización por intercambio iónico, proporcionan agua de una calidad denominada de "18 megas" equivalente a $0,0555 \mu\text{S/cm}$, valor muy parecido al teórico anteriormente citado.

CONDUCTIVIDAD DEL HIELO

La conductividad del hielo es bastante más compleja que la del agua líquida, debido a que se trata de un sólido y su mecanismo está basado en el desplazamiento de los defectos iónicos. (9)

La variación de la conductividad del hielo con la temperatura, medida a 1 kcal/s , queda recogida en esta tabla: (5)

TEMP. $^\circ\text{C}$	CONDUCTIVIDAD $\mu\text{S/cm}$
-1	0,0057
-5	0,0081
-10	0,0125
-20	0,024
-30	0,0148
-40	0,0058
-50	0,0024
-60	0,0011
-70	0,0006

CONDUCTIVIDAD DE LAS SOLUCIONES

Desde un punto de vista químico físico los conductores más importantes son los **electrolitos**, en los que el paso de una corriente eléctrica va acompañada por el transporte de materia. Existen dos grupos de conductores de este tipo: las sales fundidas y las disoluciones, a este último pertenecen las aguas mineromedicinales y en general todas las soluciones que reunimos bajo el nombre de agua. (6)

En 1887 S. Arrhenius propuso la teoría de la disociación electrolítica, según la cual cuando se disuelve en agua un ácido, una base o una sal, una porción considerable de la misma se disocia espontáneamente en iones positivos y negativos, que se pueden mover independientemente, y son guiados a los electrodos de signo opuesto por el campo eléctrico aplicado. (6)

Las disoluciones siguen la ley de Ohm, de la misma manera que los conductores metálicos, salvo en condiciones anómalas de trabajo, tal es el caso de la utilización de corrientes de frecuencia o voltaje muy elevados.

Aplicando los fundamentos de la conductividad, anteriormente descritos, a las soluciones podemos decir que si sometemos una solución de electrolitos a la acción de un campo eléctrico, cuando se cierra el circuito circulará una corriente eléctrica transportada por los iones formados.

Cada ión formado al estar sometido a un campo eléctrico unidad se desplaza hacia los electrodos con una velocidad característica denominada **movilidad** y representada por k^+ o k^- .

La movilidad de un ión es directamente proporcional a su carga e inversamente proporcional a su radio iónico y a la viscosidad del medio. (8). En la tabla siguiente damos algunos valores calculados de las **movilidades iónicas** a 25°C. (6)

Catión	10^{-4} cm/s	Anión	10^{-4} cm/s
Hidrógeno	36,2	Hidroxilo	20,5
Potasio	7,61	Sulfato	8,27
Bario	6,60	Cloruro	7,91
Sodio	5,19	Nitrato	7,40

La cantidad de electricidad que puede pasar a través de un electrolito, y por tanto su conductividad dependerá del número de iones existentes, de la carga que transporte cada ión y de la movilidad de los iones. (6)

El número de iones existentes será función de la concentración en que se encuentren las moléculas disueltas y de su grado de disociación, fracción del

número de moléculas que se ha disociado.

Si el número de moléculas que se disuelven corresponden a un mol de sustancia por unidad de volumen, la conductividad obtenida se denomina **conductividad molar** (μ), que se calcula multiplicando la **conductibilidad específica** κ , por el volumen en centímetros cúbicos en que está contenido un mol de electrolito. (6)

Cuando se toma como referencia la concentración en equivalentes, se obtiene la **conductividad equivalente** ($\wedge$) que se define como el producto de la **conductibilidad específica** por el volumen en centímetros cúbicos que contiene un equivalente gramo, siendo por tanto:

$$\wedge = \kappa v = 1000 \kappa / c$$

donde c es la concentración de la disolución en equivalentes por litro. La **conductividad equivalente** se expresa en $S \text{ cm}^2/\text{equivalente}$.

En la tabla siguiente se reúnen los valores de la **conductividad equivalente** de algunos electrolitos en $S \text{ cm}^2/\text{equivalente}$ a 25°C.

Concentración	HCl	KCl	NaOH	AgNO ₃	CH ₃ COOH
0,0005	442,7	147,81	246	131,36	—
0,001	421,36	146,95	245	130,51	48,63
0,005	415,80	143,55	240	127,20	22,80
0,01	412,00	141,27	237	124,76	16,20
0,02	407,24	138,34	233	121,41	11,57
0,1	391,32	128,96	221	109,14	5,20

De los datos de esta tabla se puede deducir que, en el caso de los ácidos y bases fuertes y de la mayoría de las sales, la **conductividad equivalente** aumenta hacia un valor límite al disminuir la concentración, pero la variación no es muy grande. Con ácidos y bases débiles la conductividad equivalente no sólo disminuye con la concentración sino que es muy pequeña.

Al valor límite a que tienden la **conductividad equivalente** al disminuir la concentración se le denomina **conductividad equivalente a dilución infinita**, $\wedge_o$, y es el poder conductor de un equivalente de un electrolito cuando está totalmente ionizado, y los iones formados están suficientemente alejados entre sí para que no se ejerzan influencia. (6)

En 1876 F.W. Kohlrausch descubrió que cada ión contribuye en una magnitud definida a la conductividad total del electrolito, independientemente de la naturaleza del otro. Esta magnitud corresponde a la **conductividad iónica a dilución infinita**, cumpliéndose que:

$$\wedge_o = \lambda_+ + \lambda_-$$

En la tabla siguiente damos el valor de la **con-**

ductividad iónica a dilución infinita a 25°C en S cm²/equivalente.

Aniones	λ^-	Cationes	λ^+
OH ⁻	198,5	H ⁺	394,82
F ⁻	54	Li ⁺	38,69
Cl ⁻	76,34	Na ⁺	50,11
Br ⁻	78,4	K ⁺	73,52
I ⁻	76,8	NH ₄ ⁺	73,4
NO ₃ ⁻	71,44	Mg ⁺⁺	53,06
HCO ₃ ⁻	45	Ca ⁺⁺	60
SO ₄ ⁼	79,8	Sr ⁺⁺	59

La conductividad de una solución diluida es la suma de la contribución individual a la conductividad de todos los iones presentes en la solución multiplicada por su concentración.

$$\kappa = \sum \lambda_i c_i / 1000$$

siendo c_i la concentración de los iones en equivalentes.

Mediante esta fórmula se puede obtener la conductividad calculada para las aguas minerales y mineromedicinales con un valor de los sólidos totales disueltos inferior a 2500 mg/L. (8)

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Sabemos que la resistencia de un conductor metálico aumenta al elevarse su temperatura, debido a que el transporte de electrones está afectado negativamente por las altas temperaturas. En el caso de las soluciones la conductividad aumenta con la temperatura ya que la movilidad de los iones aumenta con esta.

La conductividad equivalente a dilución infinita aumenta al elevarse la temperatura, pudiéndose aplicar una fórmula del tipo:

$$\Lambda_{t^{\circ}} = \Lambda_{25^{\circ}} [1 + x(t - 25)]$$

donde $\Lambda_{t^{\circ}}$ y $\Lambda_{25^{\circ}}$ son los valores a t° y 25°C, respectivamente, y x es una constante para cada electrolito. Para las sales x varía de 0,019 a 0,021, de manera que la conductividad equivalente a temperaturas ordinarias aumenta en un 1,9 a 2,2 por grado. (6)

Los ácidos y las bases tienen coeficientes de temperatura ligeramente más pequeños, 0,016 a 0,018. Aproximadamente se puede decir que cuanto mayor sea la conductividad iónica menor será el coeficiente de temperatura, de modo que las diferencias entre los valores para los distintos iones disminuye al elevarse la temperatura.

Las conclusiones anteriores descritas para soluciones a dilución infinita, son válidas para los

electrolitos fuertes en concentraciones apreciables, caso de las aguas mineromedicinales.

Cuando la conductividad no se mide a 25°C se pueden utilizar los factores de la tabla siguiente para referirla a dicho valor. (10)

°C	FACTOR	°C	FACTOR	°C	FACTOR
32	0,89	22	1,06	12	1,30
31	0,90	21	1,08	11	1,33
30	0,92	20	1,10	10	1,36
29	0,93	19	1,12	9	1,39
28	0,95	18	1,14	8	1,42
27	0,97	17	1,16	7	1,46
26	0,98	16	1,19	6	1,50
25	1,00	15	1,21	5	1,54
24	1,02	14	1,24	4	1,58
23	1,04	13	1,27	3	1,62

De manera general se puede decir que la conductibilidad específica aumenta un 2 por ciento de su valor por cada grado de temperatura.

DETERMINACION DE LA MINERALIZACION DE LAS AGUAS

La mineralización de un agua, expresada como sólidos totales disueltos o residuo seco, es un parámetro importante para clasificar debidamente un agua mineromedicinal o medir su potabilidad.

La medida de los sólidos disueltos o del residuo seco son determinaciones lentas por lo que es importante disponer de una alternativa rápida y suficientemente precisa para conocer el valor de estos parámetros.

De forma general, la mineralización global de un agua, en mg/L, se puede calcular rápidamente de forma aproximada multiplicando su conductividad, expresada en μ S/cm y medida a 20°C, por 0,688. (11)

El dato así calculado resulta bastante concordante con el valor obtenido mediante el análisis completo en el caso de aguas con predominio de los iones cloruro y sodio, resultando más elevado en aguas con alto contenido en sulfatos. (12)

La medida de la conductividad de un agua puede utilizarse también para evaluar la corrección de un análisis, estudiando la relación entre los Sólidos disueltos totales y ese valor.

Los valores aceptables para esta relación deben estar comprendidos entre 0,55 y 0,7, si no es así los valores no son fiables y deben repetirse las determinaciones.

Por otra parte las sumas de aniones y cationes,

expresadas en meq/L, deben ser, aproximadamente, 1/100 veces el valor de la conductividad eléctrica expresada en $\mu\text{S/cm}$. (8)

El residuo seco a diferentes temperaturas ha sido un dato muy utilizado para clasificar las aguas minero-medicinales, aunque la mineralización determinada por pesada del residuo seco no resulte rigurosamente idéntica a la calculada a partir de la conductividad.

La evaporación lleva aparejada transformaciones en la estructura de ciertas sales: como disociación de los bicarbonatos dando carbonatos o cristalización de sulfatos con un cierto número de moléculas de agua. (11)

Varios autores han aportado fórmulas para el cálculo del residuo seco a partir del dato de conductividad.

Burriel y Alvarez (7) propusieron:

$$\text{Residuo seco (mg/L)} = 0,86 \times \text{Conductividad específica (}\mu\text{S/cm)}$$

Doroschewski (13):

$$\begin{aligned} \text{Residuo seco } 105^{\circ}\text{C (mg/L)} = \\ = 0,688 \times \text{Conductividad específica (}\mu\text{S/cm) a } (20^{\circ}\text{C)} \end{aligned}$$

Richard C. y Nguyen Van Cu propusieron reemplazar el uso de un factor por los coeficientes recogidos en la tabla siguiente (14)

Conductividad a 20°C ($\mu\text{S/cm}$)	Mineralización (mg/L) Multiplicar la conductividad por:
< 50	1,365
50 - 165	0,947
166 - 332	0,769
333 - 832	0,715
833 - 10000	0,758
> 10000	0,850

Otros autores han utilizado fórmulas más ajustadas, y así uno de nosotros, J. San Martín, propuso las siguientes ecuaciones para los diferentes tipos de aguas. (15) (16):

$$\text{Aguas cloruradas: Residuo seco (180}^{\circ}\text{C) (mg/L)} = 0,507 \times (\text{Conductividad específica})^{1,036} (\mu\text{S/cm})$$

$$\text{Aguas sulfatadas: Residuo seco (180}^{\circ}\text{C) (mg/L)} = 0,658 \times (\text{Conductividad específica})^{1,036} (\mu\text{S/cm})$$

$$\text{Aguas bicarbonatadas: Residuo seco (180}^{\circ}\text{C) (mg/L)} = 0,707 \times (\text{Conductividad específica})^{1,036} (\mu\text{S/cm})$$

VOLUMETRIAS CONDUCTIMÉTRICAS

En este tipo de volumetrías se miden las variaciones de la conductividad de la disolución a valorar en función del volumen de reactivo añadido.

El fundamento de las volumetrías conductimétricas radica en la sustitución de unos iones por otros de diferente movilidad, queda claro que el método podría aplicarse a las reacciones de cualquier tipo siempre y cuando en el curso de la misma se produzca un cambio de concentraciones iónicas. (17)

Al añadir un electrolito a una disolución de otro electrolito se pueden producir o no reacciones entre los iones de la mezcla. Cuando se produce una reacción entre los distintos iones, sobre todo si se forma una combinación poco soluble o poco disociada, se provocará una fuerte disminución de la conductividad.

La representación gráfica de estas variaciones se compone de dos rectas, la primera corresponde a las variaciones de la conductividad antes de el punto de equivalencia y la segunda después de sobrepasado dicho punto. La posición del punto de equivalencia coincide con el punto donde se cortan ambas rectas. (16)

Estas valoraciones encuentran aplicación en las valoraciones ácido-base, de precipitación y formación de complejos y en el caso de las aguas minero-medicinales podrían utilizarse en la determinación de la acidez o en la determinación de cloruros por precipitación con nitrato de plata o de sulfatos con cloruro de bario, aunque no tenemos noticia de que se hayan utilizado como método oficial.

DETECTOR CONDUCTIMÉTRICO

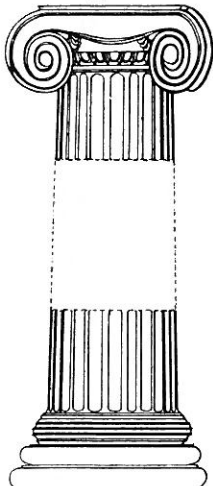
La conductividad es el método de elección para aquellas especies que tienen una baja absorbancia en el ultravioleta. Por este procedimiento se pueden detectar aniones, cationes y moléculas anfóteras una vez que han sido resueltas mediante Cromatografía Iónica.

Hasta aquí hemos repasado el fundamento y las aplicaciones de la conductividad, una determinación fácil y rápida que permite conocer la mineralización de las aguas, detectar variaciones en las aguas residuales, estimar el tamaño de las muestras a recoger y comprobar la calidad de un análisis.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ARMÍJO, F. "Evolución de los análisis de aguas, considerando los de San Juan de la Font-Santa". Bol. Soc. Esp. Hidrol. Med., 1986. 1 (2), 57-62.
- (2) OSTWALD, W. y LUTHER, R. "Manuel Pratique des Mesures Physico-Chimiques". Librairie Polytechnique. Ed. Paris 1904.
- (3) ARNOZAN X. y LAMARQUE, H. "Manual de Hidrología Médica, Ed. Vidal. Madrid 1914.
- (4) KOHLRAUSCH, F.W. y HEYDWEILLER, A. Z. physik. Chem., 1894, 14, 317-330.
- (5) DORSEY, E. "Properties of Ordinary Water-Substance". Hafner, New York, 1968.
- (6) GLASSTONE, S. "Tratado de Química Física" Aguilar. Madrid, 1961.
- (7) CATALAN, J.G. "Química del agua". Madrid, 1981.
- (8) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". APHA, Washington 18ª edición 1992.
- (9) GRIGERA RAUL, "Introducción a la biofísica del agua". Editorial Universitaria. Buenos Aires 1976.
- (10) GOLTERMAN, H.L. y CLYMO, R.S. "Methods for Chemical Analysis of Fresh Waters". Blackwell Scientific Publications. Oxford 1971.
- (11) RODIER, J. "Análisis de las aguas". Ediciones Omega. Barcelona. 1981.
- (12) CHAPMAN, D. "Water Quality Assessments". Chapman & Hall. Londres. 1992.
- (13) DOROSCHEWSKI, "Journal de la Societe Chimique Russe". 1913, 45.
- (14) MORETTE, A. "Precis d'Hydrologie". Masson, Cie. Ed. Paris. 1964.
- (15) SAN MARTIN, J. "Relación entre la conductividad específica y la densidad relativa de las aguas mineromedicinales y sus residuo seco". Madrid, 1974.
- (16) ARMÍJO, M. y SAN MARTIN, J. "Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia". Editorial Complutense. Madrid. 1994.
- (17) BERMEJO, F. "Tratado de Química Analítica Cuantitativa". Santiago de Compostela. 1963.

balneario de
ALANGE
A 18 kms. de Mérida
aguas mineromedicinales radiactivas



INDICACIONES

Afecciones de sistema nervioso:

- Depresiones, stress, insomnio, irritabilidad, estados infraneuróticos, etc.
- Reumatismos crónicos en todas sus localizaciones
- Mialgias y neuralgias
- Procesos crónicos de vías respiratorias

INSTALACIONES

- Piscina de agua naciente, baños, duchas y chorros
- Aerosoles. Cura de Kneipp

Temporada oficial de 1 de Junio a 15 de Octubre

Información: Balneario de Alange, S.A.
Baños, 56 - 06840 ALANGE (Badajoz) • Avda. de Colón, 6 - 06005 BADAJOZ
Tels.: (924) 36 51 06 - 36 52 13 • Fax: 36 50 22