



## El dióxido de carbono como forma sostenible de reducir el pH del agua

**Carles Pallé**, responsable del Sector del Tratamiento de Aguas en Carburos Metálicos

### 1. INTRODUCCIÓN

El uso del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) se está convirtiendo en una alternativa sostenible a los ácidos minerales como agente neutralizante. Pero, ¿qué ventajas tiene, desde los puntos de vista tecnológico, de seguridad, económico y medioambiental, en aquellos casos que el pH del agua es más alto de lo que debería ser, es decir, en el agua básica o alcalina? Este artículo de Carburos Metálicos trata del uso del  $\text{CO}_2$  como agente neutralizante, centrándose precisamente en esos casos concretos.

### 2. EL PH DE LAS AGUAS

Una de las características químicas más importantes para determinar la calidad e idoneidad de las aguas es el

pH. El pH es un valor que indica la capacidad ácida o básica de una solución líquida, aunque en realidad es una medida de la actividad del potencial de iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Su valor se establece mediante la fórmula:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$$

Las mediciones del pH se mueven en una escala de 0 a 14, siendo el valor 7 el considerado neutro. Valores inferiores a 7 corresponden a una solución ácida y los superiores, a una básica o alcalina. La escala del pH es una escala logarítmica, eso significa que un agua de pH 9 es 10 veces más básica que una de pH 8. Este detalle es muy importante a la hora de regular el pH de una



solución y, en particular, del agua, ya que pequeñas variaciones redundan en diferencias importantes a la hora del consumo de reactivos necesarios en el proceso.

El pH es tan importante que, en función de su valor, el agua puede ser válida o no para el uso al que se quiere destinar. En el caso de las aguas potables, por ejemplo, para que sean aptas para el consumo humano, el pH tiene que estar en entre unos valores concretos, definidos por ley. En las aguas de proceso, el pH se tiene que ajustar al máximo al valor para el cual ese proceso se optimiza, o bien conseguir un equilibrio entre carbonatos y bicarbonatos para evitar corrosiones o incrustaciones. En el caso de las aguas residuales industriales, un pH de vertido superior a 9 está prohibido habitualmente.

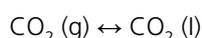
Por todo ello, en multitud de ocasiones es necesario regular el pH del agua en cuestión. Dicha regulación irá en función de las características del agua y siempre se tratará mediante reacciones de neutralización, o ácido-base. Es decir, se añadirá una base para un agua demasiado ácida para subirle el pH, o un ácido para un agua demasiado básica si el objetivo es bajar el valor de pH.

### 3. DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono es el cuarto gas presente en la atmósfera, después del nitrógeno, el oxígeno y el argón. En la actualidad representa aproximadamente un 0,04%. Se trata del valor más elevado de los últimos siglos, debido a la actividad industrial.

El dióxido de carbono es un gas inerte, incoloro, inodoro, no inflamable y más pesado que el aire. Se obtiene industrialmente, como un subproducto de combustión o gasificación, como por ejemplo en la fabricación de gasolinas o gasóleos de mayor calidad y menos contaminantes. Es un gas bastante soluble en el agua que, al disolverse en ella, produce ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Precisamente, es esa capacidad de formar ácido la que se utiliza para neutralizar el agua y bajar el pH a los niveles deseados.

Cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en el agua pasando a formar  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , las dos primeras reacciones de equilibrio que se producen son:



(reacción regulada por la Ley de Henry para la solubilidad de gases en líquidos).



(solo una pequeña parte se convierte en ácido carbóni-

co, mientras que la mayor parte queda como  $\text{CO}_2$  molecular disuelto. La reacción viene regulada de la siguiente forma:  $K_r = (\text{H}_2\text{CO}_3)/(\text{CO}_2) = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ).

El ácido carbónico formado es un ácido débil que se disocia a continuación en dos etapas:

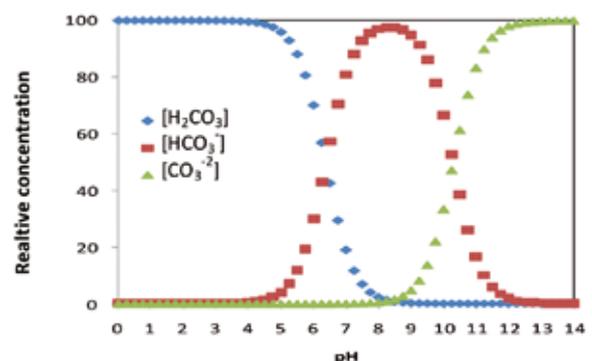
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ , donde la constante de disociación es:  $K_1 = (\text{HCO}_3^-) (\text{H}^+)/(\text{H}_2\text{CO}_3)$ .
- $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ , donde  $K_2 = (\text{CO}_3^{2-}) (\text{H}^+)/(\text{HCO}_3^-)$ .

Por todo ello, las diferentes formas de carbono inorgánico que se pueden encontrar en el agua son  $\text{CO}_2$  (incluyendo  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonatos) y  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonatos).

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores, se pueden expresar las concentraciones moleculares de cada una de las especies en función de  $(\text{H}^+)$ , es decir del pH. Dando valor 100 a la suma de las 3 especies, se tiene la **Figura 1**, que relaciona la proporción de cada una de ellas en función del pH. Una rápida observación indica que, por ejemplo, a partir de 10,3 la especie predominante son los carbonatos, pero por debajo de 8,3 todos los carbonatos se han convertido a bicarbonatos. Conforme el pH va descendiendo, disminuyen también los bicarbonatos y aumenta el  $\text{CO}_2$  disuelto. Ese dato será fundamental a la hora de entender las necesidades de aporte de  $\text{CO}_2$  para alcanzar un pH determinado, especialmente por debajo de 8,3.

Se ha visto, por tanto, que el  $\text{CO}_2$  en agua forma ácido carbónico, que actúa como ácido débil y, por tanto, con capacidad de generar iones  $(\text{H}^+)$ , como todos los ácidos. Pero además, y más importante, actúa reaccionando con las diferentes especies de carbono

**FIGURA 1.** Especies de  $\text{CO}_2(\text{l})$  en función del pH (adaptado de Manahan, 2007).



modificando su composición y porcentaje total. Ambas acciones suponen, como consecuencia, una reducción del pH del agua.

#### 4. ALCALINIDAD

Uno de los parámetros importantes que hay que tener en cuenta a la hora de evaluar las características de un agua es su alcalinidad. Se puede definir la alcalinidad como la resistencia al cambio de pH. Un agua con elevada alcalinidad necesitará mayor cantidad de ácido o base para modificar su pH. Por tanto, es mucho más fácil y menos costoso variar el pH de aguas poco alcalinas, aunque también tiene sus riesgos, ya que, por la misma razón, pequeñas adiciones de ácido o base redundan en cambios bruscos de pH.

Hay diferentes tipos de alcalinidad, centrándose este artículo en la que incluye todos los componentes que la determinan, es decir, en la alcalinidad total. Se puede determinar experimentalmente mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Alk} = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+) \text{ expresado en mol/l}$$

En la práctica, la alcalinidad se expresa en mg/l de  $\text{CaCO}_3$ . Por debajo de 8,3, el único componente realmente efectivo que determina la alcalinidad es el  $\text{HCO}_3^-$ . Por esta razón, en ese rango de pH, existe una relación directa entre la alcalinidad, el pH, el  $\text{CO}_2$  disuelto (en forma de  $\text{CO}_2$  molecular o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) y la temperatura.

La reacción de disociación  $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  permite el cálculo del  $\text{CO}_2$  disuelto a partir de la constante de disociación:  $k_1 = (\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)/(\text{H}_2\text{CO}_3)$  y, de ahí, la ecuación de Henderson-Hasselbach:  $\text{pk}_1 = \text{pH} + \log(\text{CO}_2) - \log(\text{HCO}_3^-)$ , donde  $\text{pk}_1$  es la función de la temperatura.

Tillmans, de forma experimental, llegó a una ecuación parecida que también relaciona estos conceptos:

$$\text{pH} = 7 - \log(3\text{CO}_2(\text{mg/l})/0,61 \text{ Alk} (\text{mg/l de CaCO}_3))$$

#### 5. DIÓXIDO DE CARBONO COMO ÁCIDO

Ya se ha visto que al disolver  $\text{CO}_2$  en el agua, este se combina de tal forma que modifica la relación entre las diferentes especies del carbono, al mismo tiempo que actúa como ácido al crear iones ( $\text{H}^+$ ), aunque como ácido débil debido a los valores de la constante de disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . La consecuencia es siempre una reducción del pH del agua. Es, por lo tanto, una alternativa al uso de ácidos minerales cuando dicha reducción sea necesaria.

Dentro de las necesidades de ajuste del pH, es posible encontrarse con aguas con pH muy elevados. Por ejemplo, aguas residuales con valores entre 10 y 13, debido a un alto contenido en iones ( $\text{OH}^-$ ). En la mayoría de los casos, los causantes de estos niveles son los hidróxidos de sodio y de calcio. Cuando esto sucede, al usar  $\text{CO}_2$  en lugar de otros ácidos minerales, este reacciona directamente con el hidróxido correspondiente formando primero carbonatos y a continuación bicarbonatos, anulando el efecto de las bases y llegando a valores de pH entre 8 y 9 de forma relativamente fácil. Con un aporte adicional de  $\text{CO}_2$  se podrían conseguir mayores reducciones de pH, pero utilizando este método será algo más complicado que con ácidos minerales. El motivo es que, a diferencia de los ácidos minerales que destruyen alcalinidad, el aporte de  $\text{CO}_2$  la mantiene, ya que no destruye especies de carbono, sino que simplemente cambia su composición o su cantidad relativa desplazando el equilibrio hacia la izquierda de la **Figura 1**.

Como consecuencia de todo ello, existen dos escenarios bastante diferentes a la hora de considerar la aplicación del  $\text{CO}_2$  como alternativa a los ácidos minerales. Con niveles de pH elevados (seguramente en aguas residuales), el factor fundamental será el pH en cuestión y el agente alcalino. Los niveles teóricos de adición de  $\text{CO}_2$  serán bastante grandes relacionados de forma estequiométrica con el agente alcalino, pudiendo llegar fácilmente a valores de más de 1.000 ppm. En este caso, las relaciones de consumo entre el  $\text{CO}_2$  y el ácido mineral son bastante próximas al 1:1, con ligera tendencia a menores consumos de  $\text{CO}_2$ .

Con niveles de pH inferiores a 8,3, el factor fundamental a tener en cuenta para el cálculo del  $\text{CO}_2$  necesario es la alcalinidad total, ya que esta relaciona de forma directa ese valor con el pH y el nivel de  $\text{CO}_2$  disuelto, a través de las fórmulas anteriormente indicadas. Aquí normalmente se quiere conseguir valores de pH de alrededor de 7 y los consumos teóricos de  $\text{CO}_2$  serán bastante inferiores al caso anterior, difícilmente por encima de 100 ppm. Sin embargo, el hecho de que la adición de  $\text{CO}_2$  no destruya alcalinidad y la de ácidos minerales sí, implica que, en este caso, los consumos de  $\text{CO}_2$  comparados con los de los ácidos minerales se vayan incrementando a medida que el pH sea más bajo, pudiendo llegar a ser el doble o más (siempre en función de la alcalinidad) para pH inferiores a 6.

Este dato, como se verá más adelante, puede llegar a ser una ventaja debido a la dificultad de sobre acidificación.



**FIGURA 2.** Sistema de neutralización de pH Halia QM diseñado y construido por Carburos Metálicos.



## 6. DISOLUCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN AGUA

Todo lo expuesto con anterioridad se basa siempre en el ácido carbónico, aunque no exista de forma pura, ya que solo se puede encontrar como parte integrante de una determinada agua. Es el producto de la reacción del CO<sub>2</sub> con el agua. Por lo tanto, una de las cuestiones más importantes para obtenerlo será cómo disolver ese gas en el agua, o mejor dicho, cómo disolverlo de la forma más eficiente posible para que el coste sea óptimo. Una mala disolución puede suponer costes tan altos para sustituir un ácido mineral con CO<sub>2</sub> que la aplicación sea inviable.

La ley que rige la disolución de gases es la ley de Fick, que, de forma básica, es:

$$Q = K \cdot (C_s - C) \cdot A \cdot t$$

donde Q es la cantidad de gas disuelto, K es la constante de difusión, C<sub>s</sub> es la concentración de saturación, C es la concentración actual, A es la superficie de contacto gas-líquido y t es el tiempo de contacto.

De ahí se deduce que hay principalmente cuatro puntos a tener en cuenta: velocidad del agua (influye sobre la K), presión (influye sobre C<sub>s</sub>), diámetro de las burbujas (influye sobre A) y, lógicamente, a mayor tiempo de contacto mayor disolución. Optimizando estos parámetros se puede conseguir que el rendimiento de disolución del CO<sub>2</sub> sea prácticamente el 100%.

De todas formas, en muchas ocasiones, es complicado o imposible conseguir ese 100% de rendimiento, debido a las características de la instalación. En estos casos, hay que buscar la forma de inyección de CO<sub>2</sub> que maximice la mayor cantidad de parámetros posibles. La alternativa sería la instalación de un equipo para la disolución del CO<sub>2</sub> en una corriente paralela de agua. Este equipo debe estar especialmente diseñado para disolver el 100% de CO<sub>2</sub> en parte del agua a tratar. Dicha corriente de agua habrá disuelto todo el CO<sub>2</sub> requerido y, por lo tanto, tendrá un pH inferior al necesario y, al unirse con el resto de agua, se obtendrá el pH objetivo para la totalidad del tratamiento. A tal efecto, Carburos Metálicos diseña y construye los sistemas de neutralización de pH Halia QM (**Figura 2**).

## 7. VENTAJAS DEL USO DEL DIÓXIDO DE CARBONO COMO AGENTE NEUTRALIZANTE

Queda claro que el CO<sub>2</sub> forma un ácido débil al disolverse en el agua y, como tal, es capaz de reducir el pH. En muchos casos se trata de una tecnología o de un medio de neutralización que no se contempla, bien por desconocimiento, bien por la mayor facilidad inmediata al utilizar los ácidos minerales fuertes tradicionales. Sin embargo, en la mayoría de los casos es susceptible de utilización y, con un estudio previo adecuado que determine su óptima forma de aplicación, probablemente sería la forma de reducir el pH de un agua o líquido más sostenible y más adecuada.

» Neutralizar con CO<sub>2</sub> es la forma más sostenible de reducir el pH del agua, ya que no solamente evita la formación de sales residuales como cloruros o sulfatos, sino que contribuye a que el CO<sub>2</sub> quede fijado en el agua en forma de bicarbonatos, evitando así su emisión a la atmósfera

El uso del CO<sub>2</sub> tiene gran cantidad de ventajas frente a los ácidos minerales, entre ellas:

- No se producen nuevos compuestos en el agua, como sulfatos o cloruros, que pueden dar lugar al incumplimiento de normativas u ordenanzas de vertidos o de utilización.
- Los problemas ocasionados por la corrosión derivados del uso de los ácidos minerales se evitan completamente.
- El mantenimiento de las instalaciones de neutralización es mucho más sencillo.
- La manipulación de los diferentes elementos es mucho más cómoda y segura.
- La propia cualidad de ácido débil del carbónico y su efecto de auto tampón al no destruir alcalinidad, evita los nocivos efectos de la sobre acidificación, siendo muy difícil llegar a valores de pH excesivamente bajos.

- El control de todo el proceso de neutralización, y especialmente del aporte del CO<sub>2</sub>, es muy preciso y consigue mantener los valores de pH dentro de límites muy exactos.

## 8. CONCLUSIÓN

El uso del CO<sub>2</sub> como agente neutralizante se está convirtiendo en una alternativa a los ácidos minerales muy a tener en cuenta, considerando las múltiples ventajas que aporta, tanto desde el punto de vista tecnológico, como de seguridad y económico, pero especialmente desde el punto de vista medioambiental. En este sentido, desde Carbueros Metálicos se afirma que neutralizar con CO<sub>2</sub> es la forma más sostenible de reducir el pH del agua, ya que no solamente evita la formación de sales residuales como cloruros o sulfatos, sino que contribuye a que el CO<sub>2</sub> quede fijado en el agua en forma de bicarbonatos, evitando así su emisión a la atmósfera. 🌱

