

PROBLEMA N°4

QUÍMICA

CLM-2006

-1-  
Una muestra de agua contaminada tiene una concentración de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  de 110 y 120 mg/litro respectivamente. Se pretende depurar el agua mediante la precipitación de los hidróxidos correspondientes. El agua contaminada pasa a la depuradora. Una vez depurada, el agua se vierte a un río que a su vez desemboca en un lago. La depuradora trata 10 litros de agua contaminada por minuto, el caudal del río es de  $100 \frac{\text{m}^3}{\text{minuto}}$  y el volumen mínimo del lago es de  $1 \text{ km}^3$ .

Calcular:

a) la concentración de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  en mg/litro una vez efectuada la depuración. La reducción por precipitación es sólo el 50% de la teórica.

b) la concentración de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  en mg/litro en el agua una vez vertida ésta al río.

c)

c1) Años que tardará el lago en alcanzar los niveles estándar (50 ppb) suponiendo que el nivel de autodepuración del lago es del 10%.

c2) Años que tardará el lago en alcanzar los niveles estándar (50 ppb) suponiendo que no se depuran las aguas.

Masas atómicas:  $\text{Ni} = 59$ ;  $\text{Cr} = 52$ ;  $\text{H} = 1$ ;  $\text{O} = 16$

$K_{ps}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1.6 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_{ps}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 6.7 \cdot 10^{-31}$

Solución:

a) Fijando nuestra atención en el valor de las  $K_{ps}$  caemos en la cuenta de que el producto de solubilidad <sup>se diferencia</sup> en 15 órdenes de magnitud y entonces el hidróxido del cromo es mucho más insoluble que el del níquel. Es decir, se dará precipitación fraccional. Primero precipitará casi todo el cromo, cuando empiece a precipitar el níquel, la  $[\text{Cr}^{3+}]$  será muy, muy baja. La cuestión está en determinar

cuando finaliza la precipitación. Se suele adoptar como criterio para el final de una precipitación que la concentración inicial sufra una reducción de la milésima parte, pero en nuestro caso nos dicen que "la reducción por precipitación es solo el 50% de la teórica". Por lo tanto:

$$[Ni^{2+}]_{\text{final}} = \frac{[Ni^{2+}]_0}{2}$$

Teniendo en cuenta que, en disoluciones diluidas, partes por millón (ppm) es equivalente a mg/L:

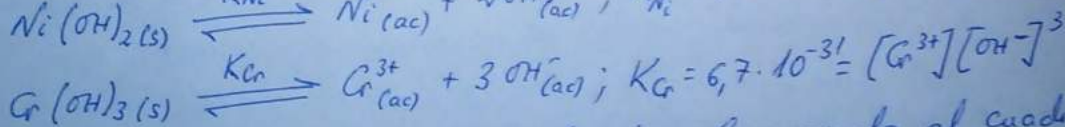
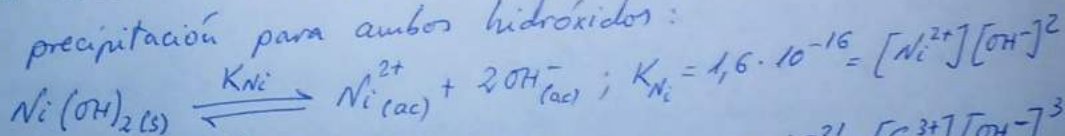
$$ppm = \frac{1 \text{ g soluto}}{10^6 \text{ g disolución}} \approx \frac{1 \text{ g soluto}}{10^6 \text{ mL disolución}} = \frac{1 \text{ g soluto}}{10^{-6} \cdot 10^{-3} \text{ L disolución}} = \frac{1 \text{ g soluto}}{10^3 \text{ L disolución}}$$

$$\left( \frac{\text{densidad disolución}}{\text{disolución diluida}} \right) \approx \left( \frac{\text{densidad del agua}}{\text{del agua}} \right) = 1 \text{ g/mL} ; ppm = \frac{10^{-3} \text{ g soluto}}{\text{L disolución}} = \frac{\text{mg soluto}}{\text{L disolución}}$$

$$\text{Entonces se debe cumplir } ppm_{Ni^{2+}} = \frac{ppm_{Ni^{2+}}}{2} \therefore ppm_{Ni^{2+}} = \frac{110}{2}$$

$$\therefore \boxed{ppm_{Ni^{2+}} = 55 \text{ mg/L}} \text{ (a la salida de la depuradora)}$$

Para calcular la concentración de  $Cr^{3+}$  planteamos los equilibrios de precipitación para ambos hidróxidos:



Elevando la primera ecuación al cubo, la segunda al cuadrado y dividiéndolas miembro a miembro, llegamos a:

$$\frac{K_{Ni}^3}{K_{Cr}^2} = \frac{[Ni^{2+}]^3 [OH^{-}]^6}{[Cr^{3+}]^2 [OH^{-}]^6} , \text{ de aquí podemos despejar las } ppm_{Cr^{3+}}$$

$$\text{en el equilibrio: } [Cr^{3+}] = K_{Cr} \left( \frac{[Ni^{2+}]}{K_{Ni}} \right)^{3/2} ; ppm_{Cr^{3+}} = [Cr^{3+}] \cdot \frac{52 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{\text{g}}$$

$$ppm_{Cr^{3+}} = 6,7 \cdot 10^{-31} \cdot \left( \frac{55 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1,6 \cdot 10^{-16}} \right)^{3/2} \cdot 52 \cdot 10^3 \therefore ppm_{Cr^{3+}} = 4,899640199 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$



Por lo tanto, la respuesta al primer apartado es :

$$\begin{aligned} \text{ppm}_{\text{Ni}^{2+}} &= 55 \text{ mg/L} \\ \text{ppm}_{\text{Cr}^{3+}} &= 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• b)  $\left( \begin{smallmatrix} \text{caudal} \\ \text{depuradora} \end{smallmatrix} \right) = Q_d = 10 \frac{\text{L}}{\text{min}}$  (chiquitín, chiquitín, me parece a mí...)

$\left( \begin{smallmatrix} \text{caudal} \\ \text{río} \end{smallmatrix} \right) = Q_r = 100 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} = 100.000 \frac{\text{L}}{\text{min}} = 10^5 \frac{\text{L}}{\text{min}}$  (un riachuelo...)

$\left( \begin{smallmatrix} \text{volumen mínimo} \\ \text{del lago} \end{smallmatrix} \right) = V_0 = 1 \text{ km}^3 = (10^4 \text{ dm})^3 = 10^{12} \text{ dm}^3 = 10^{12} \text{ L}$  (¡Pedazo de lago!...)

El caudal aportado por la depuradora,  $10 \text{ L/min}$ , es totalmente despreciable frente al del río.

Haciendo un balance de materia para ~~la especie~~ el catión  $i$  (en  $\frac{\text{mg}}{\text{min}}$ ), el número de miligramos, de dicho catión  $i$ , que encontramos en el río, son los aportados por la "mini-depuradora":

$$\text{ppm}_i \cdot (Q_r + Q_d) \approx \text{ppm}_i \cdot Q_r = \text{ppm}_i \cdot Q_d \Rightarrow \text{ppm}_i = \frac{Q_d}{Q_r} \cdot \text{ppm}_i$$

$$\text{ppm}_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{10 \text{ L/min}}{10^5 \text{ L/min}} \cdot 55 \text{ mg/L}$$

$$\text{ppm}_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{10 \text{ L/min}}{10^5 \text{ L/min}} \cdot 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mg/L}$$

Luego las concentraciones de cromo y níquel en partes por millón en el río son:

$$\begin{aligned} \text{ppm}_{\text{Ni}^{2+}} &= 0,0055 \text{ mg/L} \\ \text{ppm}_{\text{Cr}^{3+}} &= 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• c) En los datos que nos dan,

el resultado para este apartado es gracioso, porque las concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  en el río ya están muy por debajo de los niveles estándar de 50 ppb:

$$= \frac{50 \text{ g soluto}}{10^9 \text{ g disolución}} \approx \frac{50 \text{ g soluto} \cdot 10^3 \text{ mg/g}}{10^9 \text{ mL} \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mL}} \text{ disolución}} = 0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}} > 0,0055 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Ni}^{2+}$$

¡cuidado, billón anglosajón,  $10^9$ !

$$> 4,9 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Cr}^{3+}$$

Además el río vierte a un lago con un volumen inicial de  $1 \text{ km}^3$  que suponemos exento inicialmente de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , por lo que las



Concentraciones de sendos cationes se diluirán más aún inicialmente. Así que la respuesta, tanto en c1) como en c2) sería INFINITOS AÑOS, es decir, jamás se alcanzarán los niveles estándar de  $50 \text{ ppb} = 0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  en el lago, suponiendo que no sufre pérdidas por evaporación, filtración, etc. Tanto si depuramos:

$$\text{Concentraciones río} \begin{cases} 0,0055 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Ni}^{2+} \\ 4,9 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Cr}^{3+} \end{cases} \ll \frac{\text{nivel estándar}}{50 \text{ ppb} = 0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}$$

Como si no depuramos:

$$\text{concentraciones río (sin depurar)} \begin{cases} 110 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{10 \text{ L/min}}{10^5 \text{ L/min}} = 0,011 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Ni}^{2+} \\ 120 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{10 \text{ L/min}}{10^5 \text{ L/min}} = 0,012 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Cr}^{3+} \end{cases} \begin{matrix} \text{nivel estándar} \\ < 50 \text{ ppb} = 0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \end{matrix}$$

En fin, que yo pienso que el caudal que trata la depuradora no se puede corresponder con el volumen de una garrafa de vino de mi pueblo (10L) así que recalculo todo suponiendo el caudal depurado con un cero más,  $Q_d = 100 \text{ L/min}$ :

b') El caudal aportado por la depuradora sigue siendo despreciable frente al del río (para 2 cifras significativas):

$$\text{ppmr}_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{100 \text{ L/min}}{(100 + 10^5) \text{ L/min}} \cdot 55 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 0,054945054 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \approx \frac{100}{10^5} \cdot 55 = 0,055 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\text{ppmr}_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{100 \text{ L/min}}{(100 + 10^5) \text{ L/min}} \cdot 4,899640199 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 4,894745454 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \approx \frac{100}{10^5} \cdot 4,9 \cdot 10^{-7} = 4,9 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\boxed{\text{ppmr}_{\text{Ni}^{2+}} = 0,055 \frac{\text{mg}}{\text{L}} ; \text{ppmr}_{\text{Cr}^{3+}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{L}}}$$

c') Ya en el río, el  $\text{Cr}^{3+}$  tiene una concentración de  $4,9 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ , claramente por debajo del nivel estándar de  $0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  (50 ppb) pero el  $\text{Ni}^{2+}$  está muy al límite ( $0,055 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ) y debemos prestarle



atención. ~~Teniendo~~

C1') Teniendo en cuenta el nivel del 10% de autodepuración, se interpreta que el nivel estándar se alcanzará para una concentración,  $C$ , ~~del lago~~ tal que al restarle su 10% dé 50ppb =  $0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

$$C - 10\%C = C(1 - 0,1) = C \cdot 0,9 = 0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}} ; C = \frac{0,050}{0,9} = 0,05556 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

que es un poquito superior a  $0,055 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  en el río por lo tanto, el  $\text{Ni}^{2+}$ , aunque muy al límite, nunca superará el valor máximo permitido de  $0,05556 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  (incluye la autodepuración en el lago).

Es decir, que depurando los 100 L/min de vertido, tanto el  $\text{Cr}^{3+}$  como el  $\text{Ni}^{2+}$  se mantendrán indefinidamente en un rango de concentraciones permitidas que nunca superarán las 50ppb. (teniendo en cuenta la autodepuración del 10%), aunque el  $\text{Ni}^{2+}$  estaría muy al límite cuando pasase tiempo.

C2') Pero si no depuramos el vertido, la situación cambia porque las concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en el río superarían los estándares ( $50 \text{ ppb} = 0,05 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ )

$$\text{PPM}_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{100 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot 110 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{(100 + 10^5) \frac{\text{L}}{\text{min}}} \approx \frac{100}{10^5} \cdot 110 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 0,110 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\text{PPM}_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{100 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot 120 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{(100 + 10^5) \frac{\text{L}}{\text{min}}} \approx \frac{100}{10^5} \cdot 120 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 0,120 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Entonces la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  irá subiendo en el lago y en un momento dado se alcanzarían las 50ppb y posteriormente se superarían. Para calcular este instante de tiempo hacemos un balance de materia al lago (en litros):

$$(entrada) - (salida) = (acumulación)$$

(suponemos que el lago no sufre pérdidas (por evaporación, filtración, etc))

$$Q_r = \frac{dV}{dt} \therefore \int_{V_0}^V dV = Q_r \int_0^t dt \therefore V = V_0 + Q_r \cdot t$$

volumen del lago en el instante t

La concentración  $C$  de un catión en el lago, en el tiempo  $t$ , será los mg de ~~dicho~~ dicho catión aportados por el río ( $= ppm_r \cdot Q_r \cdot t$ ), divididos entre el volumen  $V$ :

$$C = \frac{ppm_r \cdot Q_r \cdot t}{V} = \frac{ppm_r \cdot Q_r \cdot t}{V_0 + Q_r \cdot t} \therefore C V_0 + C \cdot Q_r \cdot t = ppm_r \cdot Q_r \cdot t \therefore$$

$$\therefore ppm_r \cdot Q_r \cdot t - C \cdot Q_r \cdot t = C V_0 \therefore t = \frac{C V_0}{(ppm_r - C) \cdot Q_r} \therefore$$

$$\therefore \boxed{t = \frac{V_0}{Q_r \cdot \left( \frac{ppm_r}{C} - 1 \right)}}$$

Para poner el tiempo en años, calculamos los minutos que hay en un año:

$$60 \frac{\text{min}}{\text{h}} \cdot 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 365,25 \frac{\text{días}}{\text{año}} = 525960 \frac{\text{min}}{\text{año}}$$

Entonces la fórmula que vamos a utilizar queda:

$$t = \frac{V_0}{Q_r \left( \frac{ppm_r}{C} - 1 \right) \cdot 525960}$$

Haremos el cálculo para el cromo y para el níquel, y teniendo en cuenta o no la autodepuración del 10% en el lago:

\* Sin tener en cuenta la autodepuración  $\Rightarrow C = 50 \text{ ppb} = 0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

$$t_{Ni}^{SIN AUTO} = \frac{10^{12} \text{ L}}{10^5 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot \left( \frac{0,110 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} - 1 \right) 525960 \frac{\text{min}}{\text{h}}} \Rightarrow \boxed{t_{Ni}^{SIN AUTO} = 15,8 \text{ años}}$$



- 4 -

$$t_{G^{3+}}^{\text{SEN AUTO}} = \frac{10^{12} \text{ K}}{10^5 \frac{\text{K}}{\text{m}^3} \left( \frac{0,120 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,050 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} - 1 \right) 525960 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \Rightarrow \boxed{t_{G^{3+}}^{\text{SEN AUTO}} = 13,6 \text{ años}}$$

\* Teniendo en cuenta la autodepuración del 10% en el lago  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow C = \frac{0,050 \text{ mg/L}}{0,9} = 0,05556 \text{ mg/L}$$

$$t_{N_i^{2+}}^{\text{CON AUTO}} = \frac{10^{12} \text{ K}}{10^5 \frac{\text{K}}{\text{m}^3} \left( \frac{0,110 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{\frac{0,050 \text{ mg/L}}{0,9}} - 1 \right) 525960 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \Rightarrow \boxed{t_{N_i^{2+}}^{\text{CON AUTO}} = 19,4 \text{ años}}$$

$$t_{G^{3+}}^{\text{CON AUTO}} = \frac{10^{12} \text{ K}}{10^5 \frac{\text{K}}{\text{m}^3} \left( \frac{0,120 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{\frac{0,050 \text{ mg/L}}{0,9}} - 1 \right) 525960 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \Rightarrow \boxed{t_{G^{3+}}^{\text{CON AUTO}} = 16,4 \text{ años}}$$