

## ANÁLISIS DE AGUAS

### INTRODUCCIÓN

El agua es un líquido anómalo porque

es una mezcla de 18 compuestos posibles derivados de los tres isótopos que presenta cada uno de los átomos que componen su molécula, H<sub>2</sub>O: <sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H y <sup>3</sup>H para el hidrógeno y <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O y <sup>18</sup>O para el oxígeno. En la práctica es el agua ligera, peso molecular 18 g/mol, el componente más abundante.

su calor específico es elevado lo que conlleva la absorción de grandes cantidades de calor con pequeñas variaciones de la temperatura lo que permite la regulación de ésta en la Tierra.

tiene mayor densidad en estado líquido que en estado sólido, es decir, se expande al solidificar alcanzando el máximo valor a 4°C aproximadamente. Este dato, que podría ser una nimiedad, es muy importante ya que el hielo sólido flota sobre el agua líquida y, además, a partir de un cierto espesor actúa como aislante impidiendo la congelación total de la masa de agua (los ríos se convertirían en glaciares) y la muerte de los seres vivos, que se congelarían.

desde el punto de vista químico debería ser un gas a temperatura ambiente. Esto no es así por la presencia de enlaces por puente de hidrógeno, los cuales también explican el comportamiento señalado en el epígrafe anterior.

Además, tiene

1. elevada conductividad térmica
2. fuerte poder ionizante
3. elevada constante dieléctrica (aislante)
4. gran poder disolvente

Finalmente, el agua tiene la propiedad de producir la disociación electrolítica y la hidrólisis. A todo lo anterior hay que añadir que es

la única sustancia que se encuentra sobre la Tierra en los tres estados  
el componente mayoritario de los seres vivos en los que juega un papel fundamental.

Las propiedades anteriores, unidas a su abundancia y distribución hacen del agua el compuesto más importante de la superficie terrestre.

Otros datos de interés

El agua es un compuesto esencial para la vida, hasta el punto de que ésta no sería posible sin ella. Se utiliza en la alimentación de los seres vivos, en la agricultura, en la industria, etc.

El agua es el medio en el que se producen la mayoría de las reacciones físicas químicas y bioquímicas que son fundamentales para la vida.

El volumen de agua presente en los seres humanos depende de la edad y del tipo de tejido. El contenido de ésta es superior en el hombre que en la mujer y el promedio **está**

en torno al 65%. Este volumen de agua sirve para transportar sustancias y como regulador de la temperatura corporal. El aporte diario de agua ha de ser de unos 2 L para compensar la pérdida por la orina, a través de la piel por sudoración, en el intercambio respiratorio y por el intestino.

El principal factor de riesgo para numerosas intoxicaciones e infecciones es el intercambio fisiológico del agua, siempre que ésta se encuentre alterada, mediante contaminación, en sus parámetros físicos, químicos o biológicos. Dependiendo del uso que se vaya a hacer, es de máximo interés controlar analíticamente la calidad del agua. Pequeños cambios en la presencia de algunas sustancias pueden variar sensiblemente las propiedades del agua, hacerlas inservibles y hasta peligrosas para la salud.

### Abundancia

Para hacernos una idea he aquí unos datos:

- El volumen total de agua del planeta equivale a 1400 millones de  $\text{km}^3$ . Si esta cantidad cayese sobre España la cubriría con un espesor de 2800 km. El 90% no es utilizable por los seres vivos por estar combinada en la litosfera. El 10% restante se distribuye así: 97.6% en los océanos; 1.9% en los casquetes polares y glaciares y sólo el 0.5% como agua dulce, la mayor parte (94% en los acuíferos). Por tanto, sólo el 0.03% son aguas superficiales libres en la corteza terrestre.
- Cerca de 12000  $\text{km}^3$  de agua, la mayor parte en forma de vapor, se encuentra en cualquier momento en la atmósfera. Si todo este vapor se precipitase en forma de agua en toda la Tierra, ésta sería cubierta en su totalidad por sólo 2.5 cm de altura.
- Cada día se evaporan o transpiran 1120  $\text{km}^3$  de agua dentro de la atmósfera.

Las aguas subterráneas, que representan el 0,47 % de los recursos totales, juegan un papel muy importante como reguladoras de las variaciones pluviométricas de un lugar. Los acuíferos de aguas subterráneas aportan el 30% del caudal de los ríos, mientras que los embalses sólo regulan el 15% de los caudales.

Existen dos tipos de acuíferos subterráneos:

1. acuíferos libres: cubiertos por terrenos permeables en los que existen fisuras y los niveles que contienen pueden variar en función de la capacidad de recarga, principalmente a través de la superficie. Son mejores reguladores de las variaciones en las precipitaciones.
2. acuíferos cautivos: cubiertos por terrenos casi impermeables en los que el agua se encuentra cautiva o presurizada, en cantidades poco variables. Son considerados como minas de agua y su regeneración requiere cientos de años.

Hoy día, las reservas de agua explotables son las que están poco implicadas en el ciclo del agua, acuíferos cautivos. Se descartan las que están implicadas en el ciclo hidrológico, como lagos, ríos, embalses y aguas subterráneas poco profundas. La explotación de los recursos no renovables se está llevando a cabo en zonas muy áridas con recursos renovables escasos y muy explotados.

El agua de mar constituye el 97.6 % de los recursos de agua pero su uso está muy restringido para la actividad humana dada su elevada concentración en sales: 3.5%. Los porcentajes de los compuestos más abundantes son

2.7% de cloruro sódico

0.3% de cloruro magnésico

0.2% de sulfato magnésico

0.1% de sulfato cálcico

0.2% de otras sales.

Llama poderosamente la atención la ausencia de sales de potasio cuando su solubilidad es igual o superior a la de la mayoría de sales presentes en el agua marina. Hay varios motivos que lo explican, siendo el más importante su desaparición durante el proceso que transcurre desde la disolución de los minerales por los agentes atmosféricos hasta su llegada al mar, debido a que es uno de los principales nutrientes de los vegetales.

Las aguas naturales, bien sean superficiales o subterráneas, presentan unas características determinadas que han sido compatibles con la vida vegetal y animal a lo largo de los siglos. La progresiva contaminación debida a la industria, la agricultura o a las aglomeraciones urbanas, cambia sustancialmente las propiedades del agua y comporta un nivel de exigencia cada vez mayor en los sistemas de control.

Las filtraciones, los vertidos y la contaminación atmosférica (la lluvia ácida, por ejemplo) han originado que, en muchos casos, el agua natural no sea agua potable. Esto ha originado la necesidad de utilizar parámetros de control. Estos parámetros dependen de la procedencia del agua y de su uso (consumo humano, uso industrial, vertidos, etc.).

El control de la calidad de las aguas incluye la problemática del muestreo (número de muestras, frecuencia, lugares de muestreo), la conservación de las muestras, la selección de los parámetros de control, la elección de los métodos analíticos y el control de calidad de los análisis.

## CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS AGUAS

Las aguas naturales, al estar en contacto con diferentes agentes (aire, suelo, vegetación, subsuelo, etc.), incorporan parte de los mismos por disolución o arrastre, o incluso, en el caso de ciertos gases, por intercambio. A esto es preciso unir la existencia de un gran número de seres vivos en el medio acuático que interrelacionan con el mismo mediante diferentes procesos biológicos en los que se consumen y desprenden distintas sustancias.

Esto hace que las aguas dulces pueden presentar un elevado número de sustancias en su composición química natural, dependiendo de diversos factores tales como las características de los terrenos atravesados, las concentraciones de gases disueltos, etc. Entre los compuestos más comunes que se pueden encontrar en las aguas dulces están:

como constituyentes mayoritarios los carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos.

como constituyentes minoritarios los fosfatos y silicatos, metales como elementos traza y gases disueltos como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.

El agua de lluvia presenta

los cationes:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

los aniones:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

y dióxido de carbono, oxígeno, ozono, nitrógeno, argón, etc.

La composición química natural de las aguas puede verse alterada por actividades humanas: agrícolas, ganaderas e industriales, principalmente. La consecuencia es la incorporación de sustancias de diferente naturaleza a través de vertidos de aguas residuales o debido al paso de las aguas por terrenos tratados con productos agroquímicos o contaminados.

Estas incorporaciones ocasionan la degradación de la calidad del agua provocando diferentes efectos negativos como

la modificación de los ecosistemas acuáticos

la destrucción de los recursos hidráulicos

riesgos para la salud

incremento del coste del tratamiento del agua para su uso

daño en instalaciones (incrustaciones, corrosiones, etc.)

destrucción de zonas de recreo.

Las aguas contaminadas presentan compuestos diversos en función de su procedencia: pesticidas, tensoactivos, fenoles, aceites y grasas, metales pesados, etc.

La composición específica de un agua determinada influye en propiedades físicas tales como densidad, tensión de vapor, viscosidad, conductividad, etc.

Los parámetros de control se pueden agrupar de la siguiente manera:

## **Físicos**

**Características organolépticas**

**Color, olor, sabor**

**Elementos flotantes**

**Temperatura**

**Sólidos**

**Conductividad**

**Radioactividad**

## **Químicos**

**pH**

**Materia Orgánica (Carbono orgánico total ,COT)**

**DBO**

**DQO**

**Nitrógeno y compuestos derivados (amoníaco, nitratos, nitritos, etc.)**

**Fósforo y compuestos derivados (fosfatos)**

**Aceites y grasas**

**Hidrocarburos**

**Detergentes**

**Cloro y cloruros**

**Fluoruros**

**Sulfatos y sulfuros**

**Fenoles**

**Cianuros**

**Haloformos**

**Metales**

**Pesticidas**

## **Gases disueltos**

**Oxígeno**

**Nitrógeno**

**Dióxido de carbono**

**Metano**

**Ácido sulfhídrico**

## **Biológicos**

**•Coliformes totales y fecales**

**Estreptococos fecales**

**Salmonellas**

**Enterovirus**

## **Parámetros físicos**

### **Color**

Es el resultado de la presencia de materiales de origen vegetal tales como ácidos húmicos, turba, plancton, y de ciertos metales como hierro, manganeso, cobre y cromo, disueltos o en suspensión. Constituye un aspecto importante en términos de consideraciones estéticas. Los efectos del color en la vida acuática se centran principalmente en aquellos derivados de la disminución de la transparencia, es decir que, además de entorpecer la visión de los peces, provoca un efecto barrera a la luz solar, traducido en la reducción de los procesos fotosintéticos en el fitoplancton así como una restricción de la zona de crecimiento de las plantas acuáticas.

### **Olor**

Es debido a cloro, fenoles, ácido sulfhídrico, etc. La percepción del olor no constituye una medida, sino una apreciación, y ésta tiene, por lo tanto, un carácter subjetivo. El olor raramente es indicativo de la presencia de sustancias peligrosas en el agua, pero sí puede indicar la existencia de una elevada actividad biológica. Por ello, en el caso de aguas potable, no debería apreciarse olor alguno, no sólo en el momento de tomar la muestra sino *a posteriori* (10 días en recipiente cerrado y a 20°C).

### **Turbidez**

Es una medida de la dispersión de la luz por el agua como consecuencia de la presencia en la misma de materiales suspendidos coloidales y/o particulados. La presencia de materia suspendida en el agua puede indicar un cambio en su calidad (por ejemplo, contaminación por microorganismos) y/o la presencia de sustancias inorgánicas finamente divididas (arena, fango, arcilla) o de materiales orgánicos. La turbidez es un factor ambiental importante en las aguas naturales, y afecta al ecosistema ya que la actividad fotosintética depende en gran medida de la penetración de la luz. Las aguas turbias tienen, por supuesto, una actividad fotosintética más débil, lo que afecta a la producción de fitoplancton y también a la dinámica del sistema. La turbidez del agua interfiere con usos recreativos y el aspecto estético del agua. La turbidez constituye un obstáculo para la eficacia de los tratamientos de desinfección, y las partículas en suspensión pueden ocasionar gustos y olores desagradables por lo que el agua de consumo debe estar exenta de las mismas. Por otra parte, la transparencia del agua es especialmente importante en el caso de aguas potables y también en el caso de industrias que producen materiales destinados al consumo humano, tales como las de alimentación, fabricación de bebidas, etc.

### **Sólidos en suspensión**

Comprenden a todas aquellas sustancias que están suspendidas en el seno del agua y no decantan de forma natural.

### **Temperatura**

La temperatura de las aguas residuales y de masas de agua receptora es importante a causa de sus efectos sobre la solubilidad del oxígeno y, en consecuencia, sobre las velocidades en el metabolismo, difusión y reacciones químicas y bioquímicas. El empleo de agua para refrigeración (por ejemplo en las centrales nucleares) conlleva un efecto de calentamiento

sobre el medio receptor que se denomina “contaminación térmica”. Su alteración suele deberse a su utilización industrial en procesos de intercambio de calor (refrigeración). Influye en la solubilidad de los gases y las sales. Temperaturas elevadas implican aceleración de la putrefacción, con lo que aumenta la DBO y disminuye el oxígeno disuelto.

### **Densidad**

Las medidas de densidad son necesarias en aguas de alta salinidad para convertir medidas de volumen en peso. Es práctica común medir volumétricamente la cantidad de muestra usada para un análisis y expresar los resultados como peso/volumen (por ejemplo, mg/L). Aunque ppm y mg/L sólo son medidas idénticas cuando la densidad de la muestra es 1, para muchas muestras se acepta el pequeño error que se introduce al considerar que 1 ppm es 1 mg/L.

### **Sólidos**

De forma genérica se puede denominar sólidos a todos aquellos elementos o compuestos presentes en el agua que no son agua ni gases. Atendiendo a esta definición se pueden clasificar en dos grupos: disueltos y en suspensión. En cada uno de ellos, a su vez, se pueden diferenciar los sólidos volátiles y los no volátiles.

La medida de sólidos totales disueltos (TDS) es un índice de la cantidad de sustancias disueltas en el agua, y proporciona una indicación general de la calidad química. TDS es definido analíticamente como residuo filtrable total (en mg/L). Los principales aniones inorgánicos disueltos en el agua son carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos, fosfatos y nitratos. Los principales cationes son calcio, magnesio, sodio, potasio, amonio, etc.

Por otra parte, el término sólidos en suspensión, es descriptivo de la materia orgánica e inorgánica particulada existente en el agua (aceites, grasas, arcillas, arenas, fangos, etc.). La presencia de sólidos en suspensión participa en el desarrollo de la turbidez y el color del agua, mientras que la de sólidos disueltos determina la salinidad del medio, y en consecuencia la conductividad del mismo.

Por último, la determinación de sólidos volátiles constituye una medida aproximada de la materia orgánica, ya que a la temperatura del método analítico empleado el único compuesto inorgánico que se descompone es el carbonato magnésico.

### **Conductividad**

La conductividad eléctrica de una solución es una medida de la capacidad de la misma para transportar la corriente eléctrica y permite conocer la concentración de especies iónicas presentes en el agua. Como la contribución de cada especie iónica a la conductividad es diferente, su medida da un valor que no está relacionado de manera sencilla con el número total de iones en solución. Depende también de la temperatura. Está relacionada con el residuo fijo por la expresión

$$\text{conductividad } (\mu\text{S/cm}) \times f = \text{residuo fijo (mg/L)}$$

El valor de f varía entre 0.55 y 0.9.

**Radiactividad**

La contaminación radiactiva puede ser originada por los radioelementos naturales, principalmente uranio, torio y actinio, y sus productos de descomposición, procedentes tanto de fuentes naturales, como por las actividades humanas: pruebas de armamento nuclear, operaciones relacionadas con la obtención de energía atómica, extracción de minerales, generación de energía, usos industriales o en medicina, etc.

La mayoría de los compuestos radioactivos tienen muy baja solubilidad en agua y son adsorbidos en las superficies de las partículas, por lo que los niveles de radiactividad en aguas naturales son normalmente bajos. Por otra parte, las aguas superficiales presentan unas concentraciones de estos compuestos más bajas que las aguas subterráneas.

## **Parámetros químicos**

### **pH**

Se define como el logaritmo de la inversa de la concentración de protones:

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+] = - \log [\text{H}^+]$$

La medida del pH tiene amplia aplicación en el campo de las aguas naturales y residuales. Es una propiedad básica e importante que afecta a muchas reacciones químicas y biológicas. Valores extremos de pH pueden originar la muerte de peces, drásticas alteraciones en la flora y fauna, reacciones secundarias dañinas (por ejemplo, cambios en la solubilidad de los nutrientes, formación de precipitados, etc.).

El pH es un factor muy importante en los sistemas químicos y biológicos de las aguas naturales. El valor del pH compatible con la vida piscícola está comprendido entre 5 y 9. Sin embargo, para la mayoría de las especies acuáticas, la zona de pH favorable se sitúa entre 6.0 y 7.2. Fuera de este rango no es posible la vida como consecuencia de la desnaturalización de las proteínas.

La alcalinidad es la suma total de los componentes en el agua que tienden a elevar el pH del agua por encima de un cierto valor (bases fuertes y sales de bases fuertes y ácidos débiles), y, lógicamente, la acidez corresponde a la suma de componentes que implican un descenso de pH (dióxido de carbono, ácidos minerales, ácidos poco disociados, sales de ácidos fuertes y bases débiles). Ambos, alcalinidad y acidez, controlan la capacidad de tamponamiento del agua, es decir, su capacidad para neutralizar variaciones de pH provocadas por la adición de ácidos o bases.

El principal sistema regulador del pH en aguas naturales es el sistema carbonato (dióxido de carbono, ión bicarbonato y ácido carbónico).

### **Materia orgánica**

La materia orgánica existente en el agua, tanto la que se encuentra disuelta como en forma de partículas, se valora mediante el parámetro carbono orgánico total (TOC, total organic carbon). Los compuestos orgánicos existentes en el medio acuático se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo a su biodegradabilidad, es decir, a la posibilidad de ser utilizados por microorganismos como fuente de alimentación y para su medida se utilizan los parámetros denominados DQO (Demanda Química de Oxígeno) y DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), que exponemos a continuación.

### **Demanda química de oxígeno DQO**

Es la cantidad de oxígeno consumido por los cuerpos reductores presentes en el agua sin la intervención de los organismos vivos. Efectúa la determinación del contenido total de materia orgánica oxidable, sea biodegradable o no.

### **Demanda bioquímica de oxígeno DBO**

Permite determinar la materia orgánica biodegradable. Es la cantidad de oxígeno necesaria para descomponer la materia orgánica presente, por la acción bioquímica aerobia. Esta transformación biológica precisa un tiempo superior a los 20 días, por lo que se ha aceptado, como norma, realizar una incubación durante 5 días, a 20°C, en la oscuridad y fuera del contacto del aire, a un pH de 7-7.5 y en presencia de nutrientes y oligoelementos

que permitan el crecimiento de los microorganismos. A este parámetro se le denomina  $DBO_5$ .

### **Nitrógeno y derivados**

Las formas inorgánicas del nitrógeno incluyen nitratos ( $NO_3^-$ ) y nitritos ( $NO_2^-$ ), amoníaco ( $NH_3$ ) y nitrógeno molecular ( $N_2$ ). De forma natural, en el medio acuático, también se producen compuestos orgánicos nitrogenados que contienen nitrógeno amínico o amídico, constituyendo compuestos heterocíclicos tales como purinas y piridinas.

El amoníaco es un gas incoloro a presión y temperatura ambiente, con un olor picante característico, que es altamente soluble en agua. Cuando se disuelve en agua se forman iones amonio ( $NH_4^+$ ), estableciéndose un equilibrio químico entre ambas formas, la no ionizada (amoníaco) y la ionizada (amonio). El término amonio total se refiere a la suma de ambas especies. El amoníaco es tóxico para los peces.

La presencia de nitratos proviene de la disolución de rocas y minerales, de la descomposición de materias vegetales y animales y de efluentes industriales. Tampoco puede descartarse la contaminación proveniente del lavado de tierras de labor en donde se utiliza profusamente como componente de abonos y fertilizantes.

En aguas residuales, su presencia es mínima habida cuenta del estado reductor de este medio. Por el contrario, la producción de  $NO_3^-$  en depuradoras de aguas residuales debe tenerse en cuenta, pues se convierte en factor limitante del crecimiento en sistemas hídricos si existe abundancia de fósforo, promoviendo fenómenos indeseables como la eutrofización.

El nitrógeno Kjeldahl (NTK) mide la cantidad de nitrógeno amoniacal y de nitrógeno orgánico. Indica el contenido proteínico del agua.

### **Fósforo y derivados**

El fósforo elemental no se encuentra habitualmente en el medio natural, pero los ortofosfatos, pirofosfatos, metafosfatos, polifosfatos y fosfatos orgánicamente unidos sí se detectan en aguas naturales y residuales. El fósforo es considerado como un macronutriente esencial, siendo acumulado por una gran variedad de organismos vivos.

### **Aceites y grasas**

En este grupo se incluyen los aceites y las grasas que se encuentren en estado libre, ya sean de origen animal, vegetal o mineral, destacando entre estos últimos por su especial importancia los derivados del petróleo. La mayoría de estos productos son insolubles en el agua, pero pueden existir en forma emulsionada o saponificada. Según su mezcla con los hidrocarburos, dan un aspecto irisado al agua, así como un sabor y un olor particulares.

### **Hidrocarburos**

Bajo la denominación de hidrocarburos se encuentran agrupados una serie de compuestos cuya característica común es el presentar en su estructura átomos de carbono y de hidrógeno. Entre todas estas sustancias, se pueden diferenciar dos grupos que presentan una mayor importancia, los hidrocarburos derivados del petróleo y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Estos últimos son cancerígenos.

## **Detergentes**

Como detergentes se designan a las sustancias que poseen unas importantes propiedades limpiadoras. Se trata de productos complejos constituidos por uno o varios agentes surfactantes, compuestos minerales (carbonatos, fosfatos, polifosfatos, perboratos), frecuentemente asociados a materias orgánicas mejorantes, a enzimas y a secuestrantes. De todos ellos, los más característicos son los surfactantes, productos químicos orgánicos que reducen la tensión superficial del agua y de otros líquidos.

## **Cloro y cloruros**

El cloro elemental es un gas amarillo-verdoso altamente soluble en agua. Cuando se disuelve en ausencia de sustancias nitrogenadas (con la materia orgánica nitrogenada forma cloraminas) u otros productos que puedan interferir, el cloro es rápidamente hidrolizado a ácido hipocloroso (HOCl) y ácido clorhídrico (HCl). A su vez el ácido clorhídrico se disocia fácilmente a iones hidrógeno y cloruro, mientras que el ácido hipocloroso, que es un ácido débil, se disocia parcialmente en iones hidrógeno e iones hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ). Las proporciones relativas de  $\text{Cl}_2$ , HOCl y  $\text{OCl}^-$  en equilibrio (especies que en conjunto se denominan cloro libre disponible) se encuentran controladas por el pH, la temperatura y la fuerza iónica.

El cloro en agua reacciona fácilmente con las sustancias nitrogenadas para producir mono-, di- y triaminas, N-cloraminas y N-cloramidas y otros compuestos N-clorados (conocidos en conjunto como cloro disponible combinado).

Tanto las formas de cloro libre como las de cloro combinado participan en diversas reacciones con compuestos orgánicos para generar productos clorados. El cloro que permanece en agua después de un tratamiento se denomina cloro residual. El conjunto de cloro libre y cloro combinado se nombra como cloro residual total (TRC total residual chlorine). La medida de TRC se considera suficiente para definir la toxicidad sobre los organismos acuáticos de agua dulce.

El ión cloruro se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente, generalmente en forma de cloruro sódico, potásico o cálcico. El gran inconveniente de los cloruros es el sabor desagradable que comunican al agua. Son también susceptibles de ocasionar una corrosión en las canalizaciones y en los depósitos, en particular para los elementos de acero inoxidable.

## **Fluoruros**

La mayoría de los fluoruros asociados con cationes monovalentes son solubles en agua, pero aquellos formados con cationes divalentes son normalmente insolubles.

## **Sulfatos**

El ión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) es la forma oxidada estable del azufre, siendo muy soluble en agua. Sin embargo, los sulfatos de plomo, bario y estroncio son insolubles. El sulfato disuelto puede ser reducido a sulfito y volatilizado a la atmósfera como  $\text{H}_2\text{S}$ , precipitado como sales insolubles o incorporado a organismos vivos. Los sulfatos sirven como fuente de oxígeno a las bacterias, en condiciones anaeróbicas, convirtiéndose en sulfuro de hidrógeno. Pueden ser producidos por oxidación bacteriana de los compuestos azufrados reducidos, incluyendo sulfuros metálicos y compuestos orgánicos.

### **Fenoles**

Los compuestos fenólicos pueden afectar a las especies piscícolas de diversas formas: por toxicidad directa tanto a los peces como a los organismos que les sirven como alimento (son extremadamente tóxicos) y por disminución de la cantidad de oxígeno disponible por la elevada demanda de oxígeno de los compuestos.

### **Cianuros**

Como cianuros se incluyen una serie de diversos compuestos orgánicos caracterizados por el grupo  $-C\equiv N$ . Los gérmenes aerobios responsables de la depuración y los peces son sensibles a un contenido de 0,1 mg/L de HCN.

### **Haloformos**

Los derivados orgánicos de halógenos (Cl, F, Br, I) presentes en el agua se clasifican con el nombre de haloformos. Los compuestos que se han identificado más a menudo en agua son los trihalometanos, así como también el tetracloruro de carbono y el dicloroetano.

### **Metales**

Bajo este epígrafe se agrupan los compuestos constituidos por los diferentes elementos metálicos, por lo cual las características de los mismos dependen, entre otros factores, del metal que esté incorporado. Desde la perspectiva de los potenciales efectos que pueden generar, quizás los de mayor importancia son los compuestos de mercurio y de cadmio.

El mercurio puede formar numerosas especies, algunas con una apreciable solubilidad mientras que otras son bastante insolubles. La concentración de mercurio en medios acuosos es relativamente pequeña, encontrándose normalmente unido a materia particulada y al sedimento. El mercurio presenta una elevada toxicidad potencial, principalmente como consecuencia de los procesos de bioacumulación.

En las aguas naturales el cadmio se encuentra normalmente en la forma divalente, formando compuestos orgánicos e inorgánicos, principalmente como ión libre, cloruros y carbonatos. Los carbonatos, sulfuros, e hidróxidos de cadmio presentan una baja solubilidad en agua, mientras que la solubilidad del ión cadmio disminuye con el incremento de pH porque se favorece la formación del hidróxido. El cadmio presenta una toxicidad elevada con efecto acumulativo.

### **Pesticidas**

Se clasifican según sus usos, en insecticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, nematocidas, rodenticidas, etc.

También pueden clasificarse atendiendo a sus características químicas. Además de sustancias minerales (azufre, sulfato de cobre, arseniato de plomo y de calcio), se emplean particularmente los compuestos orgánicos clorados, como son los insecticidas: DDT, lindano, aldrín, dieldrín, etc; o los herbicidas derivados de fenoxiácidos. Entre los demás compuestos orgánicos se encuentran principalmente los ésteres fosforados utilizados como insecticidas (paratión, malatión, etc). Pero existen también compuestos orgánicos u organometálicos, cuyas moléculas llevan incorporadas grupos funcionales muy variados: derivados de la urea, de las triacinas, empleados como herbicidas, carbamatos y ditiocarbamatos utilizados como fungicidas, etc.

En el medio acuático, la toxicidad de los pesticidas varía en función de su naturaleza y según las especies y su estado de desarrollo (huevo, alevín, adulto), así como dependen del medio en el que viven las especies piscícolas (contenidos en gases disueltos, temperatura y pH). Para los peces, los insecticidas clorados son mucho más tóxicos (aprox. 100 veces) que los derivados organofosforados. Los herbicidas son mucho menos tóxicos que los insecticidas (2000 a 3000 veces menos). Considerados en su conjunto, los pesticidas fosforados son mucho más tóxicos para el hombre y los mamíferos que los pesticidas clorados.

### **Oxígeno disuelto**

Es necesario para la vida de los peces y otros organismos acuáticos. El oxígeno es moderadamente soluble en agua, dependiendo la solubilidad de la temperatura, la salinidad, la turbulencia del agua y la presión atmosférica: disminuye cuando aumenta la temperatura y la salinidad, y cuando disminuye la presión atmosférica. La solubilidad del oxígeno atmosférico en aguas dulces, a saturación y al nivel del mar, oscila aproximadamente entre 15 mg/L a 0°C y 8 mg/L a 25°C.

## **MUESTREO**

La toma de muestras de aguas es una faceta importante a considerar previa al análisis, pues de nada servirá realizar determinaciones analíticas muy precisas si las muestras que llegan al laboratorio no son representativas para los fines que se realiza el análisis. Los aspectos principales objeto de atención en la toma de muestras son:

### **Parámetros de estudio**

Serán enumerados los parámetros físico-químicos, microbiológicos y toxicológicos objeto de estudio. Por otra parte, se establecerá cuales de ellos serán determinados *in situ* y cuales en laboratorio, en función de los objetivos del estudio y las posibilidades técnicas en cada caso.

### **Tipo de muestras a recoger**

Según los objetivos del estudio de los vertidos o cauces naturales y los recursos con que se cuente se pueden recoger y analizar muestras únicas (sencillas); formadas por diferentes submuestras tomadas en un mismo punto en diferentes momentos, (muestras compuestas); muestras tomadas en diferentes puntos en un mismo momento, (muestras integradas). Estas últimas tienen la ventaja de la reducción del número de análisis para una misma precisión de estudio pero cuenta con la desventaja de no registrar picos de contaminación y no ser utilizable para la determinación de algunos parámetros (microbiológicos y gases disueltos).

### **Volumen de la muestra**

Es esencial, en esta fase previa, la definición de la cantidad de muestra de aguas a recoger. Esta debe ser suficiente para llevar a cabo todos los análisis y ensayos previstos y realización de repeticiones en caso necesario (control de calidad, contraste frente a disconformidades, etc.).

### **Número de muestras a determinar**

Uno de los aspectos principales de la planificación de los trabajos de campo es la elección adecuada del mínimo número de muestras a recoger y analizar para que el muestreo del vertido de aguas residuales resulte estadísticamente representativo.

Diversos parámetros varían con el tiempo, por lo que si no pueden evaluarse *in situ*, deben preservarse mediante aditivos. Los aditivos varían según el compuesto específico a determinar por lo que puede ser necesario tomar varias muestras.

La temperatura, el pH y los gases deben determinarse inmediatamente en el lugar de muestreo.

### **Muestreo en ríos**

- Se efectúa 50 m antes del vertido
- En el vertido
- Después del vertido, en la zona de mezcla, 100 m (las aguas no se han mezclado completamente con el cauce receptor)
- A distancias crecientes del vertido, hasta que la influencia del mismo no se manifieste
- No en remansos.

### **Muestreo en lagos**

- Lejos de las orillas
- A profundidad variable
- Lejos del fondo para no incluir sedimentos.

### **Volumen muestra**

- 2-4 litros

### **Envases**

- Vidrio o polietileno
- Lavado con HCl 1N y H<sub>2</sub>O destilada
- Esterilización en autoclave.

El tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis ha de ser el mínimo posible. Un método general de conservación es mantener la muestra a 4°C en la oscuridad. La tabla recoge, para diversos compuestos, el tiempo máximo que debe transcurrir entre la toma de muestra y el análisis, así como el método de conservación.

Los métodos de conservación de muestras de agua son:

- 1.- Refrigeración a 4°C
- 2.- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH =2)
- 3.- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH < 2)
- 4.- NaOH (pH =12)
- 5.- Congelación y oscuridad
- 6.- 20 mg/L HgCl<sub>2</sub>
- 7.- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH <4 1 g/L CuSO<sub>4</sub>)
- 8.- Filtrar *in situ*
- 9.- HNO<sub>3</sub> (pH < 2)
- 10.- 2 mL acetato de zinc 2N

<b>Determinación</b>	<b>Conservación</b>	<b>Tiempo máximo</b>
Acidez-alcalinidad	Refrigeración a 4°C	24 horas
Amonio	Refrigeración a 4°C o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH =2)	24 horas
Carbono orgánico total	Refrigeración a 4°C o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH =2)	24 horas
Cianuros	Refrigeración a 4°C o NaOH (pH =12)	24 horas
Cloro		Inmediato
Cloruros		7 días
Color	Refrigeración a 4°C	24 horas
Conductividad	Refrigeración a 4°C	24 horas
DBO	Refrigeración a 4°C	6 horas
DQO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH < 2)	Lo antes posible
Detergentes	20 mg/L HgCl <sub>2</sub>	24 horas
Dióxido de carbono		Inmediato
Fenoles	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH <4 1 g/L CuSO <sub>4</sub> )	24 horas
Fluoruros		7 días
Fosfatos disueltos	Filtrar <i>in situ</i> y Refrigeración a 4°C	24 horas
Fósforo total	Refrigeración a 4°C o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH < 2)	7 días
Grasas y aceites	Refrigeración a 4°C y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH < 2)	24 horas
Metales	HNO <sub>3</sub> (pH < 2)	6 meses
Nitratos	Refrigeración a 4°C o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH < 2)	24 horas
Nitritos	Refrigeración a 4°C y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH < 2)	24 horas
Olor	Refrigeración a 4°C	Lo antes posible
Oxígeno disuelto		Inmediato
Ozono		Inmediato
pH		Inmediato
Residuos	Refrigeración a 4°C	7 días
Sabor		Inmediato
Sílice	Refrigeración a 4°C	7 días
Sulfatos	Refrigeración a 4°C	7 días
Sulfuros	2 mL acetato de zinc 2N	24 horas
Temperatura		Inmediato
Turbidez	Refrigeración a 4°C	Lo antes posible

## SELECCIÓN DE PARÁMETROS DE CONTROL

La selección de parámetros a controlar en las aguas viene determinada en función de la procedencia de éstas, su tratamiento y el destino final de las mismas.

Así, para aguas potables, deben determinarse caracteres organolépticos, físico-químicos y microbiológicos principalmente. Dentro de los caracteres físico-químicos están fijados niveles de referencia para compuestos no deseables y tóxicos. La legislación española establece un tipo de análisis mínimo, uno normal y uno completo, a realizar con una frecuencia que depende del número de habitantes de la población abastecida.

Para aguas que garanticen la vida piscícola, los parámetros que se determinan son: temperatura, pH, materia en suspensión, DBO<sub>5</sub>, fósforo total, nitritos, fenoles, hidrocarburos, amoníaco, ión amonio total, cloro residual, zinc y cobre. En estas aguas se distinguen dos tipos denominados S (salmonícolas) y C (ciprinícolas).

En aguas destinadas a cría de moluscos se determinan temperatura, pH, coloración, materias en suspensión, salinidad, oxígeno disuelto, hidrocarburos, sustancias organohalogenadas, metales (plata, arsénico, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo, zinc), coliformes fecales y sustancias que influyen en el sabor de los moluscos.

Para aguas dulces superficiales aptas para el baño se determinan pH, color, aceites minerales, sustancias tensioactivas, fenoles, transparencia, oxígeno disuelto, residuos de alquitrán y flotantes así como parámetros microbiológicos (coliformes totales y fecales, estreptococos fecales, salmonellas y enterovirus).

En aguas residuales están fijados niveles máximos para diversas sustancias y en particular para mercurio, cadmio, hexaclorociclohexano HCH, tetracloruro de carbono, diclorodifeniltricloroetano DDT y pentaclorofenol.

Igualmente existe una lista de sustancias a controlar en los vertidos al mar desde tierra.

Uno de los parámetros de medida in situ más importantes, sobre todo cuando se trata de aguas residuales, es el caudal, ya que de él van a depender el diseño y cálculo del plan de tratamiento de las mismas. Se entiende por caudal el volumen de agua por unidad de tiempo, siendo muy importante conocer, así mismo, su variación a lo largo del día y estacionalmente, sus máximos y mínimos y los valores punta que puedan producirse.

## MÉTODOS ANALÍTICOS

### Parámetros físicos

#### Color

Usualmente cuando se examina el agua, las primeras propiedades que se suelen considerar son las siguientes: color, sabor y olor, características inherentes a ella.

El agua de uso doméstico e industrial tiene como parámetro de aceptación la de ser incolora, pero en la actualidad, gran cantidad del agua disponible se encuentra coloreada y se tiene el problema de que no puede ser utilizada hasta que no se le trata removiendo dicha coloración.

Las aguas superficiales pueden estar coloreadas debido a la presencia de iones metálicos naturales (hierro y manganeso), humus, materia orgánica y contaminantes domésticos e industriales como en el caso de las industrias de papel, curtido y textil; esta última causa coloración por medio de los desechos de teñido los cuales imparten colores en una amplia variedad y son fácilmente reconocidos y rastreados.

Se pueden efectuar dos medidas de color en el agua: real y aparente. El color real del agua natural es el que presenta cuando se ha eliminado la turbidez (filtrando o centrifugando), siendo principalmente causado por materiales húmicos coloidales. Por el contrario, el color aparente es determinado directamente de la muestra original (sin filtración ni centrifugación), es debido a la existencia de sólidos en suspensión.

Para la determinación de color en el agua existen dos métodos:

1.- Método espectrofotométrico, que se usa principalmente en aguas industriales contaminadas que tienen colores poco usuales, y que no pueden ser igualados por el método colorimétrico.

El color se determina mediante un espectrofotómetro, cuyo esquema de funcionamiento se recoge en la figura, a tres longitudes de onda distribuidas por el conjunto del espectro visible:  $\lambda_1 = 436 \text{ nm}$ ;  $\lambda_2 = 525 \text{ nm}$  y  $\lambda_3 = 620 \text{ nm}$ .



2.- El método del platino-cobalto: por comparación visual de la muestra con soluciones coloreadas de concentraciones conocidas o discos de cristal de color calibrados

previamente con soluciones preparadas. La unidad para medición del color que se usa como estándar, es el color que produce 1 mg/L de platino en la forma de cloroplatinato. La relación de cobalto a platino, se puede variar para igualar el matiz. La proporción Pt-Co que se utiliza en este método es normalmente la adecuada para la mayoría de las muestras. El color puede cambiar con el pH de la muestra, por lo que es necesario, que al medir el color, se reporte también el pH de la muestra. En caso necesario la muestra se centrifuga para eliminar la turbidez. La comparación se realiza con las soluciones que tengan colores de 5, 10, y hasta 70 unidades contenidas en tubos nessler.

### Material

1 gradilla para tubos nessler (tubos de colorimetría)  
14 tubos nessler forma alta, de 50 mL  
1 matraz aforado de 1 litro

### Reactivos

Preparación de solución patrón de 500 unidades de color

Se disuelven 1.246 g de cloroplatinato de potasio  $K_2PtCl_6$  (equivalente a 500 mg de platino metálico) y 1 g de cloruro de cobalto(II) hexahidratado  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (equivalente a aproximadamente 250 mg de cobalto metálico) en 100 mL de HCl concentrado, aforar a 1000 mL con agua destilada. La solución tiene un color estándar de 500 unidades Pt-Co.

### Estandarización

En tubos Nessler se preparan soluciones patrón de color de 5 a 70 unidades de color con ayuda de la siguiente tabla. Hay que proteger las soluciones evitando la evaporación y los vapores de amoníaco, pues su absorción aumenta el color.

### Almacenaje de la muestra

La muestra debe ser recolectada en envases de plástico y debe almacenarse en el refrigerador. El análisis debe de llevarse a cabo en un lapso no mayor de 24 horas.

### Campo de aplicación

Este método es aplicable a la totalidad de las muestras de agua potable. Aguas contaminadas con ciertos desechos industriales, pueden producir colores poco usuales, que no pueden ser igualados por las soluciones de comparación utilizadas en este método.

Esta determinación es muy importante en agua de abastecimiento doméstico por razones de higiene y salud.

Para aguas industriales, la importancia es por razones económicas. Ya que existen gran cantidad de industrias en cuyos procesos requieren agua perfectamente limpia y clara, por lo que, las aguas con color necesitan un tratamiento especial para su eliminación.

Se recomienda que para las aguas de uso doméstico no excedan de 20 unidades de color en la escala platino cobalto.

### Interferencias

La causa principal de interferencias en el color del agua es la turbiedad, la cual produce un color aparente más alto que el color verdadero. Para eliminar la turbidez, se recomienda la centrifugación, la filtración no se debe usar, ya que puede eliminar algo del color verdadero además de la turbidez.

### PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PATRÓN DE COLOR

mL de solución de 500 unidades diluida a 50 mL con agua destilada	Color en unidades de platino-cobalto
0.5	5
1.0	10
1.5	15
2.0	20
2.5	25
3.0	30
3.5	35
4.0	40
4.5	45
5.0	50
5.5	55
6.0	60
6.5	65
7.0	70

### Procedimiento

Se centrifuga el agua si es necesario y posteriormente se observa el color de la muestra, llenando un tubo nessler hasta la marca de 50.0 mL y se procede a comparar con la serie de estándares contenidos en tubos nessler del mismo tamaño.

Se deberán ver los tubos, verticalmente hacia abajo. Se ilumina la parte inferior de los tubos, reflejando la luz por medio de una superficie blanca o especular.

Si el color de la muestra excede de 70 unidades, hay que diluir la muestra con agua destilada en proporciones conocidas, hasta que su valor se encuentre en el ámbito de las soluciones patrón.

Al final multiplicar por el factor de dilución correspondiente.

### Cálculos

Calcular las unidades de color utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Unidades de color} = \frac{A \times 50}{V}$$

donde

A es igual a las unidades de color de la muestra diluída.

V es el volumen en mL de muestra tomados para la dilución.

Hay que anotar también el valor del pH del agua.

Anotar los resultados de color en números enteros de acuerdo a la siguiente tabla:

<b>Unidades de color</b>	<b>Redondear al valor más cercano a</b>
1 a 50	1
51 a 100	5
101 a 250	10
251 a 500	50

## Bibliografía

Standard methods for the examination of water and waste water publicado por APHA. 1995

Método para Determinación del color del agua 2120-B.

Standard methods for the examination of water and waste water publicado por la APHA.

Método 206/9-85. Método espectrofotométrico para determinar color en el agua. 1985.

## **Olor**

Se cuantifica mediante un test de dilución hasta desaparición del olor.

## **Turbidez**

El método más empleado para determinar la turbidez del agua es la nefelometría. Se basa en que al incidir en una muestra de agua un rayo luminoso, las partículas en suspensión dispersan parte de la luz que penetra en la muestra. Esa luz dispersada se recoge sobre una célula fotoeléctrica provocando una corriente eléctrica en función de su intensidad y, por lo tanto, del grado de turbidez de la muestra.

Nefelometría o turbidimetría. Turbidímetro de Jackson.

Unidades nefelométricas de formacina U.N.F. o unidades Jackson.

## **Temperatura**

Existe una serie de métodos para medir la temperatura de forma continua. La medida de este parámetro se puede hacer de manera sencilla y exacta mediante el empleo de sensores basados en el cambio de la resistencia de un resistor metálico o de un termistor. La termometría de resistencia se basa, pues, en el cambio en la resistencia de elementos conductores y semiconductores metálicos como una función de la temperatura.

Termometría.

Unidades: °C.

## **Densidad**

Densímetro.

Unidades: g/mL.

## **Sólidos en suspensión**

Para su determinación se filtra la muestra de agua bien homogeneizada a través de un papel de filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  que se seca a peso constante a temperatura de 105°C. El incremento de peso del filtro antes y después de filtrar la muestra indicará el contenido en materias en suspensión de la muestra problema.

Gravimetría. Filtración, secado a 105-110°C y pesada.

Unidades: mg/L.

**Sólidos. Residuo total**

Gravimetría. Evaporación a 105-110°C y pesada.

Unidades: mg/L.

**Residuo fijo.**

Gravimetría. Calcinación a 600°C y pesada.

Unidades: mg/L.

**Sólidos sedimentables**

Sedimentación de la muestra en cono Imhoff, durante un tiempo determinado (2 horas).

**Conductividad**

La conductividad eléctrica de un agua es la conductancia de una columna de agua comprendida entre dos electrodos metálicos de 1 cm<sup>2</sup> de superficie separados entre sí 1 cm. La medida se basa en el puente de Wheatstone, que utiliza como cero un galvanómetro o una imagen catódica.

La conductividad específica, K, de un agua se define como la conductividad de una columna de agua comprendida entre dos electrodos metálicos separados 1 cm.

Para la medida de la conductividad específica K, se mide la conductividad C de una columna de agua entre dos electrodos de A cm<sup>2</sup> separados 1 cm. Por definición:

$$C = K \times (A/1)$$

Entonces

$$K = C \times (1/A) = C \times K^1$$

donde

K<sup>1</sup> es igual a 1/A = constante de la celda (cm<sup>-1</sup>)

C es la conductividad medida experimentalmente (ohm<sup>-1</sup>)

K es la conductividad específica (ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

El efecto de la temperatura sobre la conductividad es muy complejo: por ejemplo, la conductividad del agua del mar a 30°C es casi el doble que a 0°C. Por lo tanto, para poder realizar comparaciones, es esencial que las medidas se corrijan para una temperatura de referencia seleccionada, habitualmente 25°C.

Tabla de cálculo de la mineralización a partir de la conductividad

Conductividad (μS/cm)	Mineralización (mg/L)
Inferior a 50	1.365079 x conductividad (μS/cm) a 20°C
Comprendida entre 50 y 166	0.947658 x conductividad (μS/cm) a 20°C
Comprendida entre 166 y 333	0.769574 x conductividad (μS/cm) a 20°C
Comprendida entre 333 y 833	0.715920 x conductividad (μS/cm) a 20°C
Comprendida entre 833 y 10000	0.758544 x conductividad (μS/cm) a 20°C
Superior a 10000	0.850432 x conductividad (μS/cm) a 20°C

**Radiactividad**

Contadores de radiaciones: de centelleo, Geiger.

## **Parámetros químicos**

### **pH**

El método de medida más común es usar una celda electroquímica, consistente en un electrodo indicador sensible a la concentración de protones,  $[H^+]$ , un electrodo de referencia y la muestra (como electrolito de la celda). El potencial de la celda está relacionado con el pH.

Electrometría. pHmetro. Determinación *in situ*.

Unidades pH.

### **Alcalinidad**

La alcalinidad en el agua tanto natural como tratada, usualmente es causada por la presencia de iones carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) y bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ), asociados con los cationes  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$ .

Se aplica para la determinación de la alcalinidad de carbonatos y bicarbonatos, en aguas naturales, domésticas, industriales y residuales. La medición de la alcalinidad, sirve para fijar los parámetros del tratamiento químico del agua, así como ayudarnos al control de la corrosión y la incrustación en los sistemas que utilizan agua como materia prima o en su proceso.

La alcalinidad se determina por titulación de la muestra con una solución valorada de un ácido fuerte como el HCl, mediante dos puntos sucesivos de equivalencia, indicados por medio del cambio de color de dos indicadores ácido-base adecuados:

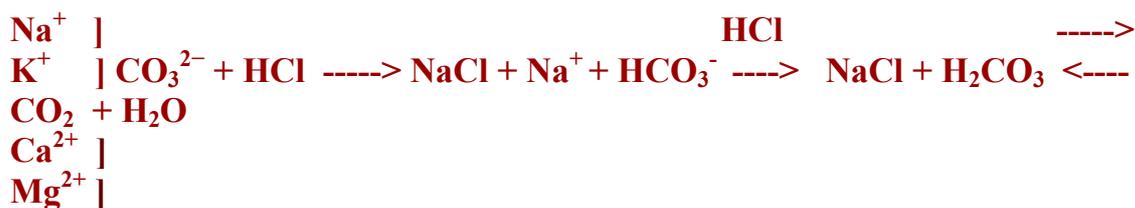
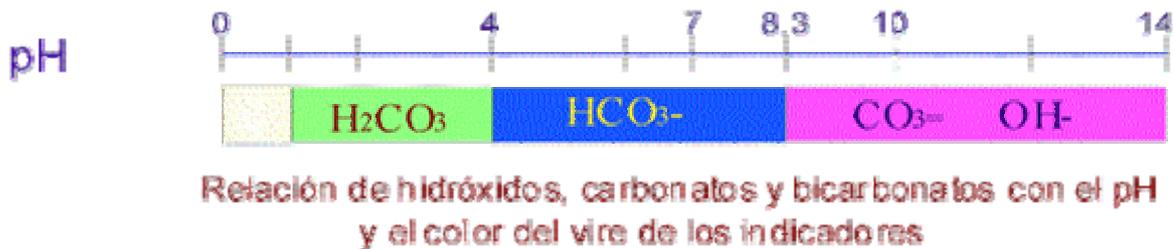


Cuando se le agrega a la muestra de agua indicador de fenolftaleína y aparece un color rosa, esto indica que la muestra tiene un pH mayor que 8.3 y es indicativo de la presencia de carbonatos.

Se procede a titular con HCl valorado, hasta que el color rosa vire a incoloro, con esto, se titula la mitad del  $CO_3^{2-}$ .

En enseguida se agregan unas gotas de indicador de azul bromofenol, apareciendo una coloración azul y se continúa titulando con HCl hasta la aparición de una coloración verde. Con esto, se titula los bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ) y la mitad restante de los carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ).

Si las muestras de agua tienen un pH menor que 8.3 la titulación se lleva a cabo en una sola etapa. Se agregan unas gotas de indicador de azul de bromofenol, apareciendo una coloración azul y se procede a titular con solución de HCl hasta la aparición de un color verde con eso se titula los  $HCO_3^-$ .



El color de la muestra, alta concentración de cloro y la formación de precipitados al titular la muestra, interfieren, ya que pueden enmascarar el cambio de color del indicador.  
El material necesario es:

- 2 Matraces volumétricos de 1000 mL
- 2 Matraces volumétricos de 100 mL
- 1 Cápsula de porcelana
- 1 Soporte con pinzas para bureta
- 1 Bureta de 25 mL
- 1 Pipeta de 5 mL
- 2 Goteros
- 2 Matraces erlenmeyer de 125 mL

Los reactivos son:

Agua destilada

Debe cumplir la especificación ASTM D 1193 tipo I, además, deberá estar libre de CO<sub>2</sub> y tener un pH a 25°C entre 6.2 y 7.2

Fenolftaleína (0.25%)

Disolver 0.25 de fenolftaleína en 100 mL de etanol al 50 %

Azul de bromofenol (0.04%)

Disolver 0.04 g de azul de bromofenol en 15 mL NaOH 0.01N y aforar a 100 mL con agua destilada.

Solución de HCl 0.01N

Diluir 0.83 mL de HCl al 37 % en agua destilada y aforar a 1000 mL con agua destilada.

### Solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.01 N

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> secado a 110°C durante dos horas.

Disolver 0.530 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en agua destilada y aforar a 1000 mL

### Valoración de la solución de HCl

Colocar 15.0 mL de la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.01N en un matraz erlenmeyer de 125 mL y agregar 3 gotas de azul de bromofenol. La muestra adquiere un color azul. Titular con solución de HCl hasta que aparezca un color verde.

Calcular la normalidad:

$$\begin{array}{ccc} \text{Na}_2\text{CO}_3 & & \text{HCl} \\ V_1 \times N_1 & = & V_2 \times N_2 \\ N_2 = & \frac{V_1 \times N_1}{V_2} & \end{array}$$

donde

V<sub>1</sub> es el volumen de la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

N<sub>1</sub> es la normalidad de la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

V<sub>2</sub> es el volumen de la solución de HCl gastado en la titulación

N<sub>2</sub> es la normalidad de la solución de HCl

### Procedimiento

- Colocar 5 mL de muestra de agua en un matraz erlenmeyer de 125 mL
- Agregar 3 gotas de indicador fenolftaleína al 0.25%
- Si aparece un color rosa, titular con HCl 0.01N hasta un vire incoloro, si no aparece el color rosa, indicar que la concentración de carbonatos es igual a cero.
- Calcular CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
- Agregar 3 gotas de azul de bromofenol 0.04% al mismo matraz apareciendo un color azul. Continuar titulado con HCl 0.01N hasta la aparición de un color verde
- Calcular HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

### Cálculos

$$\text{meq/L de CO}_3 = \frac{2V \times N \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

donde

V son los mL de HCl gastados  
N es la normalidad del HCl usado

$$\text{meq/L de HCO}_3 = \frac{(T - 2V) \times N \times 1000}{\text{mL. de muestra}}$$

donde

T son los mL de HCl gastado en las 2 titulaciones  
V son los mL gastados en la primera titulación  
N es la normalidad del HCl

#### Precisión

Este método tiene una precisión de  $\pm 0.5 \%$

#### Bibliografía

American Society for Testing and Materials. Annual book of Standards. 1994  
Determinación de Alcalinidad del agua.  
Método ASTM D 1067-92

Standard methods for the examination of water and waste water publicado por la APHA.  
Determinación de Alcalinidad en agua, Método 2320 B - 1995

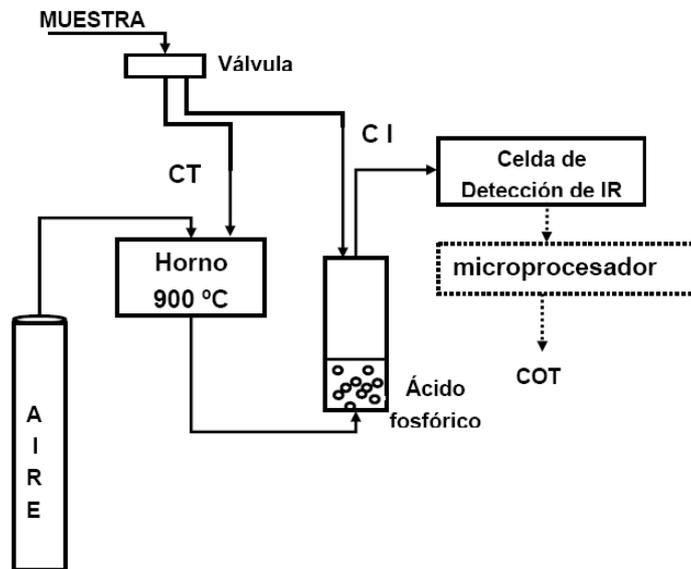
#### **Carbono orgánico total**

El carbono orgánico total, COT, es esencialmente valioso en el control de procesos cuando incluso la determinación de DQO puede ser demasiado lenta. Los métodos de COT son más reproducibles que aquellos de la DBO o de la DQO y permiten el análisis de un gran número de muestras.

Se utilizan métodos instrumentales, dando resultados en pocos minutos, y requiriendo menos de 1 mL de muestra. El procedimiento más general implica la introducción de una micromuestra en un tubo de combustión catalítica mantenido a 960°C, que vaporiza el agua. En una corriente de aire la materia orgánica se convierte en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El agua se condensa, y la corriente de gas se pasa, a través de una celda de flujo continuo, a un analizador de infrarojos (IR). La cantidad de CO<sub>2</sub> registrada es proporcional al contenido de carbono de la muestra. Hay una serie de instrumentos en el mercado basados en el procedimiento señalado.

Uno de los problemas de estos métodos es que también liberan CO<sub>2</sub> los carbonatos inorgánicos a altas temperaturas de combustión que usan. Para acabar con este problema se realizan dos determinaciones. Una de carbono total, en la que la muestra ha pasado por un reactor que contiene ácido fosfórico que convierte los carbonatos inorgánicos en CO<sub>2</sub> y después por el tubo de combustión catalítica en la que se transforma el carbono orgánico. En una segunda determinación la muestra sólo pasa por el reactor de ácido fosfórico por lo que sólo estamos determinando carbono inorgánico. La diferencia de las dos determinaciones nos da carbono orgánico total (ver figura).

Unidades: mg/L.



### Oxígeno disuelto

Electrometría o volumetría. El método electroquímico es polarográfico o con electrodos específicos. El método clásico es el de Alsterberg: se fija el oxígeno en la muestra mediante la adición de álcali-ioduro-nitruro y sulfato de manganeso, se añade ácido sulfúrico que libera yodo y se valora éste con tiosulfato sódico utilizando almidón como indicador. Unidades: mg O<sub>2</sub>/L.

### Demanda bioquímica de oxígeno, DBO<sub>5</sub>

Se determina el contenido de oxígeno en una muestra y lo que queda después de 5 días de incubación en una muestra semejante. La diferencia es la DBO<sub>5</sub>.

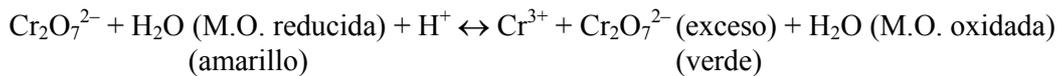
Uno de los métodos más utilizados es el método respirométrico. Consiste en una botella de digestión que se encuentra unida a un manómetro. El volumen de muestra utilizado está en función de la DBO<sub>5</sub> prevista. Durante la determinación los microorganismos respiran el oxígeno disuelto en el agua de la muestra y a medida que éste se va consumiendo el oxígeno contenido en el aire de la botella va pasando a la muestra. En el transcurso de la oxidación de la materia orgánica se genera CO<sub>2</sub> que pasa al volumen de aire. En el digestor de goma hay NaOH que retiene el CO<sub>2</sub> y lo elimina del volumen de aire, creándose una depresión en la botella de digestión que es indicada en el manómetro.

Muestras muy polucionadas precisan más oxígeno en los 5 días que el que contiene la muestra, por lo que se usa el método de dilución. Se añade oxígeno disuelto a la muestra, se inocula, si es preciso, con microorganismos apropiados y se incuba durante 5 días, determinándose la diferencia entre el oxígeno inicialmente presente y el que resta a los 5 días.

Unidades: mg O<sub>2</sub>/L.

### **Demanda química de oxígeno, DQO**

La Demanda Química de Oxígeno, DQO, mide, expresada en oxígeno, la porción de materia orgánica, M.O, biodegradable o no, de una muestra que es susceptible de oxidación por un fuerte oxidante químico (dicromato potásico,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , en nuestro caso). La mayor parte de la materia orgánica resulta oxidada por una mezcla a ebullición de los ácidos crómico y sulfúrico. Se somete a reflujo una muestra en una solución ácida fuerte con un exceso de dicromato potásico. Después de la digestión, el dicromato no reducido que quede, se determina con sulfato ferroso amónico, sal de Mohr:  $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ , para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la M.O. oxidable en términos de equivalente de oxígeno.



El exceso de dicromato se valora con  $\text{Fe}^{2+}$  utilizando como indicador, fenantrolina o ferroína, dando lugar a un complejo de color marrón/rojizo que nos indica el punto final de la valoración.

Las muestras se recogen en frascos de cristal. Si es inevitable el retraso antes del análisis, conservar la muestra por acidificación con ácido sulfúrico concentrado a  $\text{pH} < 2$ .

#### Material

- Tubos de digestión
- Calentador de bloques, a  $150^\circ \text{C}$
- Bureta
- Pipetas
- Dosificador de agua destilada
- Agitador magnético para mezclar completamente.

#### Procedimiento

La muestra se lleva a ebullición con reflujo en presencia de sulfato de mercurio para evitar la interferencia de los cloruros, colocando los tubos en el digestor de bloques a  $150^\circ\text{C}$  durante dos horas. Se enfría a temperatura ambiente, se quitan los tapones y se añaden dos gotas ferroína. Agitar rápidamente con un agitador magnético mientras se titula con sal de Mohr 0,01 N. De la misma forma se somete a reflujo y titulan dos blancos que contienen los reactivos y un volumen de agua destilada igual al de la muestra.

$$\text{DQO en mg O}_2 / \text{L} = \frac{(\text{A}-\text{B}) \cdot \text{N} \cdot 8000 \cdot \text{F}}{\text{Volumen muestra (mL)}}$$

A son los mL de valorante gastados para el blanco

B son los mL de valorante gastados para la muestra

N es la normalidad del valorante

F es el factor de dilución de la muestra

N es igual a  $[\text{volumen de dicromato (mL)} \cdot 0.1] / \text{volumen sal gastado en la titulación}$

#### Reactivos

Solución de dicromato potásico 0.1 N

Añadir a 500 mL de agua destilada 4.913 g de dicromato previamente desecado, 167 mL de sulfúrico concentrado y 33.3 g de sulfato de mercurio. Disuélvase, enfríese a temperatura ambiente y dilúyase hasta 1000 mL.

#### Reactivo ácido sulfúrico

Añadir sulfato de plata sobre ácido sulfúrico concentrado, en la relación de 5.3 g de sulfato de plata en 500 mL de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

#### Solución indicadora de ferroína

Disolver 1.485 g de 1,10-fenantrolina monohidrato y 695 mg de sulfato ferroso heptahidrato en agua destilada y diluir hasta 100 mL.

#### Solución de sulfato ferroso amónico para titulación 0.01 N

Disolver 3.9 g de sulfato ferroso amónico hexahidratado en agua destilada. Añadir 2 mL de sulfúrico concentrado. Enfriar y diluir hasta 1000 mL. Estandarizar la solución a diario frente a la solución de digestión.

Unidades: mg O<sub>2</sub>/L.

#### **Nitratos**

Se pueden determinar mediante una colorimetría. En presencia de salicilato sódico, los nitratos dan el *p*-nitrosalicilato sódico de color amarillo, susceptible de una determinación colorimétrica a 420 nm.

Espectrofotometría o cromatografía iónica.

Unidades: mg/L.

#### **Nitritos**

Su presencia en agua suele indicar la contaminación de carácter fecal frecuente, habida cuenta de su inestabilidad.

Su determinación se puede realizar mediante una colorimetría. El nitrito presente se hace reaccionar con 4-aminobencenosulfonamida en presencia de ácido fosfórico, a pH 1.9, para formar una sal de diazonio que produce un compuesto coloreado con dihidrocloruro de N-(1-naftil)-1,2-diaminoetano. El compuesto coloreado se mide a 540 nm.

Espectrofotometría o cromatografía iónica.

Unidades: mg/L.

#### **Amoníaco/amonio**

En disolución acuosa hay un equilibrio entre el amoníaco y el ión amonio:



En ambas especies el nitrógeno actúa con número de oxidación -3, es decir, se trata del compuesto más reducido para el nitrógeno.

El método de análisis más usado es la reacción de Nessler, que se basa en la formación de una dispersión coloidal amarillo-marrón al adicionar a la muestra el reactivo K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]:



Las muestras deben ser pretratadas con  $\text{ZnSO}_4$  y un álcali para eliminar algunos iones ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) que precipitan con el reactivo Nessler. En ocasiones, es conveniente separar el  $\text{NH}_3$  por destilación, para eliminar la turbidez, el color natural y ciertos compuestos orgánicos que interfieren en la reacción.

Unidades: mg/L.

### **Nitrógeno Kjeldahl**

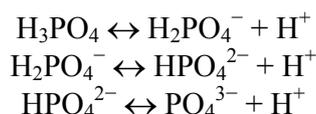
Volumetría o espectrofotometría. Mineralización, destilación método Kjeldahl y determinación del ión amonio por espectrofotometría o volumetría.

Unidades: mg/L.

### **Compuestos de fósforo**

En la actualidad hay una fuente mayoritaria de aporte de fósforo al medio hídrico: los detergentes utilizados en la limpieza doméstica (se estima que aportan el 50% del fósforo presente en aguas naturales en zonas urbanas).

El contenido en fósforo de un agua se reparte en tres tipos de compuestos: inorgánicos, orgánicos (disueltos o en suspensión) y en tejidos vivos. En los inorgánicos, englobados bajo la forma de fosfatos, han de considerarse los equilibrios de disociación que sufre el ácido fosfórico:



En general, en aguas de pH normal (entre 7–8), el 10% del fósforo inorgánico se encuentra como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y el 90% restante como  $\text{HPO}_4^{2-}$ , directamente asimilable por la mayoría de los microorganismos acuáticos.

Por otro lado, cuando el aporte del elemento a un lago o a un embalse es elevado se produce un incremento muy notable de la producción fitoplanctónica del mismo con los consiguientes problemas de agotamiento de oxígeno y exceso de materia orgánica del mismo: eutrofización.

Un método de determinación es una colorimetría. Los iones fosfato, con una solución ácida que contiene iones molibdato y antimonio forman un complejo antimonio-fosfomolibdato. La reducción de este complejo con ácido ascórbico forma un complejo azul de molibdeno, intensamente coloreado. La medida de absorbancia a 880 nm permite determinar la concentración de fosfato.

Los polifosfatos y ciertos compuestos organofosforados se determinan tras su transformación, por hidrólisis con ácido sulfúrico, en fosfatos que se determinan por el método del molibdato.

Unidades: mg/L.

### **Aceites y grasas**

Extracción con disolventes y análisis gravimétrico o por espectroscopia infrarroja.

Unidades: mg/L.

### **Hidrocarburos**

Espectrofotometría de infrarrojos o cromatografía (gases o HPLC) tras extracción con 1,1,2-trifluoro-2, 1,1 -tricloroetano.

Unidades:  $\mu\text{g/L}$ .

### **Detergentes o tensoactivos**

Espectrofotometría.

Unidades:  $\mu\text{g}$  lauril sulfato/L.

### **Cloruros**

Potenciometría con electrodo de ión específico.

Unidades:  $\text{mg/L}$ .

### **Fluoruros**

Potenciometría con electrodo de ión específico.

Unidades:  $\text{mg/L}$ .

### **Sulfatos**

Turbidimetría, gravimetría o cromatografía iónica.

Unidades:  $\text{mg/L}$ .

### **Fenoles**

Espectrofotometría.

Unidades:  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$ .

### **Cianuros**

Potenciometría con electrodo de ión específico tras destilación previa.

Unidades:  $\mu\text{g/L}$ .

### **Haloformos**

Cromatografía de gases con detector de captura de electrones tras extracción previa.

Unidades:  $\mu\text{g/L}$ .

### **Metales**

El análisis de los metales presentes en un agua puede referirse a varias fracciones, que son diferentes y que, por tanto, ofrecerán diferentes resultados analíticos:

- a) Metales disueltos: son los existentes en la muestra no acidificada y filtrada a través de un filtro de  $0.45 \mu\text{m}$ .
- b) Metales en suspensión: son los retenidos en el filtro anterior.
- c) Metales totales: corresponden a la concentración de metales después de someter la muestra de agua a algún proceso de digestión.

Si se quieren determinar metales disueltos o en suspensión, lo más aconsejable es efectuar la filtración lo antes posible desde la toma de muestras. Igual puede decirse respecto a los metales extraíbles: la extracción, cuanto antes, mejor.

Complexometría, espectrofotometría de absorción atómica o ICP.

Unidades:  $\text{mg/L}$ .

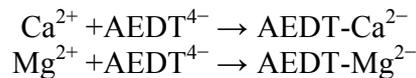
## Dureza

La dureza del agua se debe a la existencia de determinados cationes disueltos en agua que interfieren en la producción de espuma de los jabones de sodio y potasio, debido a la formación de un precipitado insoluble. Las aguas más duras requieren mayor uso de jabones para lavados, con una menor tasa de aprovechamiento: cada 10 mg/L de CaCO<sub>3</sub> de un agua se desperdician hasta 120 mg/L de jabón. La alta dureza de un agua dificulta la cocción de las legumbres al generar pectatos cálcicos y magnésicos insolubles. Las aguas duras favorecen la aparición de incrustaciones.

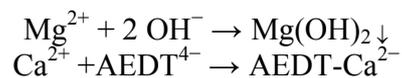
Hablando con propiedad, la dureza de un agua la constituyen todos los cationes polivalentes disueltos. No obstante debido a la alta proporción de sales de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> frente a los demás cationes, se suele asociar la dureza con contenidos en sales cálcicas y magnésicas. Si conviene recordar la relación entre consumo de aguas duras y baja incidencia de enfermedades cardiovasculares, y desde el punto de vista contrario, la incidencia en la formación de cálculos renales y vesiculares asociados a la ingestión de aguas duras.

La determinación de la dureza se realiza con una complexometría con AEDT (ácido etilendiaminotetracético), y el resultado se suele expresar en mg/L de CaCO<sub>3</sub>. La suma de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> se valora con AEDT utilizado como indicador negro de eriocromo-T que cambia de color rojo a azul en el punto final de la valoración. A medida que se adiciona AEDT al medio se produce la valoración del Ca<sup>2+</sup>, y una vez agotado aquél se valoraría el Mg<sup>2+</sup>.

Las reacciones que tienen lugar son:



La determinación de Ca<sup>2+</sup> se valora en una muestra en medio fuertemente alcalino (se adiciona NaOH), en el cual el Mg<sup>2+</sup> precipita como hidróxido:



Volumetría. Valoración con complexona. Unidades mg CaCO<sub>3</sub> /L.

## Pesticidas

Están presentes en el agua en concentraciones extremadamente bajas, generalmente menores que 0.1 µg/L. El método más usual para su determinación es la cromatografía de gases. Son muy sensibles los detectores de captura de electrones y microcoulombimétricos. La medida directa de la muestra no es factible debido a la baja concentración y a la presencia de interferencias. Se emplea, por ello, una extracción. También se utiliza la cromatografía líquida de alta presión.

Unidades: µg/L.

## Dióxido de carbono libre

Volumetría.

Unidades: mg/L.

**Aniones**

Volumetría, espectrofotometría visible o cromatografía iónica.

Unidades: mg/L.

## **Métodos agrupados por técnicas instrumentales**

### **ELECTRODOS SELECTIVOS**

H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, iones totales monovalentes, iones totales divalentes, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>.

### **ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE**

Aniones, sílice, nitrógeno Kjeldahl, ácido sulfhídrico, fósforo, flúor, hierro, manganeso, cobre, cinc, aluminio, cromo, amonio, cloro residual, fenoles, tensioactivos, DQO.

### **FOTOMETRÍA DE LLAMA**

Sodio, potasio, litio, estroncio

### **ABSORCION ATÓMICA**

Metales

### **ICP**

Metales

### **CROMATOGRAFÍA IÓNICA**

Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

### **CROMATOGRAFIA DE GASES CG, CG-EM o HPLC**

Plaguicidas, hidrocarburos aromáticos

## VALORACIÓN DE RESULTADOS

El producto final de los trabajos de laboratorio serán los informes de resultados tras los diferentes análisis y ensayos realizados. Un estudio de caracterización de aguas residuales, sin una valoración final de los resultados en función de los objetivos inicialmente definidos, nos daría una información parcial. Por esta razón se hace necesario una interpretación de los datos analíticos frente a diferentes criterios. Estos criterios de valoración, apoyados generalmente en estudios científicos, han sido establecidos como guía para alcanzar unos niveles de seguridad en la contaminación que garanticen la salud humana, la protección del medio ambiente y la protección de los sistemas de saneamiento y depuración.

Los criterios utilizados en la valoración de las características analizadas en los vertidos de aguas residuales son, generalmente, aquellos reflejados en la legislación nacional, autonómica o municipal ya revisada o aquellos propuestos en legislaciones de otros países de alto desarrollo medioambiental, cuando para alguno de los parámetros no contamos con nivel de referencia. Por otra parte, son de uso frecuente referencias ambientales no incluidas en la legislación pero comúnmente aceptados en el entorno de la actividad ambiental.

Las tablas siguientes presentan los niveles de referencia para diversos parámetros en aguas potables y aguas residuales, respectivamente.

### Aguas potables

Parámetro	Nivel guía	Valor máximo
Temperatura, °C	12	20
pH	6.5-8.5	9.5
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)	200	--
Cloruros (mg/L Cl)	25	200
Sulfatos (mg/L $\text{SO}_4^{2-}$ )	25	250
Sílice (mg/L $\text{SiO}_2$ )	--	--
Calcio (mg/L)	100	--
Magnesio (mg/L)	30	50
Sodio (mg/L)	20	150
Potasio (mg/L)	10	12
Aluminio (mg/L)	0.05	0.2
Dureza total	--	--
Residuo seco a 180°C (mg/L)	--	1500
Oxígeno disuelto (% $\text{O}_2$ saturación)	--	--
Dióxido carbono libre (mg/L)	--	--

Características físico-químicas del agua potable  
(Reglamento técnico sanitario, RD 1138/1990)

aguas residuales urbanas (mg/L)

<b>Parámetro</b>	<b>Contaminación Fuerte</b>	<b>Contaminación Media</b>	<b>Contaminación Ligera</b>
<b>Sólidos totales</b>	1000	500	200
Volátiles	700	350	120
Fijos	300	150	80
<b>Sólidos en suspensión totales</b>	500	300	100
Volátiles	400	250	70
Fijos	100	50	30
<b>Sólidos disueltos totales</b>	500	200	100
Volátiles	300	100	50
Fijos	200	100	50
DBO <sub>5</sub> , a 20°C	300	200	100
Oxígeno consumido	150	75	30
Oxígeno disuelto	0	0	0
Nitrógeno total	86	50	25
Orgánico	35	20	10
Amoníaco libre	50	30	15
Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0.10	0.05	0.00
Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0.40	0.20	0.10
Cianuros	175	100	15
Alcalinidad	200	100	50
Grasas	40	20	0

## Diagramas $pe$ -pH

Sirven para explorar la química redox de composición conocida mostrando las zonas de estabilidad de las diferentes especies en función de la actividad del electrón y de la concentración de protones, es decir,  $pe$  y pH.

Dada una semirreacción redox en la que interviene el protón,  $H^+$ , se pueden calcular las concentraciones relativas del oxidante y reductor en función del pH y del  $pe$ :

$$\text{Ox} + n e^- + m H^+ = \text{Red}$$
$$pe = pe^0 - \frac{1}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} + \frac{m}{n} \log a_{H^+}$$

Operando obtenemos

$$n(pe - pe^0) + m \text{pH} = \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Cuando la expresión de la izquierda de la igualdad es positiva, el oxidante es la especie más importante, y viceversa.

Cuando  $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1; \log 1 = 0$$
$$n(pe - pe^0) + m \text{pH} = 0$$
$$pe = pe^0 - \frac{m}{n} \text{pH}$$

En el diagrama  $pe$  (en ordenadas) frente a pH (en abscisas) la ecuación anterior es una recta de pendiente  $-m/n$ . El oxidante domina por encima de la línea y el reductor por debajo.

La única dificultad es elegir el par redox correcto. Para ello se llevan a cabo métodos de prueba y error hasta llegar al resultado deseado.

Vamos a ver algunos diagramas  $pe$ -pH importantes en la química de aguas.

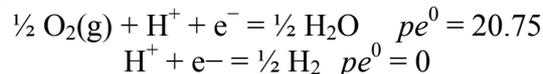
Así, la química de las aguas naturales está limitada por dos fronteras redox:

- El agua se oxida a oxígeno a altos valores de  $pe$
- El agua se reduce a hidrógeno a bajos valores de  $pe$

La mayor parte de las aguas son anóxicas y su química está gobernada por el par oxígeno-agua.

### Constitución del diagrama $pe$ -pH para el sistema $H_2O, O_2, H_2$

Las semirreacciones son



(aunque en la segunda ecuación está implícita la disociación del agua en un protón y un hidroxilo).

A partir de las expresiones de  $pe$  para ambos procesos, tenemos

$$pe + \text{pH} = 20.75 + \frac{1}{4} \log P_{O_2}$$
$$pe + \text{pH} = -\frac{1}{2} \log P_{H_2}$$

Como  $P = 1 \text{ atm}$  es el límite superior para las presiones parciales de  $O_2$  y  $H_2$  en un agua natural, los límites superior e inferior en el diagrama  $pe$ -pH de estas aguas serán

$$pe + pH = 20.75$$

$$pe + pH = 0$$

Por encima de la línea superior el agua es un reductor produciendo  $O_2$ , y por debajo de la inferior el agua es un oxidante produciendo  $H_2$  (ver figura):

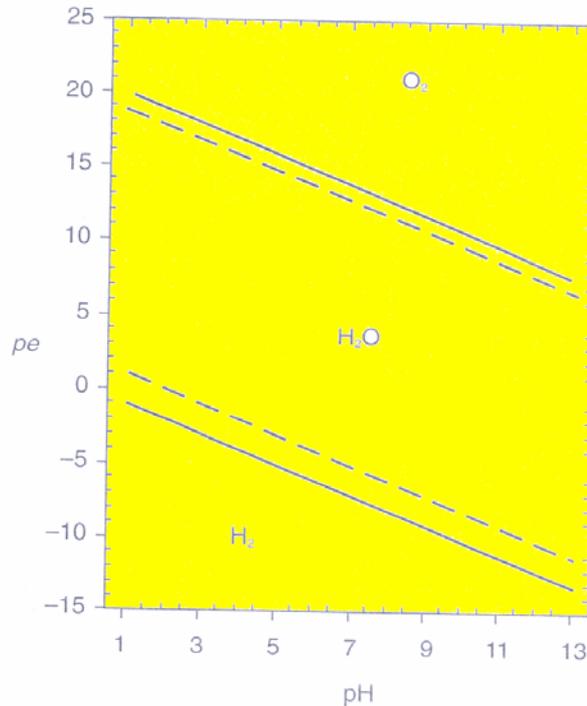


Diagrama  $pe$ - $pH$  para el sistema  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$

Líneas continuas  $P = 1 \text{ atm}$

Líneas a trazos  $P = 10^{-4} \text{ atm}$

El ozono y el peróxido de hidrógeno son más oxidantes que el oxígeno en el agua produciendo, respectivamente, oxígeno y agua como especies reducidas. Para el  $H_2O_2$  esto puede parecer paradójico ya que es un producto de la reducción parcial del oxígeno y la reacción de descomposición



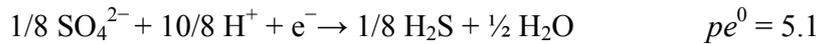
es espontánea y tiende a estar muy desplazada a la derecha, con lo que  $[H_2O_2]$  es muy baja en aguas naturales. De esta forma el  $pe$  de las aguas óxicas está básicamente determinado por el par  $O_2/H_2O$ .

En aguas anóxicas, en las que el oxígeno se ha agotado por oxidación de la MO, el principal oxidante es el sulfato,  $SO_4^{2-}$ , que se reduce a sulfuro,  $S^{2-}$ ; por ello, es interesante estudiar el sistema sulfuro-sulfato.

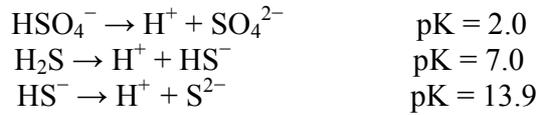
### Constitución del diagrama $pe$ - $pH$ para el sistema sulfuro-sulfato

Las reacciones son:

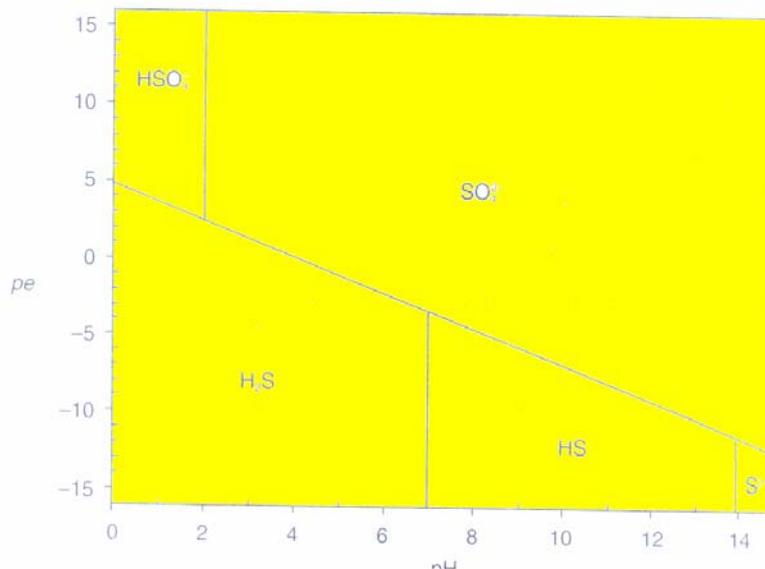
Redox



Ácido-base



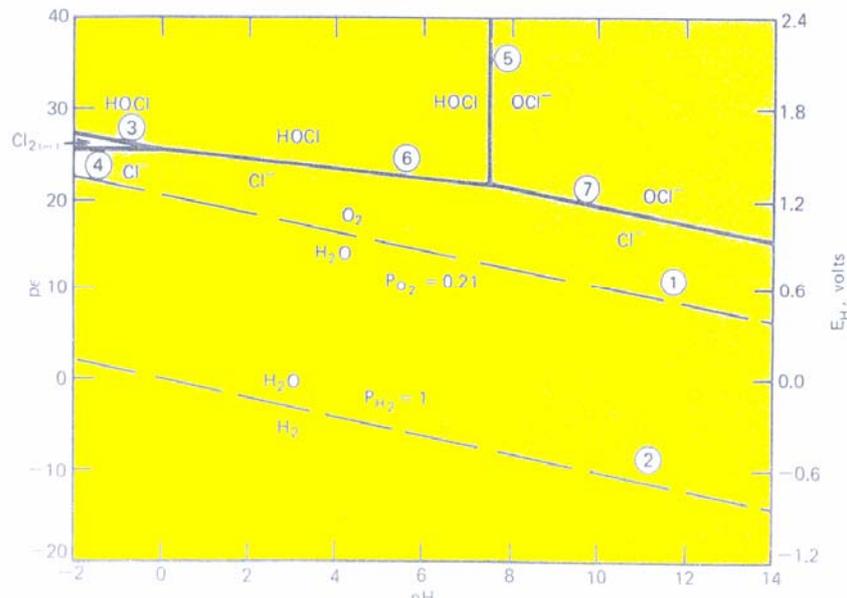
Estas tres últimas ecuaciones definen tres líneas verticales a pH = 2; pH = 7 y pH = 13.9 en el diagrama  $pe$ -pH, que separan a las correspondientes especies ácido-base. La separación entre  $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$  consistirá en cuatro segmentos condicionados por estos valores de pH (ver figura):



En la figura se puede ver una característica de estos diagramas: puntos de intersección de tres líneas en los que las concentraciones de tres especies son iguales. Como consecuencia, estos puntos se dan en la situación en que una de las ecuaciones es combinación lineal de las otras dos.

Por otra parte, en el diagrama se podría haber introducido otras especies intermedias de la oxidación de sulfuro a sulfato como sulfito, tiosulfato, polisulfuro o azufre coloidal, lo que conduciría a otras cuatro regiones de estabilidad.

Otro diagrama importante es el sistema cloro acuoso en el que intervienen las especies  $\text{Cl}_2(\text{ac})$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$  y  $\text{Cl}^-$ . El diagrama de la figura es para una concentración total de cloro =  $10^{-4}$  M, a  $25^\circ\text{C}$



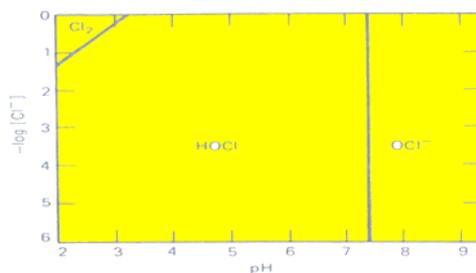
Las conclusiones que observamos son:

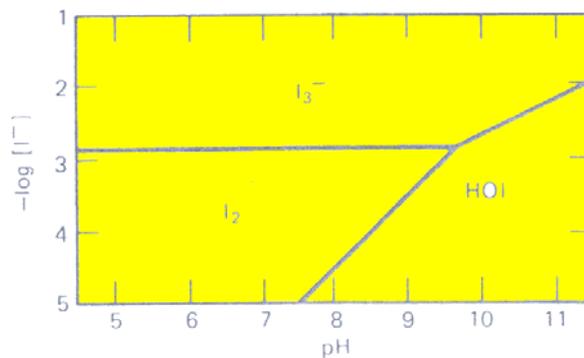
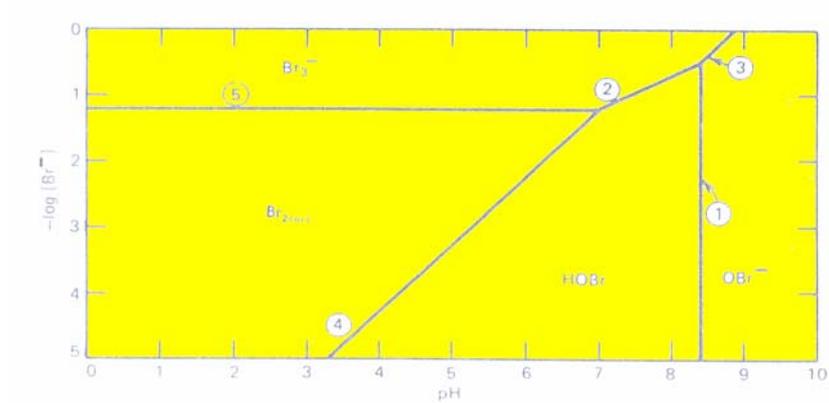
- El  $\text{Cl}_2(\text{ac})$  como especie dominante sólo existe a niveles bajos de pH (por debajo de cero).
- A valores más altos de pH el  $\text{Cl}_2(\text{ac})$  se desproporciona formando HOCl y  $\text{Cl}^-$ .
- El ion  $\text{Cl}^-$  es la especie estable que contiene cloro en el intervalo *pe*-pH de las aguas naturales.

Otros diagramas de áreas de predominancia

Con frecuencia, la concentración de una de las especies puede influir de forma significativa en las concentraciones de otras especies presentes; en este caso es más útil un diagrama donde una de las variables sea la concentración de esa especie, y la otra el pH. Para desarrollarlo habrá que eliminar *pe* dentro de las variables.

Los tres diagramas de área de predominancia siguientes son para las especies cloro acuoso, bromo acuoso e yodo acuoso, a 25°C, donde en ordenadas se recoge el logaritmo negativo de la concentración de cloruro, bromuro e yoduro, respectivamente:





### Diagramas $pe$ -pH en que se incorporan sólidos

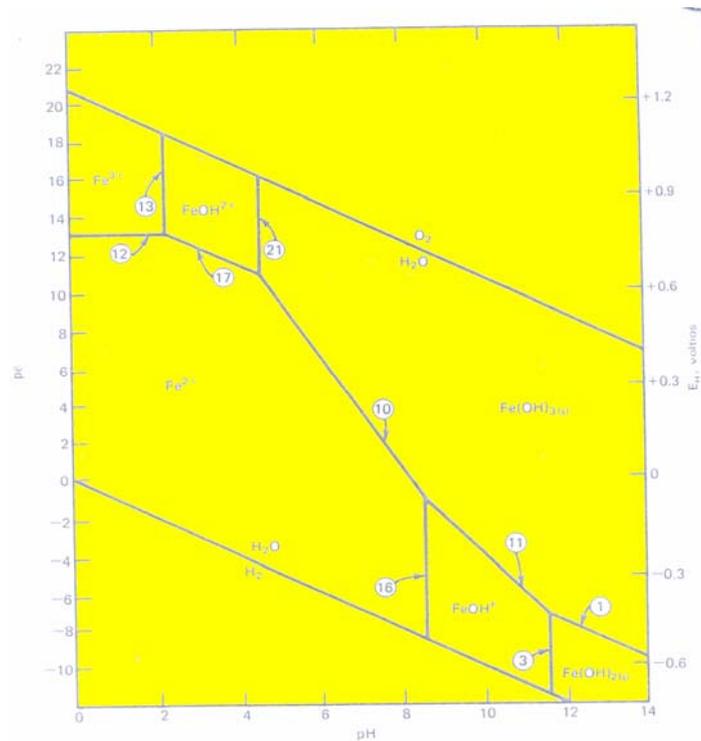
La última etapa en complejidad que se explora en la construcción de diagramas que impliquen equilibrios redox es la adición de equilibrios heterogéneos a los ya clásicos equilibrios redox y ácido base.

El diagrama utilizado como ejemplo es para especies de hierro en solución acuosa que no contiene aniones excepto el hidróxido. Los componentes de interés son:

Sólidos:  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$

Componentes en disolución:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{FeOH}^+$ .

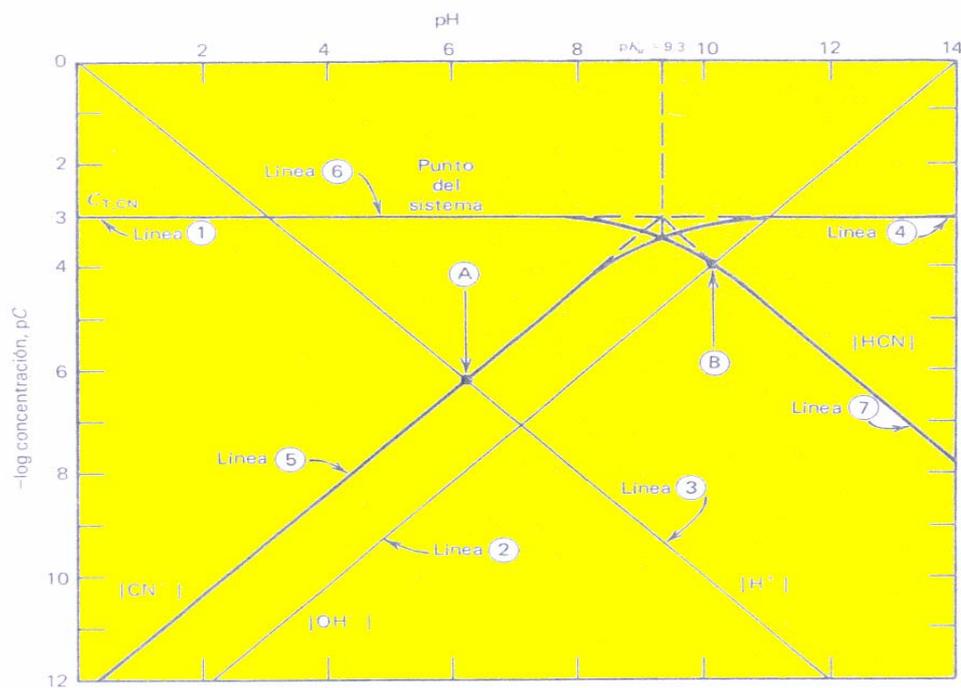
El resultado es del diagrama Fe(II)-Fe(III) a  $25^\circ\text{C}$  es



Una característica importante es el gran área que ocupa la especie Fe<sup>2+</sup>. Esto hace pensar que, en ausencia de oxígeno, hay gran probabilidad de que el hierro en solución esté como Fe(II).

Procedimientos gráficos para cálculos de equilibrios. Diagramas pC-pH

Permiten resolver los problemas de equilibrios ácido-base más rápidamente que mediante operaciones aritméticas. Consisten en establecer ecuaciones de equilibrio y balances de masas representándolos en una gráfica logarítmica de  $-\log$  concentración (pC) frente a pH. El primer ejemplo considera la situación en que se agrega al agua un ácido débil (sistema cianuro-ácido cianhídrico,  $C_{\text{TCN}} = 10^{-3}$  M;  $\text{pK}_a = 9.3$ , a 25°C):



Hay diagramas similares para los sistemas

- Hipoclorito-ácido hipocloroso
- Solución de  $NH_4Cl$
- Solución de ácido diprótico,  $H_2A$
- Solución de ácido triprótico, etc.

Este tipo de diagramas es inconfundible dada la presencia de las dos diagonales que lo cruzan.

## Otros aspectos

- Composición de las aguas
- Cinética
  - efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción
  - catálisis
  - DBO: reacción de 1<sup>er</sup> orden
- Equilibrio químico
- Conductancia específica (como medio de estimar la fuerza iónica)
- Química ácido-base
  - diagramas pC-pH
- Química de la coordinación
  - cobre
  - cinc
- Precipitación y disolución
  - producto de solubilidad
- Oxidación-reducción
  - actividad de electrones, *pe*
  - equilibrios redox: diagramas *pe*-pH
  - corrosión
  - cloro
  - hierro
  - sustancias de importancia biológica
- Determinación del carácter agresivo o incrustante de las aguas: cálculo de los índices de Langelier (LSI), Ryznar (RSI), Puckorius (PSI), Larson-Skold (LI) y del Índice de Saturación (IS).
- Reacciones sobre superficies sólidas: adsorción
- Fotoquímica y regulación de elementos traza.

## BIBLIOGRAFÍA

APHA-AWWA- AWWA CF (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos, Madrid.

Catalán Lafuente, J. (1990). *Química del Agua*. Ed. Bellisco, Madrid.

Johnson, W. W. (1980). *Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates*. Fish and Wildlife, Service. Resource Publication 137. United States Departernent of the Interior, Washington D.C.

Rodier, J. (1989) *Análisis de las aguas : aguas naturales, aguas residuales, agua de mar*. Omega, Barcelona.

Spehar, R.L., Christensen, G.M., Curtis, C., Lernke, A.E., Norberg, T.J. and Pickering, Q.H. (1992). *Effects of Pollution on Freshwater Fish*. Water Pollution Journal WPCF 54 (6):877-922.