

Manual de prácticas de análisis de agua

1. INTRODUCCIÓN.

Determinación de Parámetros de Calidad del Agua en una Depuradora Natural.

Las aguas residuales urbanas, industriales o agrícolas constituyen una importante fuente de contaminantes al medio marino y los cauces fluviales naturales, por lo que deben ser depuradas antes de ser vertidas. Algunos de los contaminantes típicos de estas aguas son: materia orgánica, metales, microorganismos patógenos, pesticidas, nutrientes, etc.

Dentro de los distintos tipos de depuración de aguas residuales se encuentran los llamados "sistemas naturales" cuya esencia consiste en aprovechar y favorecer los procesos naturales que permiten la depuración de las aguas. Sistemas como el lagunaje, los filtros verdes, cultivos de helófitos, la infiltración en el suelo, son ejemplos de estos sistemas naturales de depuración, cuyas principales ventajas son las siguientes (Moreno Grau y Luque Moreno, 1991, Díaz Lázaro-Carrasco, 1991, Seoánez Calvo, 1999, Instituto Tecnológico de Canarias, 2000):

1º. Bajo consumo energético, al emplear sobre todo energías renovables (sol, viento...).

2º. Calidad sanitaria del efluente aceptable o buena para el reuso del agua. La desinfección es propiciada por la acción conjunta de la luz UV, oscilaciones térmicas y de pH, predación y competencia de otros organismos, la actividad antimicrobiana de exudados de plantas, etc

3º. Bajos costes de mantenimiento y explotación. No sólo son bajos los consumos energéticos, sino que las principales obras de mantenimiento se limitan a la extracción de fangos, cada 10 ó 15 años, y de vegetación emergente y de flotantes, una o 2 veces al año.

4º. Impacto ecológico y visual positivo, además de proveer a la fauna local un nuevo hábitat en el que encontrar alimento y refugio.

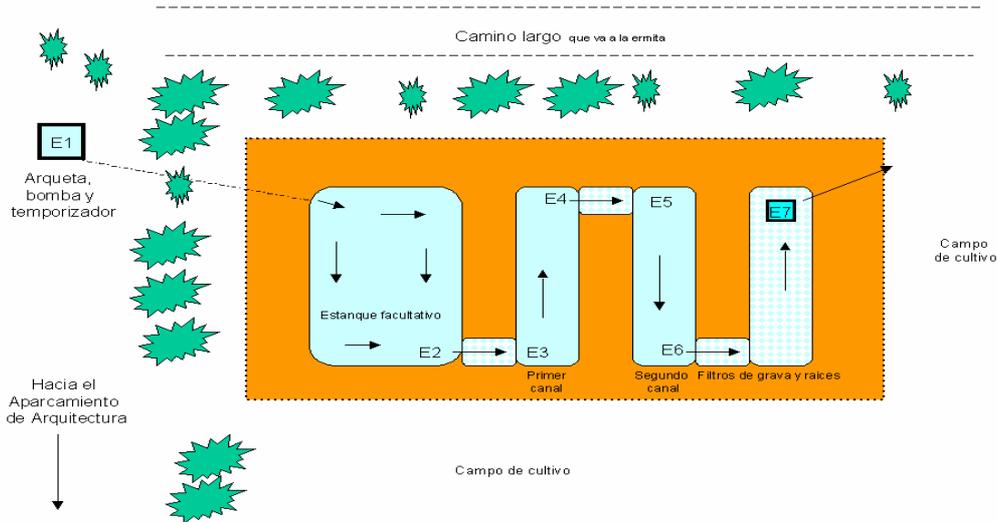
5º. Posibilidad de obtener subproductos aprovechables, tales como plantas forrajeras y ornamentales, peces, etc.

Quizá una de las principales desventajas de estos sistemas es el alto **requerimiento de terreno**, que es considerablemente mayor que para los sistemas convencionales de depuración. Otras posibles desventajas son el desarrollo de **vectores sanitarios**, tales como mosquitos o ratas, la producción de **olores**, en caso de fallos de diseño o gestión inadecuada, etc.

Considerando todo esto, se puede llegar a la conclusión de que los sistemas naturales de depuración de aguas residuales, son aplicables preferentemente en poblaciones pequeñas y medianas, dispersas y ubicadas en zonas con amplia disponibilidad de terreno, y preferiblemente con una actividad agropecuaria desarrollada, ya que el aprovechamiento del agua y los subproductos es más factible.

En el Campus de Tafira de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria se encuentra una depuradora natural, cuya financiación correspondió al Instituto Tecnológico de Canarias. Esta depuradora pretende demostrar la aplicabilidad de estos sistemas en Canarias, donde las condiciones climatológicas (escasez de agua, temperaturas medias-altas casi todo el año), demográficas (dispersión de las poblaciones, orografía compleja) y económicas (dependencia energética casi completa del exterior, importante aunque cada vez más residual sector agropecuario), hacen de estas tecnologías algunas de las más apropiadas para su implantación.

El esquema de la depuradora del Campus de Tafira es el siguiente:



Las prácticas consistirán en determinar algunos de los parámetros de contaminación más importantes de las aguas residuales. Estos análisis nos servirán a la vez para analizar la eficiencia de este sistema de depuración. Los parámetros serán: **DBO₅ sin nitrificación a 20°C**, por medida de la presión parcial de O₂, **NH₄⁺**, **NO₃⁻**, ambos empleando electrodo selectivo. Otros parámetros interesantes (a determinar si es posible) son: **NO₂⁻** y **fosfatos**, por espectrofometría UV-visible, **sólidos en suspensión** (103-105 °C), **conductividad**, **turbidez**. Los distintos grupos determinarán los parámetros indicados en los puntos de muestreo (E1 → E7) al objeto de estudiar la evolución de cada variable a lo largo del recorrido del agua en el sistema de depuración.

Bibliografía.

Díaz Lázaro-Carrasco, J. A. Depuración de aguas residuales. Ministerio de Obras Públicas y Transportes. Monografías de la Secretaría de Estado para las Políticas del Agua y el Medio Ambiente. 1991.

Instituto Tecnológico de Canarias. Agencia de Promoción de la Formación. Curso sobre "Sistemas de Depuración Natural". 2000.

Moreno Grau , M.D. y Luque Moreno, J. Depuración por lagunaje de aguas residuales. Manual de operadores. Ministerio de Obras Públicas y Transportes. Monografías de la Secretaría de Estado para las Políticas del Agua y el Medio Ambiente. 1991.

Seoánez Calvo, M. y Gutiérrez de Ojeto, A. Aguas residuales: Tratamiento por Humedales Artificiales. Fundamentos científicos. Tecnologías. Diseño. Ediciones Mundi-Prensa. 1999.

2. RELACIÓN DE PRÁCTICAS DE ESTE MANUAL.

Este manual contiene la siguiente relación de prácticas:

1. Demanda Bioquímica de Oxígeno, DBO.

2. Demanda Química de Oxígeno, DQO.
3. Carbono Orgánico Total, COT.
4. Sólidos en suspensión (103-105°C).
5. Turbidez.
6. Sulfatos.
7. Dureza.
8. Ion calcio por valoración.
9. Alcalinidad: carbonatos y bicarbonatos.
10. Conductividad eléctrica.
11. Oxígeno disuelto.
12. Nitritos.
13. Fosfatos.
14. Fósforo total.
15. Ion amonio por electrodo selectivo.
16. Ion sodio por electrodo selectivo.
17. Ion cloruro por electrodo selectivo.
18. Determinación del SAR y calidad del agua para riego.
19. Boro.
20. Destrucción fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua.

1. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO, DBO₅.

La DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) es una expresión de la cantidad de oxígeno requerida para la descomposición de la materia orgánica presente por procesos bioquímicos.

El método empleado para medir la DBO ha cambiado poco desde que se inició en la década de 1930. Básicamente consiste en disponer la muestra diluida o no, según su contenido en materia orgánica, en varias botellas. Las botellas son incubadas en oscuridad, normalmente a 20° C durante 5 ó más días. Se emplea un método estándar de determinación de oxígeno y se van abriendo botellas cada día. La diferencia de concentración de oxígeno disuelto entre el valor inicial y el valor medido cada día es la **demanda** de oxígeno, que si se representan frente al número de días se obtiene una curva asintótica con el valor máximo que pueda dar la muestra.

De la representación de los datos podemos calcular el coeficiente de velocidad de reacción K por métodos gráficos o analíticos. La curva obtenida tiene por ecuación:

$$DBO_t = DBO_L (1 - e^{-Kt})$$

Esta curva se vuelve cada vez más horizontal a medida que progresa el tiempo. Por extrapolación de la curva en la horizontal, podemos calcular el valor último, denominado valor limitante de la DOB o DBO_L (Pepper y col., 1996).

1.1. Material.

La medida de la DBO consiste en determinar la reducción de la concentración del oxígeno disuelto de la muestra, como consecuencia de la degradación microbiana de la materia orgánica presente en dicha muestra. Esta materia orgánica es considerada como biodegradable.

Por tanto, para la medida es necesario contar con recipientes totalmente estancos respecto al aire, además de un método de análisis de la concentración de oxígeno disuelto. Este método puede ser el método de Winkler, un electrodo selectivo o un equipo diseñado a tal efecto, como por ejemplo el *BOD-Sensor* de Aqualytic (2), que es el que se empleará en esta práctica. En las siguientes fotos se muestra el equipo, que consta de un sensor de presión de gases (en azul), junta de goma (en el interior del sensor), botella de cristal para la muestra, barra magnética (en el interior de la botella), cámara termostarizada con agitador multipuesto.



Foto 1.1. Botella con sensor de presión y disoluciones (izquierda) y cámara termostarizada con agitador multipuestos y muestras (derecha).

1.2. Fundamento de la medida.

Un volumen conocido de muestra se vierte en el interior de la botella, que se cierra herméticamente. A medida que pasa el tiempo las bacterias consumen el oxígeno de la muestra, que es reemplazado por el de la cámara de aire que queda por encima del líquido. El CO₂ producido por la actividad bacteriana es eliminado por adición en el junta de goma de una disolución de KOH. Como resultado se produce una caída de la presión de aire en el interior de la botella que es medido por el sensor y convertido en mg/L de DBO.

1.3. Elección del volumen de muestra e inhibición de la nitrificación.

Es muy importante, porque en función del valor de DBO esperado se debe elegir un volumen determinado de muestra. Según este volumen también habrá que emplear un factor que multiplica a la lectura del sensor para obtener la DBO, y si se desea medir la DBO sin nitrificación, habrá que añadir un número determinado de gotas del inhibidor de ésta. Se debe emplear la siguiente tabla:

Intervalo de medida, DBO mg/L	Volumen de muestra, mL	Factor	Inhibidor nitrificación, nº gotas
0 – 40	428	1	10
0 – 80	360	2	10
0 – 200	244	5	5
0 – 400	157	10	5
0 – 800	94	20	3
0 – 2000	56	40	3
0 – 4000	21,7	100	1

1.4. Preparación de la muestra.

1. Ajustar el pH de la muestra entre 6.5 y 7.5.
2. Filtración, homogeneización, etc.: las muestras con algas deben ser filtradas, las que provengan efluentes de industrias papeleras deben ser homogeneizadas. Las medidas de DBO serán comparables sólo si las muestras han recibido el mismo pretratamiento.
3. Llenar hasta derramar el matraz correspondiente y pasar la muestra a la botella de medida. Si es posible, medir por duplicado.
4. Añadir el inhibidor de la nitrificación según el volumen de la muestra.
5. Añadir una barra magnética a cada bote y dos gotas de la disolución de KOH a la junta de goma (seca y sin grasa), y ajustar el sensor de gases.
6. Es importante una limpieza escrupulosa de las botellas, junta de goma y barra magnética para evitar contaminaciones por bacterias o materia orgánica. Lavar con agua caliente, jabón de laboratorio y cepillo. El último aclarado con agua destilada.

1.5. Medida de la DBO.

Se introducen las botellas en la cámara termostatazada a 20°C, y se conecta el agitador magnético. La temperatura es un factor importante porque variaciones de 1-1.5°C pueden producir desviaciones de la DBO de entre 5 y 10 °C. Se vacía la memoria el sensor apretando los dos botones M y S a la vez.

Después de 5 días las medidas, por día, están listas. Sin embargo se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1ª. La DBO de un día en particular debe ser siempre mayor que el del día anterior.

2ª. El incremento en DBO de un día al siguiente no es lineal, sino que va decayendo con el tiempo.

3ª. Si en los primeros días los resultados son aproximadamente lineales, entonces la muestra probablemente tendrá una DBO mayor de la que hemos supuesto.

4ª. Si la DBO de un día es inferior a la de otro anterior debe mirarse que no existan pérdidas de aire de la botella. Una lectura de cero puede deberse a una pérdida de gas pero también a una reacción de inhibición. La toxicidad de las muestras puede dar lecturas de DBO inferiores a las reales.

1.6. Algunos resultados de la depuradora del Campus de Tafira

Los resultados obtenidos en la depuradora del Campus de Tafira en cuanto a la reducción de la DBO son bastante interesantes, ya que si se comparan los valores de salida (E7) con respecto a los del agua bruta (E1) las reducciones resultantes suelen ser superiores al 95 %.

Fecha de muestreo: 14-1-2002.

Muestra	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Factor	Volumen de muestra	DBO ₅
E1 replicado	13	20	23	25	26	10	157	270
	14	22	25	27	28	10	157	280
E3	7	9	12	12	13	2	360	26
E6	2	2	3	3	3	2	360	6
E7	2	3	4	5	5	1	428	5

La replicabilidad de las muestras suele ser bastante buena, como puede observarse en los datos de la E1 de la tabla.

1.7. Resultados.

Anotar los resultados de los análisis en la siguiente tabla.

Inhibidor de nitrificación (s/n):

pH:

Muestra	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Volumen de muestra	Factor	DBO ₅

1.8. Cuestiones.

Teniendo en cuenta los resultados que se muestran en la siguiente tabla responder:

Muestra	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Volumen	DBO, mg/L
E1	13	18	21	23	24	157	
E2	9	12	16	17	12	360	

E4	4	7	11	12	13	360	
E6	5	9	12	13	14	360	
E7	10	13	16	20	22	428	

1ª. Calcular la DBO para cada muestra.

2ª. ¿Existe algún grupo de datos que no sea fiable?, ¿por qué?, ¿se puede obtener alguna información de ese grupo?

3ª. A estas muestras no se les añadió el inhibidor de nitrificación, por tanto los valores de DBO obtenidos, ¿deben ser mayores, menores o iguales que si se hubiera añadido?

4ª. Si comparamos los valores de DBO de las muestras con inhibidor y sin inhibidor, ¿qué información podemos obtener?

5ª. Calcular el porcentaje de eliminación de la DBO por la siguiente expresión: $(E1-E7)/E7 \times 100$. Comparado con otros métodos de tratamiento de agua, por ejemplo lodos activados, ¿se obtiene una eliminación alta o baja de la DBO?

6ª. ¿Para qué se añaden 2 gotas de la disolución de KOH en la junta de goma de la botella?

7ª. ¿Cómo afectaría a la medida de la DBO la presencia de sustancias tóxicas en la muestra?

8ª. ¿Por qué se toman 5 días para la medida de la DBO y no 3 ó 7 días, por ejemplo?

9ª. ¿Cómo podemos medir una muestra cuya DBO sea superior a 400 mg/L si no tenemos el matraz adecuado?

1.9. Referencias.

1. Pepper I.L.; Gerba, C.P.; Brusseau, M.L. en **Pollution Science**. Academic Press. 1996.
2. Manual del *BOD-Sensor* de Aqualytic.

2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO, DQO.

La DQO (Demanda Química de Oxígeno) es la cantidad de oxígeno obtenido a partir de oxidantes químicos necesarios para la oxidación completa de sustancias disueltas o suspendidas en agua.

2.1. Fundamento del método.

La determinación de la DQO permite evaluar cuantitativamente las sustancias oxidables por oxidantes fuertes como el dicromato de potasio en disoluciones fuertemente ácidas de sulfúrico concentrado. Tanto las sustancias orgánicas como inorgánicas pueden ser oxidadas. La oxidación obtenida al medir la DQO es más fuerte que la de la DBO, por lo que normalmente las concentraciones de DQO son más altas.

La determinación de la DQO consiste en una valoración por retroceso añadiendo una concentración conocida y en exceso de dicromato. La cantidad de sustancias oxidables presentes en una muestra dada es directamente proporcional a la cantidad de dicromato consumido. La adición de sulfato de plata como catalizador aumenta la velocidad de reacción de alcoholes y ácidos pero no la de hidrocarburos aromáticos. La presencia de altas concentraciones de yoduros, bromuros y cloruros puede dar lugar a resultados erróneos por exceso, por lo que se añade sulfato de mercurio que forma complejos insolubles con los halógenos. Las reacciones que interesan en el análisis son las siguientes:



2.2. Reactivos.

Todos los reactivos serán de grado analítico.

- Disolución estándar de dicromato 0.250 N.

Secar 15-20 g de dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) durante 2 h a 150°C y dejar enfriar en un desecador. Disolver 12,259 g en 1 L de disolución con agua destilada.

- Reactivo de ácido sulfúrico.

Disolver 5,4 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) en 1 kg de ácido sulfúrico al 96 % ($d= 1.835$) correspondiente a 545 mL. La disolución completa conlleva 2 días. El reactivo se mantiene indefinidamente en una botella bien cerrada de vidrio de color oscuro.

- Disolución estándar de sulfato ferroso amónico 0,125 N.

Disolver 1,2255 g de sulfato ferroso amónico hexahidrato ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) en unos 10 mL de agua destilada. Añadir despacio y con cuidado 0,5 mL de ácido sulfúrico del 96 % a la vez que se agita la mezcla. ¡No añadir la disolución al ácido! para evitar salpicaduras peligrosas. Llenar hasta 25 mL. Mantener la botella en oscuro. La valoración disminuye con el tiempo por lo que cada vez que se realiza un análisis debe valorarse con una disolución estándar de dicromato potásico (ver sección 4).

- Disolución indicadora de ferroína.

Pesar y disolver 1,48 g de O-fenantrolina (1.6 g de la sal monohidratada) y 0,695 g de sulfato ferroso heptahidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) en 100 mL de agua destilada.

- Sulfato de mercurio.

Pequeños cristales de la sal (HgSO_4).

- Disolución estándar de ftalato de hidrógeno y potasio.

Secar ftalato de hidrógeno y potasio ($\text{H}_5\text{C}_8\text{O}_4\text{K}$) hasta que alcance peso constante a 120°C . Disolver 425 mg en 1 L. La DQO de esta disolución es de 500 mg/L y si se almacena a $+ 4^\circ\text{C}$ dura 3-4 meses.

2.3. Procedimiento.

2.3.1. Digestión de la muestra.

Se empleará un equipo para la digestión de la muestra tal como se muestra en la foto.



Foto 2.1. Digestor con bloque calefactor, tubos para muestras y para recogida de gases.

Introducir reactivos y muestras a analizar en los viales, perfectamente limpios, en las cantidades siguientes:

Reactivo	Sulfato de mercurio, g	Dicromato 0.25 N, mL	Reactivo de ácido sulfúrico, mL	Muestra, mL
Cantidad	0.1	2.5	7.5	5

El sulfato de mercurio sólido puede medirse con una pequeña cuchara calibrada a tal efecto, tomando en cuenta que 100 mg de la sal pueden complejar 10 mg de iones cloruro. Si la muestra de agua contiene iones cloruro a concentraciones mayores, la cantidad de sal a añadir será mayor considerando que la relación de pesos del sulfato de mercurio y de los iones cloruro es de 10 a 1. Los blancos preparados por

calentamiento tienden sobrecalentarse y ebullición violentamente. Para evitarlo se aconseja añadir a los viales con los blancos pequeñas esferas, capilares o trozos de cristal. Una vez preparados los viales se introducen en el sistema de digestión que estará programado para calentar a 150°C (temperatura de ebullición del sulfúrico de la disolución 2.2) durante 120 minutos, que finalizan con una señal de alarma del aparato. Se extraen los viales y se dejan enfriar en un soporte metálico adecuado.

2.3.2. Valoración de la muestra.

Seguir los siguientes pasos:

- Verter el contenido de cada vial en un erlenmeyer de boca ancha. Lavar el vial con agua destilada 3-4 veces y verterlo en el erlenmeyer.
- Añadir 6 gotas del indicador de ferroína.
- Después de dejar enfriar el contenido del erlenmeyer es valorado con la disolución estándar de sulfato ferroso amónico hasta que el color verde-azul (foto izquierda) cambia a naranja (foto derecha)
- Anotar el volumen gastado (en mL) de disolución de sulfato ferroso amónico gastado, que será empleado para la determinación de la DQO.

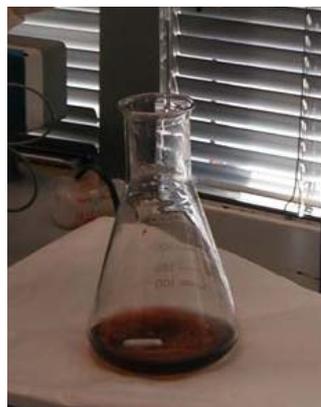
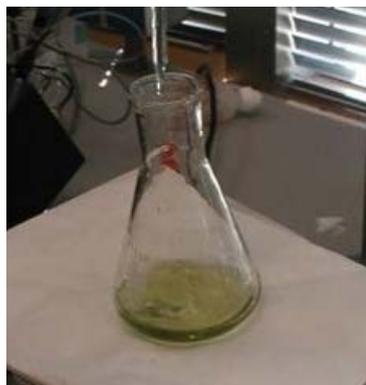


Foto 2.2. Aspecto de la disolución antes (izquierda) y después (derecha) de la valoración.

2.4. Valoración de la disolución estándar de sulfato ferroso amónico.

Hay que valorar la disolución de sulfato ferroso amónico cada vez que se realiza un análisis de DQO ya que cambia con el tiempo. Esta valoración será tomada en cuenta en el cálculo de la DQO. Para valorar esta disolución introducir en un erlenmeyer la siguiente disolución de dicromato:

Disolución de bicromato 0.25 N	Agua destilada	Ácido sulfúrico concentrado
2.5 mL	25 mL	7.5 mL

Después de enfriar se realiza la valoración de la disolución de Fe(II) hasta obtener el color naranja. Se emplea el volumen usado en mL para determinar el factor de corrección, Fc. Si la valoración es exacta, se necesitan 5 mL de la disolución de Fe(II) para valorar la disolución de dicromato, o bien un volumen mayor si la normalidad de la disolución de Fe(II) es menor. El factor de corrección, $F_c = 5/n$, donde n es el número de mL empleados realmente.

2.5. Evaluación del blanco.

Se prepara un blanco que consiste en añadir los mismos reactivos que a las muestras pero a agua destilada. El volumen de agua destilada y el resto del proceso a aplicar (digestión, enfriamiento y valoración) es el mismo que el de las muestras.

2.6. Resultados y cálculo de la DQO.

Se emplea la siguiente expresión:

$$DQO, \text{mg/L} = \frac{(b - a) \times 8000 \times N \times Fc}{V}$$

En la tabla se explica el significado de cada variable. Anotar el resultado obtenido para cada una en la tercera columna. Todos los volúmenes se expresan en mL.

Variable	Significado	Resultado
b	Volumen de la disolución de Fe(II) gastado en la valoración del blanco.	
N	Normalidad de la disolución de Fe.	0.125 N
V	Volumen de muestra.	5 mL
n	Volumen de disolución de sulfato ferroso amónico gastado en la valoración de la disolución de dicromato.	
Fc	Factor de corrección, $Fc = V/n$	

A partir de estos resultados calcular, la DQO para cada muestra.

Muestra	a, volumen gastado en la valoración de la muestra	DQO, mg/L

2.8. Cuestiones.

1ª. Indicar las frases verdaderas:

- La DQO determina de forma indirecta la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por vía química.
- La única forma de medir la DQO que existe emplea dicromato.
- La oxidación que se emplea en la DQO se logra oxidar absolutamente todos los compuestos orgánicos presentes en la muestra.
- El ión dicromato tiene número de oxidación +7.

2ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

La determinación de la DQO consiste en digerir la muestra en medio fuertemente alcalino durante 2 h y valorar la cantidad de dicromato gastado en oxidar la materia orgánica.

La determinación de la DQO consiste en digerir la muestra en medio fuertemente ácido durante 2 h y valorar la cantidad de dicromato gastado en oxidar la materia orgánica.

La determinación de la DQO consiste en digerir la muestra en medio fuertemente alcalino durante 2 h y valorar la cantidad de Cr(III) formado al oxidar la materia orgánica.

3ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

La DQO suele ser más alta que la DBO, ya que la primera sólo da idea de la cantidad de materia orgánica biodegradable.

La DQO y la DBO no suelen tener ninguna relación numérica.

La determinación de la DQO conlleva un tipo de valoración ácido-base por retroceso, es decir, se añade un exceso de ácido y se valora la cantidad consumida en la reacción.

La determinación de la DQO conlleva una valoración redox por retroceso, añadiendo un exceso de oxidante y valorando lo que no se ha consumido en la reacción.

4ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

La adición de iones Ag^+ cataliza la reacción de oxidación.

La adición de sulfato de mercurio tiene por objeto reducir la interferencia de los iones de haluros.

Cada vez que se mida la DQO se debe valorar la disolución de Fe^{2+} (sulfato ferroso amónico) para determinar su concentración ya que el Fe^{2+} tiende a oxidarse a Fe^{3+} .

La disolución de Fe^{2+} permite determinar la concentración de dicromato no consumida en la digestión.

5ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

La disolución de Fe^{2+} se mantiene fuertemente ácida porque a pH bajos la cinética de oxidación a Fe^{3+} es más lenta que a pH altos.

Una vez terminada la digestión de las muestras se valora el dicromato que no haya reaccionado con la disolución de Fe^{2+} , empleando como indicador ferroína que forma un complejo de color naranja con el Fe^{2+} .

En la digestión de las muestras el dicromato Cr(VI), se reduce a Cr(III) y se determina la concentración de éste último.

Una vez terminada la digestión de las muestras se valora el dicromato que no haya reaccionado con la disolución de Fe^{2+} , empleando como indicador ferroína que forma un complejo de color verdoso con el Fe^{3+} .

6ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

En la valoración de la DQO vamos añadiendo Fe(II) a la disolución en la que queda un exceso de dicromato, siendo el Fe(II) oxidado a Fe(III) y el dicromato reducido a Cr(III). El final de la valoración se obtiene cuando al añadir más Fe(II) no quedan iones dicromato que los oxiden, por lo que se forma un complejo Fe(II)-ferroína de color naranja que indica el punto final de la valoración.

En la valoración de la DQO vamos añadiendo Fe(III) a la disolución en la que queda un exceso de dicromato, siendo el Fe(III) reducido Fe(II) y el dicromato a Cr(III). El final de la valoración se obtiene cuando al añadir más Fe(III) no quedan iones dicromato que los oxiden, por lo que se forma un complejo Fe(III)-ferroína de color naranja que indica el punto final de la valoración.

En la valoración de la DQO vamos añadiendo Fe(II) a la disolución en la que queda un exceso de dicromato, siendo el Fe(II) oxidado a Fe(III) y el dicromato reducido a Cr(III). El final de la valoración se obtiene cuando al añadir más Fe(II) no quedan iones dicromato que los oxiden, por lo que se forma un complejo Fe(II)-ferroína de color verde azulado que indica el punto final de la valoración.

En la valoración de la DQO vamos añadiendo Fe(II) a la disolución en la que queda un exceso de Cr(III), siendo el Fe(II) oxidado a Fe(III) y el Cr(III) a Cr(VI). El final de la valoración se obtiene cuando al añadir más Fe(II) no queda Cr(III), por lo que se forma un complejo Fe(II)-ferroína de color naranja que indica el punto final de la valoración.

7ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

- La digestión de la DQO consiste normalmente en calentar durante 150 minutos a 120°C.
- La digestión de la DQO consiste en hacer hervir el ácido sulfúrico durante 2 h.
- La digestión de la DQO consiste normalmente en calentar durante 120 minutos a 150°C, que es la temperatura de ebullición del agua de las muestras.

8ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

- Para saber si se está realizando bien la determinación de la DQO se puede preparar una disolución estándar de ftalato que debe dar 500 mg/L.
- El cálculo del factor de corrección, Fc se realiza valorando la disolución de ftalato potásico.
- El factor de corrección Fc debe dar igual a la unidad, pero tiende a disminuir a medida que pasa el tiempo
- El factor de corrección Fc debe dar igual a la unidad, pero tiende a disminuir a medida que pasa el tiempo, ya que el Fe(III) se va oxidando a Fe(II).

9ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

- En la medida de la DQO se emplea un blanco que se prepara con agua destilada con los reactivos y se le aplica el mismo proceso que a las muestras.
- En la valoración de las muestras, cuanto mayor es el volumen de disolución de sulfato ferroso amónico gastado, menor es la DQO.
- En la valoración de las muestras, cuanto mayor es el volumen de disolución de sulfato ferroso amónico gastado, mayor es la cantidad de dicromato que quedó en exceso, y por tanto menor es la cantidad de materia orgánica oxidada.
- Cuanto mayor es la cantidad de materia orgánica de la muestra, mayor es la cantidad de dicromato gastada, y por tanto mayor el volumen de disolución de sulfato ferroso amónico empleado en la valoración.

10ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

Cuanto mayor es la cantidad de materia orgánica de la muestra, mayor es la cantidad de dicromato gastada en la digestión, menor es la cantidad de dicromato remanente, menor la cantidad de disolución de sulfato ferroso amónico empleado en la valoración, y mayor la DQO.

Cuanto mayor es la cantidad de materia orgánica de la muestra, mayor es la cantidad de dicromato gastada en la digestión, mayor la cantidad de dicromato remanente, mayor la cantidad de disolución de sulfato ferroso amónico empleado en la valoración, y menor la DQO.

Cuanto mayor es la cantidad de materia orgánica de la muestra, mayor es la cantidad de Cr(VII) gastado en la digestión, menor es la cantidad de dicromato remanente, menor la cantidad de disolución de sulfato ferroso amónico empleado en la valoración, y mayor la DQO.

La relación DBO/DQO da idea de la biodegradabilidad de la muestra.

3. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT), CARBONO INORGÁNICO (CI) Y CARBONO ORGÁNICO NO PURGABLE (CONP), EN MUESTRAS ACUOSAS, UTILIZANDO EL EQUIPO ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL, POR EL MÉTODO DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.

3.1. Fundamento del método.

La medida de Carbono total (TC), Carbono inorgánico (CI), Carbono orgánico total (COT) y Carbono orgánico no purgable (CONP), se basa en determinar todo el carbono correspondiente a especies disueltas presentes en una muestra acuosa (TC), a este restarle el carbono correspondientes a especies inorgánicas (CI) que serán bien CO_2 , HCO_3^- y/o CO_3^{2-} disueltos. La diferencia entre ambas cantidades será el carbono correspondiente a especies orgánicas disueltas (COT). Para llevar a cabo esta operación, se somete un volumen conocido de muestra a condiciones enérgicas de oxidación, que garanticen que toda la materia orgánica disuelta es mineralizada (oxidada hasta CO_2). El método para oxidar la materia orgánica depende del equipo. Nosotros utilizaremos un horno de lecho catalítico, a 680°C , con un lecho de $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$. Una vez la muestra ha sido sometida a oxidación, todo el carbono presente en la misma se encuentra en forma de CO_2 , cuya cantidad puede ser medida, en nuestro caso mediante un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR), y por comparación con medidas de estándares, se determina la cantidad de carbono total presente en la muestra.

Para determinar la cantidad de carbono inorgánico disuelto, el procedimiento es común en la mayoría de analizadores de COT. Consiste en acidificar un volumen conocido de muestra hasta $\text{pH} < 3$, con el fin de desplazar totalmente el equilibrio del ácido carbónico hacia esta especie, de forma que todo el carbono inorgánico presente en la muestra (CO_2 , HCO_3^- y/o CO_3^{2-}), se vea transformado en H_2CO_3 , que en medio ácido se descompone en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. El CO_2 presente ahora en la muestra corresponde exclusivamente al carbono inorgánico inicial de la misma (CI), que se puede determinar a partir de la cantidad de CO_2 , medida de la misma forma que en el caso anterior. La diferencia $\text{CT} - \text{CI} = \text{COT}$.

Cuando la muestra contiene un alto contenido de CI, el procedimiento de acidificación por si solo, no es suficiente para transformar todo el CI en CO_2 , lo que da lugar a errores en la determinación del COT, y por ello se recurre a la acidificación, como antes, pero ahora se somete a la muestra a una purga gaseosa (burbujeo) prolongada (unos 15 min.), con un gas libre de CO_2 , que haga que este sea expulsado de la muestra. Esto conlleva además que las especies orgánicas volátiles presentes en la muestra también sean eliminadas. Una vez la muestra ha sido tratada de esta forma, se procede como al principio en la determinación de CT. No obstante, ahora el CO_2 presente en la muestra tras la oxidación enérgica de la misma, no procede del CI inicial que ya ha sido eliminado, ni tampoco contiene la fracción de CO_2 procedente de especies orgánicas volátiles que pudieran estar presentes en la muestra, que también habrán sido eliminadas. Por ello, ahora al determinar como en los casos anteriores el CO_2 , este corresponde sólo a carbono contenido en especies orgánicas no volátiles o purgables (CONP).

3.2. Funcionamiento del equipo.

Mediante la succión con una bomba de jeringa, se toma un volumen determinado de muestra, que dependerá del contenido de COT esperado en la muestra. Esta alícuota es arrastrada por una corriente de aire sintético hasta un horno catalítico a 680°C , en cuyo interior se encuentra un tubo de combustión de cuarzo, conteniendo un catalizador de Al_2O_3 platinizado, que facilita la combustión de la materia orgánica

contenida en la muestra. La corriente de gas de salida del horno, se hace pasar a través de un deshumidificador y un deshalogenador, de forma que sólo el CO_2 procedente de la combustión llega a un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) que integra la señal de absorbancia debida a dicha sustancia, que corresponderá al CO_2 procedente de la combustión de todo el carbono, orgánico o no, contenido en la muestra. Esta magnitud se relaciona con el carbono total (CT).

Por otra parte, una muestra equivalente es inyectada a un reactor que contiene una disolución concentrada de ácido fosfórico, con lo que se consigue que todo el carbono inorgánico que pueda contener la muestra ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) se transforme en ácido carbónico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). El CO_2 procedente del carbono inorgánico, es purgado de la muestra mediante una corriente de aire sintético que lo arrastra como en el caso anterior hasta el detector de IR.

Una vez evaluadas las señales IR tanto debida al carbono total (CT) como al carbono inorgánico (CI), estas se comparan con las correspondientes a muestras de concentración conocida de estas magnitudes, para lo que se emplean rectas de calibrado. Una vez determinados el CT y CI, se determina el COT.

Cuando se trabaja con muestras que presentan un alto contenido de CI, el método estándar no es suficiente para eliminar todo el CI presente en la muestra, por lo que pueden obtenerse resultados erróneos y poco reproducibles. Entonces se puede emplear el método alternativo, que sólo será fiable si las muestras contienen cantidades moderadas de materia orgánica muy volátil. Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior, se evalúa la señal infrarroja debida, en este caso, a la materia orgánica no volátil presente en la muestra, que se conoce como CONP.

3.3. Componentes principales del equipo.

1. SISTEMA DE INYECCIÓN
2. CONTROLADORES DE PRESIÓN DE ENTRADA DE AIRE SINTÉTICO
3. REACTOR DE CI
4. HORNO DE COMBUSTIÓN
5. DEPÓSITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO
6. HUMIDIFICADOR
7. DESHUMIDIFICADOR
8. DESHALOGENADOR
9. DETECTOR DE IR



Foto 3.1. Vista frontal del equipo (derecha), se aprecia el panel de control y el recipiente con la muestra conectado al sistema de inyección (izquierda).



Foto 3.2. Vista del interior del equipo (derecha), donde se aprecian el filtro deshalogenador (tubo color cobre), el sistema de control de presión de inyección y purga y los recipientes con disolución ácida y agua destilada para la operación del equipo. En la foto izquierda se aprecia en más detalle el reactor para determinación de Cl.

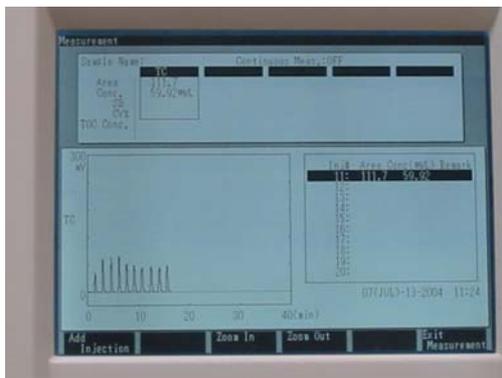


Foto 3.3. Vista superior del equipo (derecha), donde se aprecia la pieza móvil con el inyector de muestra en el reactor de lecho catalítico, que se encuentra en el interior del horno (piezsa cilíndrica blanca). Vista de la pantalla de presentación de resultados y control de la medida (izquierda).

3.4. Procedimiento.

Este sistema de análisis requiere de calibraciones previas para la determinación de CT e CI. Para realizar cualquier recta de calibrado, el procedimiento es almacenar en el equipo las lecturas de IR correspondientes a 4 disoluciones de concentración conocida, ya sea CT o CI, que el propio equipo procesará, representará gráficamente y evaluará el coeficiente de regresión, con el fin de evaluar la validez del calibrado.

Es conveniente almacenar varias rectas de calibrado, que abarquen diferentes intervalos de concentración, con el fin de obtener resultados más precisos. Al programar la medida, se puede indicar una primera recta de calibrado, que será utilizada por el equipo, así como otras dos que abarquen diferentes intervalos de concentración, de forma que el equipo, una vez realizada una primera medición, elige de forma automática aquel calibrado que mejor se adapta al contenido de carbono de la muestra.

De forma estándar, el calibrado para CT, COT y PONC se hace con disoluciones de Hidrógeno Ftalato Potásico, mientras que el calibrado para CI se lleva a cabo con disoluciones de Bicarbonato Sódico. No obstante, para muestras acuosas de sustancias orgánicas puras, se pueden utilizar patrones de la

propia sustancia, lo que proporciona mayor fiabilidad y permite determinar, a partir del COT, la concentración de la sustancia en la muestra.

3.5. Material necesario.

- Analizador de Carbono Orgánico Total
- Material común para preparación de disoluciones.

3.6. Trabajo a desarrollar.

- Se realizarán rectas de calibrado para CT y CI
- Determinar el contenido de CT, CI, COT y PONC en una muestra de agua residual.

3.7. Cuestiones.

1. Describir los equilibrios químicos implicados en el procedimiento empleado para determinar el CI.
2. Escribir una ecuación general correspondiente a la mineralización de una muestra compleja de materia orgánica.
3. Proponer una ecuación que permita calcular el CT, CI o COT presente en un volumen conocido de una muestra, a partir de la cantidad de CO₂ presente en el mismo, expresándolo todo en ppm.
4. Proponer una ecuación que permita conocer la concentración (en ppm y molaridad) de una sustancia orgánica de fórmula y peso molecular conocidos, a partir de datos de COT presente en una muestra acuosa que contiene exclusivamente dicha sustancia orgánica.

3.8. Bibliografía.

1. Manual de Instrucciones del Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-5000^a. Shimadzu Corporation, Process & Environmental Instrumentation Division. Kyoto, Japon. 1996.
2. Manual de Usuario del Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-V CSH/CSN. Shimadzu Corporation, Analytical & Measuring Instruments Division. Kyoto, Japon. 2001.
3. Principios de análisis instrumental. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. 5^a edición, McGraw-Hill, Madrid, 2001.
4. Técnicas instrumentales fisicoquímicas. Salvador Senent Pérez et al. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1990.
5. Contaminación ambiental : una visión desde la Química . Carmen Orozco Barrenetxea et al. Thomson-Paraninfo, cop. Madrid, 2003.

4. SÓLIDOS TOTALES EN SUSPENSIÓN A 103-105°C

El término “sólidos” se refiere a la materia suspendida o disuelta en agua. Los sólidos pueden reducir la calidad de un agua de distintas maneras. Las aguas con altos contenidos en sólidos disueltos suelen tener peor palatabilidad. Por este motivo se establece un límite de 500 mg/L de sólidos disueltos para aguas potables. Las aguas altamente mineralizadas suelen no ser aplicables para muchos usos industriales. Las aguas con altos contenidos en sólidos en suspensión suelen ser estéticamente insatisfactorias para uso recreacional. Los análisis de sólidos son importantes en el control de procesos de tratamientos biológicos y físicos de las aguas residuales, así como parámetro para determinar la calidad de un agua para determinados usos.

El término sólidos totales es el que se aplica al residuo que queda en un recipiente después de evaporar una muestra y secarla a una temperatura determinada. Los sólidos totales incluyen los sólidos totales en suspensión, que es la fracción retenida por un filtro y los sólidos totales disueltos, la porción que pasa el filtro.

La base sobre la que se apoya el filtro, el tamaño de poro, porosidad, área y espesor del filtro, así como la naturaleza física, tamaño de partícula y cantidad de material depositado sobre el filtro son los principales factores que determinan la separación de los sólidos suspendidos de los disueltos.

Los sólidos fijos o no volátiles es el término aplicado al residuo de los sólidos totales, suspendidos o disueltos después de la ignición durante un tiempo y temperatura determinados. La pérdida de peso en la ignición representa los sólidos volátiles. Las determinaciones de sólidos fijos y volátiles no distinguen de forma precisa entre materia orgánica e inorgánica porque la pérdida en la ignición no está constreñida a la materia orgánica. Incluye pérdidas debidas a descomposición o volatilización de algunas sales minerales. Para caracterizar la materia orgánica se emplean normalmente las medidas de DBO, DQO y COT. Los sólidos sedimentables son los que sedimentan en un período definido. Pueden incluir material flotante, dependiendo de la técnica.

La reutilización de agua residual depurada para riego agrícola implica que ésta contenga una baja concentración de materia en suspensión, principalmente para evitar obstrucciones en las conducciones y la colmatación de los suelos. Los límites máximos están entre 20 y 30 mg/L (Sierra Antiñolo y Peñalver Cámara, 1989)

4.1. Fundamento de la medida. Se agita o mezcla bien y filtra la muestra con un filtro estándar de fibra de vidrio. El filtro conteniendo el residuo se seca hasta obtener peso constante a 103-105 °C. El aumento del peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión.

4.2. Interferencias. Eliminar de la muestra las partículas flotantes grandes o aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si no se quieren incluir en el análisis. Debido a que el exceso de residuo puede formar una capa que atrape el agua, limitar la cantidad de la muestra a no más 0.2 g de residuo. Para muestras con altas cantidades de sólidos disueltos lavar bien el filtro para eliminar el material disuelto. Una filtración prolongada da lugar a la obturación del filtro obteniéndose resultados altos debido a una acumulación excesiva de sólidos en el filtro.

4.3. Material. Parte del material necesario se muestra en la siguiente foto, y consta de una bomba de vacío, filtros de fibra de vidrio de 1.2 µm, estufa, balanza analítica, pinzas, vidrio de reloj o similar.



Foto 4.1. Aspecto del equipo para medir SS en agua.

4.4. Procedimiento.

- **Preparación del filtro.** Insertar el filtro con la parte más arrugada hacia arriba en el soporte del embudo de filtración. Lavar el filtro 3 veces con agua destilada aplicando vacío. Continuar la succión para eliminar todas las trazas de agua. Secar el filtro en un horno a 103-105°C durante 1 hora. Llevar a un desecador o simplemente cubrir el filtro con un vidrio de reloj o vaso de precipitados durante unos 5 minutos para enfriar el filtro, y pesarlo (P_1).

- **Filtrado de la muestra.** Disponer el filtro, una vez seco y pesado en el sistema de filtración. Ajustar bien la pinza de sujeción, conectar la bomba y empezar la succión. Asegurarse de que la botella que contiene la muestra está bien cerrada y agitarla bien para resuspender los sólidos que hayan precipitado. Ir añadiendo pequeños volúmenes de muestra y observar la velocidad de filtración. Al principio la velocidad de filtración será rápida, incluso para las muestras con más sólidos. Desde que empiece a disminuir la velocidad de filtración dejar de añadir para evitar la saturación del filtro. Los volúmenes a medir oscilan entre 50-150 mL para muestras de aguas residuales crudas no tratadas (E1), hasta 1 L o más para muestras tratadas (E6 y E7). Medir el volumen de muestra filtrado (V).

A continuación volver a secar el filtro durante 1 hora a 103-105°C, enfriar en desecador y pesar (P_2).

La diferencia de pesos ($P_2 - P_1$) debe estar entre 0.0025 y 0.2 g de residuo seco para que la medida de los SS sea correcta.

En la siguiente foto se muestran los filtros pertenecientes a las muestras de la depuradora natural de Tafira, de izquierda a derecha muestras E1 (entrada al sistema), E2 (salida del facultativo), E3 (entrada al primer canal), E4 (salida del primer canal) y E5 (entrada al segundo canal). Obsérvese el color marrón de la E1, muestra de entrada sin tratar, y el color verdoso del resto de los filtros, debido a la retención de partículas de fitoplancton. También es de destacar la presencia, en algunos casos, gran cantidad de larvas de mosquito, que constituyen uno de los inconvenientes de este tipo de sistema de depuración de aguas.



Foto 4.2. Filtros con sólidos retenidos de la depuradora natural de Tafira.

4.5. Resultados. Se calculan los sólidos en suspensión a 103-105°C, por diferencia de peso (en g) de los filtros y teniendo en cuenta el volumen (en mL) filtrado de muestra, según la siguiente expresión.

$$SS_{103 - 105^{\circ} C, \text{ mg/L}} = \frac{P_2 - P_1}{V} \times 10^6$$

Anotar los datos en la siguiente tabla.

Muestra	P ₁ , peso inicial	P ₂ , peso final	Volumen filtrado, mL	SS 103-105 °C, mg/L

4.6. Referencias.

- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 1985, 16th edition, APHA, AWWA, WPCF, pág. 92-93, 96-67.

- La reutilización de las aguas residuales. Acondicionamiento y uso. 1989. José Sierra Antiñolo y Luis Peñalver Cámara. Ed.: Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Gabinete de Formación y Documentación. M.O.P.U.

5. TURBIDEZ.

5.1. Introducción.

Se puede definir la turbidez como la no transparencia del agua debido a la presencia de materia en suspensión.

El agua puede presentar turbidez debido a la presencia de partículas suspendidas y disueltas de gases, líquidos y sólidos tanto orgánicos como inorgánicos, de tamaños que oscilan entre el coloidal hasta partículas macroscópicas, dependiendo del grado de turbulencia. En lagos la turbiedad es debida a dispersiones extremadamente finas y coloidales, en los ríos, es debido a dispersiones de mayor tamaño de partícula.

La eliminación de la turbidez puede llevarse a cabo mediante procesos de coagulación, decantación y filtración.

En aguas para abastecimiento público la turbidez es un importante parámetro de calidad por tres razones:

1ª. Estética: Cualquier turbidez en el agua para beber, produce en el consumidor un rechazo inmediato y pocos deseos de ingerirla y utilizarla en sus alimentos.

2ª. Filtrabilidad: La filtración del agua se vuelve más difícil, aumentando su coste económico.

3ª. Desinfección: Un valor alto de la turbidez suele ser indicativa de la presencia de materia orgánica y microorganismos, que aumentan la demanda de cloro u ozono en la desinfección de las aguas potables.

El límite máximo permisible en el agua potable es de 10 NTU (unidades de turbidez nefelométricas).

Los instrumentos nefelométricos emplean una celda fotoeléctrica que miden la luz dispersada a 90° a la trayectoria del rayo de luz en la muestra. Se basan en el efecto Tyndall de los coloides, que consiste en la desviación de la luz por las micelas (pequeñas partículas coloidales) cuando la muestra es iluminada lateralmente.

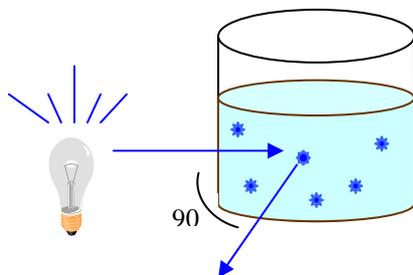


Figura 5.1. Ilustración del "efecto Tyndall" de los coloides.

La unidad de turbidez fue definida "como la obstrucción óptica de la luz, causada por una parte por millón de sílice en agua destilada", de forma que 1 unidad nefelométrica de turbiedad (NTU) = 7.5 ppm de SiO_2

Actualmente, la unidad utilizada es la NTU, Unidad Nefelométrica de Turbidez y que equivale a 1 unidad nefelométrica de turbidez (NTU) = 1 ppm de formazina estándar.

5.2. Reactivos.

- **Agua destilada** libre de turbidez preparada filtrando el agua a través de una membrana de 0.2 mm (por ejemplo, agua Milli-Q).

- **Patrones.**

- **Patrón de formazina de 4000 NTU.**

Disolver 0.5 g de sulfato de hidrazina $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ en unos 40 mL de agua destilada. Disolver 5 g de hexametenotetramina $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ en unos 40 mL de agua destilada. Verter ambas disoluciones en un matraz de 100 mL y enrasar. Dejar el matraz en reposo durante 48 h a $25 \pm 3^\circ\text{C}$. La temperatura es un factor crítico para la correcta formación de los polímeros de formazina. Agitar la suspensión durante al menos 10 minutos antes de usarla.

- Patrones secundarios.

A partir del patrón de 4000 NTU se prepararán 3 patrones de 800, 100 y 20 NTU de la siguiente forma:

- Patrón de 800 NTU: Pipetear 5 mL del patrón de 4000 NTU, verterlos en un matraz de 25 mL y enrasar.

- Patrón de 100 NTU: Pipetear 2.5 mL del patrón de 4000 NTU, verterlos en un matraz de 100 mL y enrasar.

- Patrón de 20 NTU: Pipetear 5 mL del patrón de 100 NTU, verterlos en un matraz de 25 mL y enrasar.

5.3. Calibración del aparato.

Este proceso de calibración es específico para el turbidímetro HACH 2100P Portable que se muestra en la foto, que es el disponible para las prácticas del Departamento de Química. Para otros equipos consultar el manual de instrucciones.



Foto 5.1. Turbidímetro portátil modelo HACH 2100P Portable.

Para optimizar el proceso emplear siempre la misma cubeta perfectamente limpia, y asegurarse de que la orientación de la cubeta es la adecuada. Las medidas se toman siempre con la tapa del instrumento cerrada.

Pasos:

- Enjuagar varias veces la cubeta con agua de dilución, la misma agua empleada para preparar los patrones. Rellenar la cubeta con esta agua hasta la marca (~15 mL) e introducirla en el aparato. Apretar **I/O**.

- Apretar **CAL**. Los símbolos **CAL** y **S0** aparecerán en pantalla (el **0** estarán parpadeando). Aparecerá en pantalla el valor del estándar **S0** de la calibración previa. Si el blanco fue forzado a 0.0 no aparecerá ningún valor. Para obtener dicho valor apretar **6**.

- Apretar **READ**. El instrumento contará desde 60 a 0, leerá el blanco y lo empleará para calcular el factor de corrección del patrón de 20 NTU. Si el agua de dilución tiene una turbidez / 0.5 NTU, aparecerá **E1** en pantalla.

- Automáticamente aparecerá en pantalla **S1** (con el 1 parpadeando) y o el valor del primer estándar de la calibración anterior. Si el valor es incorrecto, edítelo presionando 6 hasta que aparezca el número requerido. Use la tecla ↑ para elegir el número adecuado. Después llenar la cubeta con el patrón de 20 NTU, después de mezclarlo bien y cerrar la tapa. Apretar **READ**. El aparato medirá el patrón y pasará al siguiente patrón.

- Se repite el mismo proceso que en el punto **3.4** pero aparece **S2** y **100 NTU**. Agitar bien el patrón de 100 NTU, introducirlo en la cubeta y ésta en el equipo y apretar **READ**.

- Repetir lo mismo con el tercer patrón (**S3** y **800 NTU**).

- Apretar **CAL** para aceptar la calibración. El equipo vuelve al modo de medida automáticamente.

Si se produce algún error de calibración aparecerá algún mensaje de error **E1** ó **E2**, hay que revisar la preparación de los patrones y repetir la calibración si es necesario. Si aparece **CAL?** se produjo algún error durante la calibración. Si este mensaje aparece parpadeando indica que el instrumento está empleando la calibración que tiene por defecto.

5.4. Almacenamiento de la muestra.

Se debe determinar la turbidez el mismo día que fue muestreada. Si esto no es posible, las muestras pueden conservarse en oscuridad hasta 24 horas, refrigeradas a 4 °C.

5.5. Interferencias.

La determinación de turbidez es aplicable a cualquier muestra de agua que esté libre partículas gruesas que puedan asentarse con rapidez. Se obtienen resultados falsos por material de vidrio sucio, por la presencia de burbujas y por los efectos de vibración que puedan alterar la visibilidad en la superficie de la muestra de agua.

5.6. Resultados.

Anotar los resultados obtenidos en la siguiente tabla.

Muestra						
Turbidez, NTU						

5.7. Referencias.

- American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994. Determinación de turbidez en agua. Metod ASTM D1889-88a

- Determinación de turbidez en agua. Standard methods for the examination of water and waste water publicado por la APHA. Método 2130 A-B/1995

- Manual del turbidímetro HACH 2100P Portable.

6. SULFATOS.

6.1. Introducción.

Los sulfatos suelen encontrarse comúnmente en aguas residuales. Son necesarios en la síntesis de proteínas y se liberan en su descomposición. En condiciones anaerobias originan problemas de olores, sobre todo a pH inferior a 8, y corrosión de alcantarillas, debido a su reducción a ácido sulfhídrico y sulfuros:



A concentraciones de sulfuros superiores a 200 mg/L los procesos de tratamiento biológicos se ven afectados negativamente. Los sulfuros forman compuestos muy insolubles con metales pesados precipitándolos, por lo que constituyen una forma de eliminación de metales del agua.

6.2. Fundamento del método.

El ion sulfato SO_4^{2-} precipita en medio de ácido acético en el que se haya añadido cloruro de bario (BaCl_2) de modo que forma cristales de sulfato de bario (BaSO_4) de tamaño uniforme. Se mide la turbidez producida por el sulfato de bario formado y se determina la concentración del ión sulfato a partir de una recta de calibrado.

Tanto el color de las muestras como la materia en suspensión interfieren en la medida. Parte de la materia en suspensión puede eliminarse por filtración. Si ambas interferencias son pequeñas en comparación con la concentración de sulfatos pueden ser corregidas realizando blancos consistentes en las mismas muestras a las que sólo se les ha añadido el tampón y no el BaCl_2 . También interfiere un exceso de sílice superior a 500 mg/L. En aguas con altos contenidos en materia orgánica puede no ser posible precipitar el BaSO_4 satisfactoriamente.

6.3. Instrumental.

Agitador magnético, turbidímetro o nefelómetro y cronómetro.

6.4. Reactivos.

- **Tampón A** (para concentraciones de sulfatos superiores a 10 mg/L). Para preparar 1 litro se disuelven 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato potásico (KNO_3) y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH , 99 %) en 500 mL de agua destilada y completar con agua destilada a 1 litro.
- **Tampón B** (para concentraciones de sulfatos inferiores a 10 mg/L). Para preparar 1 litro se disuelven 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato potásico (KNO_3), 0.111 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH , 99 %) en 500 mL de agua destilada y completar con agua destilada a 1 litro.
- **Cristales de BaCl_2** , malla de 20 a 30. En la estandarización se produce una turbidez uniforme en este intervalo de malla y con el tampón apropiado.

6.5. Patrones.

Patrón primario. Se preparan 50 mL de un patrón de 1000 mg/L disolviendo 0.074 g de sulfato de sodio anhidro en agua destilada.

Patrones secundarios. Por diluciones sucesivas a partir del patrón primario se preparan 25 mL de los patrones secundarios de 100, 50, 10 y 0 mg/L en agua destilada.

Una recta de calibrado dio los siguientes valores de turbidez para los distintos patrones:

Turbidez, NTU	865	379	204	98.3	56.2	23.4	14.3	3.5
[SO₄²⁻], mg/L	200	100	50	20	10	5	1	0

Para dicha recta se obtuvo un valor de $R^2 = 0.992$, y la ecuación de la recta fue: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.2369 \cdot \text{turbidez} - 0.3672$.

6.6. Procedimiento experimental.

Antes de realizar ninguna medida **filtrar las muestras** para reducir la interferencia del material en suspensión.

En un vaso de precipitados se vierten 15 mL de muestra o patrón, 3 mL de tampón y una barra magnética. Se coloca el vaso sobre un agitador magnético y se ajusta para obtener una agitación moderada. Se añade una "punta de una cuchara" de cristales de BaCl₂ y se empieza a contar el tiempo inmediatamente. Esperar 60 ± 2 s. Después verter la suspensión en la cubeta del turbidímetro y medir la turbidez.

Para muestras de aguas residuales es normalmente imprescindible medir la turbidez de la muestra a la que se le habrá añadido el tampón pero no los cristales de BaCl₂, de forma que lo que se introduce en la ecuación de la recta de calibrado es la resta de la turbidez antes y después de añadir el BaCl₂.

6.7. Resultados.

En la siguiente tabla se muestran algunos resultados obtenidos para distintas muestras de la depuradora natural del Campus de Tafira.

Muestra	Turbidez antes de añadir BaCl ₂	Turbidez después de añadir BaCl ₂	[SO₄²⁻], mg/L
E1	20.9	255	55.1
E5	18.1	213	45.8
E7	13.3	227	50.26

Se consieran resultados fiables aquellos para los que la turbidez antes de añadir el BaCl₂ es sólo un 10 % de la turbidez después de añadir la sal.

Anotar los resultados obtenidos en la siguiente tabla.

Muestra	Turbidez antes de añadir BaCl ₂	Turbidez después de añadir BaCl ₂	[SO₄²⁻], mg/L

6.8. Referencias.

- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 1985, 16th edition, APHA, AWWA, WPCF, pág. 92-93, 96-67.

7. DUREZA.

7.1. Introducción.

La dureza es una característica química del agua que da idea del contenido de carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos y ocasionalmente nitratos de calcio y magnesio.

La dureza es indeseable en algunos procesos tales como el lavado doméstico e industrial, provocando que se consuma más jabón al producirse sales insolubles. En calderas y sistemas enfriados por agua, se producen incrustaciones en las tuberías y una pérdida en la eficiencia de la transferencia de calor, debido a la baja transmisividad térmica de los carbonatos que constituyen dichas incrustaciones. Además, le da un sabor indeseable al agua potable.

La mayoría de los suministros de agua potable tienen un promedio de 250 mg/l de dureza. Niveles superiores a 500 mg/l son indeseables para uso doméstico. La dureza es caracterizada comúnmente por el contenido de calcio y magnesio y expresada como carbonato de calcio equivalente.

Existen dos tipos de dureza:

- Dureza Temporal: Esta determinada por el contenido de carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio. Puede ser eliminada por ebullición del agua y posterior eliminación de precipitados formados por filtración, también se le conoce como "dureza de carbonatos".

- Dureza Permanente: está determinada por todas las sales de calcio y magnesio excepto carbonatos y bicarbonatos. No puede ser eliminada por ebullición del agua y también se le conoce como "Dureza de No carbonatos".

Este método se basa en la cuantificación de los iones calcio y magnesio por titulación con el EDTA y su posterior conversión a Dureza Total expresada como CaCO_3 .

La muestra de agua que contiene los iones calcio y magnesio se le añade el tampón de pH 10, posteriormente, se le agrega el indicador negro de eriocromo-T(NET), que hace que se forme un complejo de color púrpura, enseguida se procede a titular con EDTA hasta la aparición de color azul.

Reacciones:



El análisis de la dureza total en muestras de aguas es utilizado en la industria de bebidas, lavandería, fabricación de detergentes, acabados metálicos, teñido y textiles. Además en el agua potable, agua para calderas ,etc.

7.2. Reactivos.

- **Tampón de pH 10.** Disolver 6.56 g de NH_4Cl y 57 ml de NH_4OH en agua destilada y aforar a 100 ml.

- **Negro de eriocromo T (NET).** Disolver 0.5 g de NET y 4.5 g de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml de etanol. También puede emplearse el indicador en su forma sólida. Para esto se pesan 0,4 g y se mezclan con 100 g de NaCl.

- **Disolución de EDTA** (sal disódica). Disolver 0.2 g de la sal disódica de EDTA más 0.005 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y aforar a 100 mL.

- **Disolución de CaCl₂ 0.01 N.** Disolver 0.5 g de CaCO₃ secado a 110 °C durante 2 horas y disolverlo en 10 ml de HCl 3N y aforar a 1000 ml con agua destilada.

7.3. Estandarización del EDTA.

Es importante conocer la concentración real del EDTA ya que se va a emplear en todos los cálculos de la dureza. Para esto se emplea una disolución de CaCl₂ obtenida a partir de CaCO₃ al que se le ha añadido HCl hasta su neutralización, es decir cuando deje de verse burbujeo del CO₂ que se desprende.

Consiste en verter 5 ml de solución de CaCl₂ en un erlenmeyer, añadir 5 gotas de solución buffer de pH 10 y 3 gotas de indicador de Eriocromo negro T, aparece un color púrpura en presencia de iones de calcio y magnesio, tal como se puede observar en la foto.



Foto 7.1. Color de la disolución antes del punto final de la valoración.

En la bureta se dispone la disolución de EDTA cuya normalidad se desea conocer. Se va añadiendo EDTA al erlenmeyer hasta que aparezca el color azul del complejo Ca-Mg-EDTA, tal como puede observarse en la foto.



Foto 7.2. Color de la disolución después del punto final de la valoración

La normalidad del EDTA, N₂ se calcula empleando la siguiente expresión, que se hará por duplicado. Si la diferencia entre ambos valores es inferior al 5 % emplear la media. En caso contrario realizar una tercera valoración.

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2}$$

1ª Valoración	2ª Valoración	3ª Valoración
V ₁ , volumen de la disolución de CaCl ₂ , 5 mL.	V ₁ , volumen de la disolución de CaCl ₂ , 5 mL.	V ₁ , volumen de la disolución de CaCl ₂ , 5 mL.

N₁ , normalidad de la disolución de CaCl ₂ , 0.01 N.	N₁ , normalidad de la disolución de CaCl ₂ , 0.01 N.	N₁ , normalidad de la disolución de CaCl ₂ , 0.01 N.
V₂ , volumen de EDTA gastado = mL.	V₂ , volumen de EDTA gastado = mL.	V₂ , volumen de EDTA gastado = mL.
N₂ , normalidad del EDTA = N.	N₂ , normalidad del EDTA = N.	N₂ , normalidad del EDTA = N.

N_{media} del EDTA =

7.4. Determinación de la dureza.

- Pipetear 5 ml de la muestra de agua en un erlenmeyer.
- Agregar 5 gotas de buffer de pH 10.
- Añadir 3 gotas de eriocromo negro T, evitando que el color inicial de la disolución quede muy oscuro, ya que esto dificulta la determinación del cambio de color en el punto final de la valoración.
- Añadir poco a poco la disolución de EDTA de la bureta hasta obtener el punto final de la valoración con el viraje de púrpura a azul.

Repetir la valoración. Si la diferencia entre ambos valores es inferior al 5 % emplear la media, si no realizar una tercera valoración.

7.5. Resultados.

Para determinar la dureza se empleará la siguiente expresión:

$$\text{meq/L (Ca + Mg)} = \frac{V \times N \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

Anotar los resultados y cálculos en la siguiente tabla.

Muestra	N _{media} del EDTA	V, volumen gastado de EDTA, mL	Dureza, meq/L (Ca+Mg)

7.6. Cuestiones.

1^a. Indicar las frases verdaderas:

- La valoración para la medida de la dureza es de tipo redox.
- La valoración para la medida de la dureza es de tipo ácido-base.
- La valoración para la medida de la dureza es de complejación.
- El EDTA es un ligando orgánico que forma un complejo organometálico con Ca y Mg.

2ª. Indicar las frases verdaderas:

- La dureza el agua da idea de la concentración de sales que pueden precipitar, tales como carbonatos y bicarbonatos de Ca y Mg.
- En la determinación de la dureza de Ca y Mg se emplea un indicador que es el negro de eriocromo T, que forma un complejo de color azul con los iones de Ca^{++} y Mg^{++} .
- La valoración de la dureza consiste en ir añadiendo EDTA de forma que los iones de Ca y Mg que forman parte del complejo con el NET pasan a formar otro complejo con el EDTA.
- La valoración de la dureza consiste en ir añadiendo EDTA de forma que los iones de Ca y Mg que forman parte del complejo con el NET (de color púrpura) pasan a formar otro complejo con el EDTA (de color azul).

3ª. Indicar las frases verdaderas:

- La unidad de concentración que se emplea es la molaridad, es decir, número de moles en cada litro de disolución.
- La unidad de concentración que se emplea es la normalidad, es decir, número de miliequivalentes en cada litro de disolución.
- Para pasar de miliequivalentes a milimoles hay que dividir por la valencia de ambos iones que es 2.
- En el punto de equivalencia se iguala el número de equivalentes de Ca y Mg con el de EDTA.

7.7. Referencias.

- American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994 Determinación de dureza en agua. Metodo ASTM D 1126-92
- Standard methods for the examination of water and waste water publicado por la APHA. Determinación de Dureza en agua Método 2340 C, 1995
- Bolaños Guillén, A.; Pérez López, M. y Garza Cano, E. en <http://arturobola.tripod.com/content.htm>
- Enlace para determinar la dureza del agua, del Centro Canario del Agua <http://www.fcca.es/>

8. CALCIO POR VALORACIÓN.

8.1. Introducción.

El calcio es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre. Su presencia en las aguas naturales se debe al paso de éstas sobre sedimentos de piedra caliza, yeso y dolomita. La concentración de calcio en agua puede variar desde cero hasta varios cientos de mg/l, dependiendo de la fuente y del tratamiento al que haya sido sometido. Las aguas que contienen cantidades altas de calcio y de magnesio, se les denomina aguas duras.

Concentraciones elevadas de sales de calcio pueden producir incrustaciones dañinas en calderas, calentadores, tuberías y utensilios de cocina. También interfieren con los procesos de lavado doméstico e industrial, ya que reaccionan con los jabones, produciendo jabones de calcio insolubles. Por medio de tratamientos químicos o por métodos de intercambio iónico, se puede reducir la cantidad de calcio y los iones asociados a la dureza.

Este método es aplicable a la determinación de calcio en aguas de apariencia clara y su límite de detección es de 2 a 5 mg/l como CaCO₃.

8.2. Fundamento del método.

Cuando se añade EDTA (ácido etilendiaminotetracético o su sal) a una muestra de agua, los iones de Ca y Mg que contiene el agua se combinan con éste. Se puede determinar la concentración sólo del Ca aumentando el pH de la muestra hasta 12 ó 13, de forma que el magnesio precipita como hidróxido y no interfiere, y además empleando un indicador que se combine solamente con este metal.

En el análisis de Ca la muestra es tratada con NaOH 4N, a continuación se agrega el indicador de murexida, que forma un complejo de color rosa con el ion calcio y se procede a titular con solución de EDTA hasta la aparición de un complejo color púrpura.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



8.3. Reactivos.

- **Disolución de NaOH 4N.** Disolver 16 g de NaOH en agua destilada y aforar a 100 ml.
- **Indicador de murexida.** Mezclar 0.5 g de murexida en 50 g de K₂SO₄.
- **Disolución de EDTA 0.01N.** Disolver 2 g de la sal disódica de EDTA (mucho más soluble que el ácido) y 0.05 g de MgCl₂ · 6H₂O en agua destilada y aforar a 1000 ml.
- **Disolución de CaCl₂ 0.01N.** Disolver 0.5 g de CaCO₃ secado a 100 °C. durante 2 horas y disolverlo en 10 ml de HCl 3N. Aforarlo a 1000 ml con agua destilada.

8.4. Estandarización de la disolución de EDTA.

De la misma forma que en la práctica anterior de la determinación de la dureza, se debe estandarizar la disolución de EDTA, en definitiva conocer su concentración exacta, ya que va a ser empleada en todos los cálculos de la concentración de sodio.

El procedimiento es el siguiente:

- Colocar 5 ml de muestra de la solución de CaCl_2 0.01 N en un erlenmeyer, añadirle 5 gotas de NaOH 4N, enseguida agregarle 50 mg de murexida.

- Verter la disolución de EDTA en la bureta, enrasarla y comenzar la valoración. El punto final se detecta por el cambio de color de de rosa a púrpura.

- Repetir la valoración. Si la diferencia entre ambos valores es inferior al 5 % emplear la media, si no realizar una tercera valoración.

La normalidad del EDTA se calcula empleando la siguiente expresión:

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2}$$

1ª Valoración	2ª Valoración	3ª Valoración
V_1 , volumen de la disolución de CaCl_2 , 5 mL.	V_1 , volumen de la disolución de CaCl_2 , 5 mL.	V_1 , volumen de la disolución de CaCl_2 , 5 mL.
N_1 , normalidad de la disolución de CaCl_2 , 0.01 N.	N_1 , normalidad de la disolución de CaCl_2 , 0.01 N.	N_1 , normalidad de la disolución de CaCl_2 , 0.01 N.
V_2 , volumen de EDTA gastado = mL.	V_2 , volumen de EDTA gastado = mL.	V_2 , volumen de EDTA gastado = mL.
N_2 , normalidad del EDTA = N.	N_2 , normalidad del EDTA = N.	N_2 , normalidad del EDTA = N.

N_{media} del EDTA =

8.4. Determinación de la concentración de Ca.

Dependiendo del tipo de agua a analizar deben emplearse volúmenes distintos. Cuanto mayor se la concentración de Ca que se espera tener el volumen de la muestra debe ser menor, tal como se indica en la siguiente tabla.

Tipo de muestra	Volumen de muestra
Agua destilada	50 ml
Agua potable	5 ml
Agua dura	2 ml
Agua residual	2 ml
Agua salina	1 ml

El proceso es el siguiente:

- Pipetear 5 ml. de muestra en un erlenmeyer.

- Agregar 5 gotas de NaOH 4N.
- Añadir unos pocos granos del indicador de murexida hasta obtener un color rosa poco intenso.
- Titular con EDTA 0.01 N hasta observar el cambio de color rosa a púrpura .

Repetir la valoración. Si la diferencia entre ambos valores es inferior al 5 % emplear la media, si no realizar una tercera valoración.

8.5. Resultados.

Para determinar la concentración de Ca se empleará la siguiente expresión:

$$\text{meq/L(Ca)} = \frac{V \times N \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

Anotar los resultados y cálculos en la siguiente tabla.

Muestra	N _{media} del EDTA	V, volumen gastado de EDTA, mL	[Ca], meq/L

Con la medida de la dureza y de la concentración de Ca puede obtenerse, por diferencia la concentración de magnesio, $\text{meq/L Mg}^{2+} = \text{meq/L (Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{meq/L Ca}^{2+}$.

8.6. Referencias.

- American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994 Determinación de dureza en agua. Metodo ASTM D 1126-92
- Standard Methods for the examination of water and waste water, APHA, Método 3500 Ca-D 1995 .
- Bolaños Guillén, A.; Pérez López, M. y Garza Cano, E. en <http://arturobola.tripod.com/content.htm>

9. ALCALINIDAD: CARBONATOS Y BICARBONATOS.

La alcalinidad del agua suele ser debida a la presencia de iones carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-), asociados con los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

La alcalinidad se determina por titulación de la muestra con una disolución valorada de un ácido fuerte. Las muestras deben ser analizadas de inmediato, de forma que los resultados de muestras almacenadas no son representativos.

Este método es aplicable 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.

9.1. Fundamento del método.

Consiste en la valoración de la muestra con una disolución valorada de ácido HCl, identificando dos puntos sucesivos de equivalencia, por medio del cambio de color de dos indicadores ácido-base adecuados:

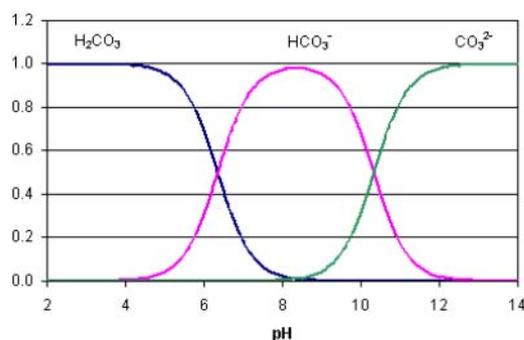


Figura 9.1. Especies del sistema carbonatos según el pH.

De acuerdo con la figura 9.1., el pH determina la existencia de carbonatos por encima de un $\text{pH} = 8.3$. Por tanto, pueden darse 2 casos:

- Muestra con $\text{pH} > 8.3 \Rightarrow$ presencia de carbonatos.

Esto puede determinarse, bien empleando el pHmetro, o en su defecto añadiendo unas gotas del indicador de fenolftaleína, de forma que si aparece color rosa, el pH es superior a 8.3 y existen carbonatos. En este caso se valora con HCl estandarizado, hasta que el color **rosa** vire a incoloro. De esta forma se titula la mitad del CO_3^{2-} . En seguida 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-}).

- Muestra con $\text{pH} < 8.3 \Rightarrow$ ausencia de carbonatos.

En este caso 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^- .

Puede ser difícil detectar el cambio de color del indicador, por presencia de color o alta concentración de cloro en la muestra y la formación de precipitados al titular.

9.2. Reactivos .

- **Agua destilada.** Agua que cumpla la especificación ASTM D 1193 tipo I, además, deberá estar libre de CO₂ y tener un pH a 25 °C entre 6.2 y 7.2.

- **Fenolftaleína** al 0.25%. Disolver 0.25 g de fenolftaleína en 100 ml de etanol al 50 %.

- **Azul de bromofenol** al 0.04%. Disolver 0.04g de azul de bromofenol en 15 mL de NaOH 0.01N y aforar a 100 ml con agua destilada.

- **Disolución de HCl 0.01N.** Primero se preparan 100 mL de una disolución de HCl 0.1 N, tomando 0.83 mL de HCl al 37 %. A partir de esta disolución se prepara la de 0.01 N diluyendo 1 orden de magnitud, por ejemplo, tomando 5 mL de la disolución 0.1 N y diluyéndolos en 50 mL.

- **Disolución de Na₂CO₃ 0.01 N.** Na₂CO₃ secado a 110 °C por dos horas. Primero se preparan 100 mL de la disolución pero de concentración 0.1 N, tomando 0.53 g de de la sal. A partir de esta disolución se prepara la de 0.01 N.

9.3. Estandarización de la disolución de HCl.

- Pipetear 5 ml de la disolución de Na₂CO₃ 0.01N en un erlenmeyer.

- Agregar 3 gotas de azul de bromofenol. La muestra adquiere un color azul.

- Valorar con la disolución de HCl hasta que aparezca el color verde.

- Repetir la valoración. Si se obtiene más de un 5% de diferencia entre ambos volúmenes, hacerla una tercera vez. Calcular la media.

- Calcular la normalidad del ácido, empleando la siguiente expresión:

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2}$$

1ª Valoración	2ª Valoración	3ª Valoración
V₁ , volumen de Na ₂ CO ₃ = 5 mL	V₁ , volumen de Na ₂ CO ₃ = 5 mL	V₁ , volumen de Na ₂ CO ₃ = 5 mL
N₁ , normalidad del Na ₂ CO ₃ = 0.01 N	N₁ , normalidad del Na ₂ CO ₃ = 0.01 N	N₁ , normalidad del Na ₂ CO ₃ = 0.01 N
V₂ , volumen (mL) de HCl gastado =	V₂ , volumen (mL) de HCl gastado =	V₂ , volumen (mL) de HCl gastado =
N₂ , normalidad del HCl =	N₂ , normalidad del HCl =	N₂ , normalidad del HCl =
Normalidad media del HCl =		

9.4. Medida de la alcalinidad.

- Pipetear 5 ml de muestra de agua en un erlenmeyer, añadir 3 gotas de fenolftaleína al 0.25%

- Si aparece color rosa, titular con HCl 0.01N hasta el viraje a incoloro. Calcular la concentración de carbonatos.

- Si no aparece el color rosa, considerar la concentración de carbonatos igual a cero.

- Agregar 3 gotas de azul de bromofenol 0.04% al mismo matraz apareciendo un color azul.

Continuar la valoración hasta obtener el color verde. Calcular la concentración de bicarbonatos.

9.5. Resultados.

- Si el pH de la muestra es superior a 8.3, en la muestra hay tanto carbonatos como bicarbonatos. Determinar las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos con las siguientes expresiones:

$$[\text{CO}_3^{2-}], \text{ meq/L} = \frac{2 V_1 \times N \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

- Si el pH de la muestra es inferior a 8.3, en la muestra hay sólo bicarbonatos. Determinar la concentración de bicarbonatos mediante la siguiente expresión, considerando que $2V_1$ es igual a cero. Emplear la siguiente expresión:

$$[\text{HCO}_3^-], \text{ meq/L} = \frac{(V_T - 2 V_1) \times N \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

- Anotar los resultados y cálculos en la siguiente tabla, pasando las concentraciones de carbonato y bicarbonato a mg/L.

Muestra	N, normalidad media del HCl	V ₁ , volumen gastado de HCl en la valoración con fenolftaleína, mL	V _T , volumen total gastado de HCl en las valoraciones con fenolftaleína + bromofenol, mL	[CO ₃ ²⁻], mg/L	[HCO ₃ ⁻], mg/L

9.6. Referencias.

- American Society for Testing and Materials. Annual book of Standards 1994 Determinación de Alcalinidad del agua. Metodo 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

- Bolaños Guillén, A.; Pérez López, M. y Garza Cano, E. en <http://arturobola.tripod.com/content.htm>

10. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

La conductividad eléctrica es la expresión numérica de la facilidad con la que una disolución acuosa transporta la corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, su concentración total, movilidad, valencia y concentraciones relativas, y de la temperatura. Las disoluciones de la mayoría de los ácidos inorgánicos, bases y sales son relativamente buenas conductoras. Sin embargo, los compuestos orgánicos que no se disocian en disolución acuosa no conducen. Debemos considerar la conductividad como una de medida acumulativa, es decir que sólo indica el contenido total de iones, no los tipos de iones presentes en la muestra.

Las unidades de conductividad suelen darse en mili o microsiemens/cm (mS/cm o $\mu\text{S/cm}$), dependiendo del contenido salino de la muestra. Por ejemplo el agua destilada tiene una conductividad de 2-5 $\mu\text{S/cm}$ mientras que el agua de mar de unos 50 mS. En el Sistema Internacional de Unidades (SI) se suele emplear mS/m (APHA, 1985).

La conductividad eléctrica del agua tratada es un factor especialmente importante de cara a su reutilización en riego, dado el efecto que produce sobre las plantas. Suele considerarse como aceptable para uso agrícola un agua con conductividad eléctrica entre 0 y 3000 $\mu\text{S/cm}$ (Arauzo, 2000).

10.1. Calibración del aparato.

Será necesario calibrar sólo 1 ó 2 veces al año si se ha tenido en cuenta lavar el electrodo con agua destilada después de cada medida en muestras acuosas que no contengan aceites, grasas, etc. Para la calibración se emplea una disolución de KCl 0.01 M de 1413 $\mu\text{S/cm}$.

Se deben seguir los siguientes pasos para calibrar el conductímetro portátil (Conductimeter de Aqualytic, ver foto):

- Lavar el electrodo con agua destilada.
- Apretar CAL y sin soltar apretar ON/OFF para encender.
- Aparecerán los símbolos CAL, SET 1431 μS .
- Sumergir el electrodo en la disolución de KCl y mover electrodo ligeramente para eliminar las burbujas de aire. Después de unos 20 s apretar CAL.
- Lavar bien el electrodo con agua destilada.

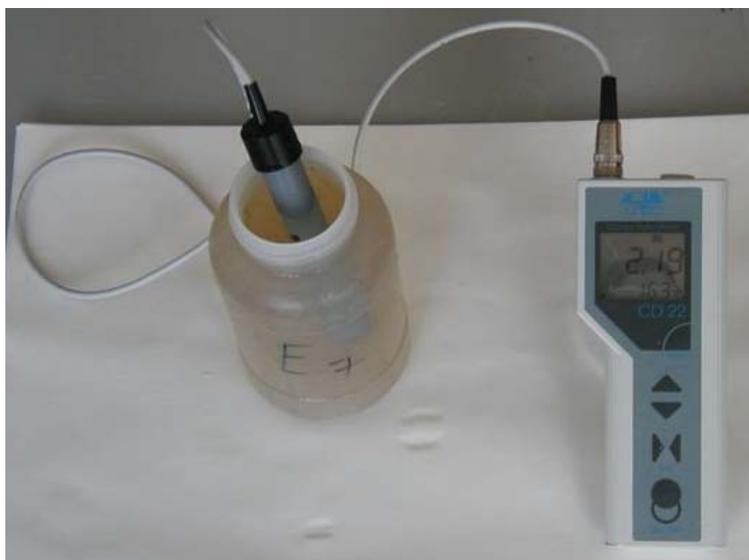


Foto 10.1. Conductímetro portátil.

10.2. Cómo hacer la medida.

Se realiza simplemente introduciendo el electrodo previamente lavado con agua destilado en unos 200-300 ml de la muestra. En el electrodo existen unos agujeros de ventilación que deben quedar sumergidos durante la medida. Se debe mover el electrodo levemente para eliminar las burbujas de aire de su superficie y tomar la medida cuando se estabilice después de 10-20 s. Después de cada medida hay que lavar el electrodo con agua destilada. El electrodo se guarda seco, tanto cuando no se está usando como entre medidas. ¡Nunca guardarlo en agua destilada!

10.3. Algunos resultados de la depuradora natural del Campus de Tafira.

En la siguiente tabla se muestran algunos resultados de conductividad eléctrica de la depuradora y del agua del grifo del laboratorio correspondientes al lunes 21-1-2002:

Muestra	Conductividad, mS/cm
Agua del grifo	0.98
E1 (entrada)	1.85
E3	1.94
E6	2.01
E7 (salida)	2.03

Como puede apreciarse, se da el aumento progresivo de la conductividad del agua en cada punto de muestreo. Es importante medir la conductividad del agua de abasto ya que, en ausencia de lluvias, establece el nivel base de la conductividad del agua de entrada a la depuradora.

Hay tres resultados de conductividad especialmente interesantes: la del agua del grifo, la del agua de entrada al sistema, E1 y la de salida, E7. La comparación entre el agua de abasto y la E1 nos indica el grado de enriquecimiento en iones del agua por el uso que se le da (doméstico, sanitario, industrial, etc.). De la comparación entre E1 y E7, podemos determinar las variaciones en conductividad debidas al proceso de depuración, principalmente por evaporación y evapotranspiración, o a la lluvia.

Referencias.

1. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 1985. 16th ed. APHA-AWWA-WPCF.
2. Arauzo, M. 2000. Biotic and abiotic features of a deep wastewater treatment lagoon used for agricultural irrigation. *Water Environ. Res.*, 72, 243.
3. Manual del *Conductivity-Meter* de Aqualytic.

11. OXÍGENO DISUELTO.

La materia orgánica biodegradable es descompuesta por las bacterias y otros organismos. Mientras que algunos compuestos orgánicos son mineralizados, otros son empleados para la síntesis de más biomasa microbiana, la cual será mayoritariamente degradada en última instancia. Estos procesos de descomposición consumen oxígeno disuelto (OD), del que dependen muchos organismos acuáticos. Algunos peces pueden sobrevivir a concentraciones de OD de 1 mg/L, pero la mayoría sufren efectos adversos a concentraciones del orden de 4 mg/L. El problema es que la concentración de O_2 en las aguas es de por sí baja. Las aguas dulces no contaminadas contienen entre 8 y 15 mg/L entre 0 y 30 °C, mientras que el agua de mar contiene entre 6 y 11 mg/L en el mismo intervalo de temperatura (Baumgartner, 1996).

El oxígeno es una variable importante a la hora de determinar el grado y velocidad de la biodegradación de contaminantes. En general, la biodegradación es mucho más rápida en condiciones aeróbicas que en condiciones anaeróbicas. Además, algunos contaminantes que se degradan aeróbicamente no son degradables anaeróbicamente (Miller, 1996)

11.1. Material.

La medida de la concentración de OD puede realizarse por varios métodos, dos de los más empleados son el método volumétrico de Winkler y los electrodos selectivos. Sin embargo, en 1979 la EPA en su *Water and Wastewater Methods Manual* indicó que la metodología por electrodo no sufría las interferencias del método Winkler. Además, estos electrodos se suelen calibrar en aire saturado de agua en lugar de agua saturada de aire, con el consiguiente ahorro de tiempo (Godé Lanao, 1996)

Explicaremos la determinación de OD por medio de un electrodo selectivo (*Oxygen-Meter* de Aqualytic), ya que presenta la ventaja de ser portátil por lo que nos permite medir *in situ*.



Foto 11.1. Oxímetro portátil.

El sensor consiste en un electrodo de plástico de 12 mm de diámetro, constituido por un cátodo de Pt cubierto por una membrana permeable al O_2 , sumergido en una disolución electrolítica y conectado a un ánodo formado por una superficie de Ag precipitada sobre un cristal.

11.2. Fundamento de la medida.

El O₂ cruza la membrana en proporción a la concentración que existe en la muestra y se reduce a ion hidróxido (OH⁻). La corriente resultante se convierte a voltaje, de forma que la señal de salida puede darse directamente en ppm. El sistema dispone de sensores de temperatura para compensar la lectura en concentración debido a los cambios en la permeabilidad de la membrana y la variación de la concentración como función de la temperatura.

11.3. Calibración del sensor.

La primera vez que se usa el aparato o si se cambia de electrodo se debe realizar una **calibración básica** que consiste en asignar las lecturas de cero y 102.0 % a una medida tomada en una disolución de Na₂SO₃ saturada (1 g/L) y al aire, respectivamente.

Cada vez que se emplee el equipo posteriormente se realizará sólo la calibración al 102.0 %.

11.4. Medida del oxígeno disuelto.

Las muestras deben ser acuosas y se debe usar un agitador magnético para proporcionar un movimiento continuo en la superficie del electrodo. Si la disolución es salina (normalmente sólo en agua de mar), se deben usar tablas de corrección de la concentración de oxígeno según la salinidad.

Para medir se sumerge el electrodo en la muestra durante al menos 1 minuto hasta obtener una medida estable. Es importante que la temperatura del electrodo y la muestra se equilibren para obtener medidas fiables.

Debemos asegurarnos de que la muestra fluya a una velocidad constante de no menos de 10 cm/s. En muchas medidas en el campo la velocidad del agua suele ser suficiente. En caso contrario mover el sensor despacio hacia adelante y atrás. En el laboratorio se debe usar un agitador magnético a baja velocidad.

11.5. Efecto de la velocidad de agitación.

Para comprobar el efecto de la velocidad de la agitación en laboratorio hemos realizado el siguiente experimento cambiando la velocidad del agitador, obteniendo los siguientes resultados:

Medidas con la E7, barra magnética más pequeña, botellas cuadradas de plástico de plástico de 100 mL aprox.

Velocidad del agitador	[O ₂] medida, mg/L
1	0.73
2	0.73
3	0.79
0 (la barra se mueve muy lentamente)	0.73
agitador apagado	0.73

11.6. Medidas de laboratorio vs *in situ*.

Debido a la alta variabilidad de las medidas *in situ* hemos optado por compararlas con las medidas en el laboratorio, obteniendo los siguientes resultados:

In situ		Laboratorio		
Muestra	O ₂ , mg/L	botella 1	botella 2	botella 3
E1	-	0	0	0
E2	0.12±0.01	-	-	-
E3	0.0	0.3	1.92±0.02	0.82±0.01
E6	0.3 ±0.01	1.28±0.02	1.42±0.01	1.56±0.02
E7	0.38±0.01	0.61±0.02	0.8±0.01	0.73±0.01

Como puede observarse los valores medidos en laboratorio son bastante mayores a los *in situ*, esto puede ser debido a la “contaminación” de la muestra al tomarla. La reproducibilidad entre las distintas botellas de las medidas de laboratorio es buena, si exceptuamos las medidas de E3.

11.7. Algunos resultados de la depuradora del Campus de Tafira

Algunas medidas son bastante interesante porque se han reproducido cualitativamente en varias ocasiones.

Fecha: viernes, 1-2-2002, a partir de las 17 h.

Muestra	O ₂ , mg/L	T, °C
E1	-	-
E2	0.72 (0.6-0.85)	20
E3	2.3 (1.9-2.4)	19.4
E4	8.7 (8.4-9.04)	19.4
E5	5.3 (5.07-5.14)	17.5
E6	5.28 (4.5-6.5)	17.8
E7	2.08	15

Si representamos la distribución del OD en distintos muestreos tenemos la siguiente gráfica:

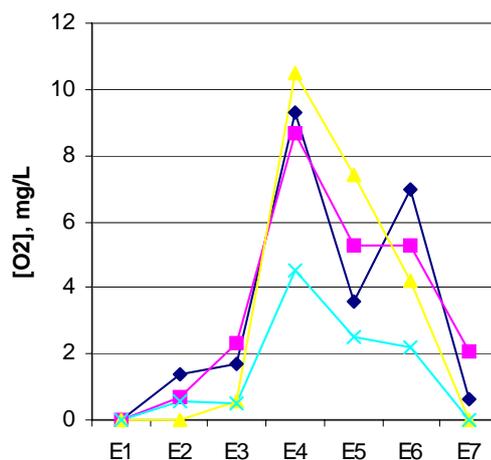


Figura 11.1. Distribución de la concentración de OD a lo largo de la depuradora natural del Campus de Tafira

Como podemos observar en la gráfica la oxigenación del agua es máxima en los canales (E4, E5 y E6), siendo mínimo el contenido en OD tanto en el estanque facultativo como después del canal de grava. Los valores bajos iniciales son lógicos si consideramos que se trata de agua residual cruda sin tratar, sin

embargo los valores bajos de la E7 se podría justificar por el flujo subsuperficial que se da entre E6 y E7, que se caracteriza por un menor contacto entre el agua y la atmósfera, y una menor actividad de algas y plantas a la hora de suministrar OD al agua. La justificación de estos bajos valores debe ser estudiada aún con más detenimiento.

11.8. Cuestiones.

1ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

- En agua de mar la solubilidad del O₂ es menor a la misma temperatura y presión, que en agua dulce.
- En aguas contaminadas la concentración de O₂ es menor que en aguas limpias debido a la presencia de materia orgánica y a la actividad bacteriana que la degrada.
- Cuando falta O₂ la descomposición de la materia orgánica por parte de los microorganismos se detiene.
- Los procesos más importantes que aumentan la concentración de O₂ en aguas naturales, son la fotosíntesis y la turbulencia (saltos de agua, viento, etc.).

2ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

- Las concentraciones típicas de O₂ en aguas dulces no contaminadas están entre 8 y 15 mg/L.
- Según la EPA estadounidense los electrodos selectivos para medir O₂ no sufren las interferencias del método de Winkler.
- Los electrodos para medir O₂ en agua cuentan con una membrana permeable a éste.
- La temperatura tiene poco efecto en la medida de O₂ con electrodo selectivo.

3ª. Indicar las afirmaciones verdaderas:

- En la calibración del electrodo, el cero se obtiene empleando una disolución acuosa de sulfito de sodio, Na₂SO₃,
- El sulfito de sodio, Na₂SO₃ es un reductor que elimina el O₂ disuelto de la disolución de calibración.
- Al tomar la medida se debe mantener el electrodo sumergido en la muestra al menos 1 minuto para que se alcance el equilibrio térmico electrodo-muestra.
- La concentración de O₂ disuelto debe realizarse en el laboratorio en vez de *in situ*.

4ª. Indicar las afirmaciones verdaderas. En las medidas de O₂:

- Si es en laboratorio se debe agitar la muestra con un agitador magnético.
- Si es en un río o en el mar, el movimiento natural del agua suele ser suficiente para tomar la medida.
- En aguas calmas se debe mantener electrodo totalmente inmóvil.
- Se mantiene el electrodo sumergido en agua entre medidas.

11.9. Referencias.

4. Baumgartner, D.J. en **Pollution Science**. Editores: Pepper I.L.; Gerba, C.P.; Brusseau, M.L. Academic Press., pág. 196, 1996.
5. Miller, R.M. en **Pollution Science**. Editores: Pepper I.L.; Gerba, C.P.; Brusseau, M.L. Academic Press, pág. 81, 1996.
6. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. EPA-600/4-79-020. Método 360.1, U.S.A.-EPA (Marzo, 1979).
7. Godé Lanao, L. Los electrodos selectivos en el análisis de aguas. Colección Temas Medioambientales. Ed: GPE Barcelona. 1996.
8. Manual del *Oxygen-Meter* de Aqualytic.



Foto 12.1. Muestras con distintas concentraciones de nitritos.

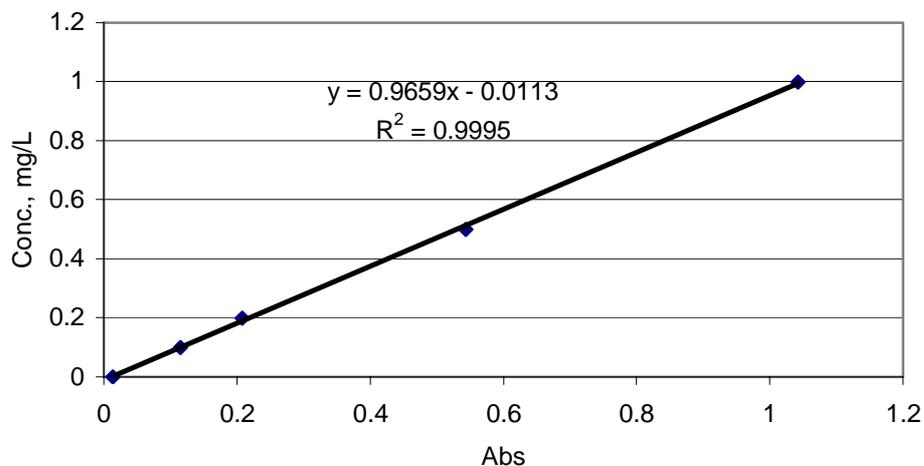
12.2. Reactivos.

- Disolución de **sulfanilamida**. Disolver 2.5 g de sulfanilamida en una mezcla de 25 ml de HCl concentrado y 150 ml de agua destilada. Diluir hasta 250 ml agua destilada.
- Disolución de **N(1-naftil)etilendiamina**. Diluir 0.25 g de dicloruro de N(1-naftil)etilendiamina en 250 ml de agua destilada y guardar en una botella oscura para preservar de la luz. Debe desecharse la disolución si adquiere color.

12.3. Patrones.

- **Patrones primarios.** Se preparan 250 ml de 1000 mg/L a partir de nitrito de sodio anhidro ($M = 69$ g/mol). A partir de éste preparar otro patrón de 100 mg/L.

- **Patrones secundarios.** Por diluciones sucesivas se preparan los patrones secundarios, que son a los que se medirán la absorbancia. Se pueden preparar los siguientes: 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1 y 2 mg/L, siendo el patrón de 0 mg/L aquel preparado con agua destilada y los reactivos. Una recta de calibrado típica suele tener el siguiente aspecto:



12.4. Procedimiento experimental.

- A **10 ml de muestra** añadir **0.2 ml** de la disolución de **sulfanilamida**.
- Agitar y dejar reaccionar durante 2 a 8 minutos.

- Añadir **0.2 ml** de la disolución de **N-naftiletildiamina** y mezclar.
- Después de 10 minutos y antes de 2 horas medir la absorbancia de la disolución a **543 nm**. Los patrones son tratados de igual modo. El blanco se hace con agua destilada a la que se le han añadido los reactivos en el mismo orden anterior. En caso de que la muestra tenga color entonces el blanco se hará con la misma muestra a la que se le añade sólo la sulfanilamida. En aguas contaminadas, que pueden presentar color se debe hacer el blanco con la muestra antes de añadirle los reactivos.

12.5. Referencias.

- Millero, Frank J. 1996. In: Chemical Oceanography. 2nd Edition. CRC Press, Inc. pp. 290.

13. ION FOSFATO, PO_4^{3-} .

El fósforo es un nutriente necesario para el crecimiento de las plantas y frecuentemente un factor limitante de la productividad vegetal. Consecuentemente, la introducción de cantidades traza de este elemento en aguas naturales puede dar lugar a fuertes cambios en la estructura de los ecosistemas. Uno de los procesos que puede darse es el de la **eutrofización**, que consiste en el crecimiento desmesurado de plantas, que al morir y descomponerse dan lugar a anaerobiosis, muerte de organismos, malos olores, procesos reductivos, precipitación y complejación de metales, etc.

Una medida de los requerimientos en nutrientes de los ecosistemas es la proporción de éstos en la biomasa, mediante el número de Redfield, que suele representarse como la proporción molar C:N:P = 106:16:1, ó 1:7:41 en relación másica.

13.1. FUNDAMENTO DEL MÉTODO.

El método se basa en la reacción del ión fosfato con un reactivo mixto para formar un complejo azulado, de forma que la intensidad del color es proporcional a la concentración de ión fosfato. La adición de ácido ascórbico, que actúa como reductor hace que el complejo sea estable durante horas, y que la salinidad de la muestra no afecte a la intensidad del color.

Se realiza una recta de calibrado preparando los patrones por diluciones sucesivas y midiendo la **absorbancia a 885 nm**. Por comparación de la absorbancia de la muestra con la de los patrones, se calcula la concentración de fosfatos.

13.2. REACTIVOS.

- **Acido sulfúrico** 0.5 L de 4.5 M.
- Disolución de **ácido ascórbico**: 1 g en 5 ml de agua destilada. Añadir 5 mL de sulfúrico 4.5 M.
- Disolución de **heptamolibdato amónico**. Disolver 6.25 g de heptamolibdato amónico en 62.5 mL de agua destilada.
- Disolución de **tartrato de amonio y potasio**. Disolver 0.25 g de tartrato de antimonio y potasio en 10 mL de agua destilada. La disolución es estable durante meses.
- **Reactivo mixto**. A la disolución de molibdato se le añadieron 175 mL de sulfúrico 4.5 M. Agitar y añadir la disolución de tartrato.

13.3. PATRONES.

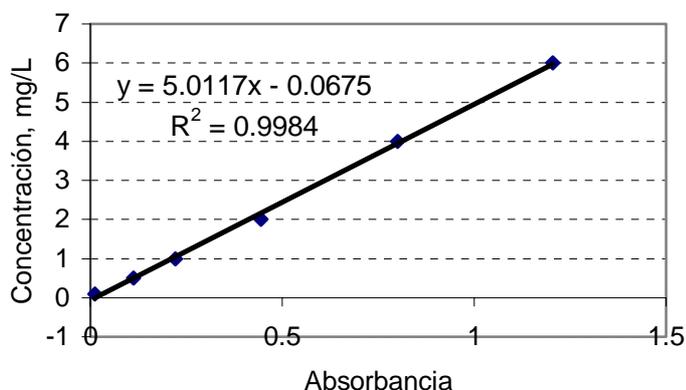
- **Patrón primario**. Preparar 25 mL de 1000 mg/L en fosfatos, a partir de fosfato potásico dihidrógeno (KH_2PO_4). Para ello tomar un vaso de precipitados de 25 ó 50 mL y pesar 0.0358 g (¡¡comprobar este resultado!!) en la balanza analítica. Añadir unos 10 mL de agua destilada y disolver la sal completamente. Pasar la disolución a un matraz aforado de 25 mL y enrasarlo con agua destilada lavando previamente el vaso de precipitados para arrastrar toda la sal.

- **Patrones secundarios**. A partir del patrón primario se prepara un patrón secundario de 100 mg/L y a partir de éste se preparan 25 mL de 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 mg/L. Además se prepara un blanco (0 mg/L) que consiste en agua destilada con los reactivos.

13.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

13.4.1. Medida de los patrones.

A 10 mL de cada patrón se le añaden 0.2 mL de reactivo mixto y 0.2 mL ácido ascórbico. El blanco se hace con agua destilada a la que se le han añadido los reactivos en igual cantidad y secuencia. Medir la absorbancia. Introducir los datos en el ordenador (Excel, Grapher, ...) y obtener la recta de calibrado. Sólo serán válidas las rectas que obtengan un $R^2 > 0.99$.



13.4.2. Medida de las muestras.

En aguas residuales suele ser necesario diluir las muestras debido a la alta concentración de fosfatos que pueden presentar. Además, las aguas naturales y residuales pueden presentar color, por lo que es necesario hacer un blanco para cada una de ellas. **Este blanco consiste en medir la absorbancia de la propia muestra antes de añadirle los reactivos.**

Diluir las muestras en un orden de magnitud. Para ello verter en un matraz aforado de 25 mL, 2.5 mL de muestra y enrasar. Medir la absorbancia. Añadir 0.5 mL de reactivo mixto, 0.5 mL de ácido ascórbico y medir la absorbancia de nuevo.

En el fichero donde se realizó la recta se introducirá la ecuación de ésta, de forma que calcule la concentración de fosfatos a partir de las absorbancias antes y después de añadir los reactivos, y además tenga en cuenta el factor de dilución. Por ejemplo, a partir de la recta anterior, y dando los valores de entrada:

Abs blanco? 0.09
 Abs muestra? 0.577
 Dilución, V_i/V_f ? 2.5 25

Conc.= 23.7 mg/L

Emplear la siguiente tabla para anotar los resultados:

Muestra	Abs. sin reactivos	Abs. con reactivos	[PO_4^{3-}], mg/L
E1			
E2			
E3			
E4			
E5			
E6			
E7			

14. FÓSFORO TOTAL.

Esta práctica consiste en la mineralización de la muestra en medio fuertemente ácido y a alta temperatura, al objeto de liberar el fósforo presente principalmente en la materia orgánica. Después de neutralizar la muestra se mide el fósforo total como fosfatos, vía fotométrica por medio de su complejo fosfomolibdico.

Esta práctica debe ser realizada a la vez que la determinación de fosfatos (práctica nº 13) para comparar ambos resultados.

14.1. Reactivos.

Los mismos que para medir fosfatos según la práctica anterior, además de ácidos sulfúrico y nítrico concentrados y NaOH 10 M.

14.2. Recta de calibrado.

14.2.1. Preparación de patrones.

Emplear el patrón de 1 g/L de fosfatos utilizado en práctica nº 13. A partir de este patrón primario se preparan patrones de 0, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L. Por ejemplo, tomando del patrón de 1000 mg/L los siguientes volúmenes y vertiéndolos en matraces de 25 mL, obtendremos las siguientes concentraciones:

Volumen a pipetear	Concentración final obtenida
0.25 mL	10 mg/L
0.5 mL	20 mg/L
0.75 mL	30 mg/L
1 mL	40 mg/L
1.25 mL	50 mg/L

A continuación se indica el proceso de digestión y neutralización que tanto muestras como patrones deben sufrir.

14.2.2. Digestión.

De cada patrón o muestra se toman 5 mL y vierten en los tubos del equipo digestor (foto 14.1.).

Cada tubo debe estar marcado con la concentración del patrón, o nombre de muestra correspondiente. En el blanco (patrón de 0 mg/L) se añaden 5 mL del agua utilizada para preparar los patrones. A cada tubo se añaden 0.5 mL de H₂SO₄ y 2.5 mL de HNO₃, ambos concentrados. Se introducen los tubos digestores en la gradilla que estará situada encima del bloque digestor de forma que los tubos queden introducidos también en los orificios del bloque digestor. Se tapan con el accesorio de succión. Se conecta el digestor y se deja que alcance la temperatura de 150 °C durante 15 minutos. Una vez pasados los 15 minutos de la digestión se apaga el bloque digestor y se enciende la bomba de succión para extraer y neutralizar los gases ácidos. A continuación se extrae la gradilla con los tubos aún tapados, y se deja que la bomba siga extrayendo hasta que éstos se hayan enfriado y no se observen gases.

14.2.3. Neutralización y medida fotométrica.

A continuación se vierte el contenido de los tubos digestores en un erlenmeyer, lavando el interior del tubo con pequeñas cantidades de agua destilada, para asegurarnos de que toda la disolución pasa al erlenmeyer. El volumen final del patrón no debe superar los 30-40 mL. Si la disolución se calienta, sumergirla en un recipiente con agua o hielo.

Para neutralizar la disolución se puede emplear un pH-metro o añadir fenolftéina. Se realizará añadiendo poco a poco, NaOH 10 M, de forma que el pH final no sea superior a 11. Una vez neutralizada se vierte en un matraz de 50 mL y se enrasa con agua destilada.

Para la medida fotométrica se toman 10 mL de la disolución enrasada y se vierten en un tubo de ensayo. Se le añaden 0.2 mL de reactivo mixto y 0.2 mL de ácido ascórbico. Al cabo de unos 5 minutos se mide la absorbancia a 885 nm, tal como se indica para medir fosfatos.

14.3. Resultados.

Las concentraciones de P total serán calculadas empleando la recta obtenida después de la digestión de los patrones. Las muestras siguen el mismo procedimiento digestión, neutralización y medida fotométrica que los patrones.

Comparar las concentraciones de fosfatos y P total, empleando sus rectas de calibración respectivas.

14.4. Referencias.

- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 1985, 16th edition, APHA, AWWA, WPCF, pág.

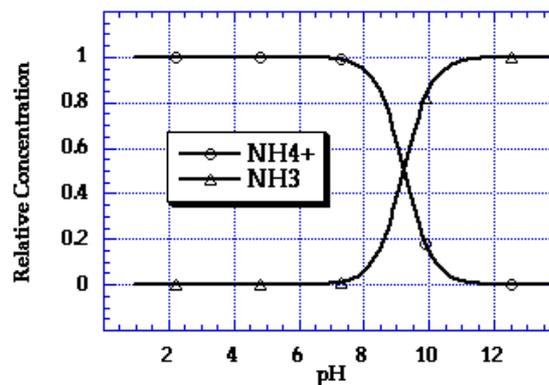
15. ION AMONIO, NH_4^+ , POR ELECTRODO SELECTIVO.

15.1. Introducción.

El ión amonio (NH_4^+) es uno de los integrantes del ciclo del N en sistemas naturales. En aguas residuales las formas de N más importantes son el N orgánico, amoniacal (NH_3 y NH_4^+), nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-). En aguas residuales domésticas no tratadas la forma predominante del N es la orgánica, de forma que las bacterias lo descomponen liberando N amoniacal, y si el medio es aerobio en nitritos y nitratos, por medio de la reacción de nitrificación:



La forma predominante del N amoniacal depende del pH del medio, de forma que a pH básico prevalecerá el amoniaco, que es mucho más tóxico que el amonio, la especie que prevalece a pH ácido.



15.2. Fundamento del método.

Los electrodos selectivos miden la concentración de ciertos iones disueltos en agua.

Cuentan con membranas sensibles a los iones que se desean medir, de forma que cuando son introducidos en la disolución que contiene el ion se desarrollara un potencial a ambos lados de la membrana, que depende de la concentración del ion. Para poder medir esta tensión se cierra el circuito con un electrodo de referencia. Los coeficientes de actividad iónicos de muestras y patrones tienen que ser iguales, para lo cual se ajusta la fuerza iónica de las disoluciones a un valor fijo, añadiendo una disolución ISA. Cada ion tiene que requerir una ISA determinada.

En estas condiciones puede formularse la ecuación de Nernst de la siguiente forma:

$$E = E_0 + m \ln C$$

donde E es el potencial medido, E_0 es el potencial estándar, m es la pendiente y C la concentración del analito. Representando el potencial de los patrones respecto a sus concentraciones se obtiene una curva logarítmica, que se puede linealizar si se elige un eje logarítmico para la concentración.

15.3. Equipo y disoluciones.

- ISA: NaOH 10 M.
- Equipo: ionómetro, electrodo selectivo de amonio, electrodo de referencia, sensor de temperatura, agitador magnético.

- Material de vidrio: vaso de precipitado de 100 mL, pipeta de 1 mL y matraz aforado de 50 mL. En la siguiente foto se muestra el equipo empleado para medir amonio con electrodo selectivo.



Foto 14.1. Equipo para medir iones por electrodos selectivos: ionómetro, electrodos y agitador.

15.4. Condiciones de la muestra.

- Debe ser acuosa y no contener disolventes orgánicos.
- La muestra y los estándares deben estar a la misma temperatura. 1°C de diferencia da lugar a un 2 % de error en la medida. Justo de antes del análisis debe añadirse a los estándares y muestras la disolución reguladora ISA (1 mL de ISA por cada 50 mL de muestra). Después de la adición el pH de la muestra debe estar entre 11 y 14, y tener una concentración de especies totales disueltas inferior a 1 M. Si no se cumple esta última condición diluir la muestra sin llegar a concentraciones de amonio inferiores a 10^{-5} M.

15.5. Optimización de las medidas.

Usar recipientes que reduzcan la relación area superficial/volumen. Tapar los recipientes de muestras y estándares entre medidas. Lavar los electrodos con agua destilada entre medidas. Agitar las disoluciones con agitadores magnéticos evitando que alteren la temperatura. Verificar el calibrado cada 2 h de trabajo, empleando un estándar. Comprobar que no quedan burbujas en la membrana del electrodo. Si la respuesta del electrodo es lenta, la membrana puede contener una capa superficial de contaminantes. En este caso sumergir el electrodo en agua destilada durante 5 minutos y después en un estándar durante 1 hora antes de usarlo.

15.6. Medida empleando recta de calibrado.

Los dos métodos más comunes son el de recta de calibrado y el de adiciones estándar. La medida con recta de calibrado implica obtenerla preferiblemente antes de empezar a medir las muestras. Para el análisis de aguas residuales suele ser suficiente hacer una recta de 1000, 100, 10 y 1 mg/L.

Para preparar 100 mL del patrón de 1000 mg/L se pesan 0.297 g de NH_4Cl sólido del 100 % (*hacer cálculo y comprobar si es correcto*). Los demás se preparan por diluciones sucesivas. Por ejemplo, pipeteando 5 mL del estándar de 1000 mg/L en un matraz de 50 mL y enrasando con agua destilada se obtiene el patrón de 100 mg/L, y así sucesivamente.

La medida de los patrones se hace siempre de más diluido a más concentrado. Tanto patrones como muestras se miden de la siguiente forma:

- Colocar un agitador magnético cerca del ionómetro debajo de los 3 electrodos: de temperatura, selectivo de amonio y de referencia. Lavar los electrodos con agua destilada.

- En un vaso de precipitados de 100 mL verter 50 mL de la muestra o patrón, añadirle 1 mL de ISA para amonio y un barra magnética. Introducir los electrodos en la disolución y conectar el agitador que debe estar en la velocidad de rotación mínima. Aumentar la velocidad hasta obtener una agitación razonable pero baja para no dañar los electrodos.

- Esperar a que la medida se estabilice y aparezca la palabra READY en el ionómetro.

- Anotar el potencial medido, que puede ser positivo o negativo.

- Verter la disolución al fregadero (cuidado con la barra magnética), lavar los electrodos con agua destilada y comenzar de nuevo con otra muestra o patrón.

La representación gráfica (Excel, Grapher...) de los potenciales frente a las concentraciones da una curva logarítmica cuya ecuación emplearemos para determinar las concentraciones de las muestras. El R^2 debe ser superior a 0.99.

15.7. Almacenamiento de las muestras.

- Las muestras alcalinas deben medirse al momento para minimizar las pérdidas de NH_3 . La velocidad de pérdida de amoniaco a temperatura ambiente en 100 mL de una disolución agitada es del 50 % en 6 h.

- Si las muestras deben ser almacenadas acidificarlas ligeramente (pH 6) añadiéndoles 5 mL de HCl 0.1 M por cada litro de muestra y almacenarlas en recipientes de cierre hermético. El pH se vuelve básico añadiendo a las muestras la disolución ISA, justo antes de medir.

15.8. Almacenamiento del electrodo.

- **Entre medidas** mantener el electrodo sumergido en una disolución estándar 10^{-3} M ó 10 ppm a la que se le haya añadido ISA. Para medidas a bajas concentraciones, mantenga el electrodo en un tampón de pH 4.

- Entre 1 noche y 1 una semana sumergir el electrodo en una disolución patrón 0.1 M o 1000 ppm **sin** ISA.

- Para más de 1 semana o tiempo indefinido, desmontar el electrodo completamente, enjuagar con agua destilada todas las partes (cuerpos interior y exterior y tapa inferior). Secar y montar de nuevo el electrodo sin membrana ni disolución interna.

15.9. Comprobación del electrodo.

Este procedimiento mide la pendiente del electrodo, es decir la variación de potencial en mV que se produce cada variación de la concentración de analito de 1 orden de magnitud. Ésta es la mejor forma de determinar si el electrodo funciona de forma adecuada, y es imprescindible cuando se mide por el método de la adición estándar.

La comprobación de la pendiente del electrodo se realiza de la siguiente forma:

1º. Verter 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitado de 150 mL y añadir 2 mL de la disolución ISA (de ajuste de la fuerza iónica y el pH). Conectar el agitador magnético.

2º. Introducir el electrodo de referencia, el de temperatura y el selectivo en la disolución evitando que queden burbujas atrapadas en la membrana del electrodo selectivo.

3º. Pipetear 1 mL de un estándar de NH_4Cl 0.1 M ó 1000 ppm en el vaso, dejar agitando hasta homogeneizar. Cuando se estabilice la lectura anotar el potencial, mV.

4º. Pipetear 10 mL más del mismo estándar en el vaso y agitar. Medir el nuevo potencial.

5º. La diferencia entre ambos potenciales es la pendiente del electrodo, y debe estar en el intervalo entre 54 y 60 mV, cuando la temperatura de la disolución está entre 20 y 25°C.

15.10. Cuestiones.

1. Indicar lo verdadero. En la determinación de amonio por electrodo selectivo:

- Se filtra la muestra para eliminar la turbidez, porque reduce la sensibilidad del método.
- Se emplean tres electrodos: el selectivo del ion, uno de referencia y otro de temperatura.
- Se añade una disolución ISA-TISAB que consiste en NaOH 10 M, para disminuir el pH para y convertir todo el amonio en amoniaco.
- Es un electrodo selectivo al gas amoniaco, no al ion amonio.

2. Indicar lo verdadero. En la determinación de amonio por electrodo selectivo:

- Se mide la diferencia de potencial generada por la diferencia de concentraciones del ion a ambos lados de la membrana del electrodo.
- Realmente es un electrodo sensible al gas amoniaco, que difunde a través de la membrana.
- La relación entre concentración y potencial eléctrico es lineal, por lo que se ajustan a rectas.
- Las muestras deben ser transparentes ya que el color interfiere en la medida.

3. Indicar lo verdadero. En la determinación de amonio por electrodo selectivo:

- La adición de la ISA aumenta el pH para convertir todo el amonio en amoniaco, que al ser un gas difunde a través de la membrana selectiva.
- Se emplea siempre el método de recta de calibrado, nunca el de adiciones estándar.
- Se debe medir una recta de calibrado siempre que se va a medir, ya que la señal del electrodo puede cambiar con el tiempo.
- Al representar la recta de calibrado se obtiene una curva con términos en exponencial neperiana.

4. Indicar lo verdadero. En la determinación de amonio por electrodo selectivo:

- Se emplea una recta de calibrado siempre que se tengan muchas muestras y las posibles interferencias de la matriz no sean importantes.
- Se emplea el método de adiciones estándar si el número de muestras no es excesivamente alto, las interferencias de la matriz no son importantes y se requiere una alta exactitud y precisión
- Las muestras y los patrones de la recta deben tener la misma temperatura.

- Se emplea un volumen de muestra de unos 50 mL.

5. Indicar lo verdadero. En la determinación de amonio por electrodo selectivo:

- La pendiente del electrodo mide la diferencia de potencial entre dos disoluciones cuya concentración del ion difiera en 1 orden de magnitud.
- Se deben emplear recipientes para las muestras que reduzcan al máximo la posible evaporación del amoniaco.
- Cuando se mide la recta de calibrado siempre se empieza por el patrón más concentrado.
- Se añade la ISA justo antes de medir para minimizar pérdidas por volatilización del amonio.

6. Indicar lo verdadero. En la determinación de amonio por electrodo selectivo:

- Las temperaturas de muestras y patrones puede ser cualquiera dentro de un intervalo razonable, y distintas entre sí.
- Si se emplea una recta de calibrado no es necesario comprobar además la pendiente del electrodo, ya que podemos emplear las diferencias de potencial entre los patrones adecuados.
- Los potenciales medidos siempre tienen que ser positivos, ya que potenciales negativos no tienen sentido.
- Por la misma razón anterior la pendiente de la recta debe ser siempre positiva.

7. Indicar lo verdadero. El ion amonio, NH_4^+ :

- Es un nutriente limitante del crecimiento de las plantas que puede producir eutrofización.
- Es liberado de la materia orgánica en descomposición por la actividad bacteriana.
- Su concentración en aguas residuales depuradas debe ser siempre la mínima.
- En la reutilización de aguas residuales depuradas para riego puede suponer un importante ahorro en fertilizantes.

16. ION SODIO, Na⁺, POR ELECTRODO SELECTIVO.

16.1. Introducción.

Las aguas residuales pueden aportar altas concentraciones de sales, y en particular de sodio al suelo agrícola. Esto puede limitar su reutilización para el riego, ya que un exceso de sodio puede ser tóxico para las plantas, además de reducir la permeabilidad del suelo.

A partir de las concentraciones de sodio, calcio y magnesio podemos determinar el R.A.S. o razón de absorción de sodio que junto con la conductividad eléctrica de la muestra nos dan una idea de la calidad del agua para riego según las normas Riverside (U.S. Solid Salinity Laboratory).

16.2. Material.

- Disolución ISA: trietanolamina 1 M.
- Disolución patrón de 10.000 mg/L a partir de NaCl.
- Equipo: ionómetro, electrodos selectivo y de referencia para sodio, sensor de temperatura, agitador magnético.
- Material de vidrio: vaso de precipitado de 100 mL, pipetas de 1 y 10 mL y matraz aforado de 50 mL.

16.3. Medida de la muestra.

Se realizará por el método de adición estándar, por lo que las medidas de los volúmenes de muestra y patrón deben ser lo más exactas posible. Antes de iniciar la medida de las muestras es aconsejable determinar la pendiente del electrodo tal como se indica en la práctica de determinación de amonio.

El proceso continúa de la siguiente forma:

- Lavar los electrodos con agua destilada.
- Medir con matraz aforado 50 mL de muestra y verterlos en un vaso de 100 mL, añadirle 1 mL de ISA y medir el potencial.
- Añadir 5 mL del patrón de 10.000 mg/L y medir el potencial.

16.4. Cálculo de la concentración de sodio.

Se emplea la siguiente expresión en Excel:

$$=+(D2/C2)/(((1+D2/C2)*POTENCIA(10,ABS(B2-A2)/E2))-1)) \times F2$$

donde:

	A	B	C	D	E	F
1	Pot. muestra?	Pot. muestra + std?	V. muestra?	V. std.?	Pdte. electrodo?	[Std]?, mg/L
2						

Ejemplo. Muestra de salida (E7) de la depuradora del 24-1-2003.

Datos:

Pot. muestra: 44.4 mV

Pot. muestra + std.: 101.4 mV

V. muestra: 50 mL.

V. std.: 10 mL

Pdte. electrodo: 54.7 mV

[Std]: 10.000 mg/L

Resultado: $[\text{Na}^+] = 163.7 \text{ mg/L}$.

16.5. Cuestiones.

1. Indicar lo verdadero. En la determinación de sodio por electrodo selectivo:

- La ISA que se emplea es la misma que para determinar el ion amonio.
- Si se usa el método de adiciones estándar se debe determinar la pendiente del electrodo antes de empezar a medir.
- La pendiente del electrodo debe estar en torno a 57 mV, para $20^\circ\text{C} < T < 25^\circ\text{C}$.
- El electrodo de referencia se emplea para cerrar el circuito.

2. Indicar lo verdadero. En la determinación de sodio por electrodo selectivo:

- Cuando se emplea el método de adiciones estándar, se añade un patrón cuya concentración final después de añadido a la muestra, sea la mitad de la concentración esperada del analito.
- Cuando se emplea la recta de calibrado con los patrones de 1000, 100, 10 y 1 mg/L, obtenemos la concentración de la muestra en moles/litro.
- Para preparar 100 mL del patrón de 10.000 mg/L de sodio a partir de NaCl sólido puro, hay que pesar 2,5435 g.
- Las rectas de calibrado pueden prepararse por diluciones sucesivas, empleando los erlenmeyers apropiados.

3. Indicar lo verdadero. En la determinación de sodio por electrodo selectivo:

- En la preparación de los patrones se emplean vasos de precipitados de 50 mL para enrasar correctamente.
- El método de adición estándar consiste en medir el potencial de la muestra antes de añadirle la disolución ISA, añadir la ISA y un volumen conocido de un patrón.
- El método de adición estándar consiste en medir el potencial de la muestra después de añadirle la disolución ISA, añadir 1 mL del patrón y medir el potencial, añadir otros 10 mL de patrón y medir de nuevo el potencial.
- Cuando se emplea el método de adición estándar, los volúmenes de todas las disoluciones deben ser cuidadosamente medidos, para lo cual deben emplearse matraces aforados y pipetas.

4. Indicar lo verdadero. En la determinación de sodio por electrodo selectivo:

- Cuando se emplea el método de adición estándar, los volúmenes de todas las disoluciones deben ser cuidadosamente medidos. En este caso nada mejor que emplear un buen vaso de precipitados, bien calibrado.
- Para preparar 50 mL del patrón de 1000 mg/L, se puede pipetear 5 mL del de 10.000 mg/L, verterlo en un matraz de 50 mL y enrasar con agua destilada.
- La medida del ion empleando recta de calibrado y adición estándar no tiene que dar lo mismo, pudiendo variar el resultado en un 100 % ó más.

- Si se emplea el método de adiciones estándar se debe eliminar el color de la muestra.

5. Indicar lo verdadero. El ion sodio, en aguas residuales depuradas:

- Puede limitar la reutilización para el riego si su concentración es excesiva.
- Si comparamos la concentración de sodio con el RAS (razón de absorción de sodio) podemos determinar la calidad del agua para el riego.
- Su concentración junto con el valor del RAS, determina el peligro de salinización del suelo en caso de emplear el agua para el riego.
- Es un nutriente que puede ahorrar mucho dinero a los agricultores.

17. ION CLORURO, Cl⁻, POR ELECTRODO SELECTIVO.

17.1. Introducción.

Los cloruros son de los iones que suelen estar presentes en mayor cantidad en todas las fuentes de abastecimiento de agua. Dan sabor salado al agua dependiendo de qué sal formen parte, de manera que cuando están como NaCl se detecta a partir de 250 mg/L, mientras que si están como CaCl₂ ó MgCl₂ el sabor salado no es detectable hasta alcanzar 1000 mg/L.

El cloruro es esencial en la dieta y pasa a través del sistema digestivo, inalterado. Un alto contenido de cloruros en el agua para uso industrial, puede causar corrosión en las tuberías metálicas y en las estructuras. La máxima concentración permisible de cloruros en el agua potable es de 250 ppm, este valor se estableció más por razones de sabor, que por razones sanitarias.

Respecto a la reutilización de aguas residuales depuradas para riego agrícola, los cloruros son los más peligrosos de entre los aniones, y su toxicidad se presenta en los agríos en forma de quemaduras en las hojas, en particular en el ápice. El exceso de cloruros dificulta la absorción del nitrógeno (nitratos) y fósforo (fosfatos).

17.2. Material.

- Disolución ISA: NaNO₃ o KNO₃ 2 M.
- Disolución patrón de 10.000 mg/L a partir de NaCl.
- Equipo: ionómetro, electrodos selectivo y de referencia para cloruros, sensor de temperatura y agitador magnético.
- Material de vidrio: vaso de precipitado de 100 mL, pipetas de 1 y 10 mL y matraz aforado de 50 mL.

17.3. Medida de la muestra.

Se realizará por el método de adición estándar, por lo que las medidas de los volúmenes de muestra y patrón deben ser lo más exactas posible. Antes de iniciar la medida de las muestras es aconsejable determinar la pendiente del electrodo tal como se indica en la práctica de determinación de amonio.

El proceso continúa de la siguiente forma:

- Lavar los electrodos con agua destilada.
- Medir con matraz aforado 50 mL de muestra y verterlos en un vaso de 100 mL, añadirle 2 mL de ISA y medir el potencial.
- Añadir 10 mL del patrón de 10.000 mg/L y medir el potencial.

17.4. Cálculo de la concentración de sodio.

Se emplea la siguiente expresión en Excel:

$$=+(D2/C2)/(((1+D2/C2)*POTENCIA(10,ABS(B2-A2)/E2))-1)) \times F2$$

donde:

	A	B	C	D	E	F
1	Pot. muestra?	Pot. muestra + std?	V. muestra?	V. std.?	Pdte. electrodo?	[Std]?, mg/L
2						

Ejemplo. Muestra de salida (E7) de la depuradora del 24-1-2003.

Datos:

Pot. muestra: 44.4 mV

Pot. muestra + std.: 101.4 mV

V. muestra: 50 mL.

V. std.: 10 mL

Pdte. electrodo: 54.7 mV

[Std]: 10.000 mg/L

Resultado: [Cl⁻] = 163.7 mg/L.

1. Referencias.

- http://www.fertiberia.com/fertirrigacion/guia_de_abonado/recomendaciones/consejos_seleccion/
- <http://www.avantel.net/~arbolag/content.htm>

18. DETERMINACIÓN DEL SAR Y DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA RIEGO.

A partir de los datos de conductividad eléctrica y el SAR (o RAS en español) se puede clasificar el agua según las normas Riverside, que es un método fundamental para definir su calidad. La determinación del RAS se realiza por medio de la siguiente expresión, en la que todos los parámetros están en meq/L.

$$R.A.S. = \frac{Na}{\sqrt{\frac{1}{2}(Ca + Mg)}}$$

Figura 18.1. Normas de Riverside para evaluar la calidad de las aguas de riego. (U.S. Soil Salinity Laboratory). Fuente: Blasco y de la Rubia (Lab. de suelos IRYDA, 1973)

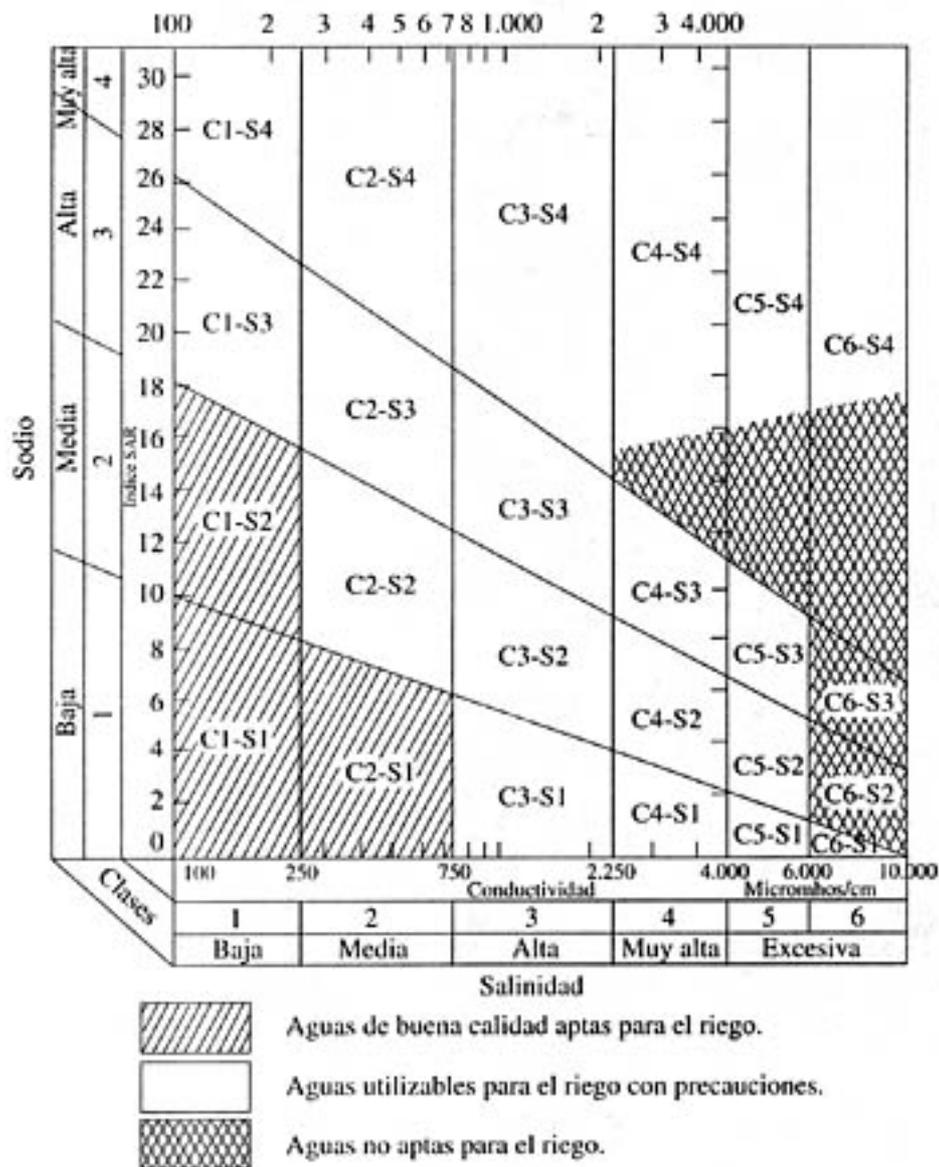


Tabla 18.1. Clasificaciones de las aguas según las normas Riverside

Tipos	Calidad y normas de uso
C ₁	Agua de baja salinidad, apta para el riego en todos los casos. Pueden existir problemas sólo en suelos de muy baja permeabilidad.
C ₂	Agua de salinidad media, apta para el riego. En ciertos casos puede ser necesario emplear volúmenes de agua en exceso y utilizar cultivos tolerantes a la salinidad.
C ₃	Agua de salinidad alta que puede utilizarse para el riego de suelos con buen drenaje, empleando volúmenes de agua en exceso para lavar el suelo y utilizando cultivos muy tolerantes a la salinidad.
C ₄	Agua de salinidad muy alta que en muchos casos no es apta para el riego. Sólo debe usarse en suelos muy permeables y con buen drenaje, empleando volúmenes en exceso para lavar las sales del suelo y utilizando cultivos muy tolerantes a la salinidad.
C ₅	Agua de salinidad excesiva, que sólo debe emplearse en casos muy contados, extremando todas las precauciones apuntadas anteriormente.
C ₆	Agua de salinidad excesiva, no aconsejable para riego.
S ₁	Agua con bajo contenido en sodio, apta para el riego en la mayoría de los casos. Sin embargo, pueden presentarse problemas con cultivos muy sensibles al sodio.
S ₂	Agua con contenido medio en sodio, y por lo tanto, con cierto peligro de acumulación de sodio en el suelo, especialmente en suelos de textura fina (arcillosos y franco-arcillosos) y de baja permeabilidad. Deben vigilarse las condiciones físicas del suelo y especialmente el nivel de sodio cambiante del suelo, corrigiendo en caso necesario
S ₃	Agua con alto contenido en sodio y gran peligro de acumulación de sodio en el suelo. Son aconsejables aportaciones de materia orgánica y empleo de yeso para corregir el posible exceso de sodio en el suelo. También se requiere un buen drenaje y el empleo de volúmenes copiosos de riego.
S ₄	Agua con contenido muy alto de sodio. No es aconsejable para el riego en general, excepto en caso de baja salinidad y tomando todas las precauciones apuntadas.

Referencia.

1. http://www.infoagro.com/riegos/diagnostico_aguas2.asp.

19. BORO.

19.1. Introducción.

El Boro es un oligoelemento para las plantas, nutriente esencial para su metabolismo pero a muy bajas concentraciones, ya que a niveles mayores resulta tóxico. Por tanto es un elemento que debe ser medido en suelos y aguas de riego.

19.2. Fundamento del método.

La determinación de B en agua suele realizar se mediante la medida colorimétrica del complejo del elemento con la azometina-H a pH 5.1. Se añade EDTA a la disolución tampón para evitar interferencias por parte de Cu y Fe en la formación del complejo. Se mide la absorbancia de muestras y patrones a 430 nm.

El material a emplear en esta práctica debe ser de plástico, debido a que el vidrio (borosilicatos) puede contaminar muestras y patrones. Sin embargo, se puede prevenir la liberación de B del material de vidrio, dejándolo en reposo en HNO₃ 4 M durante la noche y lavándolo posteriormente. Reactivos y patrones deben ser transferidos a envases de plástico inmediatamente después de su preparación.

19.3. Reactivos.

- Agua destilada de menos de 200 μ S/cm a 25°C y pH > 5.6.
- Azometina-H. Disolver 0.9 g de azometina-H en unos 75 mL de agua destilada. Añadir 2 g de ácido ascórbico y enrasar a 100 mL. Guardar refrigerado en recipiente plástico y reemplazar cada 15 días.
- Tampón. Disolver en unos 400 g de agua: 250 g de acetato amónico, 22.3 g de la sal disódica de EDTA, 4.8 g de NaOH y 10 g de ácido nitrilo triacético. Conviene disolverlos por separado y mezclarlos después. Se añaden 125 mL de ácido acético concentrado, se agita y se guarda en frasco de polietileno.

19.4. Recta de calibrado.

Preparar un patrón de B de 1000 mg/L disolviendo 0.5714 g de ácido bórico en 100 mL de disolución. El H₃BO₃ no debe secarse porque pierde agua y se transforma en HBO₂.

Preparar una recta de calibrado con patrones de: 10, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5 y 0 mg/L..

A 2 mL de muestra o patrón añadir 2 mL de tampón y 1 mL de azometina. Agitar y dejar desarrollar el color durante 30-60 minutos pero no más de 90 minutos. Medir la absorbancia a 430 nm.

Calcular la recta de calibrado. El coeficiente de regresión R² debe ser > 0.99. De lo contrario repetir las determinaciones.

Con la ecuación de la recta determinar las concentraciones de las muestras correspondientes.

19.5. Referencias.

- Métodos de análisis de tejidos vegetales. Angélica Sadzawka R., Renato Grez Z., María Adriana Carrasco R. y María de la Luz Mora G. 2004. Comisión de Normalización y Acreditación. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo.

20. DESTRUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA.

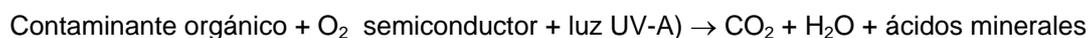
20.1. Introducción.

Al igual que muchas industrias, los colegios y universidades se encuentran con graves problemas a la hora de gestionar sus residuos de laboratorio. Sin embargo, estas instituciones académicas, a diferencia de la industria, generan pequeñas cantidades de residuos, principalmente en los laboratorios de investigación y docencia. Otra de las características importantes de los residuos de laboratorio generados por la universidad es su tremenda variabilidad, de forma que podemos encontrar todo tipo de disolventes, ácidos, sales, metales pesados, etc. Además, su composición cambia con cada nuevo proyecto de investigación o práctica de laboratorio (Ashbrook and Reinhardt, 1985). En el caso particular de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, la lejanía respecto al punto de tratamiento, encarece aún más el proceso. Por todo ésto se considera imprescindible fomentar la aplicación de medidas de reducción, tratamiento y destrucción *in situ*, de residuos de laboratorio (Herrera Melián y col, 2000)

Por otro lado, la aplicación de técnicas de destrucción de residuos es de un inestimable valor pedagógico para el alumno, ya que sirven para ilustrar principios teóricos y fenómenos naturales, dándoles una aplicación muy concreta y cercana a él.

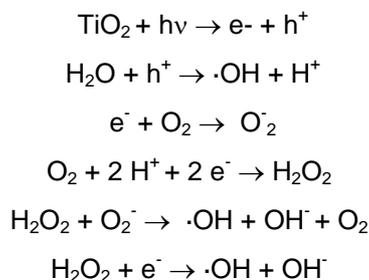
Una de las técnicas de tratamiento de residuos más interesantes y de mayor desarrollo en los últimos años es la fotocatalisis, especialmente en la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos. Prueba de ello es el gran número de publicaciones científicas que han aparecido en este area.

La fotocatalisis con TiO₂ emplea la luz ultravioleta y una suspensión de este semiconductor, para generar radicales fuertemente oxidantes, principalmente radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que pueden mineralizar completamente compuestos orgánicos tóxicos disueltos en agua. El proceso global puede resumirse de la siguiente forma:



La irradiación del TiO₂ con luz de $\lambda < 360$ nm produce la fotoexcitación de éste, originando un electrón excitado, que al absorber la energía pasa de la banda de valencia a la banda de excitación, dejando un hueco positivo ($\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$).

En disolución acuosa el agua reacciona con el hueco ($\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$) y el oxígeno presente en disolución capta el electrón ($e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$). Así se reduce la recombinación de electrones y huecos y la desactivación del TiO₂. El mecanismo propuesto para la formación de los distintos radicales es el siguiente:



En esta práctica estudiaremos el proceso de degradación de residuos de *p*-nitrofenol, mediante fotocatalisis empleando la luz solar como fuente de radiación ultravioleta (Herrera Melián y col., 2001). El *p*-nitrofenol es uno de los 114 orgánicos contaminantes listado por la E.P.A. y su concentración máxima de vertido es de 20 ppb.

20.2. Material y método.

20.2.1. Material: vasos de precipitados, probetas y matraces erlenmeyer de 250 ml o superior, agitadores magnéticos, barras magnéticas, pH-metro, ácido nítrico diluido, hidróxido sódico diluido, espectrofotómetro UV-vis, jeringas, filtros-cápsula de 0.45 μm , TiO_2 Degussa P-25.

20.2.2. Se seguirá el siguiente procedimiento experimental:

- 1) Tomar 3 erlenmeyer de 250 ml o superior, 3 agitadores y 3 barras magnéticas.
- 2) Añadir a cada uno de ellos 250 ml de p-nitrofenol filtrado y ajustar el pH a 4.5, empleando ácido nítrico (¡no usar HCl!) y NaOH.
- 3) En uno de los matraces poner sólo el p-nitrofenol, taparlo no herméticamente, de forma que el aire pueda entrar. En los otros dos matraces poner p-nitrofenol + TiO_2 (1 g/l), pero forrando completamente uno de ellos, para que la luz no pueda entrar.
- 4) Colocar los matraces al sol, y encender los agitadores de forma que haya una buena turbulencia en el interior.

5) **Medidas.** La destrucción del p-nitrofenol será seguida por medidas de absorbancia ($\lambda = 400 \text{ nm}$).

Las medidas se realizan cada 15 minutos durante la primera hora, y posteriormente cada media hora, hasta obtener 3 valores de absorbancia inferiores a 0.005. Para ello tomar una muestra de unos 20 ml de cada matraz en vasos de precipitados. Medir la temperatura y el pH de las muestras. Las muestras con TiO_2 deben ser filtradas con la jeringa y el filtro cápsula, antes de medir la absorbancia. Asegúrese de que no pasa nada de TiO_2 , ya que esto interfiere en la medida.

Recordar que *no es posible medir la absorbancia si el pH de la muestra no está entre 10-12*.

Antes de la próxima toma de muestras, limpiar el filtro cápsula pasándole agua destilada a su través, **despacio** y en sentido contrario al de filtración de la muestra, hasta desalojar el TiO_2 del filtro.

20.3. Resultados.

20.3.1. Determinar si se ha alcanzado el límite de vertido del p-nitrofenol.

20.3.2. Presentar los resultados en una sola gráfica. En el eje vertical representar concentración de p-nitrofenol en ppm, y en el eje horizontal la hora de muestreo. Comentar si es necesario emplear TiO_2 y luz para la mineralización del p-nitrofenol.

20.3.3. Comentar qué se pretende medir con los blancos realizados.

20.4. Referencias.

- Ashbrook, P.C. and Reinhardt, P.A. Hazardous wastes in academia. *Environmental Science and Technology*, (1985), Vol. 19 (12), 1150-1155.

- J.A. Herrera Melián, E. Tello Rendón, A. Viera Suárez, J.M. Doña Rodríguez, C. Valdés, J. Araña and J. Pérez Peña. Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability. *Water Research* (2000), Vol. 34, No. 16, pp. 3967-3976.

- J. A. Herrera Melián, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, Soler Vila, M. Brunet Quetglas, A. Albera Azcárate and L. Pascual Pariente. Solar photocatalytic destruction of p-nitrophenol. Pedagogical application of lab wastes. *Journal of Chemical Education*, 2001, Vol. 78, No. 6, June, 2001.

20.5. Cuestiones.

1. Indicar lo verdadero. Respecto a la fotocatalisis con TiO_2 :

Necesita luz infrarroja para activar el semiconductor.

La luz UV puede hacer que electrones de banda de conducción pasen a la banda de valencia y generen pares electrón-hueco que pueden dar lugar a radicales altamente oxidantes como el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$.

Puede emplear luz solar, y ese es uno de sus aspectos interesantes. Sin embargo, la eficiencia del proceso con luz solar es siempre varios órdenes de magnitud menor que con lámpara.

Puede aplicarse a descontaminar aguas residuales industriales con compuestos orgánicos.

2. Indicar lo verdadero.

El analizador de COT nos indica cuántos compuesto de C, N y P hay en disolución.

Una reducción del COT de una muestra no indica sólo mineralización, sino también transformación de los compuestos iniciales.

El COT nos da medidas de concentración en mg/L.

Si en la degradación fotocatalítica de un contaminante orgánico el COT de la disolución no baja significa que no está ocurriendo nada.

3. Tachar en el recuadro lo que sea verdadero. En las medidas por HPLC:

Se cuantifica el area del pico de la sustancia que se mide.

La identificación de un pico se da teniendo en cuenta el tiempo de retención al cual aparece en el cromatograma.

La primera parte de la técnica consiste en separar los diferentes componentes de la muestra aprovechando la distinta afinidad de los distintos compuestos por el material de relleno, o fase estacionaria de la columna.

El grado de afinidad de un compuesto por el material de relleno de la columna cromatográfica es inversamente proporcional a su tiempo de retención.

4. Tachar lo verdadero en el recuadro. En la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos:

Hace falta agitar la muestra para que el TiO_2 no decante y para proporcionar O_2 al proceso.

Una reducción del COT de la muestra suficientemente alta (mayor al 80%) asegura la destoxificación de la muestra.

Pueden formarse intermedios de reacción más tóxicos que los compuestos iniciales.

Puede emplearse la técnica como pretratamiento antes de un sistema biológico para reducir su toxicidad.

5. Tachar lo verdadero en el recuadro. En la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos:

Conviene hacer un ensayo que consista en añadir TiO_2 pero eliminar la luz para determinar si existe adsorción del compuesto en el semiconductor.

Conviene hacer un ensayo que consista en exponer la muestra a la luz, sin añadirle TiO_2 para determinar si existen reacciones fotoquímicas de descomposición no catalizadas por el TiO_2 .

Conviene hacer un ensayo con la muestra no expuesta a la luz y sin TiO_2 para determinar si el compuesto es volátil.

Si la muestra a tratar contiene una alta concentración de volátiles (COV), las reducciones de COT medidas no indicarían sólo degradación sino además transferencia del contaminante al aire.

6. Tachar lo verdadero en el recuadro. En la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos:

Puede obtenerse la decoloración de la muestra tratada

El color es un parámetro de calidad del agua, luego su eliminación de la muestra permite su vertido como agua residual.

La eliminación del color de una muestra indica la mineralización de los compuestos que dan color.

La única forma de medir compuestos orgánicos es mediante la medida del COT.

7. Tachar lo verdadero en el recuadro. En la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos:

El COT puede mantenerse constante o bajar. Si sube es indicativo de un problema de contaminación.

En las medidas de HPLC puede ir apareciendo otro pico que puede ser debido a la formación de un intermedio de reacción.

Tanto las medidas de COT como de HPLC necesitan un mínimo de 20 mL cada una.

Se puede emplear la concentración de TiO_2 y el pH que se quiera ya que esto no afecta a los resultados.

8. ¿Qué aspectos debes tener en cuenta a la hora de determinar la longitud de onda a la que se trabaja en HPLC=?

- Que la fase móvil absorba a la misma longitud de onda que el compuesto que vamos a medir.
- Que la longitud de onda se corresponda con el punto de máxima absorción del compuesto que vamos a medir.
- Que el agua forme un complejo con el compuesto que se va a medir que aumente la intensidad de la absorción
- Que la fase móvil no absorba en un amplio intervalo de la longitud de onda que vamos a medir.

9. Se realiza el mismo experimento fotocatalítico con TiO_2 uno en presencia de una lámpara ultravioleta y otro con luz solar y obtienes una efectividad del 10 % mayor en el ensayo con la lámpara. Esto es debido a:

- La potencia de la radiación UV en la lámpara en la región óptima para el proceso de degradación es mayor que la luz solar.
- Que los procesos de adsorción son mayores cuando se utiliza una lámpara y eso da lugar a una mayor degradación.
- Que con la luz solar la radiación no es constante y por tanto la eficiencia no se puede comparar.
- Que con luz solar al existir un espectro más amplio de radiación se pueden producir procesos diferentes que pueden modificar la degradación.

10. Se realizar el mismo experimento fotocatalítico con tres reactores uno con 0.5 g/l de TiO_2 , otro con 1 g/l de TiO_2 y otro con 2 g/l de TiO_2 . Después de 2 horas en reacción los porcentajes de degradación del TOC son de 40, 70 y 30 respectivamente. Las razones de esta diferencia pueden ser que:

- Estos resultados no tienen sentido, porque al aumentar la concentración de catalizador siempre tiene que aumentar la degradación.
- Con 1 g/l puede ser más eficiente al existir menor dispersión de la radiación en el reactor.
- Con 2 g/l la adsorción es mayor y envenena el catalizador.
- Aunque el porcentaje de degradación con 2 g/l sea menor es posible que la degradación de alguno de los compuestos sea mayor al producirse un mayor número de radicales.

11. En un estudio fotocatalítico con un determinado residuo se obtienen los siguientes resultados:

Tiempo	hv	$\text{TiO}_2 + hv$	TiO_2
	TOC-HPLC	TOC -HPLC	TOC-HPLC
0	100-25	100-25	100-25
20	99.5-25	99.5-22	100-25
40	99.3-25	99.3-19.7	100-25
60	98.8-25	98.8-15.3	100-25
80	98.4-25	98.4-13.3	100-25
100	98.0-25	98.0-10.4	100-25
120	97.7-25	97.7-8.7	100-25
140	97.3-25	97.3-6.9	100-25

A partir de estos resultados podemos concluir que:

- Que tiene lugar una importante adsorción.
- Que alguno de los compuestos presentes en el residuo es fotoquímicamente activo pero no fotocatalíticamente degradable.
- Que el compuesto que estamos analizando por HPLC es fotocatalíticamente mineralizable.
- Que después de 140 minutos de reacción no hemos conseguido destoxificar el residuo.

12. En un estudio fotocatalítico se obtienen los siguientes resultados:

Tiempo	hv	$\text{TiO}_2 + hv$	TiO_2
	TOC-HPLC	TOC -HPLC	TOC-HPLC
0	100-25	100-25	100-25
20	100-24.8	80.3-22	87-25
40	100-24.7	77.4-21.3	89-25
60	100-24.5	78.1-20.8	93-25
80	100-24.3	73.2-19.0	87-25
100	100-24.2	71.4-17.1	90-25

120	100-24.0	69.9-16.4	94-25
140	100-23.7	68.3-15.7	91-25

A partir de estos resultados podemos concluir que:

- Que tiene lugar una importante adsorción.
- Que alguno de los compuestos presentes en el residuo es fotoquímicamente activo pero no fotocatalíticamente degradable.
- Que el compuesto que estamos analizando por HPLC es fotocatalíticamente mineralizable.
- Que después de 140 minutos de reacción no hemos conseguido destoxificar el residuo.

13. Si después de un tratamiento fotocatalítico la DQO baja el 50 % quiere esto decir que:

- Que la toxicidad ha disminuido un 50 %.
- Que se ha mineralizado un 50 % de la materia orgánica.
- Que la DBO también ha disminuido un 50 %.
- Que la DBO ha aumentado un 50 %.