



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"**

**JUSTIFICACION DE ALGUNAS TECNICAS DE
ANALISIS QUIMICO USADAS EN EL CONTROL DE
CALIDAD DEL AGUA POTABLE POR MEDIO DE LA
QUIMICA ANALITICA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

P R E S E N T A :

GUILLERMO MORALES PANIAGUA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Pág.
I. INTRODUCCION -----	I
II. GENERALIDADES -----	1
1. Importancia del Control de Calidad del Agua Potable -----	1
2. Aspectos sanitarios de los Parámetros- Químicos determinados en el agua potable -----	2
a) Dureza -----	2
b) Hierro -----	3
c) Manganeseo -----	4
d) Sulfatos -----	6
e) Cloruros -----	6
3. Normas de Calidad para el análisis químico - del agua potable -----	8
III. IMPORTANCIA DE LA QUIMICA ANALITICA EN LA - JUSTIFICACION DE LAS TECNICAS -----	10
1. ¿Qué es la Química Analítica y para - qué sirve? -----	10
2. Métodos de la Química Analítica -----	13
3. Necesidad de diagramas en las condiciones - específicas de cada técnica -----	13
IV. JUSTIFICACION ANALITICA DE LAS TECNICAS - SELECCIONADAS -----	15
1. Manganeseo -----	15
2. Dureza de Calcio -----	22
3. Cloruro -----	32
4. Hierro -----	39
5. Sulfato -----	46
V. CONCLUSIONES -----	49
A P E N D I C E A. -----	51
A P E N D I C E B.	

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

Dr. JOSE LUIS GALVAN MADRID
DIRECTOR DE LA F.E.S.C.
P R E S E N T E

CON AT'N Q.F.B. Ma. ESTHER REVUELTA
MIRANDA
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES DE
LA F.E.S.C.

Por medio de la presente nos permitimos informar a usted que revisamos la tesis titulada:

"JUSTIFICACION DE ALGUNAS TECNICAS DE ANALISIS QUIMICO USADAS EN EL
CONTROL DE CALIDAD DEL AGUA POTABLE POR MEDIO DE LA QUIMICA ANALITICA"

que presenta el pasante MORALES PANIAGUA GUILLERMO, con número de cuenta: 7804007-4 para obtener el título de QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Exámen Profesional correspondiente, otorgamos nuestro voto aprobatorio.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx., a 25 de Marzo de 1986

PRESIDENTE: Q. GERTRUDIS CARREON ZAMARRIPA

VOCAL: Q. MARIA LUISA ARIAS MENDOZA

SECRETARIO: Q. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

1º SUPLENTE: QFB. Ma. EUGENIA R. POSADA GALARZA

2º SUPLENTE: QFB. Ma. TERESA RAMIREZ SILVA

I. INTRODUCCION.

En el laboratorio de control de calidad del agua de la Comisión Estatal de Agua y Saneamiento, en el Estado de México, las técnicas para los análisis de rutina están establecidas y mecanizadas. Se basan en la publicación de la American Public Health Association, la American Water Works Association y la Water Pollution Control Federation, llamada STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, la cual incluye los métodos de análisis del agua potable y del agua residual que han sido estandarizados y que se ha probado su especificidad y cuantitatividad. Cada método contiene un breve resumen del fundamento de las reacciones involucradas, las interferencias que pueden presentarse, los reactivos utilizados, el procedimiento y la precisión de la técnica. De esta manera, para la realización de cualquier análisis sólo hay que seguir las indicaciones del "STANDARD METHODS".

Sin embargo, el profesionista tiene la obligación de estudiar cada método que utilice y encontrar el fundamento analítico de cada uno de los reactivos y procedimientos con la finalidad de comprobar que se lleven a cabo con la selectividad y cuantitatividad requeridas, solucionar rápidamente y con mayor eficacia los problemas que se puedan presentar durante la realización de las técnicas, establecer nuevas técnicas de análisis, modificar las ya existentes, entre otras.

La fundamentación analítica de las técnicas usadas en el control de calidad del agua potable es un campo en el que no se ha incursionado. Se pueden encontrar manuales de técnicas pero no hay un trabajo que las tome y las someta al estudio riguroso empleando el llamado "sistema Charlot".

Como se verá a lo largo de este trabajo, el sistema es un método de explicación de los fenómenos químicos completo y coherente lo que le da una fuerza indiscutible hoy en día.

El desarrollo del método en este trabajo se hace de tal manera, que resulta necesario incluir un apéndice sobre los fundamentos del mismo a

(II)

a fin de que se comprenda en forma completa.

La importancia fundamental de la tesis es servir de ejemplo, es decir, mostrar que cada reactivo o procedimiento de cualquier técnica tiene una explicación y que se pueden (o mejor dicho se deben) justificar.

Este trabajo establece la conexión entre la Universidad y la empresa, entre la teoría y la práctica, unión que debe fomentarse si se intenta ser un verdadero profesional de la Química.

II. GENERALIDADES.

1.- Importancia del control de calidad del agua potable.

El agua en la naturaleza sigue un comportamiento cíclico continuo. Se presenta el llamado "ciclo del agua", el cual, en forma breve, se describe a continuación.

El agua de los ríos, lagos, océanos y la humedad de las plantas y de la tierra se convierte en vapor por la acción del calor del sol. Este sube hasta encontrar la atmósfera fría en donde se condensa para formar nubes. Regresa a la tierra en forma de lluvia o nieve llenando ríos, lagos, océanos, etc. Aquí vuelve a iniciarse el ciclo.

Las fuentes de abastecimiento de agua pueden clasificarse en dos grupos: uno, las fuentes superficiales (lagos, lagunas, presas, arroyos, etc.); dos, las fuentes subterráneas (pozos, ríos subterráneos, etc.).

Las aguas superficiales a lo largo de su trayecto, pasan por suelos de diferentes condiciones estructurales y tipos de vegetación, de los cuales extraen minerales e impurezas orgánicas. Los residuos industriales y domésticos contaminan también este tipo de agua. Esta presenta color y materia orgánica extraídos de las hierbas, así como polvo de tierra, bacterias y otros microorganismos aportados por una gran cantidad de materia orgánica.

Por lo que respecta al agua subterránea, se debe tomar en cuenta que antes de ser recogida y bombeada se filtra a través de la tierra; ésta es un filtro muy fino que elimina turbiedad, color, materia orgánica y bacterias que pudiera contener el agua superficial de la cual se formó. A su paso por la tierra, sin embargo, puede arrastrar materias minerales solubles, lo que hace aumentar la alcalinidad (CO_3^{2-} , HCO_3^- y OH^-), la dureza (Ca^{+2} y Mg^{+2}), contenido de ácido sulfhídrico, etc. (1).

El desarrollo urbano e industrial que ha ocurrido en México a últimas fechas, ha modificado en forma importante, la calidad del agua de un gran número de fuentes de abastecimiento para consumo humano. Esto provoca que las aguas superficiales contengan cada vez más contaminantes, algunos peligrosos para la salud. Similarmente, las aguas pertenecientes a

pozos no profundos pueden contener cantidades peligrosas de contaminantes (1,2).

Lo anterior da pie a la justificación del control de la calidad del agua potable, ya que ésta es indispensable para la supervivencia del hombre. Se estima que en promedio, un individuo adulto consume dos litros de este líquido diariamente por lo que los parámetros de calidad deben mantenerse dentro de los valores establecidos como norma para que se tenga seguridad de que no causarán efectos nocivos en los consumidores.

2.- Aspectos sanitarios de los parámetros químicos determinados en el agua potable.

a) Dureza.

La dureza del agua está dada por una mezcla de cationes y aniones donde predomina el calcio y el magnesio, aunque también contribuyen el estroncio, el bario y otros iones polivalentes.

Las vías más importantes de exposición para el hombre son los alimentos y el agua. El contenido de calcio aportado por el agua puede llegar hasta el 29% del total diario considerando aguas duras y hasta el 50% a 33% de magnesio aportado por el agua de acuerdo al consumo en los alimentos. Se ha estimado que la absorción de calcio es de 30% y la de magnesio de 35% a partir de la dieta aunque no existe información suficiente sobre su absorción a partir del agua, por lo que sus efectos sobre la salud deben tomarse con precaución (3).

Donde se cuenta con mayor información es en la relación de la dureza del agua con las enfermedades cardiovasculares, principalmente la enfermedad coronaria del corazón. En algunos estudios se ha encontrado que existe una fuerte correlación inversa entre la concentración de calcio y la ocurrencia de la enfermedad (3) aunque se ha establecido en trabajos canadienses que es más probable que la deficiencia de magnesio está asociada a la enfermedad coronaria.

Sin embargo, aún no se encuentra la relación exacta entre la dureza del agua y dicha enfermedad cardiovascular, ya que se ha visto que exis-

ten diversas interacciones entre los iones metálicos presentes en el agua potable de manera que el número de muertes por esta enfermedad se incrementa con el aumento en la dureza hasta llegar a un máximo en 50 ppm y disminuye a partir de este punto hasta 400 ppm de dureza.

Por tanto, se han propuesto varias hipótesis para dilucidar la relación entre la dureza del agua y la enfermedad coronaria del corazón. Entre las más citadas se encuentran: a) existe un constituyente o constituyentes en el agua dura que protege contra la enfermedad; b) existe una sustancia o sustancias en el agua blanda (p.ej. algún metal liberado por la tubería) que promueve la enfermedad (4,6).

Otra enfermedad que se ha relacionado con la dureza del agua es la urolitiasis (cálculos en las vías urinarias) (3), la cual se describió en una pequeña población de la URSS y se ha demostrado en animales que consumen agua extremadamente dura (200-400 mg de calcio por litro).

Varios estudios relacionan a la dureza del agua con otras enfermedades. Entre éstas se incluyen ciertos defectos del sistema nervioso, mortalidad perinatal, anencefalia y diversos tipos de cáncer. Aunque estas enfermedades se han encontrado en varias ciudades existe duda acerca de su significado ya que pueden ser explicadas por factores ambientales, climatológicos y sociales (3).

b) Hierro.

El hierro es un elemento esencial para la nutrición humana. Está contenido en varias proteínas, como la hemoglobina, la mioglobina y algunas enzimas, entre las que se encuentra el citocromo c y la xantinaoxidasa (6).

Los requerimientos individuales regulan la cantidad de hierro que se absorbe a partir de la dieta, la cual puede variar desde 1% hasta 20%.

El hierro en el agua superficial se presenta generalmente en estado férrico. El consumo diario de este elemento se ha estimado (para dietas típicas) entre un rango de 15 a 22 mg. Las concentraciones de hierro en el agua potable son normalmente menores de 0.3 mg por litro y el consumo a partir de los alimentos es sustancialmente más alto (3).

El consumo de altas cantidades de hierro en forma crónica produce hemosiderosis o hemocromatosis. La primera se refiere a un incremento generalizado de hierro en los tejidos corporales (particularmente en el hígado y en el sistema reticuloendotelial). La segunda es una hemosiderosis que presenta ya cambios fibróticos en el órgano afectado y pigmentación de la piel del enfermo. En Sudáfrica se ha reportado la llamada "siderosis de Bantú", que se presenta como acumulación de hierro en las células de Kupffer del hígado y en las células reticuloendoteliales del bazo y médula ósea. En Asia existen reportes de la enfermedad de Kaschin-Beck, la cual se dice que es producida por el consumo de agua potable con un excesivo contenido de hierro (6). Sin embargo, estas alteraciones raramente se producen a partir del simple sobreconsumo en la dieta (3).

Por otra parte, la presencia de hierro en el agua potable a altas concentraciones puede provocar la precipitación de hidróxido férrico en las tuberías, lo cual se manifiesta como enmohecimiento y da mal aspecto. Este tipo de agua en ocasiones presenta sabores desagradables y puede manchar los accesorios de plomería.

c) Manganeseo.

El manganeseo es un elemento esencial. Participa como cofactor en varias reacciones enzimáticas, principalmente en las de fosforilación, síntesis de colesterol y síntesis de ácidos grasos (7).

El consumo de manganeseo se presenta por inhalación e ingestión a partir de los alimentos y del agua potable. Las sales de manganeseo que penetran al organismo por medio de inhalación pueden causar elevación de su concentración sanguínea, aunque sólo se presenta debida a la actividad ocupacional. Esto puede causar que el consumo de manganeseo por ciertas personas expuestas ocupacionalmente sea mayor por inhalación incluso que el consumo a partir de los alimentos.

En la mayoría de las personas la mayor exposición al manganeseo se presenta por el contenido en los alimentos y las cantidades presentes en el agua potable pueden considerarse despreciables.

La mayor exposición al manganeso proviene de los alimentos, estimándose que los adultos consumen entre 2.0 y 8.8 mg/día. Los niños durante los primeros seis meses de vida pueden consumir entre 2.5 y 25 μ g/Kg de peso corporal por día (3). Sin embargo, el contenido de manganeso en el agua potable puede aumentar en ciertos abastecimientos por el uso de compuestos de este elemento en la fabricación de fertilizantes (7).

Se estima que el requerimiento diario para una función fisiológica normal es de 3-5 mg (3).

Como sucede con los otros elementos presentes en el agua potable, para elaborar los niveles permisibles de manganeso debe tomarse en cuenta el consumo proveniente de los alimentos, la exposición ocupacional y otros parámetros menos importantes de cada población.

Hasta ahora no se ha señalado un síndrome específico en el humano debido a deficiencia de manganeso, aunque en varios estudios se le relaciona a desordenes tales como anemia, cambios óseos en niños y lupus eritematoso.

Existe un mecanismo regulatorio que mantiene los niveles tisulares de manganeso en un nivel constante; este mecanismo más la tendencia de irritación gastrointestinal producida por grandes dosis de manganeso explican el hecho de la falta de toxicidad sistémica después de su aplicación dérmica o administración oral (3,7).

La toxicidad de las sales de manganeso se presenta después de su inhalación, principalmente del dióxido de manganeso, en dos tipos principales: uno, la llamada "neumonitis por manganeso" que se presenta después de exposición aguda; la segunda afecta al sistema nervioso central y es provocada por exposición crónica (7).

Se ha reportado que grandes cantidades de manganeso en el agua potable ayudan a la proliferación de ciertos microorganismos molestos que, si bien no son patógenos por sí mismos, pueden establecer condiciones propicias para el crecimiento de otros microorganismos patógenos (8).

Al igual que en el caso del hierro, el manganeso en altas concentraciones puede considerarse indeseable desde el punto de vista organoléptico. A concentraciones que exceden 0.15 mg/l el manganeso imparte un sa-

bor indeseable al agua y mancha los accesorios de plomería. Los compuestos manganosos se pueden oxidar y precipitar como MnO_2 causando problemas de incrustación en las tuberías.

d) Sulfatos.

La mayoría de los sulfatos son solubles en agua con algunas excepciones como el de plomo, el de bario y el de estroncio. Por esta razón, el sulfato disuelto se considera como un soluto permanente del agua.

La concentración de sulfato en muchas de las aguas frescas es muy bajo, aunque en el Este de E.U.A., Canadá y parte de Europa son comunes los niveles de 20-50 mg/l.

No existen datos confiables sobre el consumo diario de sulfatos en la dieta ni del consumo proveniente del agua potable.

El sulfato se absorbe pobremente en el intestino humano; penetra en forma lenta por las membranas celulares de los mamíferos y se elimina rápidamente por medio de los riñones.

La dosis mínima letal de sulfato reportada en mamíferos (como sulfato de magnesio) es de 200 mg/Kg de peso corporal. Las dosis de sulfato de 1.0 a 2.0 g tienen un efecto catártico en humanos. El sistema digestivo humano se adapta con el paso del tiempo a concentraciones altas de sulfato proveniente del agua potable.

El sulfato del agua potable, en altas concentraciones, puede contribuir a la corrosión de los metales en el sistema de distribución particularmente en aguas que tienen baja alcalinidad (3,9).

e) Cloruros.

El cloruro está ampliamente distribuido en la naturaleza como $NaCl$, KCl y $CaCl_2$, principalmente. Su presencia en aguas naturales puede deberse a la disolución de depósitos salinos, a la contaminación que resulta de las descargas de efluentes de industrias químicas, descargas de desperdicios, drenaje de irrigación, contaminación por filtrados de basura, entre otros.

El ion cloruro se presenta generalmente a bajas concentraciones en el agua superficial natural. En los alimentos de origen vegetal y animal se presenta a niveles menores de 0.36 mg/g.

La estimación del consumo diario de cloruro se complica por el hecho del amplio consumo de NaCl como condimento.

El cloruro es el anión más abundante en el cuerpo humano y contribuye significativamente, junto con los cationes asociados, a la actividad osmótica del fluido extracelular.

El agua y el balance electrolítico corporales se mantienen mediante el ajuste del consumo total en la dieta y la excreción vía los riñones y el tracto intestinal. La absorción de cloruro es casi completa en los individuos normales y se lleva a cabo en gran parte, en la mitad proximal del intestino delgado. Obligatoriamente, se pierde diariamente un total de cloruro de aproximadamente 530 mEq. Para compensar esta pérdida se requiere, para los adultos, un consumo de 9 mg/Kg de peso corporal.

El umbral de sabor para el cloruro en el agua potable depende del catión asociado aunque se acepta un rango de 200 a 300 mg de cloruro/l como norma.

Los procesos convencionales de tratamiento de agua no remueven el cloruro y aunque la cantidad de éste ingerido diariamente, proveniente del agua potable, constituye un pequeño porcentaje del consumo de los alimentos, se recomienda un límite de 250 mg del ion por litro, lo cual se basa en consideraciones organolépticas (3).

3.- NORMAS DE CALIDAD PARA EL ANALISIS QUIMICO DEL AGUA POTABLE

DETERMINACION	NORMAS DE CALIDAD	
	Deseable	Permisible
pH	7.0-8.5 ¹	6.5-9.2 ¹ 6.0-8.0 ²
Indice de saturación (Langelier)		± 0.5
Conductividad eléctrica (en micromohs)	-----	-----
Alcalinidad total (como CaCO ₃ en mg/l)		400 ²
Dureza (como CaCO ₃ en mg/l)	100 ¹	500 ¹ 300 ²
Calcio (como /Ca/ en mg/l)	75 ¹	200 ¹
Magnesio (como /Mg/ en mg/l)	30 ¹	125 ² 150 ¹
Cloruros (como /Cl/ en mg/l)	200 ¹	600 ¹ 250 ²
Fluoruros (como /F/ en mg/l)	0.6 ¹	1.7 ¹ 1.5 ²
Sulfatos (como/SO ₄ ⁻² / en mg/l)	200 ¹	400 ¹ 250 ²
Sodio (como /Na ⁺ / en mg/l)	-----	-----
Sílice (como SiO ₂ en mg/l)	-----	-----
Amoniaco (como /N/ en mg/l)		0.50 ¹
Nitritos (como /N/ en mg/l)		0.05 ¹
Nitratos (como NO ₃ en mg/l)		45.0 ¹

Dióxido de carbono (como CO ₂ en mg/l)	-----	-----
Hierro (como /Fe/ _t en mg/l)	0.10 ¹	1.0 ¹ 0.3 ² Fe + Mn
Manganeso (como /Mn/ en mg/l)	0.05 ¹	0.50 ¹ 0.3 ² Fe + Mn
Acido sulfhídrico (como H ₂ S en mg/l)	Cero	-----
Compuestos fenólicos (como fenol en mg/l)	0.001 ¹	0.002 ¹ 0.001 ²
Sólidos totales (en mg/l)	500 ¹	1500 ¹ 1000 ²

¹ Normas establecidas por la Organización Mundial de la Salud

² Normas establecidas por la Secretaría de Salubridad y Asistencia

III. IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA EN LA JUSTIFICACION DE LAS TECNICAS

1.- ¿Qué es la Química Analítica y para qué sirve?

"Uno de los problemas más difíciles que encara la Química hoy es la explicación a los demás, de qué es exactamente la Química Analítica. Mucha de la dificultad deriva de los cambios en la naturaleza de la profesión y el hecho de que una palabra determinada puede tener un amplio espectro de significados. El incremento en la complejidad de la Química moderna es en algún grado, el hecho de que un químico ra ra vez trabaja en una sola rama del tema, combinando más a menudo las técnicas y aproximaciones de varias."

En un principio se subdividió a la Química en varias ramas, como la Analítica, la Inorgánica, la Orgánica, la Física y la Biológica. Sin embargo, debido a la coincidencia de temas entre todas ellas y al requerimiento forzoso del conocimiento de varias para la resolución de un problema dado, no pueden formularse definiciones precisas de estos campos (11).

Para Fritz y Schenk (12), la Química Analítica es "la rama de la Química que trata de la separación y análisis de las sustancias químicas". De acuerdo con Charlot (13), la Química Analítica se propone fraccionar los fenómenos químicos, a veces complicados, en un conjunto de fenómenos elementales.

El químico analítico está más interesado en el desarrollo de los métodos y técnicas. Los bioquímicos, los químicos orgánicos y los fisicoquímicos pueden desarrollar métodos para sus propios propósitos, pero nunca les tomarán más importancia que la que le dan a los fines para los cuales fueron hechos (11). "La Química Analítica juega un rol importante en muchas ramas de la Ciencia" (14) pero no debe considerársele como parte si no como auxiliar de éstos (13).

Para Atkinson (15) la naturaleza integrativa de la Química Analítica combina leyes generales y principios con particularidades de las reacciones de sustancias específicas en la búsqueda de soluciones a problemas

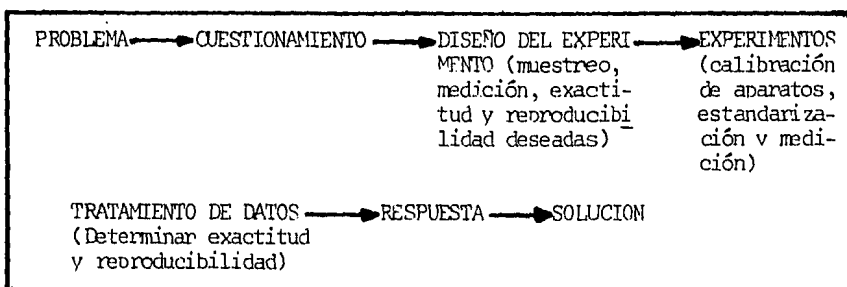
*Discurso del Premio Fisher por el Prof. Hume. Tomado de Day (11); Pag:3

del mundo real

Como hemos visto, el problema de la definición de Química Analítica es subjetivo. Más que llegar a formular otra, resulta mas conveniente es establecer su esencia, es decir, los razgos fundamentales que debe cumplir para considerarse como Química Analítica y no como simple Análisis Químico.

Para laitinen (16) la Química Analítica de hoy difiere de la practicada hace 50 años, en que los análisis se describen más exactamente enfocados a un problema y no a una muestra. El muestreo es una parte importante del proceso analítico pero ahora se toma más interés en el problema que la muestra representa que en la muestra en sí misma. La Química Analítica necesita incrementar la comprensión detallada del sistema bajo observación y de los aparatos de medición. La esencia de la vía moderna es una búsqueda de los fundamentos de un problema, su comprensión, y no una determinación empírica de composición.

Seguindo a Atkinson (15) podemos representar el proceso analítico con el siguiente diagrama:



La parte medular de este proceso, que el químico analítico debe resolver, es el diseño del experimento. El problema es interrelacionar el cuestionamiento, la muestra y un método.

El método propuesto tiene que identificar (cualitativo), estimar (cuantitativo) y caracterizar a la muestra; además se debe tomar en cuenta el costo, la velocidad y la exactitud del método.

Un verdadero químico analítico (a diferencia de un analista), en opinión de Kolthoff (14) y Frélich (12) debe estar posibilitado para resolver los problemas del análisis, de cualquier clase y complicación. Debe desarrollar sus propios métodos cuando no pueda obtenerlos de la literatura de análisis químicos, para resolver un problema determinado. Debe conocer las limitaciones de los métodos. Para esto se requiere una comprensión de la teoría fundamental sobre la cual se basa la Química Analítica, un conocimiento de las reacciones analíticas de los elementos y de las posibles causas de error en la determinación. La teoría de la Química Analítica no es una rama especial de la Química. Esto es lo que distingue a un químico analítico de un técnico o "determinador", el cual simplemente opera los controles de un instrumento o sigue los procedimientos analíticos del "libro de cocina".

Los fenómenos químicos en solución son complicados. Aun en soluciones de relativamente pocas sustancias, pueden encontrarse infinidad de reacciones y equilibrios, y existen otros factores (temperatura entre los más importantes) que los afectan. Entonces, ¿cómo se puede construir una teoría sencilla que dé la pauta para abordar problemas y resolverlos? Obviamente, se tiene que fraccionar los fenómenos químicos en sus componentes elementales. De todo el conjunto de fenómenos presentes, tiene que trabajarse con los representativos, disminuyendo notablemente la complejidad del problema pero sin apartarse de la realidad.

Por esto, la llamada "escuela de Charlot", tiene la fuerza suficiente hoy en día, de explicación de los fenómenos químicos, ya que los separa, entre otros métodos, por medio del análisis de estabilidad de especies químicas, el análisis de las reacciones, diagramas de distribución, diagramas de zonas de predominio, y escalas de predicción de reacciones, tanto en solución acuosa como no acuosa. Estos métodos se utilizan en la presente tesis, y, considerando que no se manejan de manera general, es necesario explicar brevemente su construcción y significado.

2.- Métodos de la Química Analítica.

Como se verá más adelante, la explicación de las técnicas incluidas en este trabajo se lleva a cabo de manera gráfica, por un lado, para que no resulte tediosa la lectura y, por otro, con la finalidad de una mejor comprensión de los fenómenos químicos asociados a cada una de ellas.

Estas gráficas se construyeron en base a los métodos del llamado sistema Charlot, que incluyen el análisis de estabilidad de especies químicas, la predicción y la cuantitatividad de reacciones químicas, estabilidad de especies químicas y cuantitatividad de reacciones bajo condiciones de amortiguamiento y los métodos gráficos.

Una explicación de la construcción y significado de las gráficas es de fundamental importancia para la comprensión entera de la tesis. Sin embargo, ésta es un tanto compleja, debido principalmente a que debe resaltar se lo más sencillo e importante de los métodos de una manera breve y fácil de entender. Para no perder la continuidad en el trabajo, se presenta al final, a manera de apéndice, una teoría breve que incluye los métodos de la Química Analítica que se usan en el siguiente capítulo para la comprensión y justificación de las técnicas usadas en el control de calidad del agua potable. Debe hacerse notar que este apéndice no constituye la totalidad de la teoría, sino al contrario, solo es el principio necesario para el trabajo. Si se desea continuar su estudio se requiere acudir a la bibliografía presentada al final.

3.- Necesidad de diagramas en las condiciones específicas de cada técnica.

Las técnicas que se usan para la determinación de los parámetros químicos en el agua potable son numerosos. Para cada uno, puede emplearse más de un método, los cuales se encuentran establecidos en el "Standard Methods" (19). La selección de las técnicas que se incluyen en esta publicación, la realizan grupos de trabajo constituidos por especialistas y es ratificada

por un gran número de expertos analistas.

En el Standard Methods se encuentra especificado para cada análisis tanto los reactivos utilizados, las concentraciones de éstos, como el procedimiento a seguir, lo cual debe corresponder a la cantidad más común en , contrada del parámetro a determinar. Entre los reactivos debe existir un equilibrio, de tal manera que las reacciones químicas se lleven a cabo con la mayor cuantitatividad y con las menores interferencias posibles.

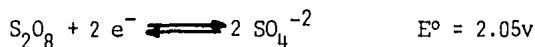
Entonces la aplicación de los métodos señalados anteriormente, debe hacerse para cada técnica en particular, debe tomar en cuenta las concentraciones de todas las especies químicas y las condiciones del medio de reacción para que se pueda hablar de justificación analítica de la técnica. Resulta necesaria la construcción de diagramas en las condiciones específicas de cada técnica ya que no se puede asegurar que sean válidos si estas condiciones cambian.

Por esto, como se observará en el siguiente capítulo, en este trabajo se construyeron los diagramas y se hizo la explicación en base a concentraciones específicas usadas en el análisis de agua potable y no puede asegurarse su aplicación en otro campo sin correcciones.

IV. JUSTIFICACION ANALITICA DE LAS TECNICAS SELECCIONADAS

MANGANESO (Método del persulfato)

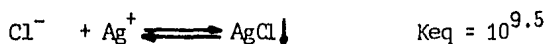
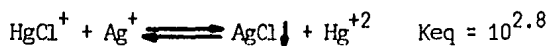
El ion persulfato tiene un gran poder oxidante, lo cual queda demostrado en la siguiente reacción (Fig. 1):



Sin embargo, sólo reacciona con velocidad apreciable con agentes reductores cuyo potencial es inferior a 1.0v, como Fe^{+2} ($E^\circ = 0.70\text{v}$). Con sustancias reductoras con potenciales mayores a 1.0v reacciona con mecanismos muy complicados, de lo que se desprende una gran lentitud de reacción y la posibilidad de que se establezca un falso equilibrio. El ion Ag^+ es una excepción a esta regla.

Lo último refleja la reacción con los compuestos solubles de manganeso (principalmente Mn^{+2}) ya que como se observa en la figura 2, los potenciales de los pares $\text{Mn}^{+2}/\text{MnO}_2$ y $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$ (al pH en que se desarrolla la técnica, ácido) son mayores a 1.0v. Esto muestra que es necesario aumentar la velocidad de reacción (para que la técnica tenga utilidad en la práctica para análisis de rutina) lo que se consigue agregando nitrato de plata al medio de reacción. Se piensa que el persulfato oxida al ion Ag^+ a compuestos intermedarios de Ag^{+2} y/o Ag^{+3} . En la figura 3 se muestra que termodinámicamente, la plata (II) dismuta espontáneamente a plata (I) y Ag_2O_3 en medio ácido, por lo que debemos esperar que la oxidación por parte de Ag^{+2} de los compuestos solubles de manganeso se realice rápidamente y no de tiempo a la dismutación (de aquí podemos inferir que la cinética de dismutación debe ser más lenta que la de reducción de Ag^{+2}). Entonces en resumen, la plata (I) es oxidada por el persulfato a plata (II) y ésta a su vez, rápidamente, oxida al Mn^{+2} a permanganato regresando a su estado monovalente, por lo que se dice que se realiza una acción catalítica. Esta catálisis puede observarse en las reacciones siguientes:

La interferencia de cloruro puede ser eliminada por medio de la adición de sulfato mercurico en el reactivo especial. Como podemos observar en la figura 4, se forma el complejo $HgCl^+$ (tomando en cuenta las concentraciones de cloruro y mercurio (II) señaladas en STANDARD METHODS) con lo cual, la constante de formación del precipitado de $AgCl$ cambia de tal manera que se necesita una mayor concentración de cloruro para que se lleve a cabo la precipitación de interferencia. A continuación se dan los valores de las constantes mencionadas que pueden compararse y demuestran lo dicho anteriormente:



La complejación del cloruro como HgCl^+ hace que su potencial de oxidación se eleve, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E' = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{\text{/oxidante/}}{\text{/reductor/}}$$

como en este caso el reductor corresponde al ión cloruro, la formación de HgCl^+ hace disminuir la concentración en el denominador de esta ecuación, por lo que el cociente es mayor y el potencial se eleva. Esto hace que la reacción de oxidación del cloruro sea ahora, a diferencia de su oxidación sin añadir Hg^{+2} , menos cuantitativa que la de los compuestos solubles de manganeso (sin la adición de Hg^{+2} la diferencia de potenciales entre Ag^+ y Cl^- es más grande que la diferencia de potenciales entre Ag^+ y Mn^{+2} , lo que hace que los primeros iones reaccionen con mayor cuantitatividad).

FIGURA 1. DIAGRAMA DE POTENCIALES NORMALES APARENTES APROXIMADOS DE LOS SISTEMAS OXIDORREDUCTORES DEL AZUFRE EN FUNCION DEL pH

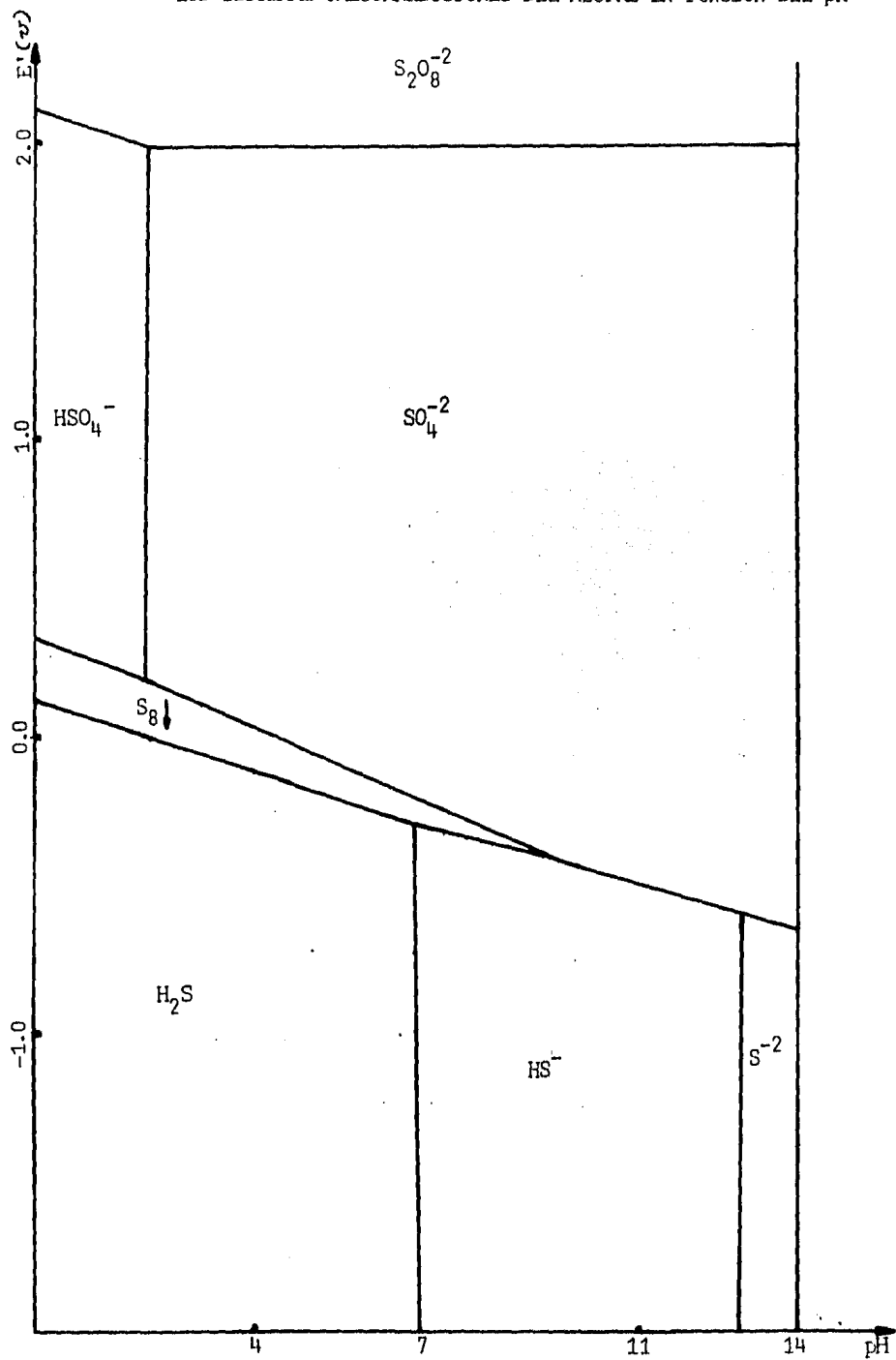


FIGURA 2. DIAGRAMA DE POTENCIALES NORMALES APARENTES APROXIMADOS DE LOS SISTEMAS OXIDORREDUCTORES DEL MANGANESO EN FUNCION DEL pH

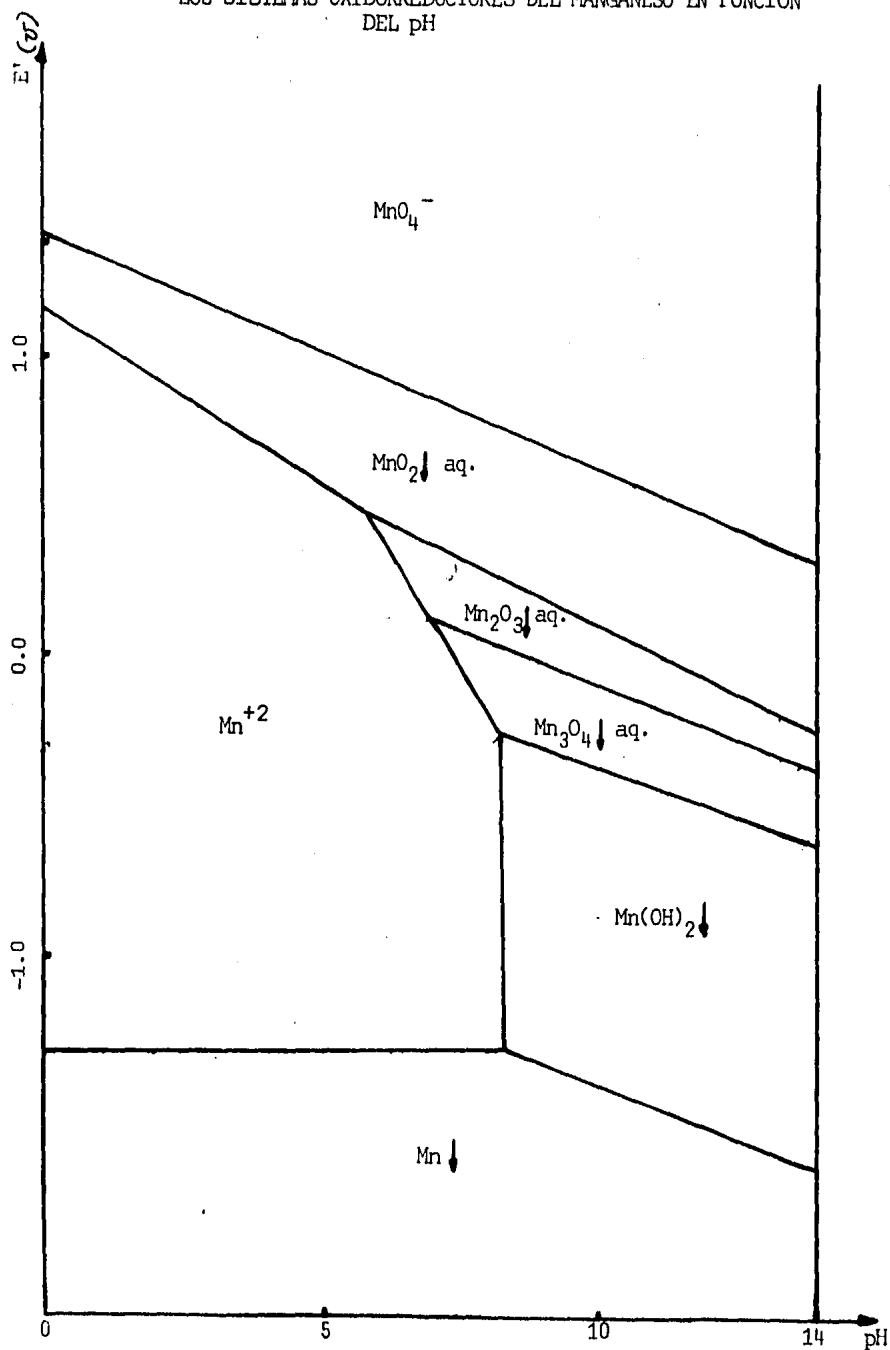
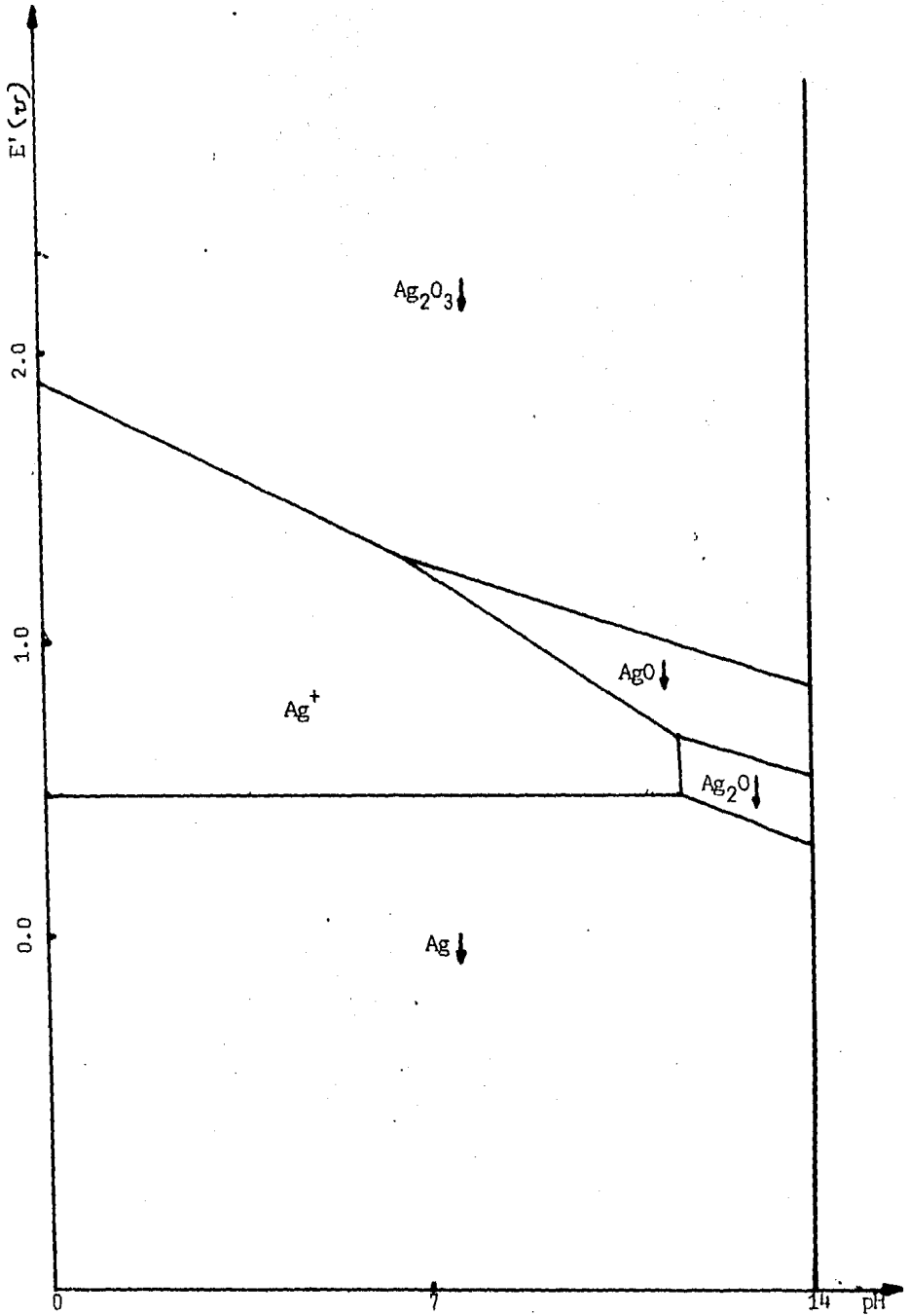
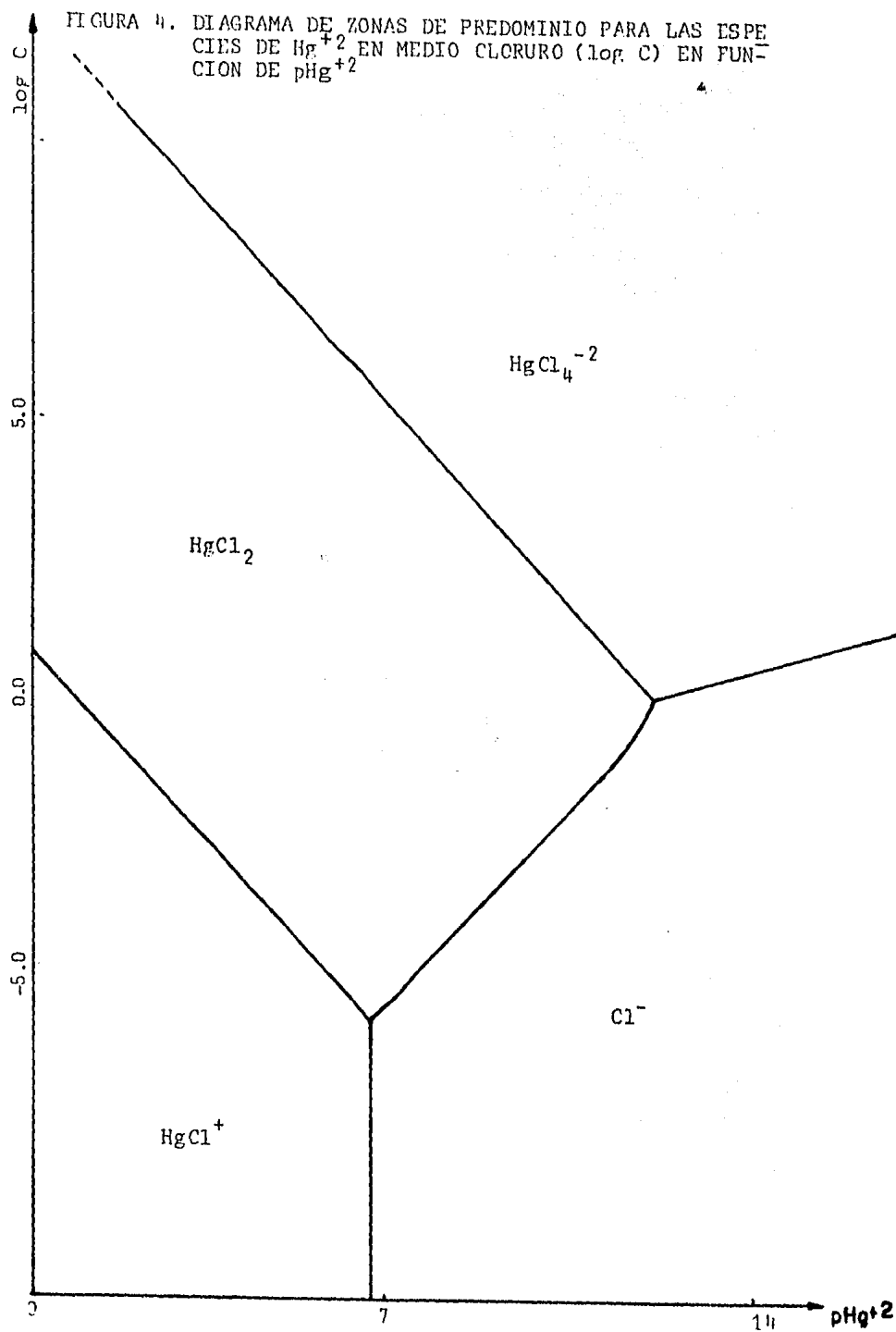


FIGURA 3. DIAGRAMA DE POTENCIALES NORMALES APARENTES DE LOS SISTEMAS OXIDORREDUCTORES DE LA PLATA EN FUNCION DEL pH



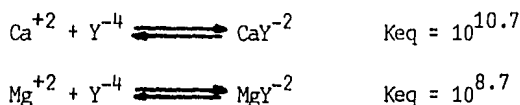
(21)

FIGURA 4. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LAS ESPECIES DE Hg^{+2} EN MEDIO CLORURO ($\log C$) EN FUNCIÓN DE pHg^{+2}

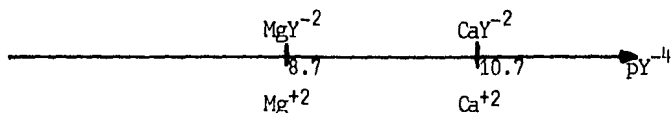


DUREZA DE CALCIO

El agua potable contiene iones calcio (II) y magnesio (II) en concentraciones variables dependiendo de su fuente. La determinación de calcio por medio de su titulación con ácido etilendiaminotetracético (EDTA o Y^{-4}) debe hacerse a pH elevado ya que el Mg^{+2} también forma complejo con este reactivo, como puede observarse en las siguientes reacciones:



Las constantes anteriores indican que al agregar EDTA a una muestra acuosa que contenga ambos iones, el primer complejo que se forma es el CaY^{-2} y posteriormente el MgY^{-2} . Lo mismo sucede cuando consideramos que las concentraciones de calcio y magnesio son igual a 1 M y las colocamos en una escala de predicción de reacciones como la siguiente:



Debido a que los valores de pK_c anteriores son muy cercanos, puede demostrarse que el complejo MgY^{-2} se empieza a formar antes de llegar al punto de equivalencia de la formación de CaY^{-2} .

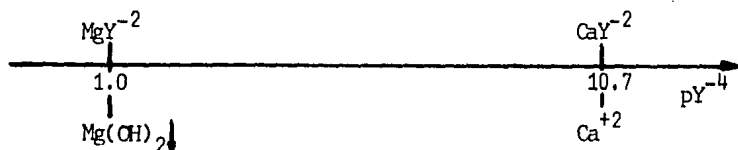
Si consideramos una muestra de agua potable con $[Ca^{+2}] = [Mg^{+2}] = 50 \text{ ppm} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ obtenemos que el parámetro K_c/C para el calcio es $8.3 \times 10^{-8.7}$ y para el magnesio es $8.3 \times 10^{-6.7}$, con lo cual vemos que el primero es un receptor más fuerte que el segundo de la partícula Y^{-4} (se forma primero el CaY^{-2}). A lo largo de la valoración, la concentración de Ca^{+2} disminuye y llega un momento en que la concentración relativa de Mg^{+2} sobre la de éste es lo suficientemente grande para que empiece a formarse el MgY^{-2} .

Considerando 50 ppm de Ca^{+2} el MgY^{-2} empieza a formarse 0.5 ml antes de llegar al punto de equivalencia en la formación de CaY^{-2} . Trabajando con 120 ppm de Ca^{+2} el MgY^{-2} se forma 1.4 ml antes del punto de equivalencia en la formación de CaY^{-2} .

La técnica (STANDARD METHODS) requiere imponer el pH de la solución entre 12 y 13 (por lo que tomaremos el valor de 12.5 para la discusión) para el cual observamos en la figura 5 que el magnesio (II) se encuentra precipitado como hidróxido a concentraciones mayores o iguales que 1.0×10^{-6} M, de donde la nueva reacción del ion con el EDTA es:

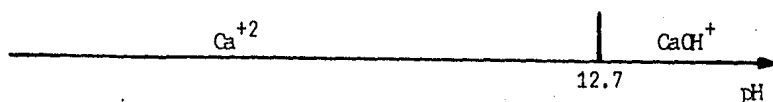


y para pH = 12.5 tenemos el diagrama siguiente:

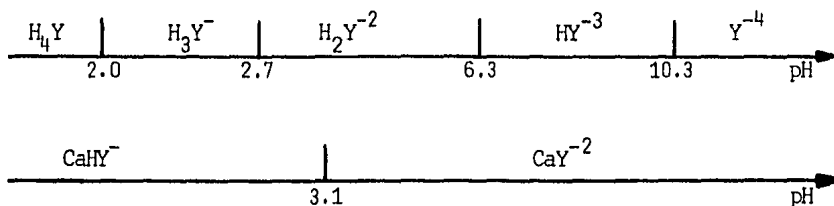


Podemos observar que la precipitación del magnesio (II) como hidróxido provoca que se necesite una concentración mucho mayor de éste para que se manifieste la interferencia citada. Por otro lado, como se desprende de la figura 6, el Ca^{+2} se encuentra como tal y no ha precipitado a concentraciones menores que 1.0×10^{-2} M, aproximadamente, a pH = 12.5. Este intervalo incluye al límite superior que marca la técnica en el STANDARD METHODS (3.6×10^{-3} M).

En función del pH de la solución acuosa se reportan varias especies para el Ca^{+2} , para el EDTA y para el complejo formado por ellos, como se describe a continuación:



(24)

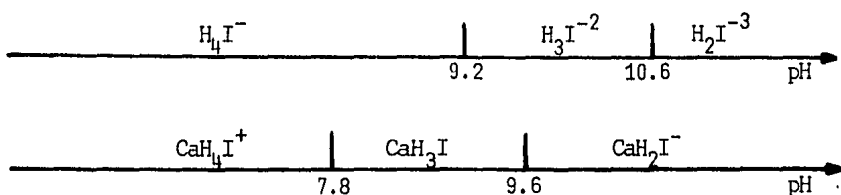


De acuerdo con esto podemos representar la reacción de valoración (a pH = 12.5) como sigue:

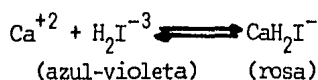


Esta reacción se observa gráficamente en las figuras 7a y 7b considerando las concentraciones más frecuentemente encontradas en el agua potable, 50 ppm y 120 ppm (1.2×10^{-3} y 3.0×10^{-3} M respectivamente).

Ahora bien, abordando la reacción indicadora del punto de equivalencia, tenemos que el complejo calcio-murexida es afectado por el pH de la solución:



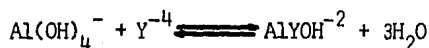
con lo cual se puede construir la figura 8. Aquí se muestra que el cambio de coloración observado a pH = 12.5 corresponde a la reacción



El cambio de coloración se advertirá en pCa^{+2} entre 4 y 6 de acuerdo a la agudeza visual del analista.

Regresando a las figuras 7a y 7b, vemos que los puntos de equivalencia se presentan en pCa^{+2} de 6.83 y 6.69 respectivamente, los cuales son muy cercanos al intervalo de viraje de la reacción indicadora, aunque se tiene un pequeño error por deficiencia (en volumen).

En la técnica (STANDARD METHODS) se señalan varios metales interferentes). Como ejemplo tomaremos al aluminio (III). En la figura 9 se muestra el estudio de zonas de predominio de las especies de Al^{+3} en función del pH de la solución. De acuerdo a la concentración tipo señalada en la técnica (5mg/l) tendríamos en solución al hidroxocomplejo $Al(OH)_4^-$ a pH = 12.5. La reacción de interferencia sería:



Sin embargo, los cálculos indican que es muy difícil que interfiera esta especie por complejación con el EDTA añadido, como puede observarse en el siguiente diagrama



Experimentalmente la presencia de aluminio (III) sí causa interferencia en la valoración de calcio (II) manifestada como un consumo mayor de volumen del valorante EDTA, a concentraciones mayores de 5 mg/l. Entonces, existe una contradicción entre los resultados termodinámicos y lo observable en la práctica que tiene que resolverse por medio del estudio de la formación del complejo $Al(OH)_4^-$ en su aspecto cinético, ya que si ésta es lo suficientemente lenta como para que en solución exista el ion Al^{+3} la interferencia se observa en el siguiente diagrama:

(26)



FIGURA 5. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO DE LAS ESPECIES DEL MAGNESIO EN FUNCION DEL pH

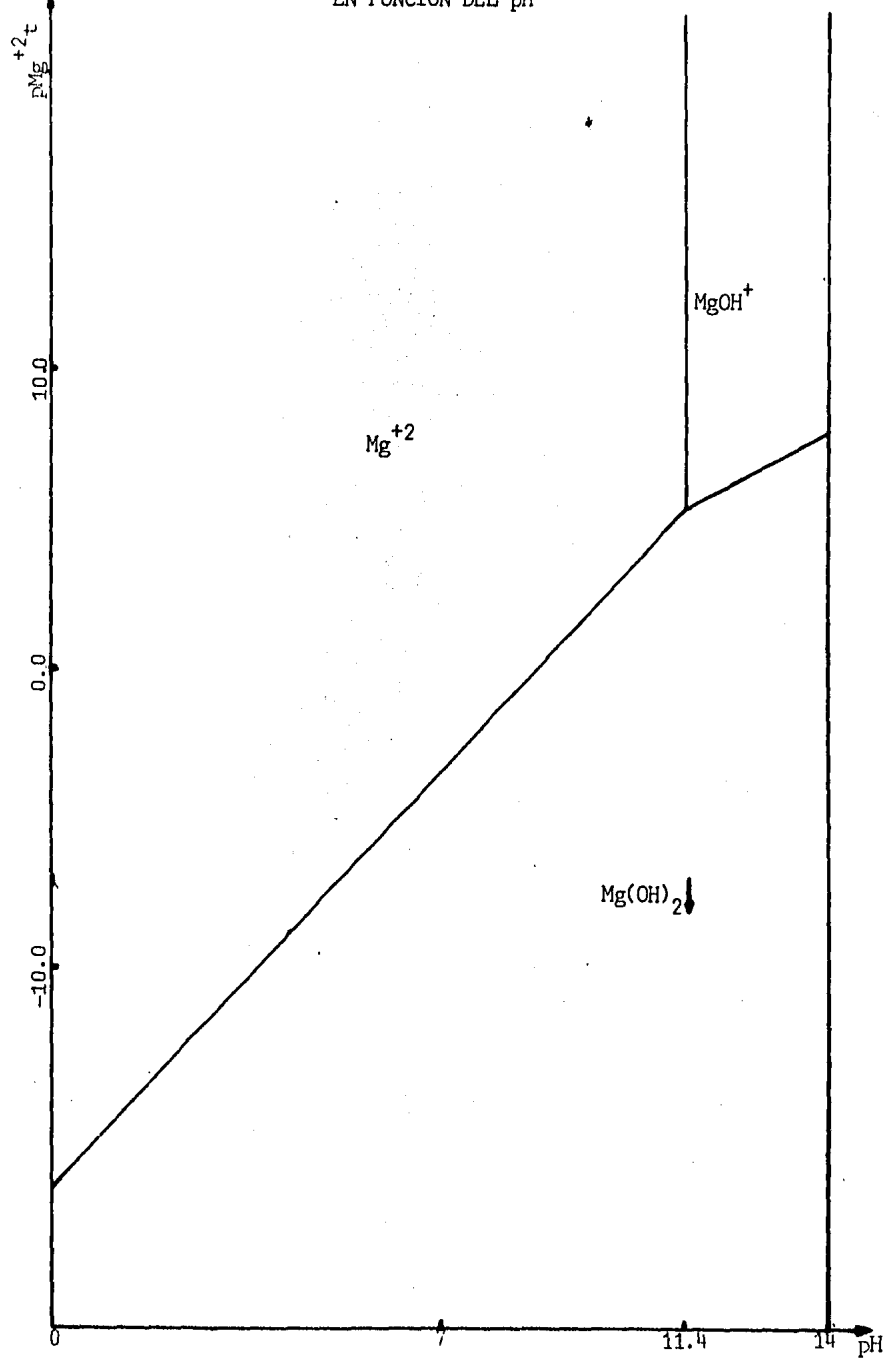


FIGURA 6. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LAS ESPECIES DEL CALCIO
EN FUNCION DEL pH

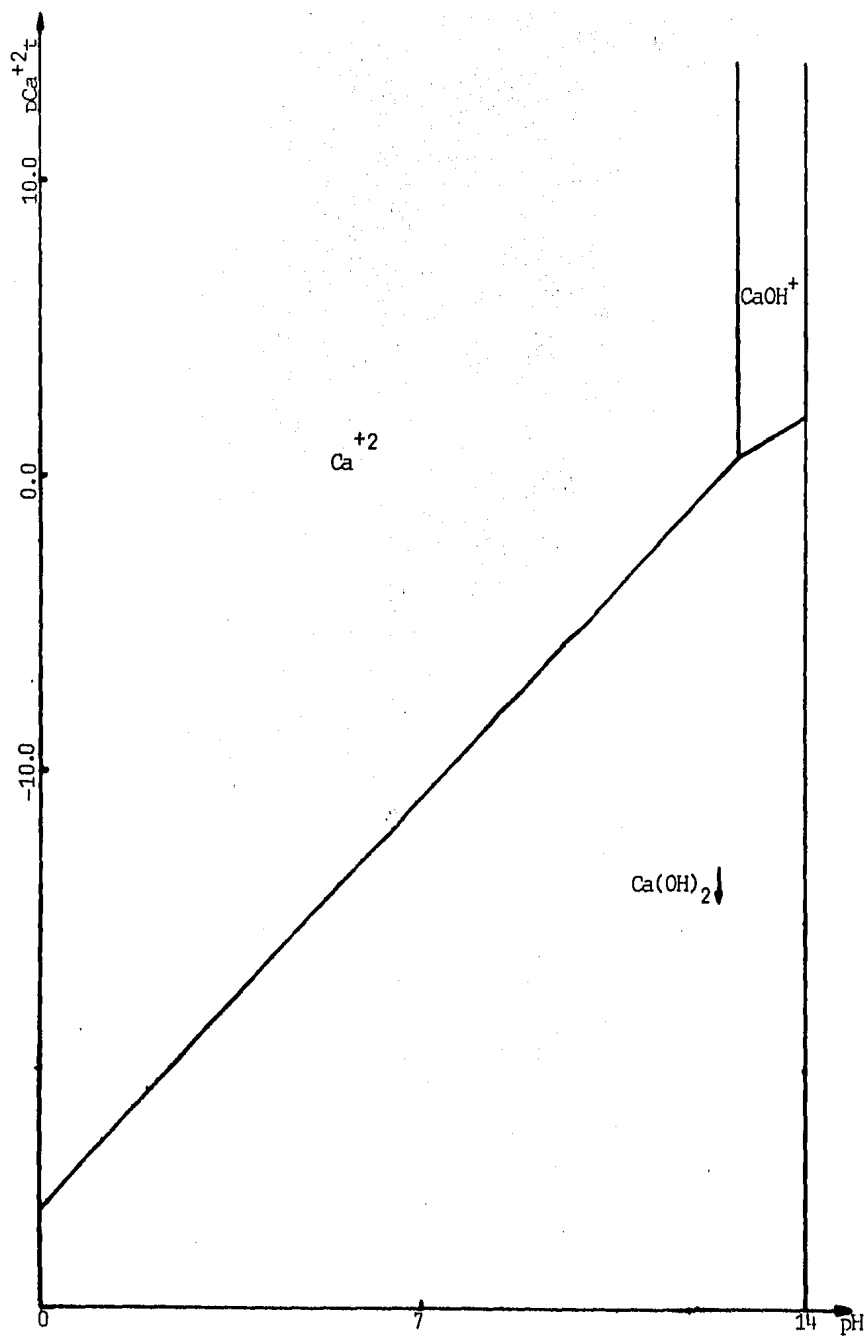


FIGURA 7. GRAFICAS DE LA VALORACION DE Ca^{+2} CON EDTA $1 \times 10^{-2} \text{ M}$;
a) $\text{Ca}^{+2} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ (50 ppm); b) $\text{Ca}^{+2} = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$
(120 ppm). Volumen=50 ml en ambos casos.

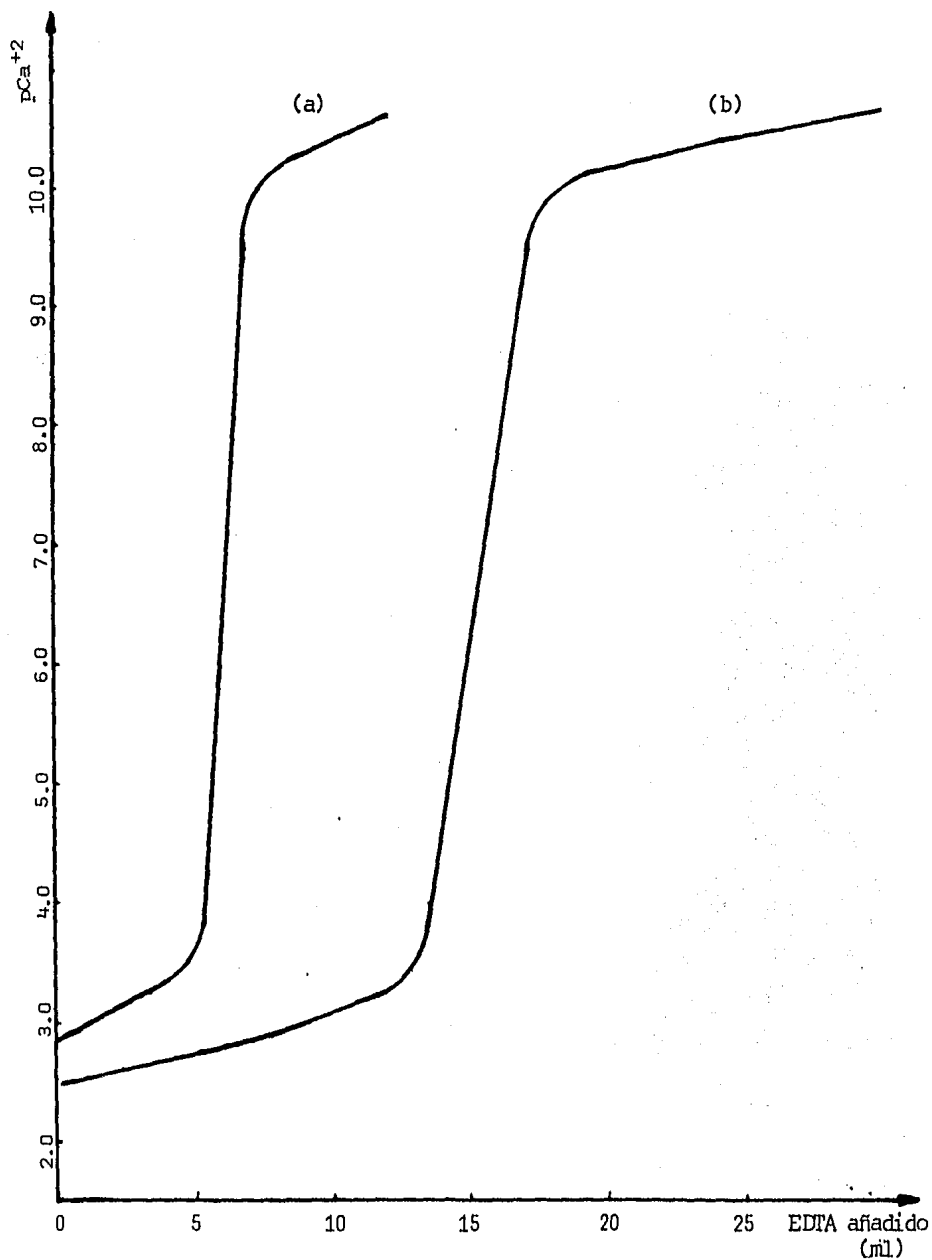


FIGURA 8. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL COMPLEJO CALCIO-MUREXIDA (PURPURATO DE AMONIO δ I) EN FUNCION DEL pH

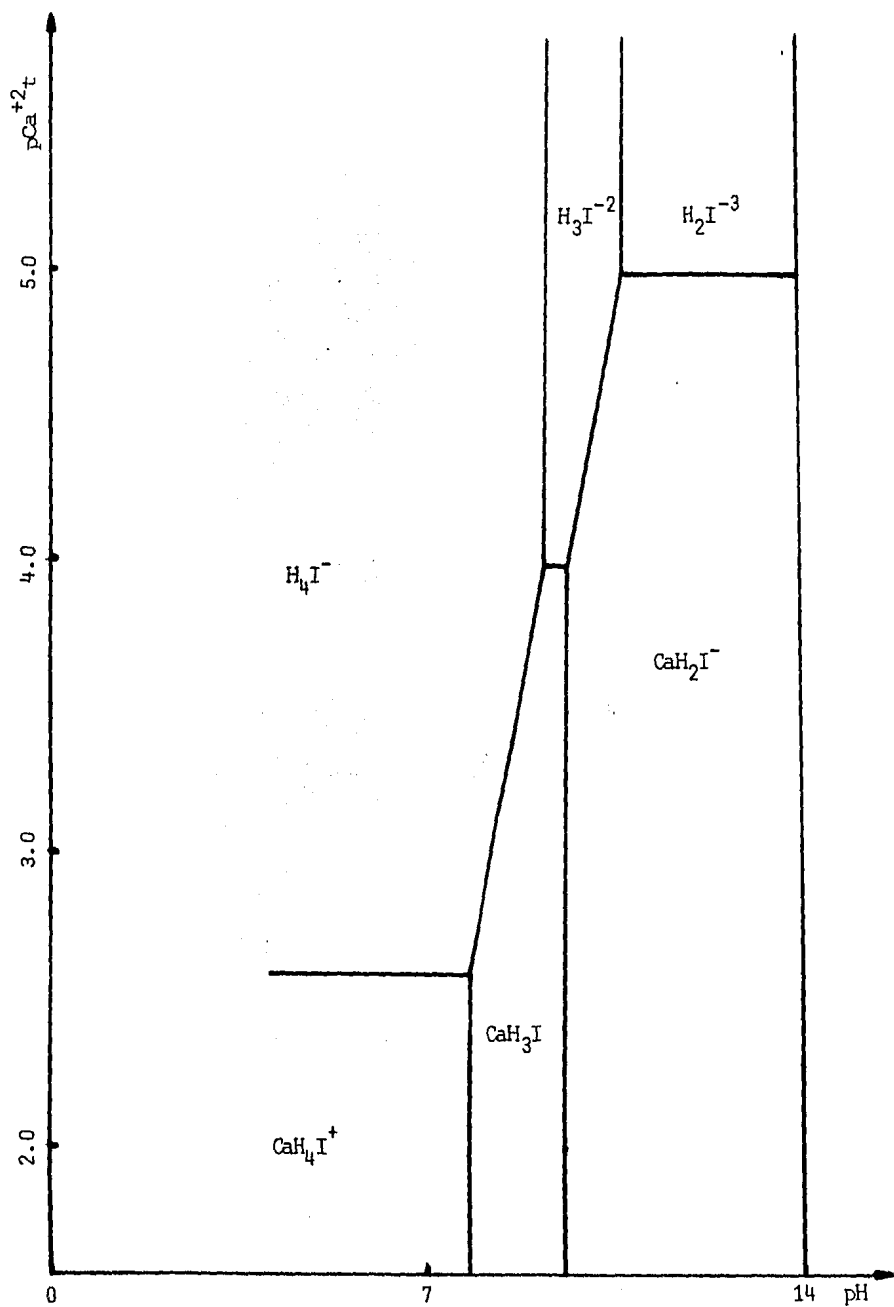
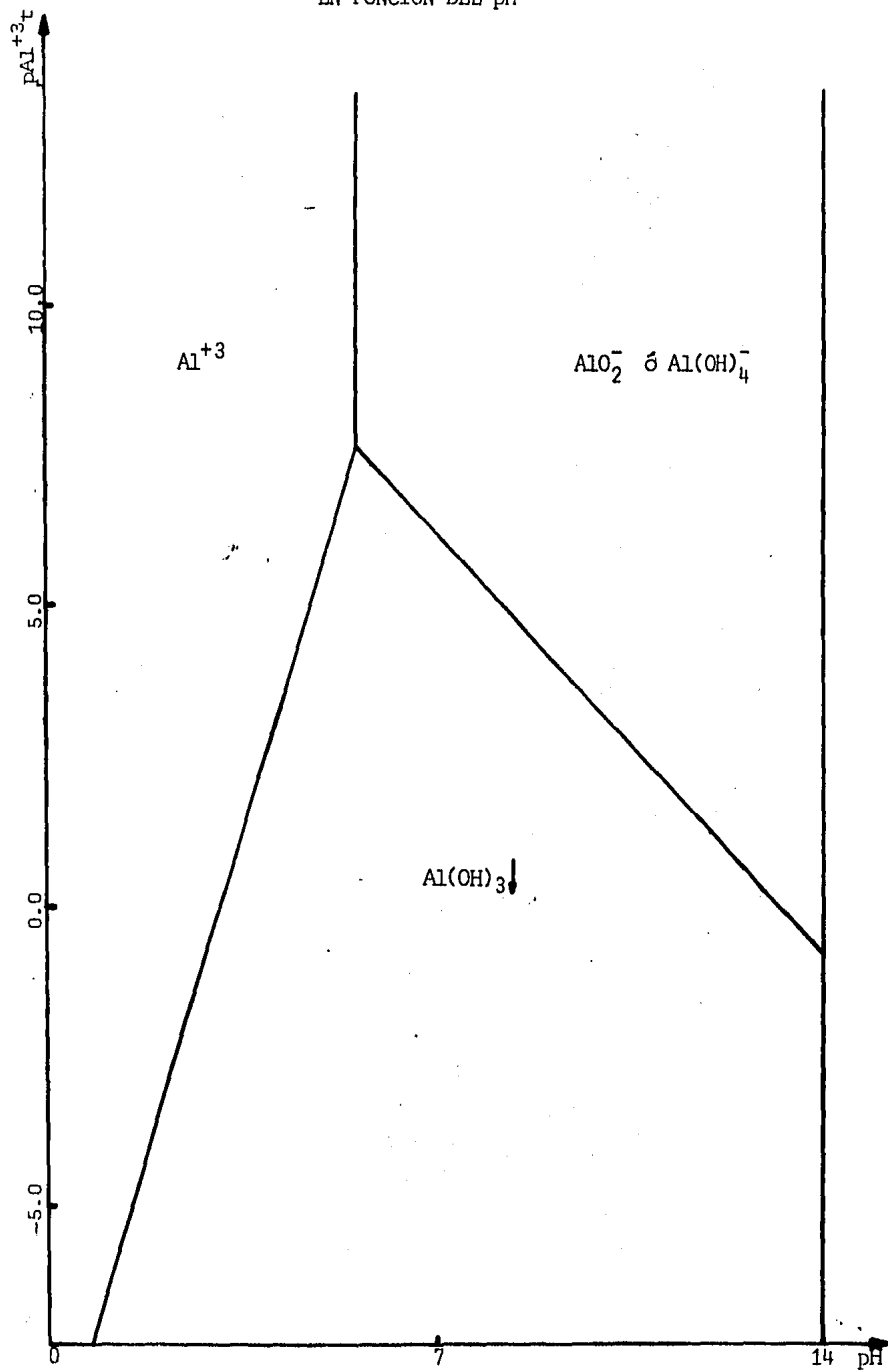
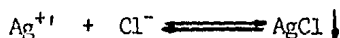


FIGURA 9. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LAS ESPECIES DE ALUMINIO EN FUNCION DEL pH

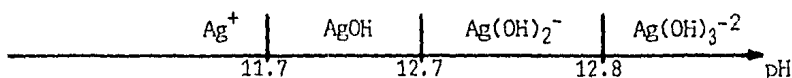


CLORURO (Método argentométrico)

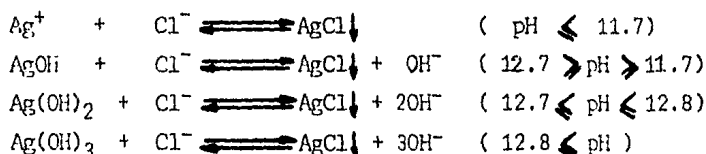
El ion cloruro puede ser precipitado por adición de nitrato de plata (AgNO_3) como cloruro de plata ($\text{AgCl} \downarrow$), de acuerdo a la reacción:



donde Ag^{+} indica la especie predominante de este catión en función de la acidez de la solución (pH), lo cual se muestra en el diagrama de abajo:



resultando en que los equilibrios representativos de precipitación, según el pH de la solución acuosa son:



Sin embargo, a pH elevado se presenta la precipitación del hidróxido de plata, manifestándose la reacción siguiente:



Todo lo anterior puede observarse en las figuras 10-11 tanto para el inicio de precipitación de AgCl como para la precipitación al 99.75% de AgCl (respectivamente, tomando como concentración inicial de cloruro 2.82×10^{-3} mmol/ml, que corresponde a 10 mg de cloruro en 100 ml de solución, la cual es la máxima determinable de acuerdo con la técnica del STANDARD METHODS).

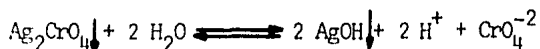
La línea de conversión de los precipitados que representa a esta rea

cción se presenta a diferentes valores de pH en las figuras mencionadas anteriormente (13.35 y 10.75 respectivamente) lo que indica que depende de las concentraciones de Cl^- , OH^- y Ag^+ .

El mismo tratamiento podemos hacer para la reacción indicadora, la precipitación de cromato de plata (fig. 12):



donde para pH = 10.75 sucede la reacción



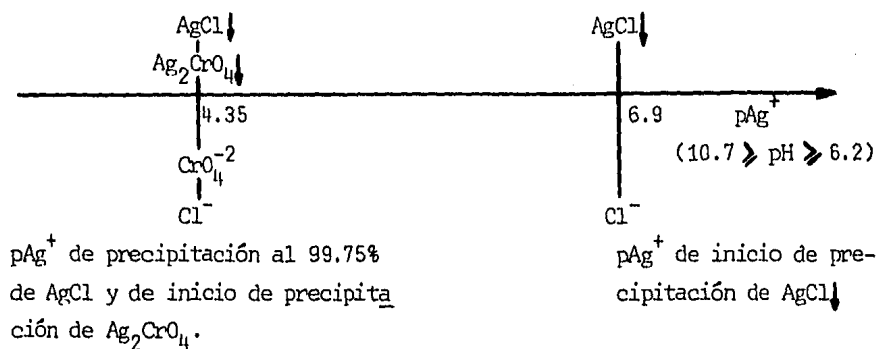
La gráfica de la figura 12 está construida a pCrO_4^{2-} fijo e igual a 2.59 (STANDARD METHODS) que corresponde a 1 ml de una solución de 50 g/l de cromato de potasio (K_2CrO_4) añadido a la muestra de 100 ml. Esta línea corresponde al inicio de precipitación de Ag_2CrO_4 a la concentración fija de cromato señalada arriba.

Al comparar las figuras 10 y 12 observamos que al pAg total requerido para el inicio de precipitación de AgCl (6.9) el cromato de plata (indicador) no ha precipitado a cualquier pH. Es hasta que se ha alcanzado una precipitación al 99.75% del cloruro presente en la muestra cuando empieza la precipitación del $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ (de color rojizo), lo cual corresponde a un pAg^+ de 4.35.

El pH al cual se lleva a cabo la determinación es muy importante, como se desprende de las figuras 10 y 12. Por debajo de pH = 6.2, el pAg^+ requerido para la precipitación al 99.75% de AgCl no coincide con el pAg^+ de inicio de precipitación del cromato de plata y la diferencia se hace cada vez más grande a medida que el pH se acerca a cero. Por otra parte, arriba de pH = 10.7 el equilibrio principal no corresponde ya a la precipitación de AgCl ni a la de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ sino que aparece el $\text{AgOH} \downarrow$ y el cambio de coloración observado en la determinación desaparece. Por tanto, el intervalo de pH en el cual se cumple que el Ag_2CrO_4 comienza a precipitar cuando lo ha hecho el 99.75% de cloruro está entre 6.2 y 10.7, es decir,

cuando las líneas de las figuras 10 y 11 se sobreponen..

En resumen se observa:



Por lo que se refiere a la interferencia de ortofosfato podemos ver en la figura 13, que a la concentración de $2.63 \times 10^{-4} M$ (25 ppm) puede existir precipitación de Ag_3PO_4 por la cercanía de las líneas de precipitación del fosfato y del cloruro de plata en el intervalo de pH en que se lleva a cabo la reacción (7 a 10) y a una mayor concentración de fosfato, el equilibrio principal de precipitación lo daría el Ag_3PO_4 .

FIGURA 10. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL INICIO DE PRECIPITACION DEL CLORURO DE PLATA EN FUNCION DEL pH A $pCl^- = 2.55$

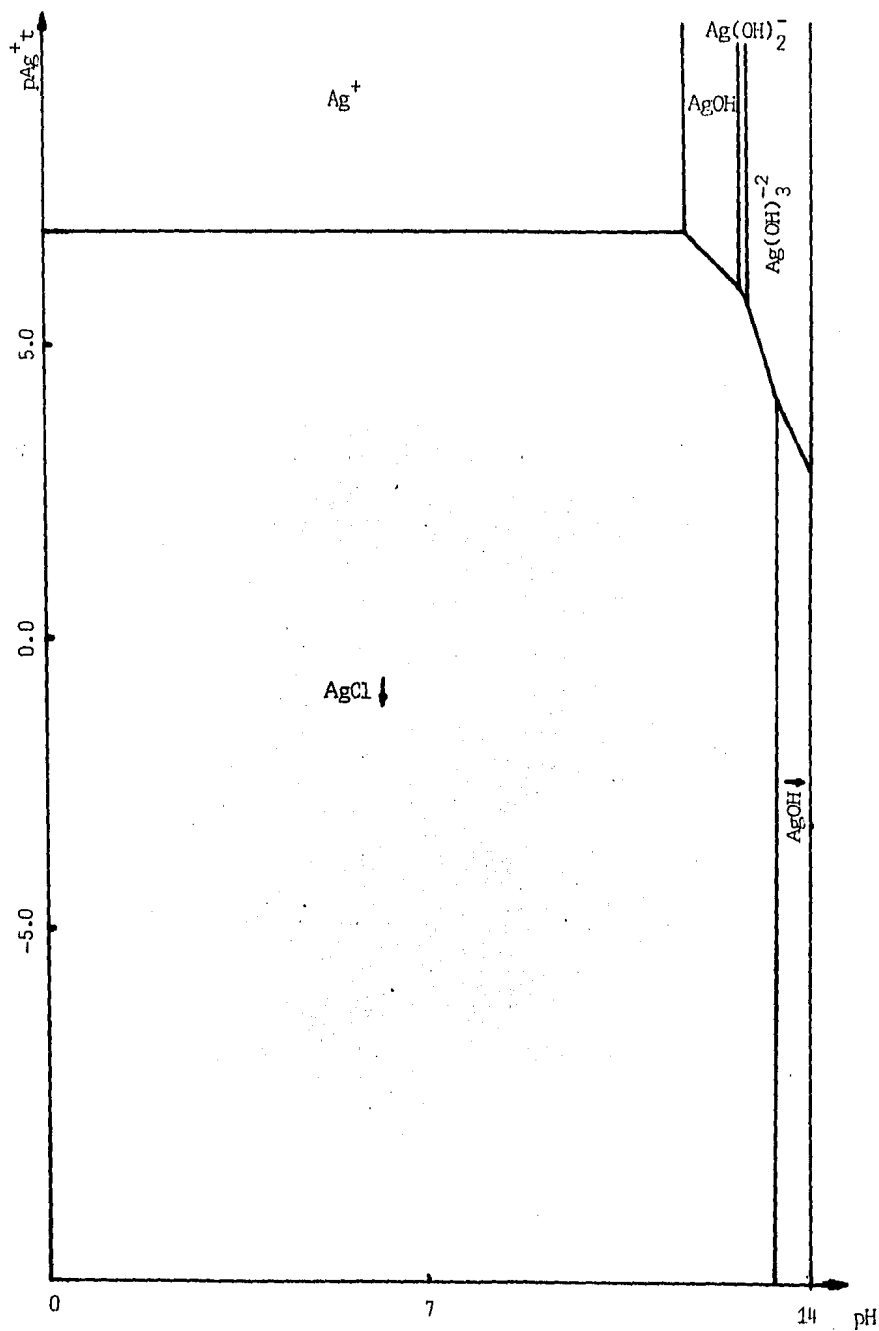


FIGURA 11. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL 99.75% DE PRECIPITACION DEL CLORURO DE PLATA EN FUNCION DEL pH. $p_{Cl} = 2.55$.

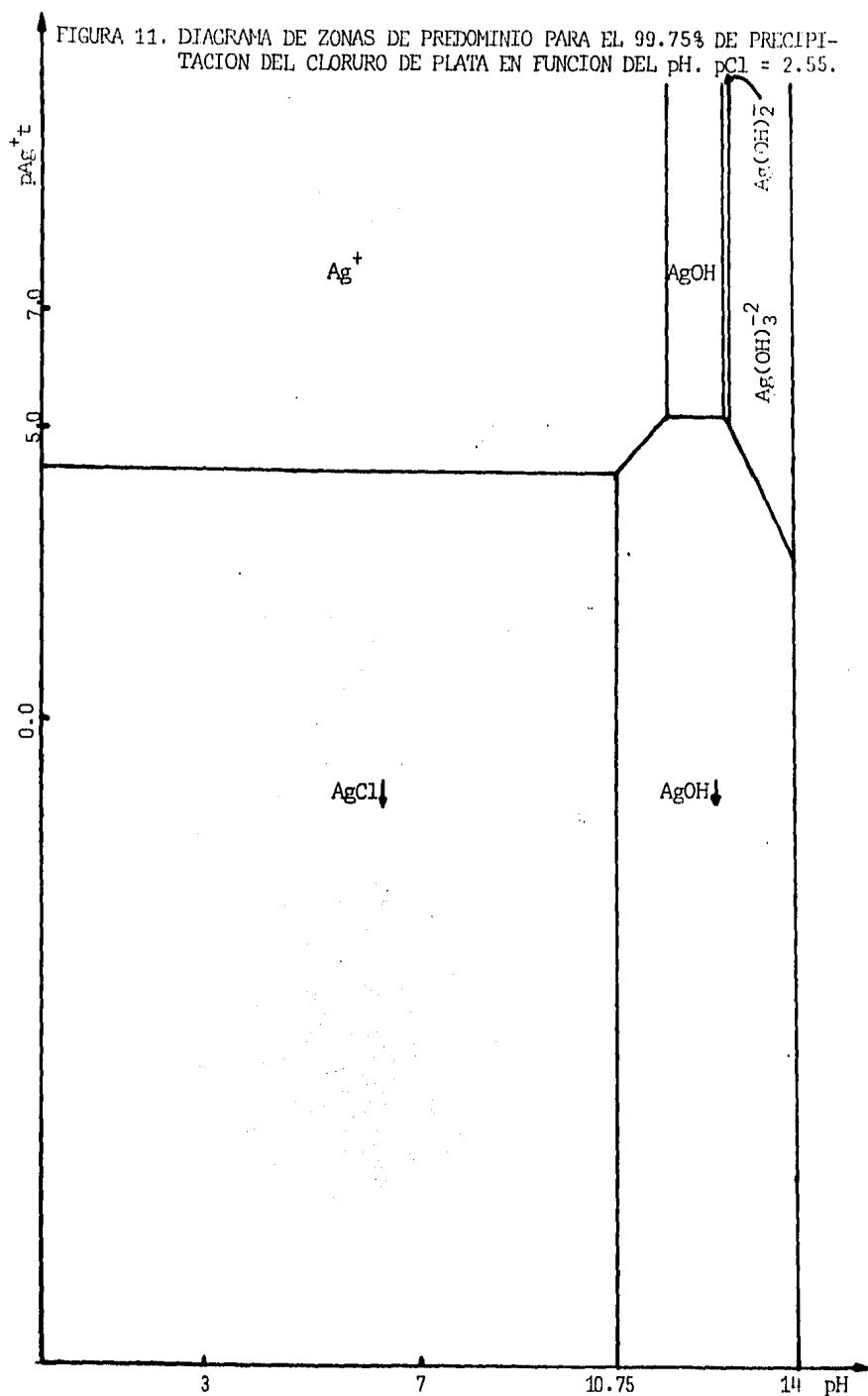


FIGURA 12. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL INICIO DE PRECIPITACION DE CROMATO DE PLATA EN FUNCION DEL pH A $pCrO_4 = 2.59$

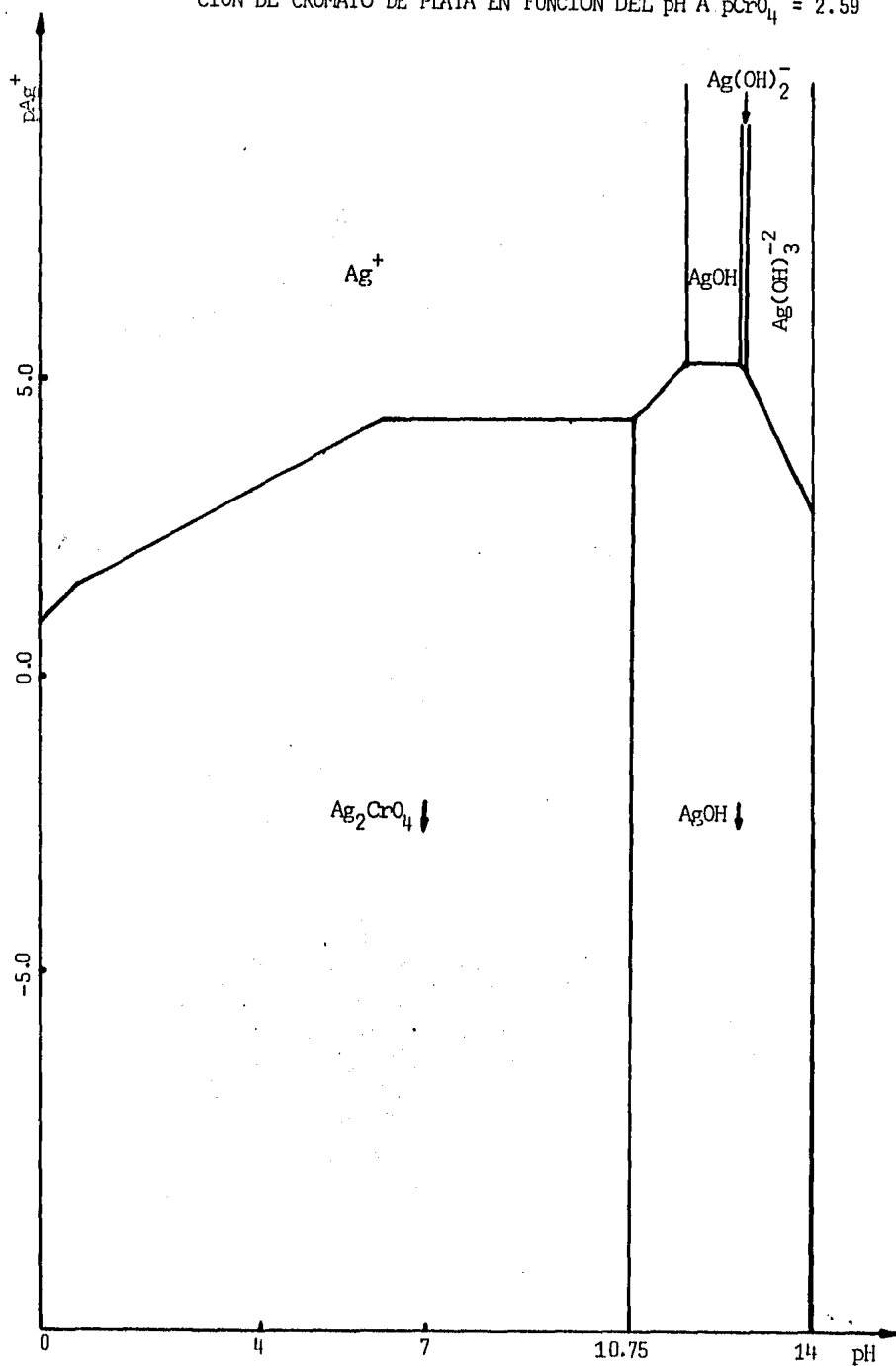
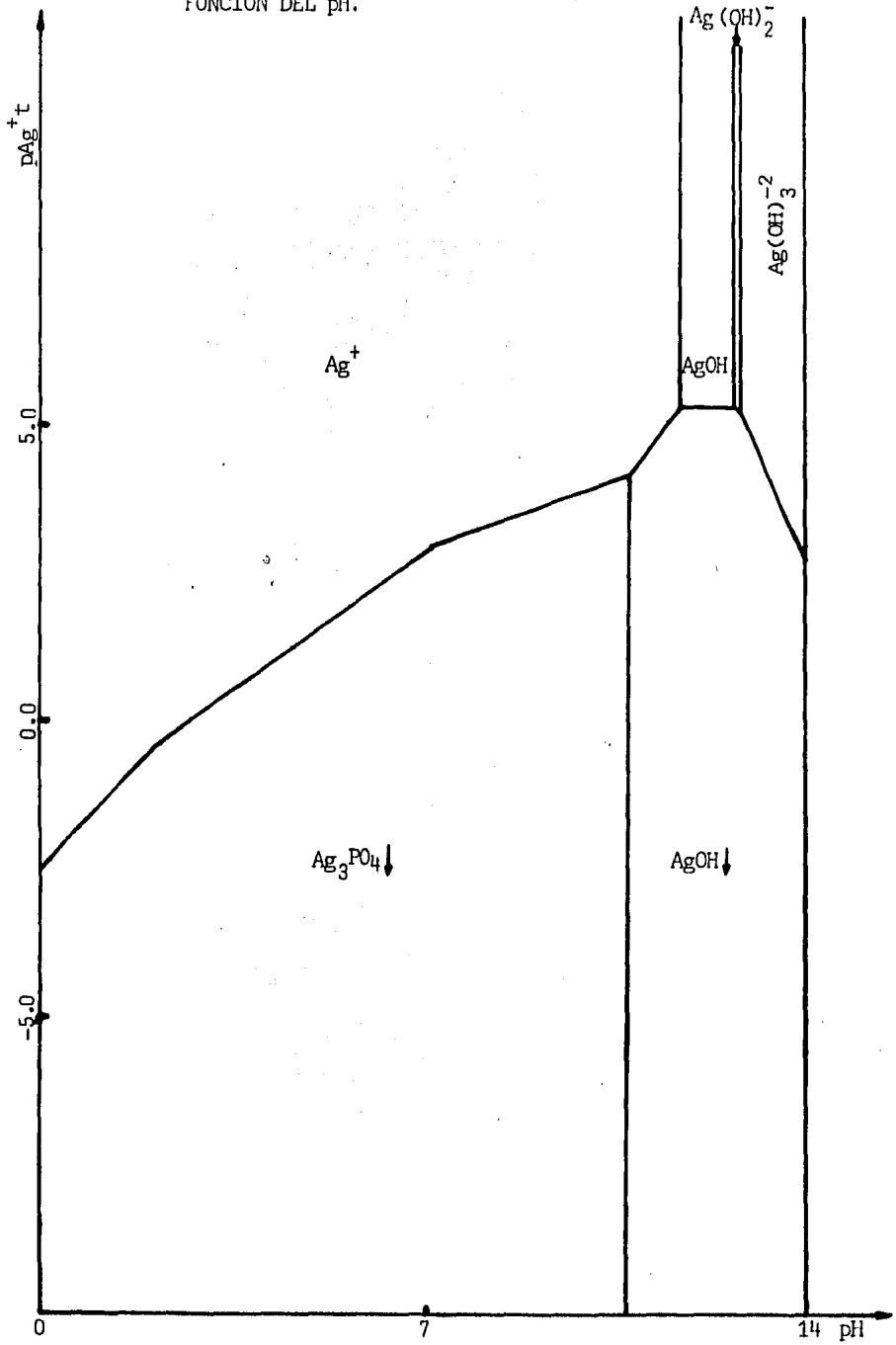
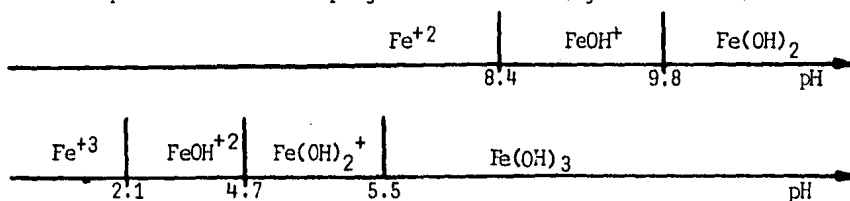


FIGURA 13. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL INICIO DE PRECIPITACION DEL FOSFATO DE PLATA A $[\text{PO}_4^{3-}] = 2.63 \times 10^{-4}$, EN FUNCION DEL pH.

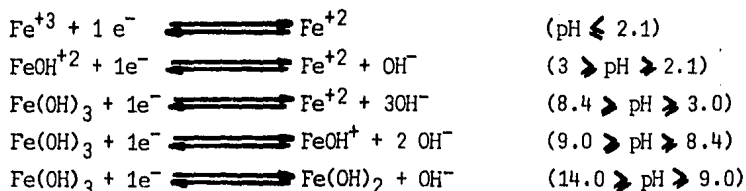


HIERRO (Método de la fenantrolina)

En función del pH del medio, encontramos las siguientes constantes de acidez para los hidroxocomplejos de hierro (II) y hierro (III):

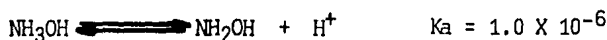


En base a los valores de estas constantes, podemos construir las gráficas de las figuras 14 y 15, en donde vemos las especies predominantes de hierro (II) y de hierro (III) en función del pH del medio. Así, a la concentración de hierro total = $10^{-4.1}$ M señalada en la técnica (STANDARD METHOD), tendremos las reacciones de reducción-oxidación siguientes:

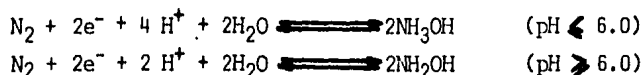


Estas reacciones están representadas gráficamente en la fig. 16.

Para la hidroxilamina tenemos la constante de acidez



por lo que las reacciones de oxidorreducción para esta sustancia son:

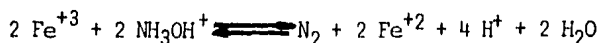


las cuales se representan gráficamente en la misma figura 16.

En estas gráficas podemos apreciar las reacciones entre las diferen-

tes especies de hierro y las especies de hidroxilamina a cualquier pH, para las concentraciones señaladas en STANDARD METHODS).

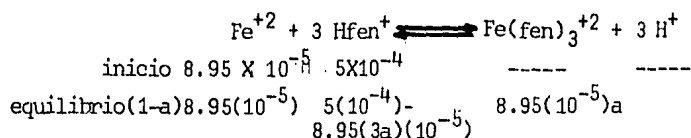
De esta manera, para el pH ácido impuesto en la técnica, podemos representar la reacción de reducción del Fe (III) de la siguiente manera:



Esta reducción se hace con el fin de tener todo el hierro en forma de Fe (II), ya que su constante de complejación con la fenantrolina es mayor que la del Fe(III) ($10^{21.3}$ y $10^{14.1}$, respectivamente).

En este punto, queda analizar la reacción de producción del color característico de la técnica, correspondiente a la reacción del Fe^{+2} con la fenantrolina. Se forma un quelato con tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro, lo que se demuestra en la figura 17, en la cual, observamos que conforme aumenta la concentración de fenantrolina, predomina el complejo $\text{Fe}(\text{fen})_3^{+2}$ y los anfolitos $\text{Fe}(\text{fen})_2^{+2}$ y $\text{Fe}(\text{fen})^{+2}$ son inestables.

Considerando que la fenantrolina tiene una constante de acidez (K_a) de 1.0×10^{-5} y, de acuerdo al pH ácido impuesto en el medio de reacción, podemos representar la reacción de coloración siguiente:



$$K_r' = 10^{15.9} = \frac{a}{(1-a) [5(10^{-4}) - 8.95(10^{-5})(3a)]^3}$$

Si tomamos $a = 0.98$ y sustituyéndolo en ecuación anterior, resulta que

$$K_r' = 10^{15.9} > 10^{12.57}$$

por lo que podemos decir, que la reacción es cuantitativa. De acuerdo con esto, podemos graficar Absorbancia contra $[\text{Fe}]/\text{total}$ (Fig.18), en donde se observa que la intensidad de color obedece la ley de Beer hasta la concentración de $\text{Fe}(\text{II}) = 3.58(10^{-5}) \text{ M}$ (STANDARD METHODS).

FIGURA 14. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO DE LAS ESPECIES DEL HIERRO (II) EN FUNCION DEL pH

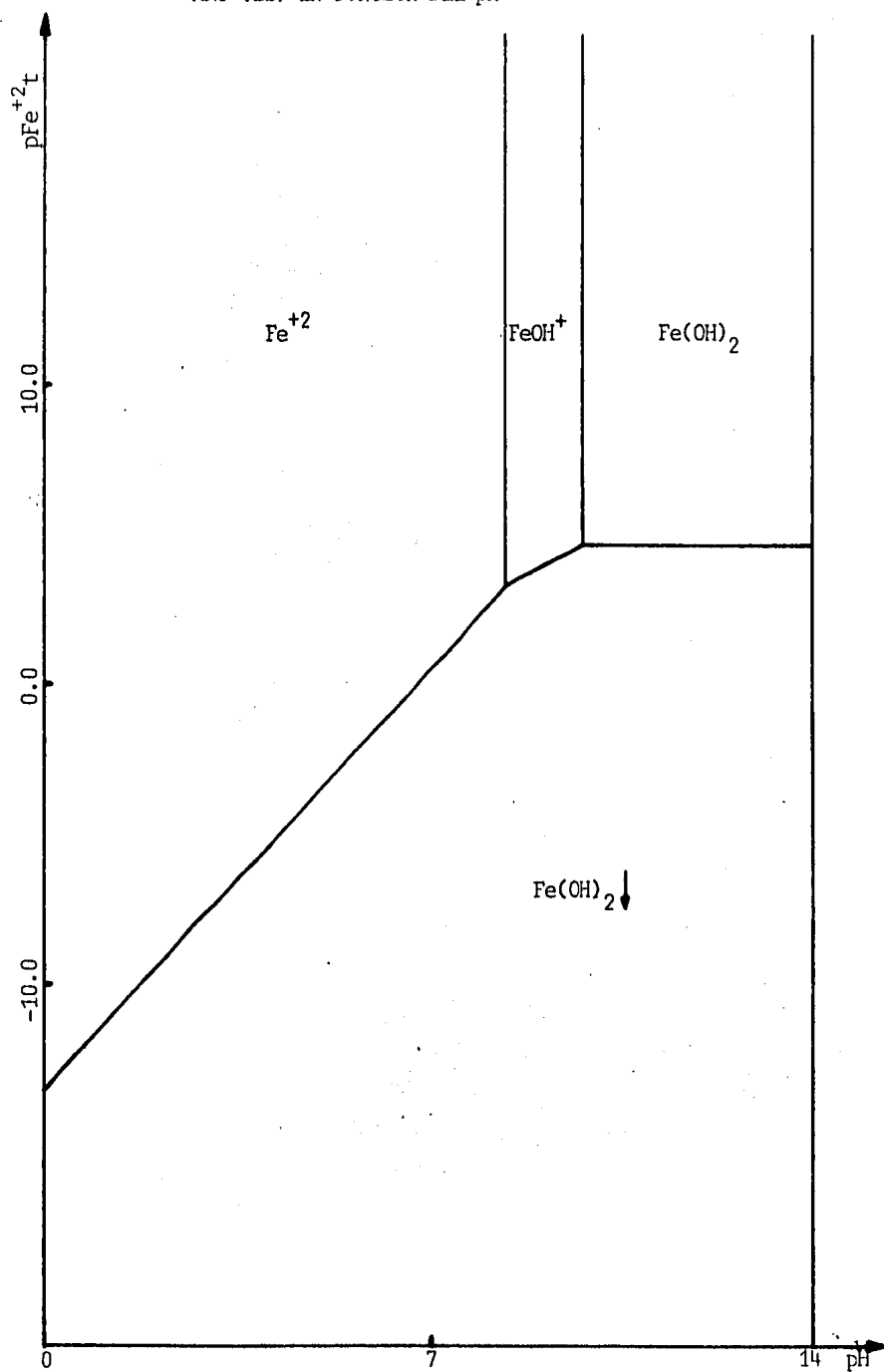


FIGURA 15. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO DE LAS ESPECIES DEL HIERRO (III) EN FUNCION DEL pH

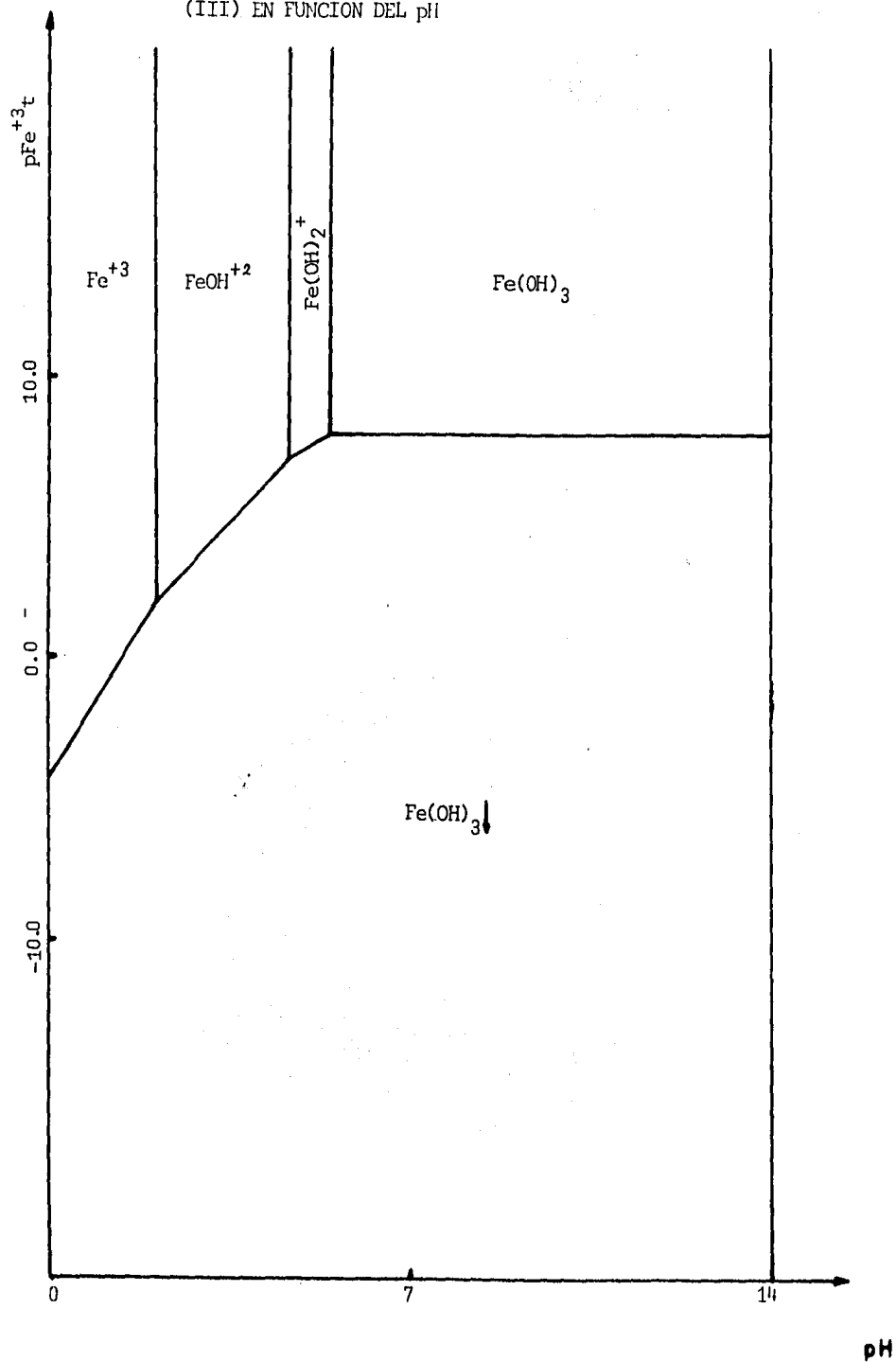
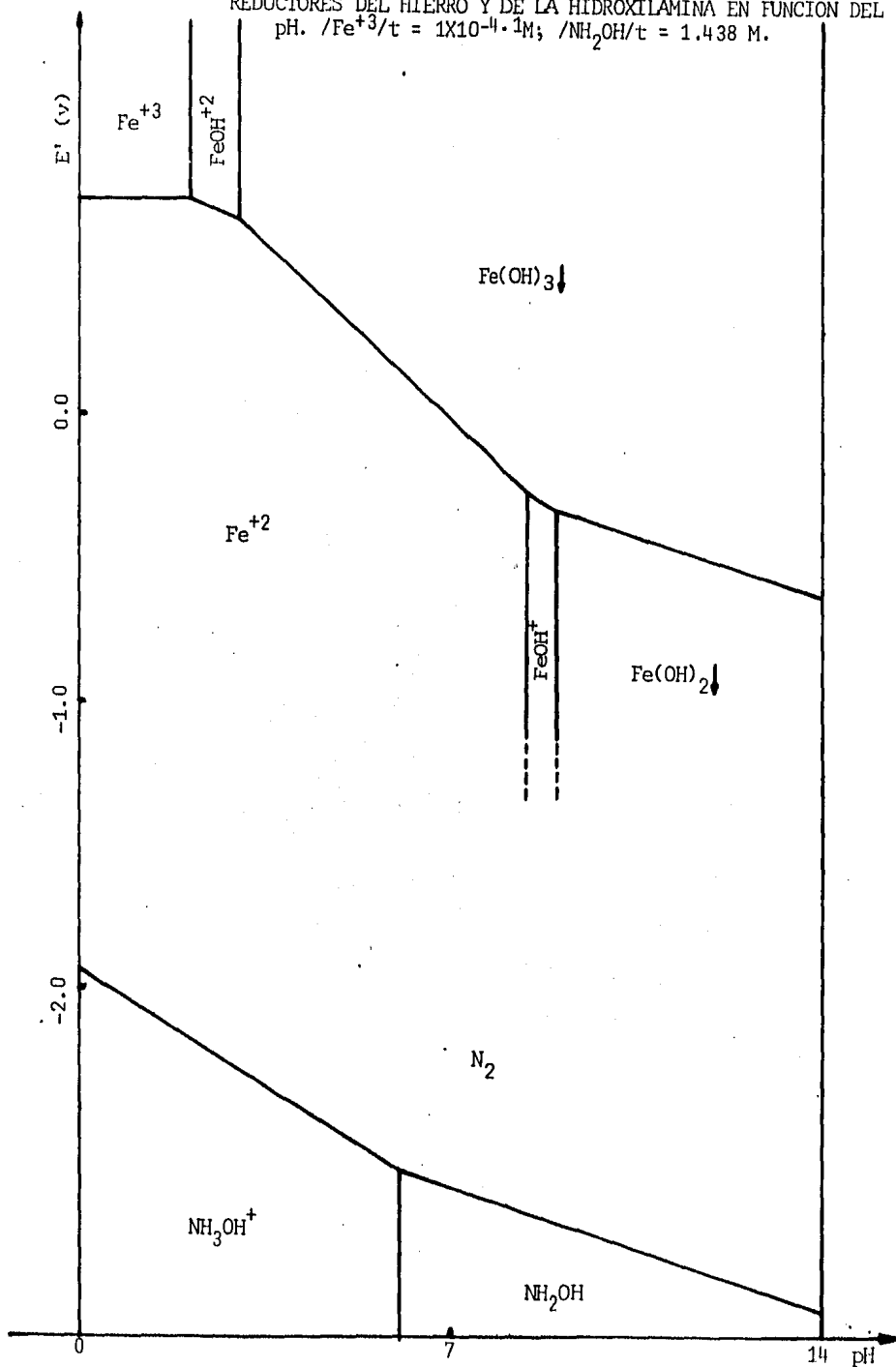


FIGURA 16. DIAGRAMA DE POTENCIALES APARENTES PARA LOS SISTEMAS OXIDO-REDUCTORES DEL HIERRO Y DE LA HIDROXILAMINA EN FUNCION DEL pH. $/\text{Fe}^{+3}/t = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $/\text{NH}_2\text{OH}/t = 1.438 \text{ M}$.



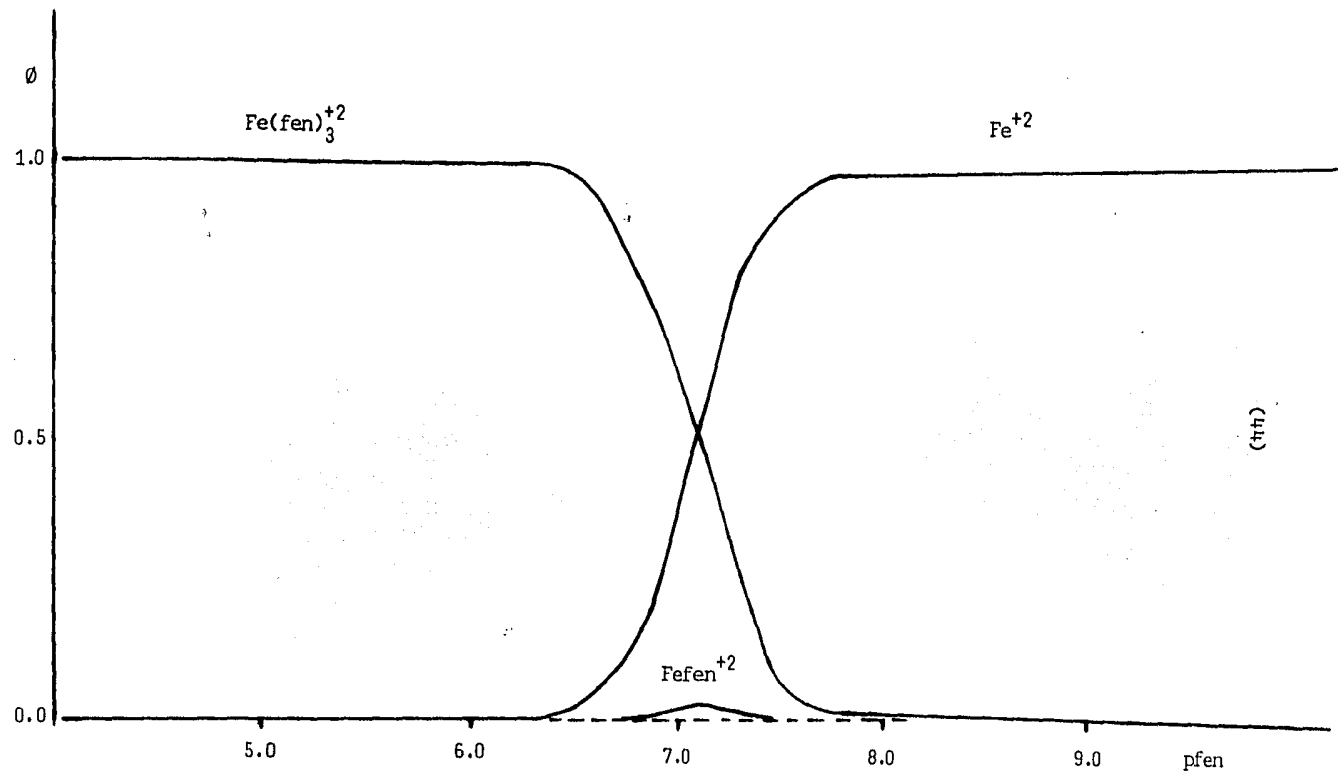
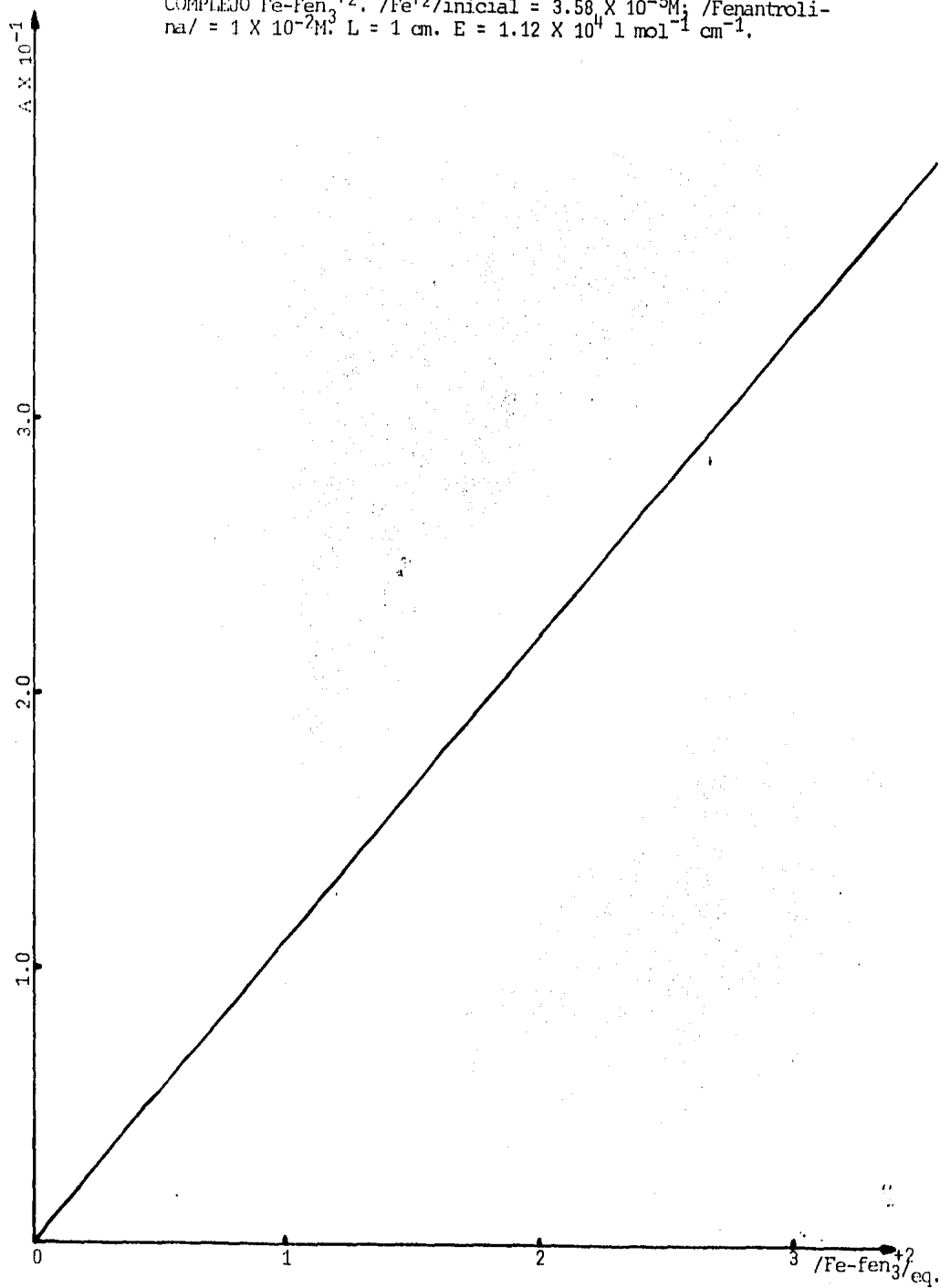


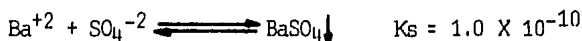
FIGURA 17. DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO (II) CON FENANTROLINA

FIGURA 18. DIAGRAMA DE ABEORRANCIA CONTRA CONCENTRACION EN EQUILIBRIO DEL COMPLEJO Fe-fen_3^{+2} . $[\text{Fe}^{+2}]_{\text{inicial}} = 3.58 \times 10^{-5} \text{M}$; $[\text{Fenantroli-na}] = 1 \times 10^{-2} \text{M}$. $L = 1 \text{ cm}$. $E = 1.12 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

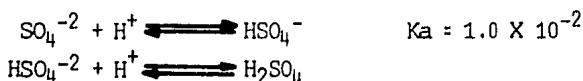


SULFATO (Método turbidimétrico)

El ion sulfato se determina por precipitación en forma de BaSO_4 , de acuerdo con la siguiente reacción:



El pH del medio afecta el equilibrio anterior, debido a las siguientes reacciones



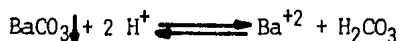
entonces, el precipitado de BaSO_4 se disolverá a medida que aumente la actividad de los protones (disminuya el pH) de la solución. Esto se observa más claramente en la reacción de abajo:



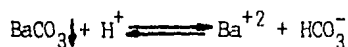
Debido al valor de la constante del producto de solubilidad del sulfato de bario y a la condición impuesta en la técnica de $[\text{Ba}^{+2}] = \text{constante} = 1.95\text{M}$, la disolución del precipitado por efecto del pH sólo se presenta para concentraciones de sulfato muy pequeñas (entre $10^{-8.3}$ y $10^{-10.3}$ aproximadamente), por lo que se puede decir que este efecto no debe considerarse de importancia en la práctica (las concentraciones que se encuentran normalmente son del orden de 10 a 60 ppm para agua potable, es decir, de 1.02×10^{-4} a 6.12×10^{-4} M).

El uso del ácido clorhídrico en el reactivo acondicionador se justifica, ya que impide la precipitación tanto del carbonato de bario como del fosfato de bario. Para ejemplificar, tomaremos el carbonato de bario y su disolución por efecto del descenso en el pH.

Al igual que pasa con el $\text{BaSO}_4 \downarrow$, el $\text{BaCO}_3 \downarrow$ se disuelve cuando se disminuye el pH de la solución, de acuerdo a la reacción:



El carbonato de bario empieza a disolverse cuando el pH del medio es todavía alcalino. En el intervalo de 6.39 \leq pH \leq 10.31 sucede la reacción:

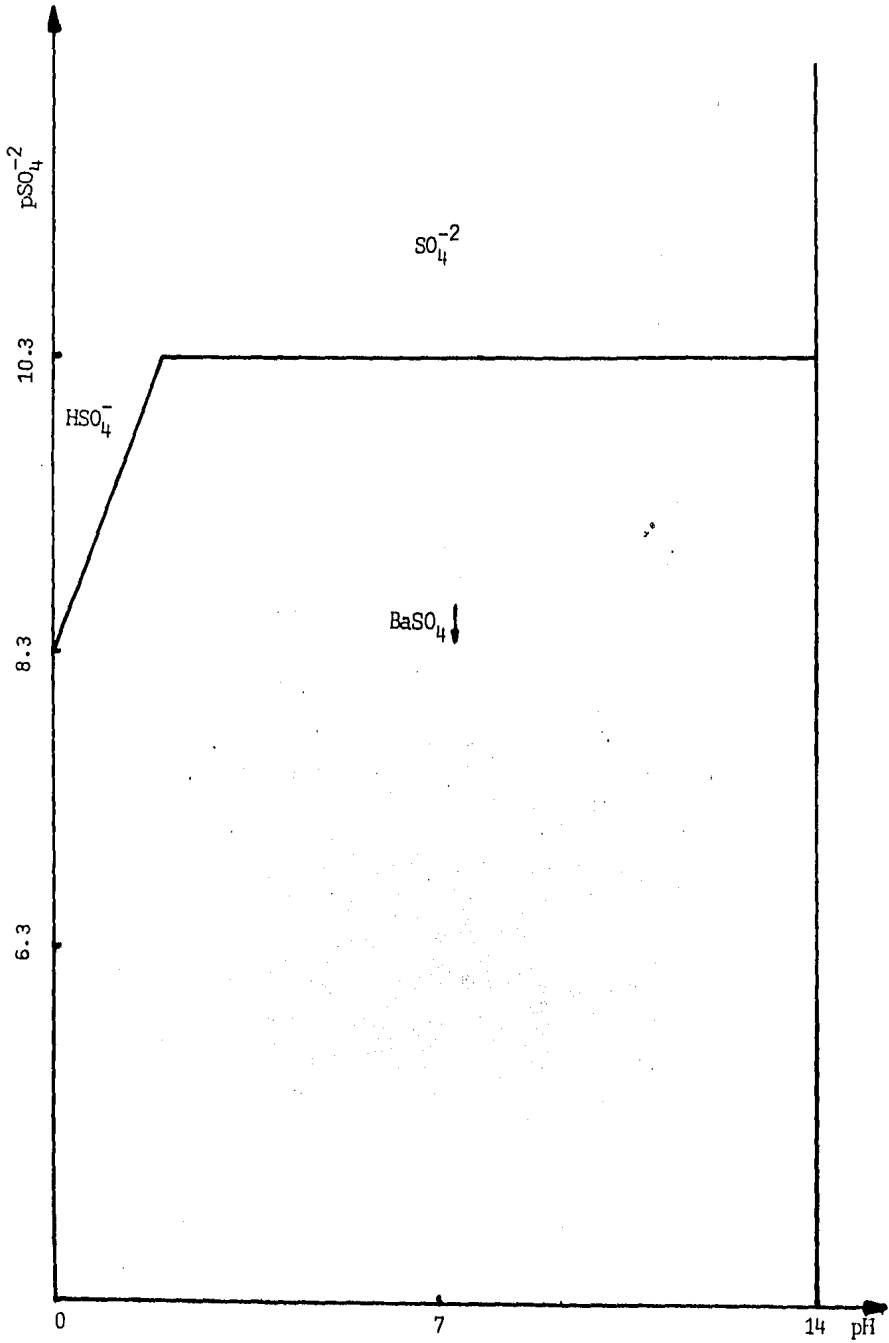


para pH menor o igual a 6.38 sucede la reacción subsiguiente:



Las consideraciones anteriores no deben ser tomadas como totalmente representativas de los procesos que ocurren en el medio de reacción ya que se adiciona alcohol etílico por medio del reactivo acondicionador. Es necesario hacer varias correcciones debido principalmente a que los parámetros termodinámicos pueden variar al cambiar del medio alcohol-agua al medio agua pura. Sin embargo, el tratamiento es el mismo para ambos casos.

FIGURA 19. DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LA PRECIPITACION DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCION DEL pH A $[Ba^{+2}] = 1.95 \text{ M}$



V. CONCLUSIONES.

1.- Se demostró que las técnicas de análisis químico utilizadas en el control de calidad del agua potable pueden ser justificadas empleando los métodos de la Química Analítica. La importancia fundamental radica en que la justificación se realizó considerando las condiciones específicas de cada técnica en lo que se refiere a concentración de reactivos y concentración tipo para agua potable del parámetro involucrado, es decir, los diagramas y la explicación mostrados aquí sólo tiene aplicación inmediata en el análisis químico del agua potable y su posterior extensión al análisis químico en otros campos debe hacerse con correcciones.

2.- La justificación analítica de las técnicas de análisis químico del agua potable es de gran utilidad para los laboratorios ya que se comprueba la selectividad y cuantitatividad de los métodos, se solucionan rápida y eficazmente los problemas asociados a los mismos y modificarlos de acuerdo a las necesidades específicas.

3.- Se mostró que el uso de diagramas y de una explicación sencilla en base a éstos, resulta fácil de entender aun para los que no se han iniciado en el estudio del método, por lo que puede constituir un fuerte apoyo tanto en la enseñanza de la Química Analítica como en el trabajo diario de los laboratorios.

4.- Se demostró que la teoría que se enseña en la Universidad no está alejada de la realidad, sino al contrario, que ambas están relacionadas y que se nutren entre sí. Esto abre la puerta al desarrollo de una comunicación más estrecha Universidad-Industria, que lleve en un futuro no muy lejano a la creación de profesionistas mejor preparados.

APENDICE A.

CALCIO (Método titrimétrico con EDTA)

Procedimiento:

... b) Preparación de la muestra: Debido al alto pH usado en este procedimiento, titular inmediatamente después de añadir el álcali y el indicador. Usar 50.0 ml de muestra, o una porción más pequeña diluida a 50 ml tal que el contenido de calcio esté alrededor de 5 a 10 mg. Analizar las aguas duras con alcalinidad mayor de 300 mg de CaCO_3 /l tomando una porción y diluirla a 50 ml, o por neutralización de la alcalinidad con ácido, calentando por un minuto, y enfriando antes de empezar la titulación.

c) Titulación: Añadir 2.0 ml de la solución de NaOH o un volumen suficiente para producir un pH de 12 a 13. Agitar. Añadir 0.1 a 0.2 g del indicador seleccionado (o 1 a 2 gotas si se usa una solución). Añadir el titulante EDTA lentamente, con agitación continua hasta el punto final apropiado. Cuando se usa murexida, checar el punto final por adición de 1 a 2 gotas del titulante en exceso, para asegurarse de que el color permanece constante...

Reactivos:

a) Hidróxido de sodio, NaOH, 1 N.

b) Murexida (purpurato de amonio) indicador: Este indicador cambia de rosa a púrpura en el punto final. Preparar por disolución de 150 mg del colorante en 100 g de etilenglicol absoluto. Las soluciones acuosas del colorante no son estables por mas de 1 día...

c) Titulante standard de EDTA, 0.01 N: Pesar 3.723 g de etilendiaminotetracetato de sodio dihidratado grado reactivo analítico... disolver en agua destilada y diluir a 1,000 ml. Normalizar contra una solución standard de calcio...

Interferencia:

... Bajo las condiciones de esta prueba, las siguientes concentraciones de iones no causan interferencia con la determinación de dureza de calcio: cobre, 2mg/l; hierro ferroso, 20 mg/l; hierro férrico, 20 mg/l; manganeso, 10 mg/l; zinc, 5 mg/l; plomo, 5 mg/l; aluminio, 5 mg/l, estaño, 5 mg/l. El

ortofosfato precipita al calcio al pH de la prueba. El bario y el estroncio interfieren con la determinación de calcio y la alcalinidad en exceso de 300 mg/l puede causar un punto final indistinguible en aguas duras...

Muestra (50ml) con Ca^{+2} = 5- 10 mg	→	Añadir 2 ml de NaOH o más para producir un pH entre 12 y 13. Agitar.	→	Añadir 0.1 a 0.2 g del indicador murexida.	→	Añadir len- tamente el EDTA con agi- tación hasta el punto fi- nal apropiado
--	---	--	---	--	---	---

SULFATO (Método turbidimétrico)

Procedimiento:

... a) Formación de la turbidez de sulfato de bario: Medir 100 ml de muestra, o una porción apropiada diluida a 100 ml, en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Añadir 5.0 ml de reactivo acondicionador y mezclar en un agitador automático. Mientras se agita la mezcla, añadir una cucharada de cristales de BaCl_2 y empezar a contar el tiempo inmediatamente. Agitar durante 1 minuto a velocidad constante.

b) Medición de la turbidez de sulfato de bario: Inmediatamente después de que el periodo de agitación ha terminado, colocar la solución en una celda de absorción de un fotómetro y medir la turbidez a intervalos de 30 segundos por 4 minutos. Debido a que la máxima turbidez ocurre en un periodo de 2 minutos y las lecturas permanecen constantes por 3 a 10 minutos, considerar la turbidez como la lectura máxima obtenida en el intervalo de 4 minutos.

c) Preparación de la curva de calibración: Estimar la concentración de sulfatos en la muestra por comparación de la turbidez con una curva de

calibración...Utilizar estándares a intervalos de 5 mg/l en el rango de sulfato de 0 a 40 mg/l. Arriba de 40 mg/l la exactitud del método disminuye y las suspensiones de BaSO_4 pierden estabilidad...

Interferencia:

El sulfito puede ser oxidado a sulfato durante el análisis para dar un error positivo...

En aguas potables no existen otros iones mas que el sulfato que puedan formar compuestos insolubles con el bario bajo condiciones fuertemente ácidas. El control de la temperatura de la muestra es importante para la reproducibilidad de los resultados...

Concentración mínima detectable: Aproximadamente $1 \text{ mg SO}_4^{-2}/\text{l}$.

Reactivos:

a) Reactivo acondicionador: Mezclar 50 ml de glicerol con una solución que contenga 30 ml de HCl concentrado, 300 ml de agua destilada, 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95%, y 75g de NaCl.

b) Cloruro de bario: Deben usarse cristales de tamaño uniforme para trabajo turbidimétrico. 0.2 ml es aproximadamente 0.270 g.

c) Solución estandar de sulfato: Disolver 147.9 mg de Na_2SO_4 anhidro en agua destilada y diluir a 1,000ml.

Muestra (100ml)	→	Añadir 5 ml de reactivo acondicionador y mezclar.	→	Agitando, añadir una cucharilla - de BaCl_2 (0.2 a 0.3ml). Agitar por 1 minuto	→	Leer la turbidez en periodos de de 30 seg. por 4 minutos
--------------------	---	---	---	---	---	---

MANGANESO (Método del persulfato)

Procedimiento:

... b) A una porción apropiada de muestra añadir 5 ml de reactivo espe-

cial y una gota de H_2O_2 . Concentrar a 90 ml por ebullición o diluir a 90 ml. Añadir 1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, llevar a ebullición, y calentar por 1 minuto. No calentar en baño de agua. Retirar de la fuente de calor, dejar en reposo por 1 minuto. Diluir a 100 ml con agua destilada libre de sustancias reductoras y mezclar. Preparar estándares que contengan 0, 5.00,.... 1500 μg de manganeso. Hacer mediciones fotométricas contra un blanco elaborado con agua destilada.

Reactivos:

a) Reactivo especial: Disolver 75g de HgSO_4 en 400 ml de HNO_3 concentrado y 200 ml de agua destilada. Añadir 200 ml de ácido fosfórico al 85% (H_3PO_4) y 35 mg de nitrato de plata (AgNO_3). Diluir la solución enfriada a 1 litro.

b) Persulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, sólido.

c) Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 30%.

d) Ácido nítrico concentrado.

e) Ácido sulfúrico concentrado.

Interferencia:

Tanto como 0.1 g de cloruro en una muestra de 50 ml pueden dejar de interferir por adición de 1 g de sulfato mercuríco (HgSO_4) para formar complejos levemente disociados...

Las muestras que han sido expuestas al aire pueden dar resultados bajos debido a la precipitación de MnO_2 . Añadir 1 gota de peróxido de hidrógeno a la muestra... para redissolver el precipitado de manganeso.

Muestra (100ml)	→	Añadir 5 ml de reactivo espe- cial y 1 gota de H_2O_2	→	Concentrar a 90 ml por ebullición	→	Añadir 1 g de per sulfato de amonio y llevar a ebulli- ción
Retirar de la fuente de calor y dejar en reposo por 1 minuto		→	Diluir a 100 ml con agua destilada	→	Leer absorbancias en espectrofotómetro a 525 nm	

HIERRO (Método de la fenantrolina)

Procedimiento:

a) Preparación de las curvas de calibración:

1) Rango de 0 a 100 μg de Fe en 100 ml de volumen final.- Pipetear 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 y 10.0 ml de la solución de hierro estandar en matraces volumétricos de 100 ml. Añadir 1 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y 1 ml de la solución de acetato de sodio a cada matraz. Diluir cada uno a aproximadamente 75 ml con agua destilada y añadir 10 ml de la solución de fenantrolina, diluir a la marca, mezclar fuertemente y dejar reposar por 10 minutos. Medir la absorbancia en celdas de 5 cm a 510 nm contra un blanco de referencia preparado con agua destilada tratándola de la misma manera.

2) Rango de 50 a 500 μg Fe/100 ml de volumen final.- Seguir el procedimiento especificado en el párrafo precedente pero usar 10.0, 20.0, ..., 50.0 ml de solución de hierro estandar y medir la absorbancia en celdas de 1 cm.

b) Hierro total: Mezclar la muestra fuertemente y medir 50 ml en un matraz erlenmeyer de 125 ml. Si la muestra contiene más de 2 mg Fe/l, diluir una porción que contenga no más de 100 μg a 50 ml o usar mas fenantrolina y una longitud de paso óptico de 1 o 2 cm. Añadir 2 ml de HCl concentrado y 1 ml de la solución de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Calentar a ebullición hasta que el volumen se reduzca a 15 o 20 ml. Enfriar a temperatura ambiente y transferir a un matríz volumétrico de 50 o 100 ml. Añadir 10 ml de la solución amortiguadora de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_3\text{H}_2$ y 2 ml de solución de fenantrolina, y diluir a la marca con agua destilada. Mezclar fuertemente y dejar reposar 10 a 15 minutos para lograr un máximo desarrollo del color.

Reactivos:

a) Acido clorhídrico concentrado, conteniendo menos de 0.00005% de Fe.

b) Solución de hidroxilamina: Disolver 10 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100 ml de agua destilada.

c) Solución amortiguadora de acetato de amonio: Disolver 250 g de acetato de amonio, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en 150 ml de agua destilada. Añadir 700 ml de áci

do acético glacial...

d) Solución de acetato de sodio: Disolver 200 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 800 ml de agua destilada.

e) Solución de fenantrolina: Disolver 100 mg de 1,10-fenantrolina monohidratada, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en 100 ml de agua destilada por medio de agitación y calentamiento a 80°C .

f) Añadir 20 ml de H_2SO_4 concentrado a 50 ml de agua destilada y di solver 1.404 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Añadir gota a gota KMnO_4 0.1 N has ta que persista un color rosa. Diluir a 1,000 ml con agua destilada libre de hierro: Solución stock de hierro.

g) Soluciones estandard de hierro: Pipetear 50.0 ml de la solución stock de hierro en un matraz volumétrico de 1 litro y diluir a la marca con agua destilada libre de hierro (Solución A). Pipetear 5.0 ml de la so lución stock de hierro en un matraz volumétrico de 1 litro y diluir a la marca con agua destilada libre de hierro (Solución B).

APENDICE B.

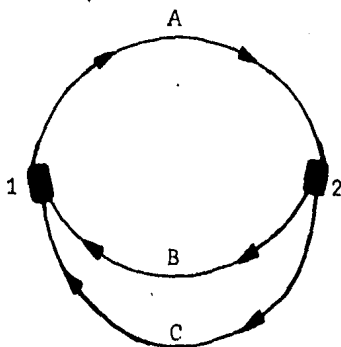
Por la misma naturaleza de la Química Analítica moderna, resulta esencial dentro de las técnicas de análisis químico la comprensión de las condiciones experimentales en que éstas se realizan. Esta comprensión involucra los factores químicos e instrumentales particulares a cada técnica.

Los factores químicos se presentan en textos de Química Analítica y Análisis Químico utilizando metodologías muy diferentes, por lo que resulta necesaria la explicación de algunos de los métodos de Química Analítica que se utilizan en la presentación y explicación de algunas de las técnicas de análisis químico del agua potable.

1.- Parámetros termodinámicos y cinéticos.

La comprensión de los factores químicos que determinan el comportamiento de las sustancias en una técnica dada incluye la utilización de conceptos y parámetros tanto termodinámicos como cinéticos.

La termodinámica describe el proceso estudiando los estados inicial y final del mismo encontrando parámetros que son independientes de la trayectoria seguida por el proceso, llamadas propiedades termodinámicas. Estas propiedades son la entropía, la entalpía, la energía libre de Gibbs, la constante de equilibrio, etc. De acuerdo con Van Wylen (20), podemos imaginar cualquier proceso reversible del estado 1 al estado 2 (trayectoria A) completándose el ciclo por dos vías diferentes (trayectorias B y C):



Después de un tratamiento matemático, puede demostrarse que el cambio en cualquiera de las propiedades enunciadas arriba durante el proceso del estado 2 al estado 1 es el mismo ya sea que se use la vía B o la vía C.

Según Spencer y Holmboe (21), la primera ley de la termodinámica "es el principio de la conservación de la energía aplicada a procesos que involucran la evolución o absorción de calor. La primera ley requiere, solamente, que para un proceso químico llevado a cabo a temperatura constante, sea liberada una cierta cantidad de calor al espacio exterior para establecer la temperatura inicial y que ésta cantidad de calor sea absorbida cuando la reacción procede en sentido contrario". Las propiedades termodinámicas aplicadas a reacciones químicas son útiles en forma de incrementos (estado 2 - estado 1). Estos incrementos nos indican solo si la reacción es "termodinámicamente" posible pero no reflejan el tiempo requerido para llegar al estado de equilibrio.

Sin embargo, para que un proceso químico ocurra deben combinarse, un balance energético global favorable así como una cinética de reacción fácil y rápida.

La cinética no estudia a las reacciones químicas solamente en su estado de equilibrio, sino que se encarga más bien de elaborar una teoría cuantitativa de la reactividad que englobe a la vez la influencia de la estructura de las moléculas reaccionantes, la influencia del medio y las condiciones de reacción sobre el sentido, mecanismos y velocidades químicos.

Los estudios termodinámicos que permiten analizar la espontaneidad y equilibrio de los procesos químicos han recibido mucha atención desde 1950 hasta la fecha, en cuanto a su aplicación a la Química Analítica en una forma sistemática y didáctica.

Desgraciadamente, los efectos cinéticos que se dan en los procesos y reacciones químicas de interés en la química analítica no han recibido igual sistematización. Por lo tanto, a continuación se expondrán algunos de los

métodos termodinámicos de mayor interés y aplicación dentro de la Química Analítica y que se requieren para la comprensión de la presente tesis.

2.- Análisis de estabilidad de especies químicas en agua

La estabilidad de una sustancia, es decir, su resistencia a ser transformada desde un estado inicial hasta el estado de equilibrio termodinámico, constituye uno de los primeros pasos para comprender el desarrollo de los procesos químicos en disolución.

Una forma sistemática de estudiar ésta cuestión requiere clasificar a las sustancias de acuerdo a su comportamiento y después encontrar parámetros de estabilidad. Charlott (13) las clasifica considerando que los procesos químicos pueden descomponerse en sistemas donador/receptor de una partícula. Así, puede decirse que una gran cantidad de sustancias cae en uno de los cuatro grupos siguientes: los donadores, los receptores, los anfólitos y las partículas.

Cuando se tienen sistemas donador/receptor de protones, se dice que los procesos químicos son ácido/base de Bronsted. Cuando los sistemas son de electrones, los procesos químicos se conocen como redox. Cuando los sistemas intercambian partículas formadas por algún ión o molécula diferente del protón, se habla de procesos de complejación.

Un donador es una sustancia que puede ceder partículas, pero es incapaz de aceptarlas. Un receptor es una sustancia capaz de aceptar partículas pero no puede donarlas. Se conoce como anfólito a aquella sustancia que puede donar o recibir partículas del mismo tipo.

a) Estabilidad de donadores

Consideremos una disolución del donador AX_n en concentración molar C . Este puede disociarse solamente a través del equilibrio de disociación global:

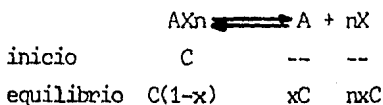


con constante de equilibrio termodinámica asociada:

$$K_n = \frac{[A] [X]^n}{[AX_n]}$$

siendo $[A]$, $[X]$, y $[AX_n]$, las concentraciones molares del receptor A, la partícula X y el donador AX_n , respectivamente.

El sistema debe evolucionar desde el estado inicial anteriormente señalado hasta el estado de equilibrio termodinámico, de manera que



siendo x la fracción disociada del donador al llegar al equilibrio. Sustituyendo el estado de equilibrio anterior en la expresión de la constante de equilibrio anterior K_n , se tiene:

$$K_n = \frac{x^n C^n}{C(1-x)} = \frac{(nC)^n x^{n+1}}{1-x}, \text{ de donde}$$

$$\frac{x^{n+1}}{1-x} = \frac{K_n}{(nC)^n}$$

Esto muestra que el valor de x sólo depende de n , C y K_n . Por otra parte, como el parámetro $\frac{K_n}{(nC)^n}$ es una función monótonamente creciente de x , se puede afirmar que si x tiende a cero, éste tiende también a cero; si x tiende a 1, el parámetro tiende a infinito. Es claro que si x tiende a cero, el donador AX_n resulta ser estable, ya que casi no se disocia; si x tiende a 1, AX_n resulta ser inestable, ya que casi no existirá al llegar el sistema al equilibrio. De ésta forma, $K_n/(nC)^n$ se convierte en un parámetro de estabilidad de AX_n .

Debemos hacer notar que si en el sistema existen otros equilibrios, por la presencia de anfolitos tales como AX , $AX_2, \dots, AX_{(n-1)}$, el paráme

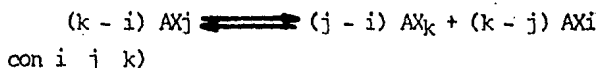
tro $K_n/(nC)^n$ ya no indicará exclusivamente la estabilidad de AX_n , sino que habrá que hacer otras consideraciones. Un análisis de estabilidad más complejo queda fuera de los alcances de ésta discusión.

Estabilidad de anfolitos.

Si en una disolución se introduce un anfolito, AX_j , en concentración molar C , debemos establecer el equilibrio químico que determine su estabilidad.

El anfolito AX_j puede disociarse y también puede formar especies con más partículas. Según Charlot (13), es posible utilizar equilibrios de dismutación, los cuales son equilibrios en los cuales un anfolito reacciona consigo mismo para dar una especie con más partículas y otro con menos partículas que él, con el fin de analizar su estabilidad.

Un anfolito puede autorreaccionar para dar lugar a:



la constante del equilibrio de dismutación es:

$$K_{\text{dism}} = \frac{[AX_k]^{(j-i)} [AX_i]^{(k-j)}}{[AX_j]^{(k-i)}}$$

Si éste fuera el único equilibrio presente en el sistema, entonces podemos representar el estado de equilibrio de éste como:

	$(k-i) AX_j$	$(j-i) AX_k + (k-j) AX_i$
inicio	C	-----
equilibrio	$C(1 - (k-i)y)$	$(j-i)yC \quad (k-j)yC$

donde $(k-i)y$ es la fracción dismutada de AX_j .

Sustituyendo las condiciones de equilibrio en la K_{dism} queda:

$$K_{\text{dism}} = \frac{(j-i)yC^{(j-i)} (k-j)yC^{(k-j)}}{C(1-(k-i)y)^{(k-i)}}$$

$$K_{\text{dism}} = \frac{(j-i)^{(j-i)} (k-j)^{(k-j)}}{1} \left[\frac{y}{1-(k-i)y} \right]^{(k-i)}$$

Por tanto, la estabilidad de un anfolito depende del valor de y , en tanto que, como se observa, éste depende de i, j, k y K_{dism} .

Por otra parte, como K_{dism} es una función monótonamente creciente de y , se puede afirmar que si $(k-i)y$ tiende a cero, K_{dism} tiende a cero; si $(k-i)y$ tiende a uno, K_{dism} tiende a infinito. Debe resultar claro que si consideramos lo primero, AX_j es un anfolito estable; si tomamos el punto en el que $(k-i)y$ tiende a uno, AX_j es un anfolito inestable. De ésta forma, K_{dism} se convierte en un parámetro de estabilidad de AX_j .

De la misma manera que en el apartado anterior, conviene señalar que si en el sistema existen otros equilibrios, dados por la presencia de especies tales como AX_l (con $l \neq i, j, k$), el parámetro K_{dism} ya no indicará exclusivamente la estabilidad de AX_j , sino que habrá que hacer otras consideraciones (las cuales quedan fuera de los alcances de ésta discusión).

Estabilidad de receptores.

La estabilidad de un receptor, A , depende de la presencia de la partícula X , ya que si ésta no está presente, A no puede actuar como receptor.

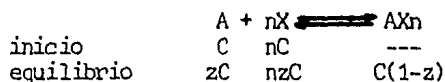
De ésta manera, si suponemos un sistema en el que el receptor A se encuentra a la concentración molar C y X a una concentración molar nC , de manera que solo puede ocurrir la reacción



con constante de equilibrio

$$K_f = \frac{[AX_n]}{[A] [X]^n} = \frac{1}{K_n}$$

De acuerdo a las condiciones iniciales y a la estequiometría de la reacción se tiene que:



donde z es la fracción que no reacciona de A. Debe notarse que este procedimiento es inverso que el desarrollado en el apartado de estabilidad de donadores.

Sustituyendo las condiciones de equilibrio en K_f se tiene que:

$$K_f = \frac{C(1-z)}{(nC)^n zC} = \frac{(1-z)}{(nC)^n z^{(n+1)}}$$

de donde

$$K_f(nC)^n = \frac{1-z}{z^{(n+1)}}$$

Podemos ver que K_f es una función monótonamente decreciente de z. Si z tiende a cero $K_f(nC)^n$ se aproxima al infinito, o de otra manera, el receptor A es inestable. Similarmente, si z tiende a 1 $K_f(nC)^n$ se aproxima a cero, lo que indica que el receptor A es estable.

En resumen, la función $K_f(nC)^n$ constituye un parámetro con el cual se puede estudiar la estabilidad del receptor A en presencia de X bajo condiciones estequiométricas (sin amortiguamiento).

No hay que olvidar que la presencia de otros equilibrios químicos por la presencia de anfolitos en el sistema hace que el parámetro $K_f(nC)^n$ ya no sea el único criterio de estabilidad, aunque también en este caso un estudio de estabilidad más complejo queda fuera de los alcances de esta discusión.

Debe notarse que la estabilidad del donador AX_n es exactamente inver

sa a la estabilidad del receptor A en condiciones estequiométricas, es decir:

$$\frac{K_n}{(nC)^n} = \frac{1}{K_f(nC)^n}$$

3.- Predicción y cuantitatividad de reacciones químicas.

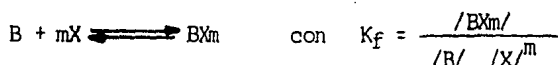
a) Reacciones químicas que involucran especies solvatadas.

Las reacciones químicas que involucran dos sistemas donador/receptor de la misma partícula pueden analizarse en forma similar a la estabilidad de receptores.

Sea un sistema en el que se mezclan inicialmente un donador AX_n en concentración molar mC y un receptor B en concentración molar nC . Supóngase también que el donador puede disociarse sólo según el equilibrio:



en tanto que el receptor B puede formar sólo al donador BX_m según el equilibrio:



así que todos los anfolitos de ambos sistemas son inestables.

En principio puede considerarse la reacción o equilibrio:

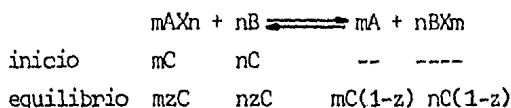


con

$$K_{eq} = \frac{[A]^m [BX_m]^n}{[B]^n [AX_n]^m} = K_f K_n$$

La constante de equilibrio de la reacción es igual al producto de la K_f y la K_n .

Por las condiciones iniciales se espera que el sistema se transforme de manera que:



siendo mz la fracción de AX_n que no reacciona en tanto que nz es la fracción de B que no reacciona.

Sustituyendo las condiciones de equilibrio en K_{eq} se tiene que:

$$K_{eq} = \frac{mC(1-z)^m \cdot nC(1-z)^n}{nzC^n \cdot mzC^m} = \left[\frac{(1-z)}{z} \right]^{m+n}$$

Como K_{eq} es una función monótona y decreciente de z se tiene que si z tiende a cero la constante de equilibrio se aproxima a infinito, o lo que es lo mismo, el grado de conversión de reactivos en productos es muy grande y la reacción es cuantitativa. Ahora, si z tiende a 1 la K_{eq} se aproxima a cero, el grado de conversión de reactivos en productos es muy pequeño y se dice que la reacción es muy poco cuantitativa.

K_{eq} es entonces un parámetro del grado de conversión o cuantitatividad de la reacción en condiciones estequiométricas (sin amortiguamiento).

No hay que olvidar el hecho de que en el caso que existan más equilibrios en el sistema (por la presencia de anfóteros del tipo AX_j o BX_l bien por la presencia de otros sistemas donador/receptor), K_{eq} ya no necesariamente es el criterio más adecuado de espontaneidad termodinámica de las reacciones. También, existen reacciones cuya cuantitatividad depende de la concentración molar C , aunque el sistema mostrado debe servir para aplicarlo a otros casos siguiendo un procedimiento similar.

b) Procedimientos redox.

Los equilibrios donador/receptor donde la partícula es el electrón tiene ciertas particularidades debido a que en la gran mayoría de los di

solventes esta especie no puede ser solvatada. Por lo tanto, los equilibrios electroquímicos sólo se presentan en interfases en que los electrones se estabilizan por la presencia de un material conductor o semiconductor. Esto hace que los parámetros de estabilidad para equilibrios electroquímicos sean diferentes.

El potencial de equilibrio dado por la ley de Nernst sirve para establecer la facilidad o dificultad de oxidación o reducción de sistemas donador/receptor del electrón.

El potencial normal de un sistema (definido por la ley de Nernst) es el parámetro de espontaneidad y equilibrio de los procesos redox. Sin embargo, para analizar la estabilidad de oxidantes o reductores no puede usarse solo el equilibrio electroquímico (ya que los electrones no pueden solvatarsen) sino sus reacciones o equilibrios de intercambio de electrones con el disolvente.

Este estudio (que se convierte más en un análisis de cuantitatividad de una reacción) se hace en forma similar a la presentada anteriormente.

4.- Estabilidad de especies químicas y predicción de reacciones bajo condiciones de amortiguamiento.

Gran cantidad de análisis químicos se realizan imponiendo a un valor fijo el pH de la disolución o variables tales como pNH_3 , pCl , $pEDTA$, etc. por medio del uso de disoluciones amortiguadoras. En este caso se puede decir que la disolución está bajo condiciones de amortiguamiento.

El que en un sistema la concentración de una o varias sustancias no cambie disminuye los grados de libertad en el sistema de manera que los procesos químicos que pueden ocurrir en el mismo, alcanzan estados de equilibrio consistentes con las condiciones de amortiguamiento. Las constantes de equilibrio de reacciones químicas y los potenciales normales de los equilibrios electroquímicos son parámetros termodinámicos de espontaneidad y equilibrio que generalmente no involucran condiciones de amortiguamiento.

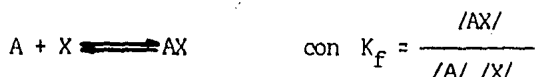
Es necesario entonces, analizar si una condición de amortiguamiento dada altera la predicción que se hace con constantes de equilibrio o poten

ciales normales o si es necesario definir parámetros que, de alguna manera involucren las condiciones de amortiguamiento impuestas en el sistema.

a) Constantes condicionales.

Por raro que parezca el encabezado de esta parte, en la Bioquímica y en la Química Analítica desde la década de 1950 es frecuente el uso de parámetros para equilibrios químicos que incluyen el amortiguamiento, conocidos como "constantes condicionales", cuyo nombre recuerda explícitamente la existencia de condiciones de amortiguamiento.

Así por ejemplo, si consideramos que se desea saber, en un sistema en el que se mezclan un receptor A con la partícula X, cuál es el grado de conversión en el proceso de formación de especies químicas que contengan 1 mol de A por cada mol de X. En principio, el estudio se reduce a estudiar la cuantitatividad de la reacción



Sin embargo, si en el sistema se impone una condición de amortiguamiento en una especie Y, en donde Y puede reaccionar con A, con X y con AX puede definirse una constante condicional para el conjunto de equilibrios del tipo:



en donde A' representa a todas las especies de A que no han reaccionado con X; X' representa a todas las especies de X que no han reaccionado con A; AX' representa a todas las especies presentes en el sistema que contienen 1 mol de X y 1 mol de A.

Para cumplir con esta definición, operacionalmente tenemos:

$$[A'] = [A] + [AY] + \dots + [AY_1],$$

$$[X'] = [X] + [XY] + \dots + [XY_m],$$

$$[AX'] = [AX] + [AXY] + \dots + [AXY_n]$$

donde m, l y n es el número máximo de partículas Y que pueden captar A , X y AX , respectivamente.

Las constantes de equilibrio de formación de las especies AY_i , XY_j y AXY_k permiten factorizar las expresiones anteriores de manera que:

$$/A'/ = /A/ \alpha_{A(Y)}$$

$$/X'/ = /X/ \alpha_{X(Y)}$$

$$/AX'/ = /AX/ \alpha_{AX(Y)}$$

$\alpha_{AX(Y)}$, $\alpha_{A(Y)}$ y $\alpha_{X(Y)}$ dependen de las constantes de formación correspondientes y de la concentración de Y . Son llamados coeficientes de complejación de Schwarzenbach, cuya fórmula matemática es

$$\alpha_{A(Y)} = 1 + K_{fi} /Y/ ^i$$

$$\alpha_{X(Y)} = 1 + K_{fj} /Y/ ^j$$

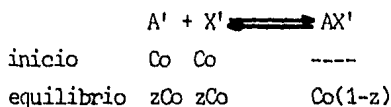
$$\alpha_{AX(Y)} = 1 + K_{fk} /Y/ ^k$$

y entonces puede demostrarse que:

$$K_f' = K_f \frac{\alpha_{AX(Y)}}{\alpha_{A(Y)} \alpha_{X(Y)}}$$

En esta última ecuación se manifiesta una de las características importantes de las constantes condicionales. Como se observa, K_f' sólo depende de la condición de amortiguamiento en Y , esto es, para una condición dada en la imposición de la concentración de Y , K_f' es constante.

Por lo tanto, en un sistema que presenta amortiguamiento en Y , el grado de conversión en el proceso de formación de especies químicas que contengan 1 mol de A por cada mol de X (al mezclar A con X) depende del conjunto de equilibrios



de manera que $K_F' = \frac{Co(1-z)}{zCo(zCo)}$

y entonces,

$$K_F'Co = \frac{1-z}{z^2}$$

Esto demuestra que el grado de conversión en los procesos mostrados depende de Co y de K_F' por lo que $K_F'Co$ se convierte en el parámetro adecuado de la formación de AX' a partir de A' y X' (tal como ocurre para K_FCo y la formación de AX en ausencia de Y).

Entonces, la estabilidad de especies químicas y la predicción de reacciones bajo condiciones de amortiguamiento se puede estudiar en forma similar a la explicada anteriormente (en ausencia de amortiguamiento) sólo que sustituyendo las constantes termodinámicas por constantes condicionales.

5.- Métodos gráficos utilizados en Química Analítica.

En los últimos 40 años se han desarrollado gran cantidad de métodos gráficos para estudiar la química de las disoluciones (22,23,24,25,26,30). Además de su importancia en la enseñanza la aplicación de estos métodos para la explicación de los fenómenos químicos en técnicas de análisis particulares, es de gran ayuda para la comprensión más completa de los mismos.

Para tal efecto, en este trabajo se utilizan tres diferentes métodos gráficos que parten de los conceptos de espontaneidad y estabilidad desarrollados anteriormente.

a) Diagramas de distribución.

En una disolución en que A y X pueden reaccionar para formar A , AX , AX_2 , ..., AX_n , se pueden tener los equilibrios químicos:



$$K_F'1 = \frac{[AX]}{[A][X]}$$



$$K_{f2} = \frac{[AX_2]}{[A] [X]^2}$$



$$K_{fn} = \frac{[AX_n]}{[A] [X]^n}$$

entre otros equilibrios. Entonces, pueden definirse fracciones molares (ϕ) para cada una de las especies, tal que:

$$\phi_0 = \frac{[A]}{[A']}; \quad \phi_1 = \frac{[AX]}{[A']}; \quad \phi_2 = \frac{[AX_2]}{[A']}; \quad \dots; \quad \phi_n = \frac{[AX_n]}{[A']}$$

donde $[A'] = [A] + [AX] + [AX_2] + \dots + [AX_n]$

y se puede demostrar que:

$$[A'] = (1 + K_{f1}[X] + K_{f2}[X]^2 + \dots + K_{fn}[X]^n)[A]$$

ecuación que al ser sustituida en la definición ϕ_0 queda:

$$\phi_0 = (1 + K_{f1}[X] + K_{f2}[X]^2 + \dots + K_{fn}[X]^n)^{-1}$$

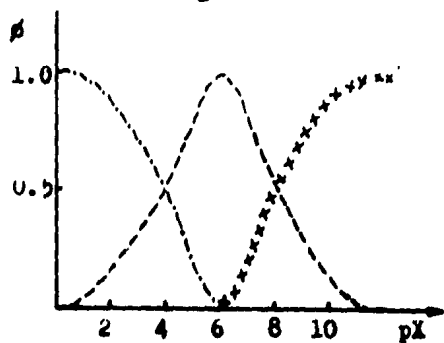
la cual, a su vez, combinada con las definiciones de las otras fracciones molares y las constantes de los equilibrios globales de formación lleva a:

$$\phi_1 = \phi_0 K_{f1}[X]; \quad \phi_2 = \phi_0 K_{f2}[X]^2; \quad \dots; \quad \phi_n = \phi_0 K_{fn}[X]^n$$

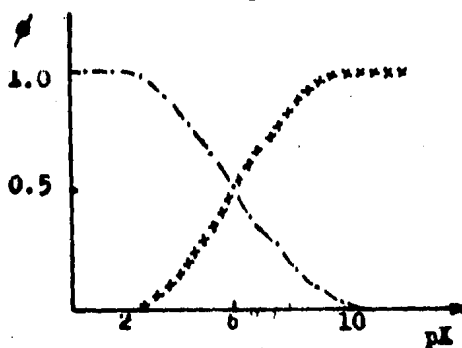
Como puede observarse las fracciones molares de A solo dependen de las constantes y de la concentración de X. Por esto, la representación gráfica de las fracciones molares de A en función de $pX = -\log[X]$ ayuda a analizar su estabilidad en un sistema dado. Esta representación gráfica se conoce como diagrama de distribución de las especies de A en el sistema (en función de pX).

Si consideramos, como ejemplo, que en el sistema sólo pueden formarse AX y AX_2 a partir de A y X, tendremos los diagramas siguientes (para diferentes valores de K_{f1} y K_{f2}):

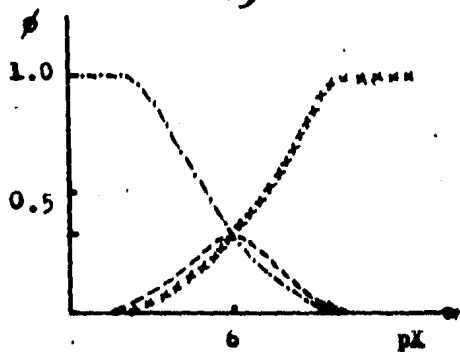
a)



b)



c)



ϕ_2
 ϕ_1
 ϕ_0

La primera información que nos brindan los diagramas se refiere a la estabilidad del anfolito AX. En la parte (a) de la figura se observa que la fracción de AX alcanza casi un valor de 1.0 en cierto valor de pX , por lo que puede considerarse estable. En la parte (b) la fracción de AX es casi 0.0 en todo el intervalo de pX (inestable). Por último, en la parte (c), a pesar de que AX existe y puede ser tan importante como A y AX_2 si $pX = \log K_{f1}$, en ningún intervalo de pX se da que al mismo tiempo ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_0 , lo que muestra que AX no es tan estable pese a que puede existir.

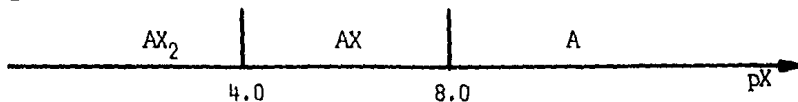
Por otro lado, la posición de las curvas de $\phi_2 = f(pX)$ y $\phi_0 = f(pX)$ demuestran la estabilidad de AX_2 y A, respectivamente, a cualquier pX .

b) Diagramas de zonas de predominio.

Se dice que una especie predomina bajo condiciones en las cuales su concentración es mayor a la de otras de su clase dentro del mismo sistema. La clasificación de las especies para estudiar el predominio depende de las necesidades particulares y puede considerarse como arbitraria.

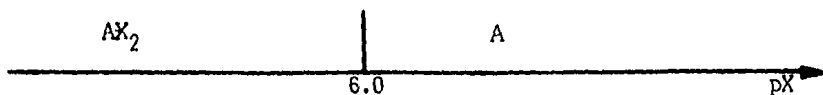
-Sistemas de A con X.

Si A y X sólo pueden formar AX y AX_2 y, como en la parte (a) de la figura del diagrama de distribución (apartado anterior) $\log K_{f1} = 8.0$ y $\log K_{f2} = 12.0$, podemos representar el diagrama de zonas de predominio de la siguiente manera:



cuando $pX = 4.0$ $/AX_2/ = /AX/$. Abajo de $pX=4.0$ predomina AX_2 . Entre pX 4.0 y 8.0 predomina AX. Arriba de $pX=8.0$ predomina A.

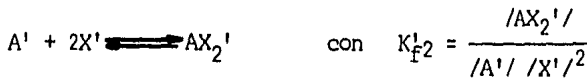
por otro lado, las partes (b) y (c) de la misma figura tienen asociado un diagrama de zonas de predominio como sigue:



Aquí, para $pX = 6.0$ $/AX_2/ = /A/$ y su forma es consecuencia de la dismutación del anfolito AX para dar AX_2 y A .

-Sistemas de A con X en presencia de Y .

Supóngase un sistema de A y X en el que otra especie, Y , puede complejarse a A , a X y a AX_2 . De acuerdo a lo analizado anteriormente pueden definirse equilibrios del tipo:



donde:

$$/X' / = /X / + /XY / + \dots + /XY_a /$$

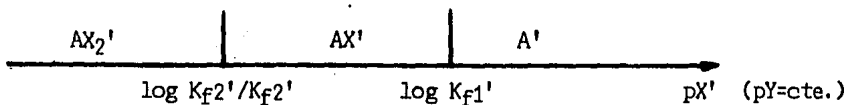
$$/A' / = /A / + /AY / + \dots + /AY_b /$$

$$/AX' / = /AX / + /AXY / + \dots + /AXY_c /$$

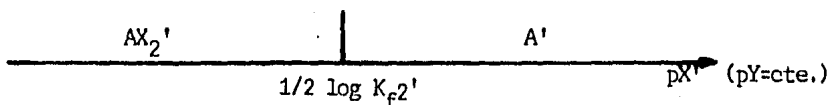
$$/AX_2' / = /AX_2 / + /AX_2Y / + \dots + /AX_2Y_d /$$

En la bibliografía (22, 23, 24, 25, 26, 30) se muestra que tanto K_{f1}' como K_{f2}' son constantes para un valor de pY dado. Entonces, para cada valor de pY habrá un diagrama de zonas de predominio de las especies de A' , AX' y AX_2' en función de pX' que se construyen exactamente igual que el diagrama en ausencia de Y , con la diferencia de que se utilizan constantes condicionales en lugar de las constantes termodinámicas.

Así, si K'^{dism}_1 para AX' a un pY dado, el diagrama de zonas de predominio toma la forma:



en tanto que si K'^{dism}_1 para AX' a otro valor de pY :



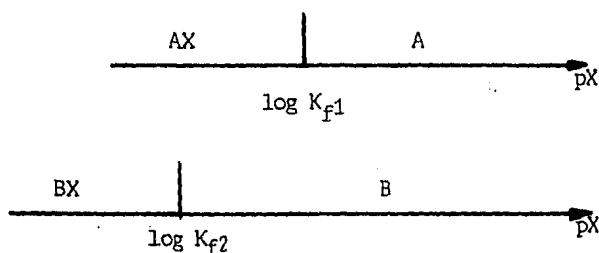
Esto se puede resumir en un diagrama bidimensional pX'/pY en donde las zonas de predominio de las especies dan lugar a áreas delimitadas por líneas de igualdad de concentración, representadas por las funciones de $\log \frac{K'_{f1}}{K_{f2}}$ y $\log K_{f2}'$ o $1/2 \log K_{f2}'$ en función de pX según el caso (de acuerdo a si hay o no estabilidad de AX').

Algunos posibles diagramas se ilustran en este trabajo.

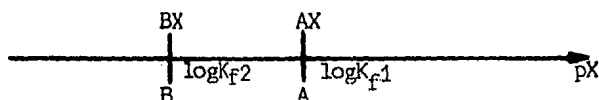
c) Escalas de predicción de reacciones.

Según Charlot (13), las escalas de predicción de reacciones son líneas donde se colocan pares donador/receptor en el mismo sitio de la escala de zonas de predominio. La distancia entre dos pares donador/receptor de la misma partícula está relacionada con la constante de equilibrio de la reacción.

Si tenemos el diagrama de zonas de predominio para dos pares donador/receptor de la misma partícula



podemos construir la escala de predicción de reacciones siguiente:



Esto muestra que puede ocurrir reacción cuantitativa entre BX y A para producir B y AX , ya que la constante de equilibrio asociada será mayor a 1. La distancia entre los pares está relacionada con la K_{eq} , ya que entre más separados se encuentren, mayor será su valor y más cuantitativa

será la reacción.

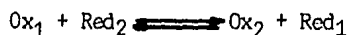
Si el sistema se encuentra amortiguado en Y se trabaja de manera similar sólo que usando constantes condicionales en lugar de las constantes termodinámicas.

Cuando en la reacción se intercambian electrones se sigue el mismo razonamiento pero considerando los pares redox (semiceldas) en lugar de las K_f . Así, la escala de predicción de reacciones queda como sigue:



donde Ox_2 = Oxidante y Red_2 = Reductor

La reacción cuantitativa es:



La constante de equilibrio está relacionada con la diferencia entre los potenciales de cada par:

$$\log K_{eq} = \frac{E^\circ F}{2.303 RT}$$

Entre más separación exista entre los potenciales de los pares E° aumentará y por consiguiente la constante de equilibrio también y la reacción será más cuantitativa.

Para un sistema redox con amortiguamiento en Y se puede trabajar bajo los mismos postulados sólo que utilizando potenciales normales aparentes en lugar de los potenciales normales termodinámicos. Entonces:

$$\log K_{eq}' = \frac{E'^{\circ} F}{2.303 RT}$$

REFERENCIAS

- 1) Espinoza Félix, Roberto. Problemática de Calidad del Agua de las Fuentes de Abastecimiento en México. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria, S.C. Simposio Sobre criterios de Calidad para Agua Potable. 9-11 de Septiembre, 1981. México, D.F.
- 2) Cuéllar Chávez, Raúl. Estudios e Investigaciones en Relación a Normas Criterios y Temas Específicos de Calidad del Agua. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria, S.C. Simposio Sobre Criterios de Calidad para Agua Potable. 9-11 Septiembre, 1981.
- 3) WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking-water Quality. Vol. 2. Health Criteria and Other Supporting Information. Geneva, 1984. Pag: 106-110, 253-256, 272-278, 290-293.
- 4) Neri, L.C., et.al. Health Aspects of Hard and Soft Waters. Journal of the American Water Works Association. 67:8;403-410 (Aug 1975).
- 5) Organización Panamericana de la Salud. Guías para la Calidad del Agua Potable. Recomendaciones. Vol. 1. E.U.A. 1985. Pag: 58-59.
- 6) Mendoza Gómez, Gastón. Establecimiento de Niveles de Calidad para Agua Potable. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria, S.C. Simposio Sobre Criterios de Calidad para Agua Potable. 9-11 Septiembre, 1981. México, D.F.
- 7) Casarett & Doull's. Toxicology. Edited by John Doull. Unit III: Toxic Agents. Cap. 17: Metals. Pag: 446-451.
- 8) Barbić, F.F. et.al. Development of Iron and Manganese Bacteria in Ramsey Wells. Journal of the American Water Works Association. 67:10;565 (Oct 1975).
- 9) Winton E.F. and McCabe L.J. Studies Relating to Water Mineralization and health. Journal of the American Water Works Association. 62:1:26 (Jan 1970).
- 10) Secretaría De Asentamientos Humanos y Obras Públicas. Manual de Normas de Calidad para Agua Potable. México, 1982. Pag: 25-48.

- 11) Day, R.A. and Underwood A.L. Quantitative Analysis. Prentice-Hall Inc. 3rd edition. U.S.A. 1974. Pag: 1-4.
- 12) Fritz, J.S. and Schenk, G.H. Quantitative Analytical Chemistry. Allyn and Bacon, Inc. Fourth edition. U.S.A. 1979. Pag: 3-6.
- 13) Charlot, G. Curso de Química Analítica General. Tomo I. Toray-Masson. Segunda edición. Barcelona, España. 1975. Pag: 1-6.
- 14) Kolthoff, I.M. and E.B. Sandell. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. The MacMillan Co. 3rd edition. U.S.A. 1952. Pag: 1-6.
- 15) Atkinson G.F. Introducing the Analytical Perspective. Journal of Chemical Education. 59:3:201-202 (March 1982).
- 16) Laitinen, H.A. The Essence of Modern Analytical Chemistry. Analytical Chemistry. 51:13:2065 (Nov 1979).
- 17) Devendra, Swaroop Bhargave. Expression for Drinking Water Supply Standards. Journal of Environmental Engineering. 111:3:304-316. (Jun 1985).
- 18) Richardson W.H. History and Development of AWWA Standards. Journal of American Water Works Association. 67:11. (Nov 1975).
- 19) APHA, AWWA, WPFC. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15th edition. U.S.A. 1981.
- 20) Van Wylen G.J. y R.E. Sonntag. Fundamentos de Termodinámica. Limusa, S.A. México, 1967. Pag: 231.
- 21) Spencer J.N. and Holmboe E.S. Entropy and Unavailable Energy. Journal of Chemical Education. 60:12: 1018-1021 (1983).
- 22) Kolthoff I.M. & Elbing P.J. Treatise on Analytical Chemistry. 2nd edition. Part 1. Vol. 2. John Wiley. New York. 1979.
- 23) Ringbom A. Les Complexes en Chimie Analytique. Dunod. Paris. 1967.
- 24) Charlot, Gastón. Curso de Química Analítica General. Toray-Masson, S.A. Segunda edición. Barcelona, 1980.

- 25) Pérez S., Vicente. Química de las Disoluciones: diagramas y cálculos gráficos. Alhambra, S.A. Madrid, 1979.
- 26) Ramette, R.W. Equilibrio y Análisis Químico. Fondo Educativo Interamericano. México, 1983.
- 27) Cotton, A.F. y G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Limusa, S.A. Séptima reimpresión. México, 1980.
- 28) Hernández M. y J.M. Alvaríño. On the Dynamic Nature of Chemical Equilibrium. Journal of Chemical Education. 60:11:930-931 (1983).
- 29) Barrow, G.M. Free Energy and Equilibrium: the basis of $G^\circ = -RT \ln K$ for reactions in solution. Journal of Chemical Education. 60:8:648-650. (Aug 1983).
- 30) Rojas, H.A. y Gonzalez M.I. Equilibrio Químico de Disoluciones con Medio Amortiguado. Seminario. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. U.N.A.M. 1985-1986.