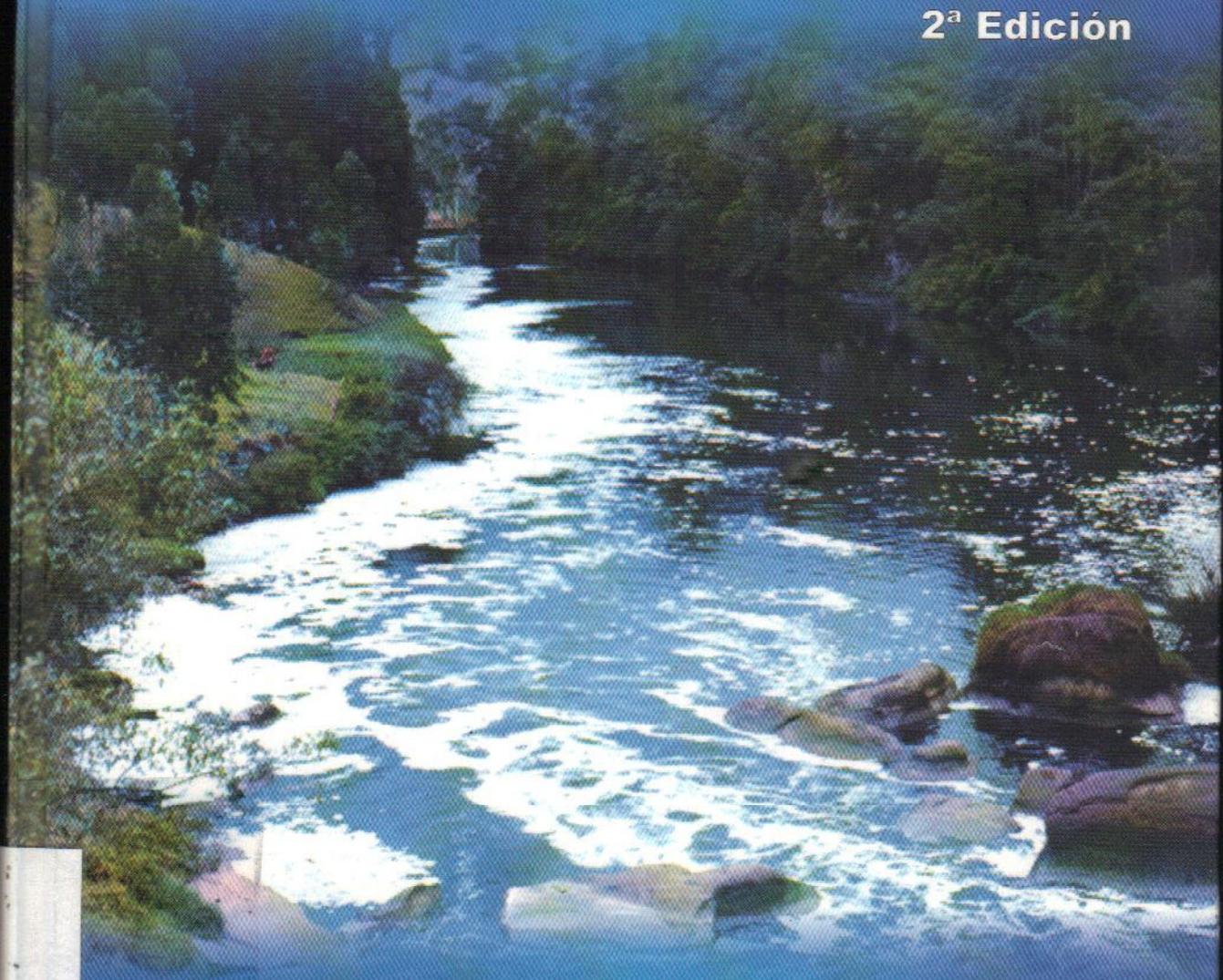


CALIDAD DEL AGUA

Jairo Alberto Romero Rojas

2ª Edición



EDITORIAL
ESCUELA
COLOMBIANA
DE INGENIERÍA

2.1 Tumbler

La luz es una onda que se propaga en todas direcciones. Cuando la luz incide sobre una superficie, puede ser reflejada, absorbida o transmitida. La reflexión ocurre cuando la luz rebota en una superficie. La absorción ocurre cuando la luz es capturada por un objeto. La transmisión ocurre cuando la luz pasa a través de un objeto. La luz puede viajar en línea recta, pero también puede curvarse cuando pasa de un medio a otro. Este fenómeno se conoce como refracción. La luz también puede comportarse como si estuviera formada por partículas llamadas fotones. Este comportamiento se conoce como dualidad onda-partícula.

Cuando la luz incide sobre una superficie de partículas en equilibrio, estas pueden ser reflejadas en varias direcciones con la misma velocidad de ondas de la luz incidente. Este fenómeno se conoce como reflexión difusa. La reflexión especular ocurre cuando la luz incide sobre una superficie lisa y se refleja en una sola dirección. La reflexión total interna ocurre cuando la luz intenta pasar de un medio más denso a uno menos denso a un ángulo mayor que el ángulo crítico. En este caso, toda la luz es reflejada de vuelta al medio más denso.

En el pasado, la ciencia estaba basada en la observación y la experimentación. Sin embargo, con el tiempo, la ciencia se ha vuelto más teórica y matemática. Los científicos ahora utilizan modelos matemáticos para describir y predecir el comportamiento de la naturaleza. Este enfoque se conoce como física teórica. La física teórica ha permitido a los científicos descubrir leyes fundamentales de la naturaleza que no podrían haber sido descubiertas de otra manera.

La física teórica ha permitido a los científicos descubrir leyes fundamentales de la naturaleza que no podrían haber sido descubiertas de otra manera. La física teórica ha permitido a los científicos descubrir leyes fundamentales de la naturaleza que no podrían haber sido descubiertas de otra manera. La física teórica ha permitido a los científicos descubrir leyes fundamentales de la naturaleza que no podrían haber sido descubiertas de otra manera.

CAPÍTULO 2

Análisis físico del agua

2.1 TURBIDEZ

La turbidez o turbiedad es una expresión de la propiedad o efecto óptico causado por la dispersión e interferencia de los rayos luminosos que pasan a través de una muestra de agua; en otras palabras, es la propiedad óptica de una suspensión que hace que la luz sea reemitida y no transmitida a través de la suspensión. La turbidez en un agua puede ser ocasionada por una gran variedad de materiales en suspensión que varían en tamaño, desde dispersiones coloidales hasta partículas gruesas, entre otros arcillas, limo, materia orgánica e inorgánica finamente dividida, organismos planctónicos y microorganismos.

Cuando la luz incide una suspensión de partículas en solución acuosa, éstas pueden remitirla, en varias direcciones, con la misma longitud de onda de la luz incidente. Una porción de la luz puede emitirse con longitud de onda mayor que la de la luz incidente y una porción de energía puede emitirse enteramente como radiación de longitud de onda grande o calor. Así mismo, el material disuelto puede absorber y reemitir la luz. El tipo de emisión depende del tamaño de las partículas y de su forma, así como de la longitud de onda de la luz incidente.

En el pasado, la expresión estándar de turbidez más usada fue la unidad de turbidez de Jackson (UTJ), la cual es una cantidad empírica basada en el turbidímetro de bujía de Jackson. El aparato consta de un tubo de vidrio calibrado para obtener lecturas directas de turbidez, una bujía estándar y un soporte que alinea la bujía y el tubo.

La turbidez de la muestra se determina añadiendo despacio la muestra de agua hasta lograr que la imagen de la llama de la bujía justamente desaparezca. Sin embargo, la turbiedad más baja que puede medirse con dicho aparato es de 25 UTJ.

Existen en el mercado diferentes tipos de turbidímetros comerciales adecuados para determinar la turbidez, especialmente para muestras de baja turbidez. Cada uno de estos aparatos es calibrado previamente con el turbidímetro de Jackson, pero ninguno duplicará con exactitud los resultados obtenidos sobre el turbidímetro de Jackson para todas las muestras, puesto que cada aparato tiene características ópticas distintas y en ocasiones se emplean suspensiones estándar de calibración de características diferentes.

Actualmente el método más usado para determinar la turbidez es el método nefelométrico, en el cual se mide la turbiedad mediante un nefelómetro y se expresan los resultados en unidades de turbidez nefelométrica (UTN). Con este método se compara la intensidad de luz dispersada por la muestra con la intensidad de luz dispersada por una suspensión estándar de referencia en las mismas condiciones de medida. Cuanto mayor sea la intensidad de luz dispersada, mayor será la turbiedad. Como suspensión estándar de referencia se utiliza una suspensión de un polímero de formacina, la cual es fácil de preparar y de mejores características reproducibles que las suspensiones de arcilla y otros materiales anteriormente usados; por otra parte, las unidades nefelométricas de turbidez, basadas en el estándar de formacina, son aproximadamente iguales a las unidades de turbidez de Jackson. En el método nefelométrico de medida de turbiedad, ésta se mide mediante la determinación de la intensidad del rayo de luz reemitido, usualmente en ángulo recto con el rayo de luz incidente.

El método nefelométrico es el método instrumental preferido para medir turbiedad, por ser más sensible que el método visual del turbidímetro de Jackson y que el método instrumental de medida por comparación de la intensidad del rayo de luz transmitido con la intensidad del rayo de luz incidente. En suspensiones diluidas de turbiedad pequeña, la disminución en intensidad de la luz, a medida que atraviesa la suspensión, es muy pequeña y el método instrumental de medida de turbiedad por la intensidad de la luz transmitida no es suficientemente sensible. En el método visual del turbidímetro de Jackson, la medida de turbiedad depende de la observación de la desaparición de la imagen de la llama de una bujía a través de una columna de muestra y de la y reemisión de la luz que entra en la muestra, así como de las características del ojo humano.

La determinación de la turbidez es de gran importancia en aguas para consumo humano y en un gran número de industrias procesadoras de alimentos y bebidas.

2.2 Co

Los valores de turbidez sirven para establecer el grado de tratamiento requerido por una fuente de agua cruda, su filtrabilidad y, consecuentemente, la tasa de filtración más adecuada, la efectividad de los procesos de coagulación, sedimentación y filtración, así como para determinar la potabilidad del agua.

2.2 COLOR

Las causas más comunes del color del agua son la presencia de hierro y manganeso coloidal o en solución; el contacto del agua con desechos orgánicos, hojas, madera, raíces, etc., en diferentes estados de descomposición, y la presencia de taninos, ácido húmico y algunos residuos industriales. El color natural en el agua existe principalmente por efecto de partículas coloidales cargadas negativamente; debido a esto, su remoción puede lograrse con ayuda de un coagulante de una sal de ion metálico trivalente como el Al^{+++} o el Fe^{+++} .

Dos tipos de color se reconocen en el agua: el **color verdadero**, o sea el color de la muestra una vez que se ha removido su turbidez, y el **color aparente**, que incluye no solamente el color de las sustancias en solución y coloidales sino también el color debido al material suspendido. El color aparente se determina sobre la muestra original, sin filtración o centrifugación previa.

En general, el término color se refiere al color verdadero del agua y se acostumbra medirlo junto con el pH, pues la intensidad del color depende de este último. Normalmente el color aumenta con el incremento del pH.

La **unidad de color** es el color producido por un mg/L de platino, en la forma de ion cloroplatinato.

La determinación del color se hace por comparación visual de la muestra con soluciones de concentración de color conocida o con discos de vidrio de colores adecuadamente calibrados. Antes de determinar el color verdadero es necesario remover la turbidez; para ello, el método recomendado es la centrifugación de la muestra.

Una vez centrifugada la muestra, se determina su color por comparación con una serie de estándares de color preparados a partir de una solución patrón de K_2PtCl_6 , la cual contiene 500 mg/L de Pt y 250 mg/L de cobalto para darle una tonalidad adecuada.

La remoción del color es una función del tratamiento del agua y se practica para hacer un agua adecuada para usos generales o industriales. La determinación del color es importante para evaluar las características del agua, la fuente del color y la eficiencia del proceso utilizado para su remoción; cualquier grado de color es objetable por parte del consumidor y su remoción es, por tanto, objetivo esencial del tratamiento.

2.3 OLOR Y SABOR

Los olores y sabores en el agua con frecuencia ocurren juntos y en general son prácticamente indistinguibles. Muchas pueden ser las causas de olores y sabores en el agua; entre las más comunes se encuentran materia orgánica en solución, H_2S , cloruro de sodio, sulfato de sodio y magnesio, hierro y manganeso, fenoles, aceites, productos de cloro, diferentes especies de algas, hongos, etc. Un observador experimentado puede detectar la presencia de sales metálicas disueltas de Fe, Zn, Mn, Cu, K y Na, por medio del sabor; sin embargo, debe recordarse siempre que la sensibilidad es diferente de persona a persona y que, incluso, con el mismo individuo no se obtendrán resultados consistentes de un día para otro.

La determinación del olor y el sabor en el agua es útil para evaluar la calidad de la misma y su aceptabilidad por parte del consumidor, para el control de los procesos de una planta y para determinar en muchos casos la fuente de una posible contaminación.

Tanto el olor como el sabor pueden describirse cualitativamente, lo cual es muy útil en especial en casos de reclamos por parte del consumidor; en general los olores son más fuertes a altas temperaturas. El ensayo del sabor sólo debe hacerse con muestras seguras para consumo humano.

Existen diferentes métodos cuantitativos para expresar la concentración de olor o de sabor. El método más usado consiste en determinar la relación de dilución a la cual el olor o sabor es apenas detectable. El valor de dicha relación se expresa como **número detectable (ND) de olor o de sabor**.

Así, por ejemplo, el procedimiento para determinar el olor consiste en diluir muestras del agua por analizar a 200 mL, con agua destilada libre de olor, hasta encontrar la mayor dilución a la cual se alcanzó a percibir el olor. Quiere decir que si la mayor dilución a la que se alcan-

2.4 TEMPERATURA

2.5 SÓLIDOS

zó a percibir el olor fue de 5 mL a 200, el número detectable de olor será $\frac{200}{5} = 40$.

En general, el número detectable puede calcularse así:

$$ND = \frac{A+B}{A} \quad (2.1)$$

donde:

A = mL de muestra

B = mL de agua libre de olor

2.4 TEMPERATURA

La determinación exacta de la temperatura es importante para diferentes procesos de tratamiento y análisis de laboratorio, puesto que, por ejemplo, el grado de saturación de OD, la actividad biológica y el valor de saturación con carbonato de calcio se relacionan con la temperatura.

En estudios de polución de ríos, estudios limnológicos y en la identificación de la fuente de suministro en pozos, la temperatura es un dato necesario.

Para obtener buenos resultados, la temperatura debe tomarse en el sitio de muestreo. Normalmente, la determinación de la temperatura puede hacerse con un termómetro de mercurio de buena calidad. El termómetro debe sumergirse en el agua, preferiblemente con el agua en movimiento, y efectuar la lectura después de un lapso suficiente que permita la estabilización del nivel del mercurio. Como el mercurio es venenoso, hay que prevenir cualquier posible rotura del termómetro en agua utilizada para consumo.

2.5 SÓLIDOS

Se clasifica toda la materia, excepto el agua contenida en los materiales líquidos, como materia sólida. En ingeniería sanitaria es necesario medir la cantidad del material sólido contenido en una gran variedad de sustancias líquidas y semilíquidas que van desde aguas potables hasta aguas contaminadas, aguas residuales, residuos industriales y lodos producidos en los procesos de tratamiento.

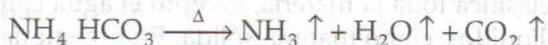
Sólidos totales. Se define como sólidos la materia que permanece como residuo después de evaporación y secado a 103 °C. El valor de los sólidos totales incluye material disuelto y no disuelto (sólidos suspendidos). Para su determinación, la muestra se evapora en una cazuela pesada con anterioridad, preferiblemente de platino, sobre un baño de María, y luego se seca a 103-105 °C. El incremento de peso, sobre el peso inicial, representa el contenido de sólidos totales o residuo total.

Sólidos disueltos (o residuo filtrable). Son determinados directamente o por diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos. Si la determinación es directa y el residuo de la evaporación se seca a 103-105 °C, el incremento de peso sobre el de la cazuela vacía representa los sólidos disueltos o residuo filtrable.

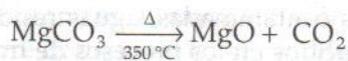
Sólidos suspendidos (residuo no filtrable o material no disuelto). Son determinados por filtración a través de un filtro de asbesto o de fibra de vidrio, en un crisol Gooch previamente pesado. El crisol con su contenido se seca a 103-105 °C; el incremento de peso, sobre el peso inicial, representa el contenido de sólidos suspendidos o residuo no filtrable.

Sólidos volátiles y sólidos fijos. Esta determinación se suele hacer en aguas residuales y lodos con el fin de obtener una medida de la cantidad de materia orgánica presente. El procedimiento estándar consiste en someter las cazuelas, con el residuo retenido después de completar el ensayo para sólidos totales, o el crisol Gooch, luego de completar el ensayo para sólidos suspendidos, a calcinamiento en una mufla, a una temperatura de 550 ± 50 °C, durante quince a veinte minutos. La pérdida de peso se registra como mg/L de sólidos volátiles y el residuo como mg/L de sólidos fijos.

El contenido de sólidos volátiles se interpreta en términos de materia orgánica, teniendo en cuenta que a 550 ± 50 °C la materia orgánica se oxida a una velocidad razonable, formando CO_2 y H_2O que se volatilizan; sin embargo, la interpretación no es exacta puesto que la pérdida de peso incluye también pérdidas debidas a descomposición o volatilización de ciertas sales minerales. Compuestos de amonio, como el bicarbonato de amonio, se volatilizan completamente durante la ebullición:



Otros, como el carbonato de magnesio, no son estables:



En la práctica se prefiere cuantificar el contenido de materia orgánica en aguas mediante ensayos como el de la demanda química de oxígeno o el de la demanda bioquímica de oxígeno.

Sólidos sedimentables. La denominación se aplica a los sólidos en suspensión que se sedimentarán, en condiciones tranquilas, por acción de la gravedad. La determinación se hace llenando un cono Imhoff de un litro de volumen y registrando el volumen de material sedimentado en el cono, al cabo de una hora, en mL/L.

Los procedimientos usados en la determinación del contenido de sólidos son métodos gravimétricos y como tales requieren la determinación del peso de crisoles o de cazuelas con residuos o sin ellos. Es importante, pues, usar recipientes previamente acondicionados y de peso constante, con el fin de no introducir errores en la determinación. Se prefieren recipientes de platino debido a que éste es relativamente inatacable por las sales minerales y no sufre cambios significativos de peso durante el proceso de calentamiento, pero su alto costo limita su uso. En cualquier caso, los recipientes deberán estar bien limpios y haber sido tratados a temperaturas exactamente iguales a las que se someten durante los ensayos, hasta adquirir su "peso constante". Si la temperatura de secado es diferente de la usada normalmente debe especificarse, pues los resultados no serían comparables.

En aguas potables, la determinación de sólidos totales es la de mayor interés, por ser muy pequeña la cantidad existente de sólidos suspendidos. En general, en aguas para suministro público se recomienda un contenido de sólidos totales menor de 1.000 mg/L.

En aguas residuales, la determinación de sólidos totales es ordinariamente de poco valor, ya que es difícil interpretar su significado en forma real y exacta.

La determinación de sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles es importante para evaluar la concentración o «fuerza» de aguas residuales y para determinar la eficiencia de las unidades de tratamiento. En plantas de lodos activados, estas determinaciones se usan para controlar el proceso y como factores de diseño de unidades de tratamiento biológico secundario.

La determinación de sólidos sedimentables es básica para establecer la necesidad del diseño de tanques de sedimentación como unidades de tratamiento y para controlar su eficiencia.

2.6 CONDUCTIVIDAD

La conductividad del agua es una expresión numérica de su habilidad para transportar una corriente eléctrica, que depende de la concentración total de sustancias disueltas ionizadas en el agua y de la temperatura a la cual se haga la determinación. Por tanto, cualquier cambio en la cantidad de sustancias disueltas, en la movilidad de los iones disueltos y en su valencia, implica un cambio en la conductividad. Por esta razón, el valor de la conductividad se usa mucho en análisis de aguas para obtener un estimativo rápido del contenido de sólidos disueltos.

La forma más usual de medir la conductividad en aguas es mediante instrumentos comerciales de lectura directa en $\mu\text{mho/cm}$ a 25°C , con un error menor del 1%. La conductividad leída es igual a la conductividad eléctrica de la muestra medida entre caras opuestas de un cubo de 1 cm, como se demuestra a continuación.

La resistencia específica de un conductor es función de sus dimensiones y puede expresarse como:

$$C = \frac{RA}{L} \quad (2.2)$$

donde:

- C = resistencia específica, ohmio \times cm
- R = resistencia, ohmio
- A = área de la sección transversal del conductor, cm^2
- L = longitud del conductor, cm

La **conductancia específica** de un conductor es igual al inverso de su resistencia específica, o sea:

$$K = \frac{1}{C} = \frac{L}{RA} \quad (2.3)$$

donde:

- K = conductancia específica, mho/cm

En otras palabras, es la conductancia de un conductor de 1 cm de longitud y una sección transversal de 1 cm^2 ; por tanto, numéricamente es igual a la conductividad.

Como en aguas el valor de la conductividad es muy pequeño, se expresa en $\mu\text{mho/cm}$ o en unidades del sistema internacional $\mu\text{siemens/cm}$.

2.7 PRO

$$1 \text{ mho} = 1 \text{ siemens} \quad (2.4)$$

El agua destilada fresca tiene una conductividad de 0,5-2 $\mu\text{mho/cm}$ y aumenta, según el período de almacenamiento, por la absorción de dióxido de carbono y amoníaco, a valores de 2-4 $\mu\text{mho/cm}$. La pureza de aguas destiladas y desmineralizadas puede controlarse fácilmente mediante la determinación de la conductividad.

La experiencia indica que el producto del valor de la conductividad en $\mu\text{mho/cm}$ por un factor que oscila entre 0,55 y 0,7 es igual al contenido de sólidos disueltos, en mg/L ; dicho factor depende de los iones en solución en el agua y de la temperatura; en general es alto, mayor de 0,7, en aguas salinas o de calderas, y bajo, menor de 0,55, en aguas con alcalinidad cáustica o acidez mineral.

La conductividad está íntimamente relacionada con la suma de los cationes o aniones determinada en forma química; aproximadamente el producto de la conductividad en $\mu\text{mho/cm}$ por diez es igual a la suma de los cationes en miliequivalentes por litro; en otras palabras, la conductividad en micromhos/cm dividida por cien es igual al total de miliequivalentes por litro de los cationes o aniones. La medida de la conductividad constituye un parámetro básico de evaluación de la aptitud del agua para riego.

$$\Sigma \text{ cationes} \left(\frac{\text{mE}}{\text{L}} \right) \times 100 = \text{conductividad} \left(\frac{\mu\text{mho}}{\text{cm}} \right) \quad (2.5)$$

2.7 PROBLEMAS

2.7.1 Se filtran 250 mL de agua a través de un crisol con filtro de fibra de vidrio. Una vez seco el crisol con el filtro, a 105 °C, se registra un peso de 54,389 g. El peso del crisol + filtro antes del filtrado era de 54,302 g. Determinar la concentración de sólidos suspendidos en mg/L .

2.7.2 Determinar el contenido de sólidos de una muestra de agua. El valor de los sólidos totales se determina mediante evaporación y secado de una porción de la muestra en una cazuela de porcelana, secando la muestra a 105 °C, y calcinando el residuo a 550 °C. Se registraron los siguientes valores de masas:

Masa de la cazuela vacía	50,326 g
Masa de la cazuela más muestra	118,400 g
Masa de la cazuela más sólidos secos	50,437 g
Masa de la cazuela más sólidos calcinados	50,383 g

Calcular el contenido de sólidos totales, el contenido total de sólidos totales volátiles y el contenido de sólidos totales fijos.

2.7.3 El contenido de sólidos suspendidos se determina filtrando una porción de la muestra a través de un filtro de fibra de vidrio, se seca el filtro a 105 °C y se calcina el residuo colocando la muestra seca en una mufla a 550 °C. Se registran los siguientes valores:

Volumen de muestra	30 mL
Masa del filtro	0,117 g
Masa del filtro más sólidos secos	0,1278 g
Masa del filtro más sólidos calcinados	0,1248 g

Calcular el contenido total de sólidos suspendidos, el contenido total de sólidos suspendidos volátiles y el contenido total de sólidos suspendidos fijos.

2.7.4 Para determinar el color del agua, se preparó una solución patrón de color con 1,246 g de K_2PtCl_6 disueltos en agua destilada con otros reactivos hasta complementar un volumen de un litro. Determinar el color de la solución patrón.

2.7.5 A partir de la solución patrón de color del problema anterior, se preparó un estándar de color diluyendo 10 mL de solución patrón a 50 mL con agua destilada. Determinar el color del estándar.

2.7.6 Un agua tiene una concentración de SDT de 500 mg/L. Determinar cuál puede ser su conductividad en $\mu\text{mho/cm}$.

2.7.7 Un agua tiene una conductividad de 1.000 $\mu\text{mho/cm}$. Determinar cuál puede ser su concentración de SDT en mg/L.

2.7.8 El umbral de olor para un agua es de 10 mL cuando se diluye con 240 mL de agua libre de olor. Determinar el NDO.

2.7.9 Indicar si el agua del problema 2.7.8 puede considerarse potable.

2.7.10 Un agua tiene una conductividad de 500 $\mu\text{mho/cm}$. Determinar su clasificación en términos de su aptitud para riego.

3.1 ALCALINIDAD

La alcalinidad del agua puede definirse como su capacidad para neutralizar ácidos, cuando su capacidad para neutralizar ácidos se expresa en términos de la cantidad de hidróxido de sodio que se requiere para neutralizar la acidez total de un litro de agua a pH 8.2. La determinación de la alcalinidad total y de la alcalinidad de alcalinidad se imparte en los procesos de coagulación química, ablandamiento, control de corrosión y ablandación de la capacidad tampón de un agua.

En la coagulación química del agua, las sustancias usadas como coagulantes reaccionan para formar precipitados floculentos insolubles. Los iones HCO_3^- originados reaccionan con la alcalinidad del agua y, por tanto, la alcalinidad actúa como buffer del agua. En un sistema de pH en que el coagulante puede ser $Al_2(SO_4)_3$ o $FeCl_3$, que ocurre una reacción de neutralización de la alcalinidad del agua. La reacción de neutralización de la alcalinidad del agua y la cantidad de CO_2 y O_2 que se requiere para el proceso de coagulación química se muestra en el diagrama de la figura 3.1. El índice de saturación de la alcalinidad del agua.

En aguas naturales la alcalinidad se debe a tres clases de compuestos:

- Bicarbonatos
- Carbonatos
- Hidroxidos

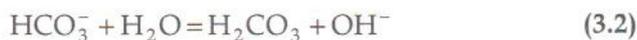
En algunos casos, la alcalinidad puede ser debida a la presencia de otros compuestos como los silicatos y boratos.

CAPÍTULO 3

Análisis químico del agua

embargo, en la práctica la contribución de éstos es insignificante y puede ignorarse. La alcalinidad del agua se determina por titulación con ácido sulfúrico 0,02 N y se expresa como mg/L de carbonato de calcio, equivalente a la alcalinidad determinada. Los iones H^+ procedentes de la solución 0,02 N de H_2SO_4 neutralizan los iones OH^- libres y los disociados por concepto de la hidrólisis de carbonatos y bicarbonatos.

Las reacciones de hidrolización son las siguientes:



La titulación se efectúa en dos etapas sucesivas, definidas por los puntos de equivalencia para los bicarbonatos y el ácido carbónico, los cuales se indican electrométricamente o por medio de indicadores.

El método clásico para el cálculo de la alcalinidad total y de las distintas formas de alcalinidad (hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos) consiste en la observación de las curvas de titulación para estos compuestos, suponiendo que alcalinidades por hidróxidos y carbonatos no pueden coexistir en la misma muestra (figuras 3.1 y 3.2).

Del análisis de las curvas de titulación, obtenidas experimentalmente, se puede observar lo siguiente:

- La concentración de iones OH^- libres se neutraliza cuando ocurre el cambio brusco de pH a un valor mayor de 8,3.
- La mitad de los carbonatos se neutraliza a pH 8,3 y la totalidad a pH 4,5.
- Los bicarbonatos son neutralizados a pH 4,5.

En la titulación con H_2SO_4 - 0,02 N, los iones hidrógeno del ácido reaccionan con la alcalinidad de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Según lo anterior, la fenolftaleína y el metil naranja o el metacresol púrpura y el bromocresol verde son los indicadores usados para la determinación de la alcalinidad. La fenolftaleína da un color rosado a pH mayores de 8,3 y vira a incolora por valores de pH menores de 8,3; el metil naranja es de color amarillo en presencia de las formas de

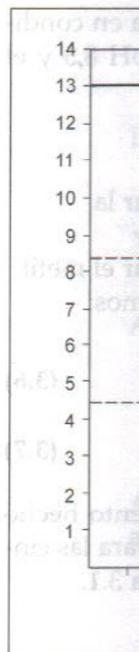


Figura 3.1. C

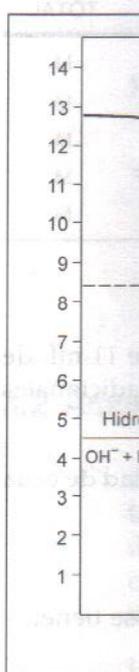


Figura 3.2. C

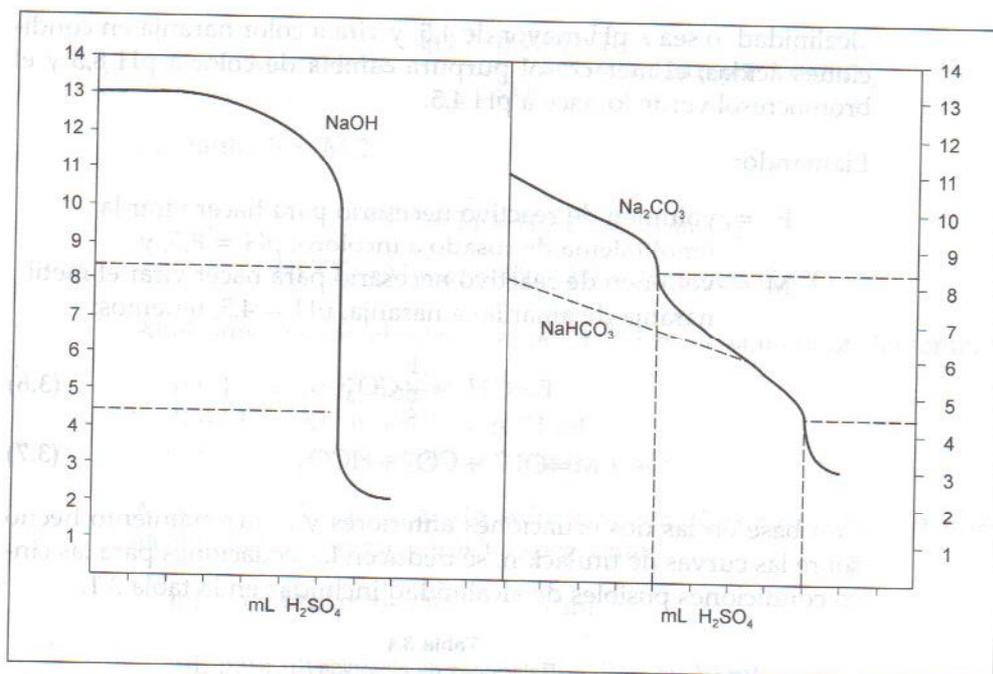


Figura 3.1. Curvas de titulación para bases⁽¹⁾.

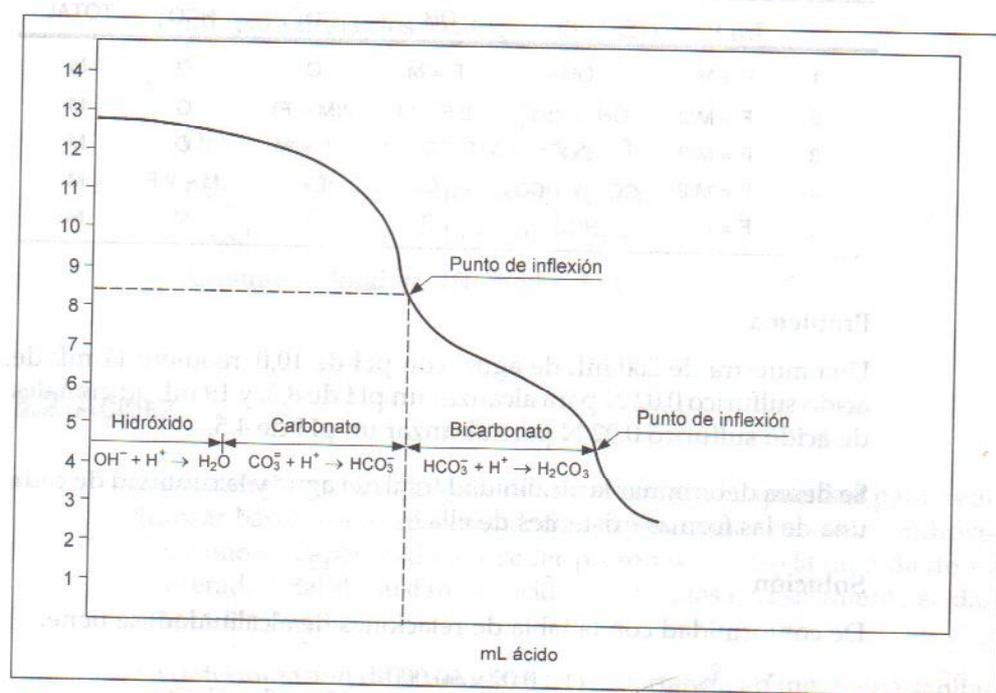


Figura 3.2. Curvas de titulación para una mezcla de hidróxido - carbonato⁽¹⁾.

alcalinidad, o sea a pH mayor de 4,5, y vira a color naranja en condiciones ácidas; el metacresol púrpura cambia de color a pH 8,3 y el bromocresol verde lo hace a pH 4,5.

Llamando:

F = volumen de reactivo necesario para hacer virar la fenolftaleína de rosado a incoloro, pH = 8,3, y

M = volumen de reactivo necesario para hacer virar el metil naranja de amarillo a naranja, pH = 4,5, tenemos:

$$F = \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} \quad (3.6)$$

$$M = \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- \quad (3.7)$$

Con base en las dos ecuaciones anteriores y el razonamiento hecho sobre las curvas de titulación, se deducen las ecuaciones para las cinco condiciones posibles de alcalinidad incluidas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1
Relaciones de alcalinidad

Caso	Relación	Condición	Valores de alcalinidad			
			OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TOTAL
1	F = M	OH ⁻	F = M	0	0	M
2	F > M/2	OH ⁻ y CO ₃ ²⁻	2F - M	2(M - F)	0	M
3	F = M/2	CO ₃ ²⁻	0	2F = M	0	M
4	F < M/2	CO ₃ ²⁻ y HCO ₃ ⁻	0	2F	M - 2F	M
5	F = 0	HCO ₃ ⁻	0	0	M	M

Problema

Una muestra de 200 mL de agua, con pH de 10,0, requiere 11 mL de ácido sulfúrico 0,02 N para alcanzar un pH de 8,3, y 19 mL adicionales de ácido sulfúrico 0,02 N para alcanzar un pH de 4,5.

Se desea determinar la alcalinidad total del agua y la cantidad de cada una de las formas existentes de ella.

Solución

De conformidad con la tabla de relaciones de alcalinidad, se tiene:

$$F = 11 \text{ mL} = \frac{11 \times 0,02 \times 50.000}{200} = 55 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

3.2 ACIDE

$$M = 30 \text{ mL} = \frac{30 \times 0,02 \times 50.000}{200} = 150 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

Por tanto, $F < M/2$ y:

$$\text{CO}_3^{2-} = 2F = 110 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

$$\text{HCO}_3^- = M - 2F = 150 - 110 = 40 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3 - 19 \text{ mL}$$

Alternativamente, el cálculo se puede hacer de la manera siguiente:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ moles/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ moles/L} = 10^{-4} \text{ Eq/L}$$

$$\text{OH}^- = 10^{-4} \times 50.000 = 5 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

Ahora bien, 1 mL de ácido sulfúrico 0,02 N es equivalente a una alcalinidad de 5 mg/L - CaCO₃; por tanto:

$$\text{mL para titular los OH}^- = 1 \text{ mL}$$

$$\text{mL para titular } \frac{\text{CO}_3^{2-}}{2} = 11 - 1 = 10 \text{ mL}$$

$$\text{mL para titular CO}_3^{2-} = 2 \times 10 = 20 \text{ mL}$$

$$\text{mL para titular los HCO}_3^- = (30 - 21) = 9 \text{ mL}$$

y,

$$\text{OH}^- = 1 \times 5 = 5 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

$$\text{CO}_3^{2-} = 20 \times 5 = 100 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

$$\text{HCO}_3^- = 9 \times 5 = 45 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

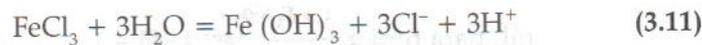
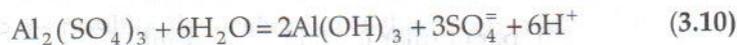
$$\text{Alcalinidad total} = 150 \text{ mg/L} - \text{CaCO}_3$$

3.2 ACIDEZ

La acidez de un agua puede definirse como su capacidad para neutralizar bases, como su capacidad para reaccionar con iones hidróxido, como su capacidad para ceder protones o como la medida de su contenido total de sustancias ácidas. Las aguas excesivamente ácidas atacan los dientes.

La determinación de la acidez es de importancia en ingeniería sanitaria debido a las características corrosivas de las aguas ácidas, así como

al costo que suponen la remoción y el control de las sustancias que producen corrosión. El factor de corrosión en la mayor parte de las aguas es el CO_2 , especialmente cuando está acompañado de oxígeno, pero en residuos industriales es la acidez mineral. El contenido de CO_2 es, también, un factor fundamental para la estimación de la dosis de cal y soda en el ablandamiento de aguas duras. En aguas naturales, la acidez puede ser producida por el CO_2 ; por la presencia de iones H^+ libres; por la presencia de acidez mineral proveniente de ácidos fuertes como el sulfúrico, nítrico, clorhídrico, etc., y por la hidrolización de sales de ácido fuerte y base débil. Algunos ejemplos de las reacciones mediante las cuales las causas mencionadas anteriormente producen acidez son las siguientes:



La causa más común de acidez en aguas es el CO_2 , el cual puede estar disuelto en el agua como resultado de las reacciones de los coagulantes químicos usados en el tratamiento o de la oxidación de la materia orgánica, o por disolución del dióxido de carbono atmosférico. El dióxido de carbono es un gas incoloro, no combustible, 1,53 veces más pesado que el aire, ligeramente soluble en agua, no tóxico en concentraciones normales para los seres vivos. El uso biológico más importante de CO_2 es como fuente de carbono para la fotosíntesis de algas y macrofitas sumergidas.

El CO_2 se combina con el agua para formar un ácido débil, inestable, ácido carbónico o H_2CO_3 , el cual se descompone muy fácilmente. Por ello todo el CO_2 , aun el combinado, se considera CO_2 libre.

El CO_2 desplaza el oxígeno y, por ello, es necesario ventilar de manera adecuada cualquier espacio cerrado, aunque normalmente no existe en concentraciones peligrosas. La atmósfera contiene una concentración promedio de CO_2 del 0,04% en volumen; se considera que una concentración del 10% en volumen puede ser fatal⁽⁶⁸⁾.

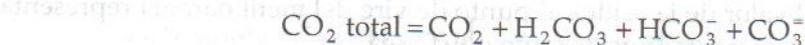
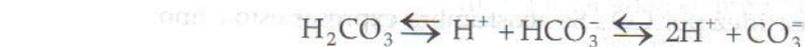
La cantidad de CO_2 en el agua, en equilibrio con la atmósfera, es aproximadamente de 0,5 mg/L; sin embargo, su alta solubilidad en el agua hace que se observen concentraciones muy altas en aguas de mar, hasta cincuenta veces mayores que en la atmósfera; en aguas subterráneas

hasta de 100 mg/L, y en aguas subterráneas muy profundas hasta de varios cientos de mg/L. Las aguas superficiales contienen generalmente menos de 20 mg/L de CO_2 .

Teóricamente, mediante aireación, sería factible remover CO_2 hasta alcanzar la concentración de equilibrio con la atmósfera, o sea hasta lograr una concentración de aproximadamente 0,5 mg/L. Sin embargo, los procesos de aireación usados sólo remueven parcialmente el CO_2 .

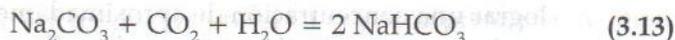
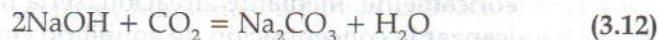
El CO_2 en el agua forma H_2CO_3 , el cual se ioniza como HCO_3^- y CO_3^{2-} ; la parte que no reacciona ejerce una presión gaseosa. A pH menor de 4,5 todo el CO_2 disuelto es CO_2 gaseoso; a pH mayor de 4,5 todo el CO_2 está ionizado. Se define como CO_2 total todo el CO_2 en solución en la forma de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} . Se define como CO_2 libre todo el CO_2 en solución en la forma de CO_2 y H_2CO_3 , o sea el que reacciona con NaOH para formar NaHCO_3 , tomando como punto final de titulación el indicado por un valor de pH igual a 8,3.

Resumiendo,



En aguas estables, no corrosivas ni incrustantes, el contenido de CO_2 es igual al necesario para mantener su concentración de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ disuelto en equilibrio con el CaCO_3 sólido. Si el contenido de CO_2 del agua es mayor que el necesario para mantener su concentración de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ disuelto de equilibrio, existe CO_2 libre agresivo, el agua tiende a disolver CaCO_3 , es decir, es un agua corrosiva. Si el CO_2 es menor que el contenido requerido para mantener su concentración de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ disuelto de estabilidad, existe deficiencia de CO_2 libre en el agua, el agua tiende a depositar CaCO_3 , o sea es un agua incrustante. En otras palabras, el CO_2 disuelto contribuye a la corrosividad del agua; la pérdida de CO_2 del agua altera el equilibrio de carbonatos y causa incrustaciones, especialmente en conductos de agua caliente, calentadores y calderas.

La acidez se titula mediante adición de iones OH^- provenientes de una solución de NaOH - 0,02N. Puede considerarse que la reacción involucrada en la neutralización, para el caso del CO_2 , ocurre en dos etapas:



Globalmente,



Las reacciones anteriores indican por qué es importante que el reactivo de NaOH esté libre de carbonato de sodio.

En forma similar a lo dicho en la discusión de la alcalinidad, si se construyen curvas de titulación para el CO_2 y para ácidos fuertes, se puede deducir que la fenolftaleína y el metil naranja definen aproximadamente los puntos estequiométricos de neutralización de cada una de las causas de acidez. De la observación de dichas curvas de titulación se concluye lo siguiente:

- El valor de la acidez al punto de vire de la fenolftaleína incluye la acidez mineral, la acidez por sales hidrolizadas de carácter ácido y la acidez por CO_2 . Se acostumbra expresar esto como:

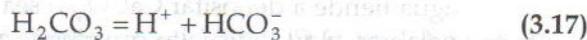
$$F = \text{AM} + \text{SH} + \text{CO}_2 \quad (3.15)$$

- El valor de la acidez al punto de vire del metil naranja representa únicamente la acidez mineral. O sea,

$$M = \text{AM} \quad (3.16)$$

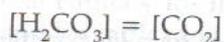
3.2.1 Cálculo del CO_2 libre en función de la alcalinidad y del pH

La concentración de CO_2 puede calcularse a partir de la expresión de la ionización del ácido carbónico. Cuando el pH es menor de 8,3 se puede usar la ecuación para la primera constante de ionización del ácido carbónico.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (3.18)$$

En la práctica se hace:



porque el dióxido de carbono libre representa un 99% del dióxido de carbono total. Por tanto,

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (3.19)$$

para 20 °C;

$$K_1 = 4,16 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(\text{alcalinidad en g/L})}{50}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{10^{-\text{pH}} \times (\text{alcalinidad en g/L})}{4,16 \times 10^{-7} \times 50}$$

$$\text{mg/L} - \text{CO}_2 = \frac{10^{-\text{pH}} (\text{alcalinidad en mg/L}) 44}{2,08 \times 10^{-5}}$$

$$\text{mg/L} - \text{CO}_2 = F (\text{alcalinidad en mg/L})$$

Debe anotarse que el método anterior es inexacto, pues no incluye el efecto de otros iones; por ello es preferible utilizar el nomograma de los métodos estándar⁽²⁰⁾ o el valor determinado por titulación.

El valor de F para los diferentes valores de pH puede obtenerse de la tabla 3.2.

El cálculo también puede hacerse, en forma aproximada, a partir de los valores de alcalinidad y pH, mediante la fórmula de Tillman:

$$\text{mg/L} - \text{CO}_2 = 10^{\log(\text{alcalinidad} \times 2.030.000) - \text{pH}} \quad (3.20)$$

Otra fórmula usada para calcular la concentración de CO₂ libre es⁽⁴²⁾:

$$\text{mg/L} - \text{CO}_2 = 2 \times \text{alcalinidad} \times 10^{6-\text{pH}} \quad (3.21)$$

La ecuación anterior es simplemente una aproximación de la relación 3.19 con $F \approx 2 \times 10^{6-\text{pH}}$.

3.3 RELACIÓN ENTRE pH, ALCALINIDAD Y ACIDEZ

De las expresiones para las constantes de ionización del ácido carbónico y conociendo con exactitud el pH del agua es posible calcular la cantidad de CO_2 existente.

Existen también ábacos y gráficos⁽¹³⁾ que permiten, conociendo el pH, la alcalinidad total, la temperatura y el contenido de sólidos disueltos o residuo filtrable, determinar el contenido de CO_2 , bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.

En general, se ha demostrado que para que exista acidez mineral el pH debe ser menor de 4,5 y, además, que para que exista alcalinidad cáustica el pH debe ser mayor de 10,0⁽²¹⁾.

Tabla 3.2
Valores de F para la ecuación: $\text{mg/L} - \text{CO}_2 = F \times \text{alcalinidad}$

pH	F	pH	F	pH	F	pH	F
4,50	66,89	5,45	7,51	6,40	0,84	7,40	0,09
4,55	59,62	5,50	6,69	6,45	0,75	7,45	0,08
4,60	53,14	5,55	5,96	6,50	0,67	7,50	0,08
4,65	47,36	5,60	5,31	6,55	0,60	7,55	0,07
4,70	42,21	5,65	4,74	6,60	0,53	7,60	0,06
4,75	37,62	5,70	4,22	6,65	0,47	7,65	0,05
4,80	33,53	5,75	3,78	6,70	0,42	7,70	0,05
4,85	29,88	5,80	3,35	6,75	0,38	7,75	0,04
4,90	26,63	5,85	2,99	6,80	0,34	7,80	0,04
4,95	23,74	5,90	2,66	6,85	0,30	7,85	0,03
5,00	21,15	5,95	2,37	6,90	0,27	7,90	0,03
5,05	18,85	6,00	2,12	6,95	0,24	7,95	0,03
5,10	16,80	6,05	1,89	7,00	0,21	8,00	0,02
5,15	14,98	6,10	1,68	7,10	0,19	8,05	0,02
5,20	13,35	6,15	1,50	7,15	0,17	8,10	0,02
5,25	11,90	6,20	1,33	7,20	0,15	8,15	0,02
5,30	10,60	6,25	1,19	7,25	0,13	8,20	0,01
5,35	9,45	6,30	1,06	7,30	0,12	8,25	0,01
5,40	8,42	6,35	0,94	7,35	0,11	8,30	0,01

En forma esquemática, los tipos de acidez y alcalinidad de importancia en el análisis sanitario de rutina y los intervalos aproximados de pH en los cuales ocurren son los indicados en la figura 3.3.

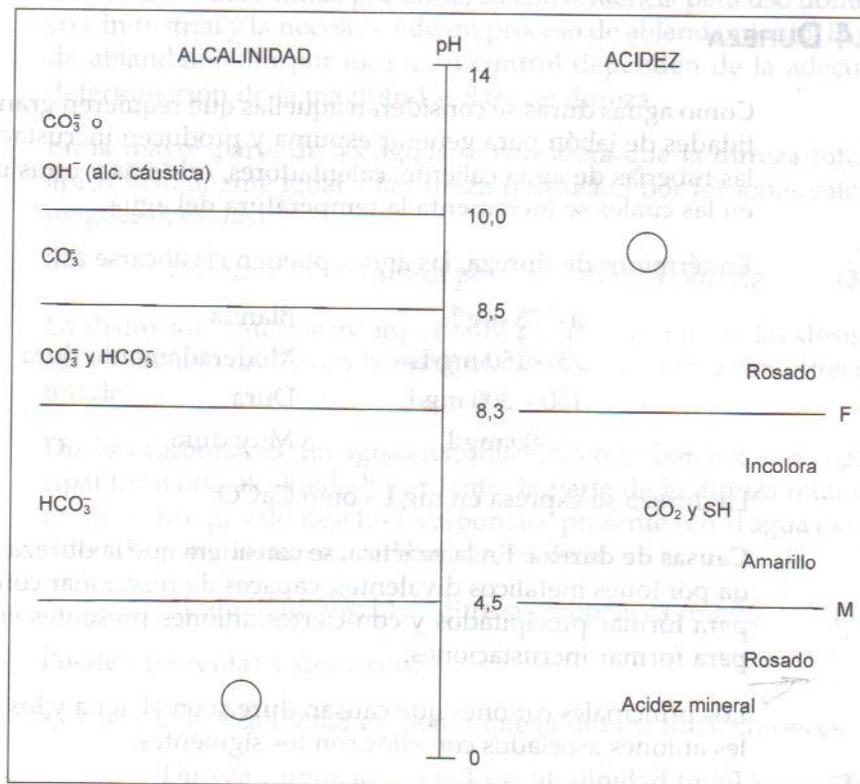


Figura 3.3. Tipos de alcalinidad y acidez.

En las ecuaciones:



puede observarse que el dióxido de carbono y las tres formas de alcalinidad hacen parte de un sistema que existe en equilibrio en aguas naturales, ya que todas las ecuaciones incluyen HCO_3^- . Cualquier cambio en la concentración de alguno de los miembros del sistema causará una modificación del equilibrio, alterará la concentración de los

otros iones y producirá un cambio en el pH. Alternativamente, un cambio del pH modificará también las relaciones existentes.

3.4 DUREZA

Como aguas duras se consideran aquellas que requieren grandes cantidades de jabón para generar espuma y producen incrustaciones en las tuberías de agua caliente, calentadores, calderas y otras unidades en las cuales se incrementa la temperatura del agua.

En términos de dureza, las aguas pueden clasificarse así:

0 – 75 mg/L	Blanda
75 – 150 mg/L	Moderadamente dura
150 – 300 mg/L	Dura
> 300 mg/L	Muy dura

La dureza se expresa en mg/L como CaCO_3 .

Causas de dureza. En la práctica, se considera que la dureza es causada por iones metálicos divalentes, capaces de reaccionar con el jabón para formar precipitados y con ciertos aniones presentes en el agua para formar incrustaciones.

Los principales cationes que causan dureza en el agua y los principales aniones asociados con ellos son los siguientes:

Cationes	Aniones
Ca^+	HCO_3^-
Mg^{++}	SO_4^-
Sr^{++}	Cl^-
Fe^{++}	NO_3^-
Mn^{++}	SiO_3^-

En menor grado, Al^{+++} y Fe^{+++} son considerados como iones causantes de dureza. En general, la dureza es igual a la concentración de cationes polivalentes del agua.

Desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son tan satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas; sin embargo, un agua dura requiere demasiado jabón para la formación de espuma

y crea problemas de lavado; además deposita lodo e incrustaciones sobre las superficies con las cuales entra en contacto; así como en los recipientes, calderas o calentadores en los cuales se calienta. El valor de la dureza determina, por tanto, su conveniencia para uso doméstico e industrial y la necesidad de un proceso de ablandamiento. El tipo de ablandamiento por usar y su control dependen de la adecuada determinación de la magnitud y clase de dureza.

En la mayor parte de las aguas se considera que la **dureza total** es aproximadamente igual a la dureza producida por los iones calcio y magnesio, es decir:

$$\text{Dureza total} = \text{dureza por Ca} + \text{dureza por Mg} \quad (3.25)$$

La distinción anterior es importante para el cálculo de las dosis de cal y soda ash usadas en la precipitación de la dureza con estos materiales.

Dureza carbonácea. En aguas naturales, los bicarbonatos son la principal forma de alcalinidad; por tanto, la parte de la dureza total químicamente equivalente a los bicarbonatos presentes en el agua es considerada como la dureza carbonácea, es decir:

$$\text{Alcalinidad (mg/L)} = \text{dureza carbonácea (mg/L)} \quad (3.26)$$

Pueden presentarse dos casos:

- Cuando la alcalinidad es menor que la dureza total; entonces,

$$\text{Dureza carbonácea (mg/L)} = \text{alcalinidad (mg/L)} \quad (3.27)$$

- Cuando la alcalinidad es mayor o igual a la dureza total; entonces,

$$\text{Dureza carbonácea (mg/L)} = \text{dureza total (mg/L)} \quad (3.28)$$

La dureza carbonácea se conoce también como "dureza temporal" o "no permanente" porque desaparece cuando se hierve el agua, o sea, que puede precipitarse mediante ebullición prolongada. Esto se produce porque los bicarbonatos sirven como fuente de iones carbonato para precipitar Ca^{++} como CaCO_3 a temperaturas elevadas, lo cual sucede en calderas.



La precipitación de la dureza carbonácea produce una incrustación o depósito suave que puede removerse fácilmente mediante soplado y agua a presión.

Dureza no carbonácea. Se considera no carbonácea toda dureza que no esté químicamente relacionada con los bicarbonatos. Es decir:

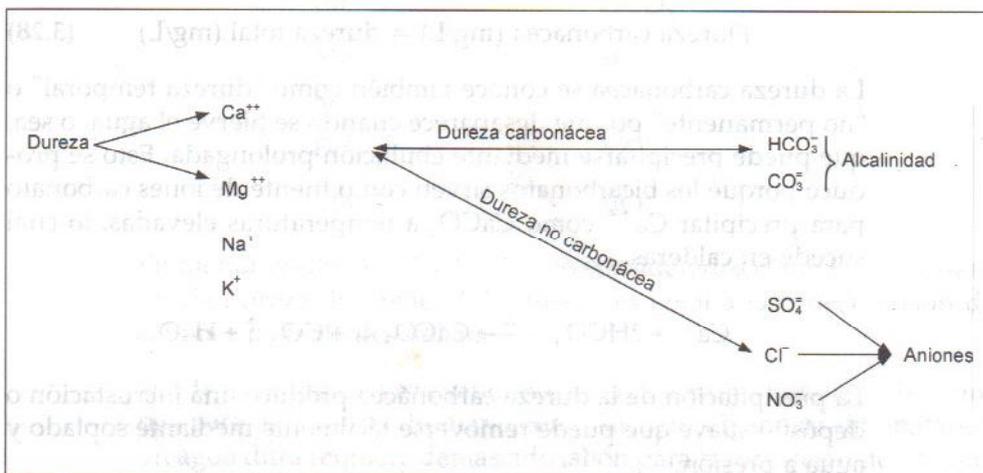
$$\text{Dureza no carbonácea} = \text{Dureza total} - \text{alcalinidad}$$

La dureza no carbonácea incluye principalmente sulfatos, cloruros y nitratos de calcio y magnesio. La evaporación de aguas que contienen estos iones produce la cristalización de compuestos como el sulfato de calcio, que forman una incrustación dura y frágil en las paredes y tubos de calderas y calentadores. La incrustación ocasiona una pérdida en la conductividad del calor y da como resultado un mayor consumo de combustible por libra de vapor obtenido. Además, la producción súbita de grandes volúmenes de vapor, cuando las incrustaciones gruesas se rompen y el agua entra en contacto con las superficies de metal recalentado, puede ocasionar explosiones.

Dureza no carbonácea negativa. Algunas aguas contienen alcalinidad mayor que la dureza total. En estos casos, al calcular la dureza no carbonácea por la ecuación:

$$\text{Dureza no carbonácea} = \text{Dureza total} - \text{alcalinidad}$$

se obtiene un valor negativo, el cual no representa dureza pero es comúnmente conocido como "dureza no carbonácea negativa". Esto significa que existen más iones bicarbonatos de los necesarios para satisfacer los iones metálicos divalentes causantes de la dureza. El exceso de iones bicarbonato está asociado con otros iones tales como Na^+ y K^+ . Resumiendo:



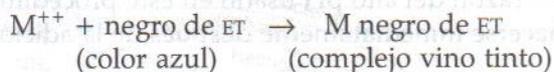
3.4.1 Método EDTA para determinar dureza

El método supone el uso de soluciones de ácido etileno diaminotetraacético o de sus sales de sodio como agente titulador. Dichas soluciones forman "iones complejos solubles" con el calcio, magnesio y otros iones causantes de dureza.

La reacción puede presentarse así:



El colorante cromo negro T, o eriocromo negro T, sirve para indicar cuando todos los iones calcio y magnesio han formado complejo con EDTA. Cuando se añade una pequeña cantidad de negro eriocromo T, color azul, a un agua dura con $\text{pH } 10,0 \pm 0,1$, el indicador se combina con algunos iones Ca^{++} y Mg^{++} para formar un ion complejo débil de color vino tinto. Es decir:



Durante la titulación con el EDTA, todos los iones Ca^{++} y Mg^{++} (M^{++}) libres forman complejos; finalmente, el EDTA descompone el complejo débil vino tinto para formar un complejo más estable con los iones que causan dureza. Esta acción libera el indicador negro de eriocromo T y la solución pasa de color vino tinto a color azul, lo cual indica el punto final de titulación. La reacción puede representarse así:



Con el fin de minimizar la tendencia a la precipitación del CaCO_3 , para el pH recomendado de diez, se fija un tiempo límite de cinco minutos para efectuar la titulación. Además, existen algunos iones metálicos que interfieren en el procedimiento, lo que da por resultado la pérdida del cambio de color del indicador o cierta imprecisión en su apreciación. De acuerdo con el contenido de estos iones, la interferencia puede reducirse con la adición de ciertos inhibidores recomendados en el *Standard Methods*⁽¹³⁾.

3.4.2 Dureza por calcio

Cuando se añade una solución de EDTA a un agua que contiene tanto calcio como magnesio, el EDTA se combina primero con el calcio y luego con el magnesio. Si se eleva suficientemente el pH para que el

al hecho de que los cambios en la valencia los pueden hacer organismos vivos. Para añadir aún más interés, los cambios de valencia efectuados por las bacterias pueden ser positivos o negativos, según si las condiciones son aeróbicas o anaeróbicas.

Las formas de mayor interés, en nuestro caso, son:

- nitrógeno amoniacal
- nitrógeno de nitritos
- nitrógeno de nitratos
- nitrógeno orgánico

Las relaciones existentes entre las distintas formas de los compuestos del nitrógeno y los cambios que pueden ocurrir en la naturaleza están ilustradas en el diagrama del ciclo del nitrógeno, mostrado en la figura 3.4.

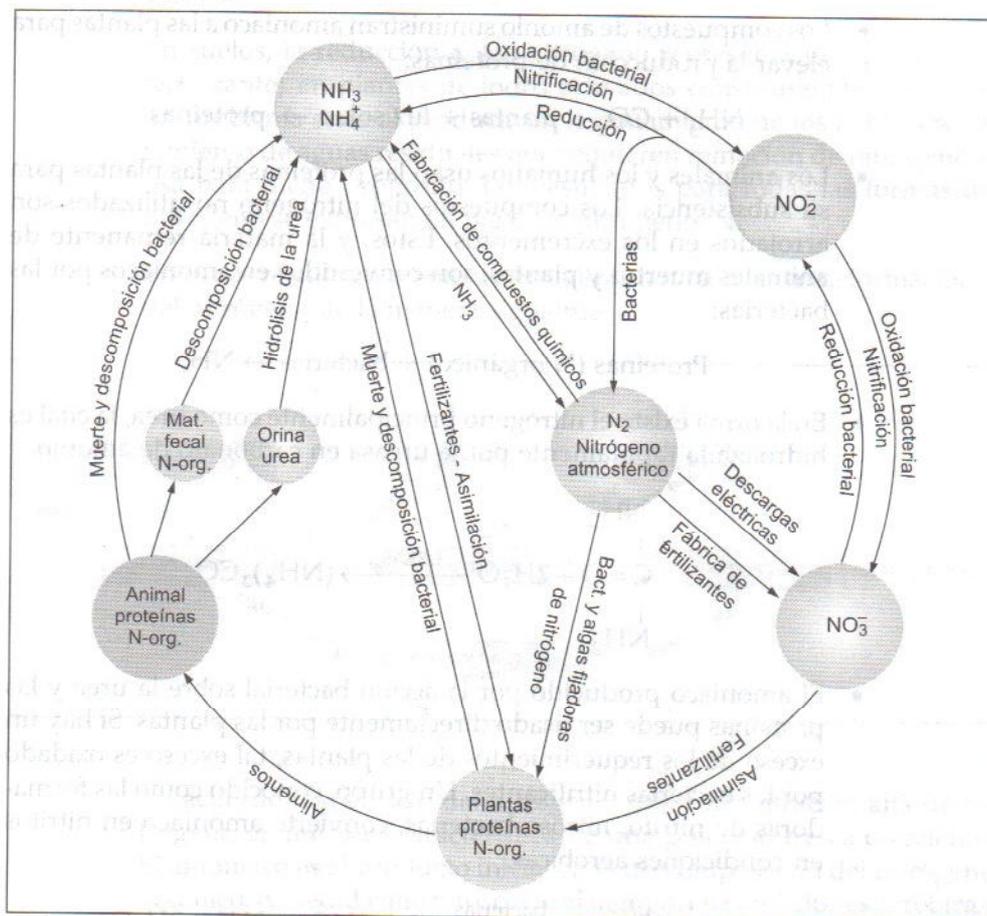
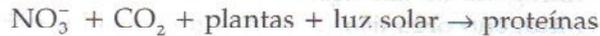


Figura 3.4. Ciclo del nitrógeno.

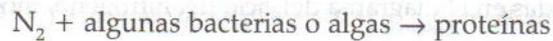
Dichas relaciones, explicadas muy brevemente, son las siguientes:

- Durante las tormentas eléctricas, grandes cantidades de nitrógeno atmosférico son oxidadas en pentóxido de nitrógeno, N_2O_5 , el cual se une con el agua para dar HNO_3 , que es transportado por la lluvia a la tierra formando nitratos.

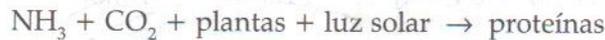
Los nitratos sirven para fertilizar las plantas y son convertidos en proteínas así:



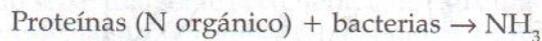
- El nitrógeno atmosférico también es convertido en proteínas por las bacterias fijadoras del nitrógeno y por ciertas algas.



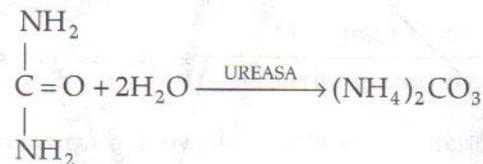
- Los compuestos de amonio suministran amoníaco a las plantas para elevar la producción de proteínas:



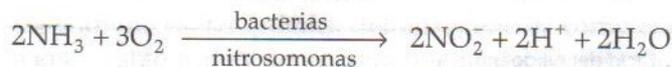
- Los animales y los humanos usan las proteínas de las plantas para su subsistencia. Los compuestos del nitrógeno no utilizados son arrojados en los excrementos. Éstos, y la materia remanente de animales muertos y plantas, son convertidos en amoníacos por las bacterias:



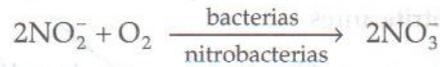
- En la orina existe el nitrógeno principalmente como urea, la cual es hidrolizada rápidamente por la ureasa en carbonato de amonio.



- El amoníaco producido por la acción bacterial sobre la urea y las proteínas puede ser usado directamente por las plantas. Si hay un exceso de los requerimientos de las plantas, tal exceso es oxidado por las bacterias nitrificantes. Un grupo, conocido como las formadoras de nitrito, nitroso-bacterias, convierte amoníaco en nitritos en condiciones aeróbicas.



- Un segundo grupo, las nitrobacterias, oxida los nitritos para formar nitratos.

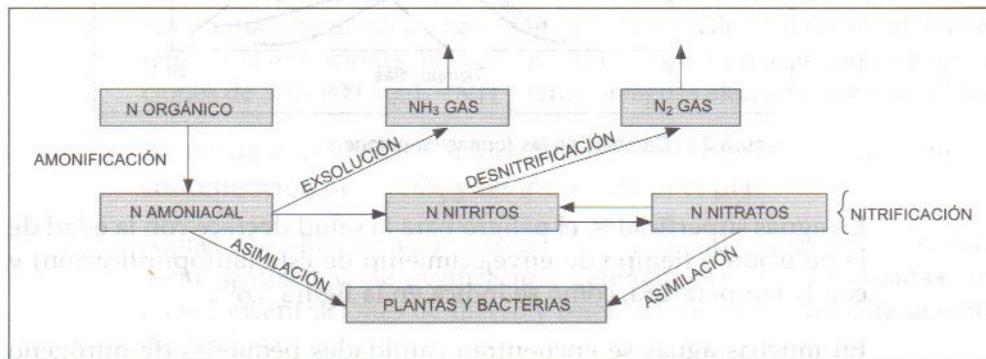


Los nitratos formados sirven como fertilizantes para las plantas. El proceso se conoce con el nombre de **nitrificación** y se usa como primera etapa en el tratamiento de aguas residuales que contienen nitrógeno amoniacal, cuando se requiere remoción biológica de nitrógeno.

En condiciones anaeróbicas, los nitratos son reducidos a nitritos y éstos a gas nitrógeno por bacterias. El proceso se conoce con el nombre de **desnitrificación** y se supone que ocurre en dos pasos sucesivos: la reducción inicial de los nitratos en nitritos y la de éstos en nitrógeno gaseoso.

En suelos, la reducción a gas nitrógeno representa una pérdida de fertilizante; en plantas de lodos activados constituye muchas veces un problema serio al producir un levantamiento de los lodos. En tratamiento de aguas residuales que requieren remoción de nitrógeno se usa para dicho propósito. Los resultados para todas las formas del nitrógeno se expresan en mg/L de nitrógeno-N.

En aguas resulta conveniente visualizar también las transformaciones del nitrógeno de la manera siguiente:



De acuerdo con el ciclo del nitrógeno, una concentración alta de nitrógeno orgánico es característica de una polución fresca o reciente. El amoniaco es el producto inicial en la descomposición del nitrógeno orgánico. A medida que transcurre el tiempo, en condiciones aeróbicas, el nitrógeno amoniacal es oxidado en nitritos y éstos en nitratos, los

cuales son el producto final de la descomposición del nitrógeno orgánico. En otras palabras, el nitrógeno en el estado reducido, N en el estado trivalente negativo, puede ser oxidado en nitratos por las bacterias nitrificantes.

Por tanto, se considera que un agua de polución reciente, y por consiguiente de gran peligro potencial, contiene la mayoría del nitrógeno como nitrógeno orgánico y amoniacal. Así mismo, aguas en que la mayor parte del nitrógeno está en la forma de nitratos son consideradas de polución ocurrida un largo tiempo antes del momento de efectuarse el análisis. En la figura 3.5 se muestran los cambios que ocurren en las formas del nitrógeno presente en aguas poluidas en condiciones aeróbicas.

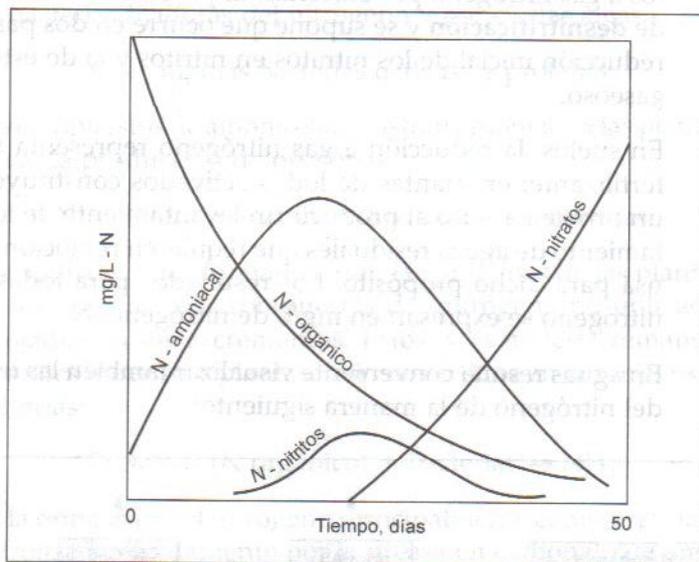


Figura 3.5. Cambios en las formas de nitrógeno.

En aguas superficiales, el peligro para la salud decrece con la edad de la polución o tiempo de envejecimiento de ésta (autopurificación) y con la temperatura, como se indica en la figura 3.6⁽¹⁾.

En muchas aguas se encuentran cantidades pequeñas de nitrógeno amoniacal en forma natural; otras veces aparece porque se aplica junto con cloro para formar un residual de cloro combinado. Las aguas residuales domésticas crudas contienen de 10 a 25 mg/L de nitrógeno amoniacal, expresado como N. Un incremento súbito del contenido normal de nitrógeno amoniacal de un agua implica la presencia de polución por aguas residuales y el correspondiente incremento en la demanda de cloro.

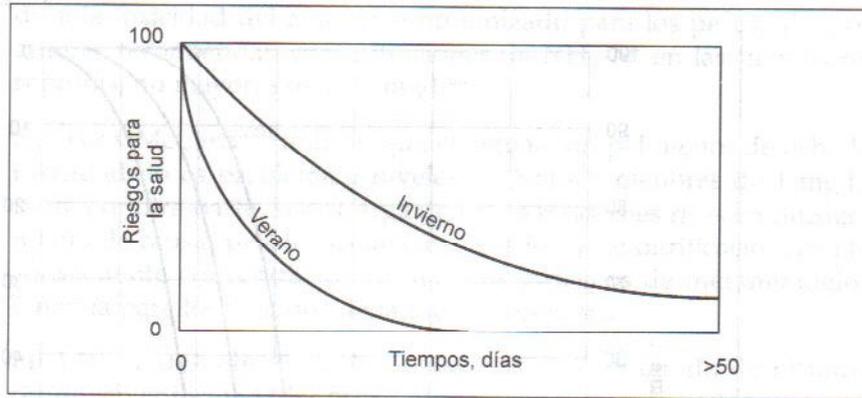


Figura 3.6. Relación del riesgo para la salud con la autopurificación.

El amoníaco, NH_3 , gas a temperatura ambiente, incoloro, más liviano que el aire, de olor picante, fácilmente soluble en agua (alrededor de 90 g/L en agua fría), produce hidróxido de amonio, NH_4OH . Las presiones altas existentes en estratos subterráneos permiten la permanencia de concentraciones altas de amoníaco en solución. El hidróxido de amonio se disocia en ion amonio e ion hidróxido, con tendencia a subir el pH, o sea:



Las sales de amonio son volátiles y comunes en emanaciones volcánicas y aguas magmáticas. Las aguas de manantiales cálidos pueden contener concentraciones altas de amonio y existen análisis con concentraciones de 300 - 800 mg/L - NH_4^+ tanto en aguas alcalinas como en ácidas.

La nitrificación reduce la alcalinidad, consume HCO_3^- , aumenta la concentración de H_2CO_3 y tiende a reducir el pH.

Aguas con altas concentraciones de nitrógeno amoniacal presentan serios problemas de purificación; generalmente están asociadas con altas concentraciones de hierro y color, así como con una alta demanda de cloro.

La concentración de NH_3 y NH_4^+ es función del pH del agua; las concentraciones relativas del nitrógeno amoniacal se pueden representar como se indica en la figura 3.7.

Como puede observarse en la figura 3.7 y en la tabla 3.3, a pH bajo predomina el NH_4^+ o ion amonio, y a pH alto predomina el NH_3 o gas no ionizado.

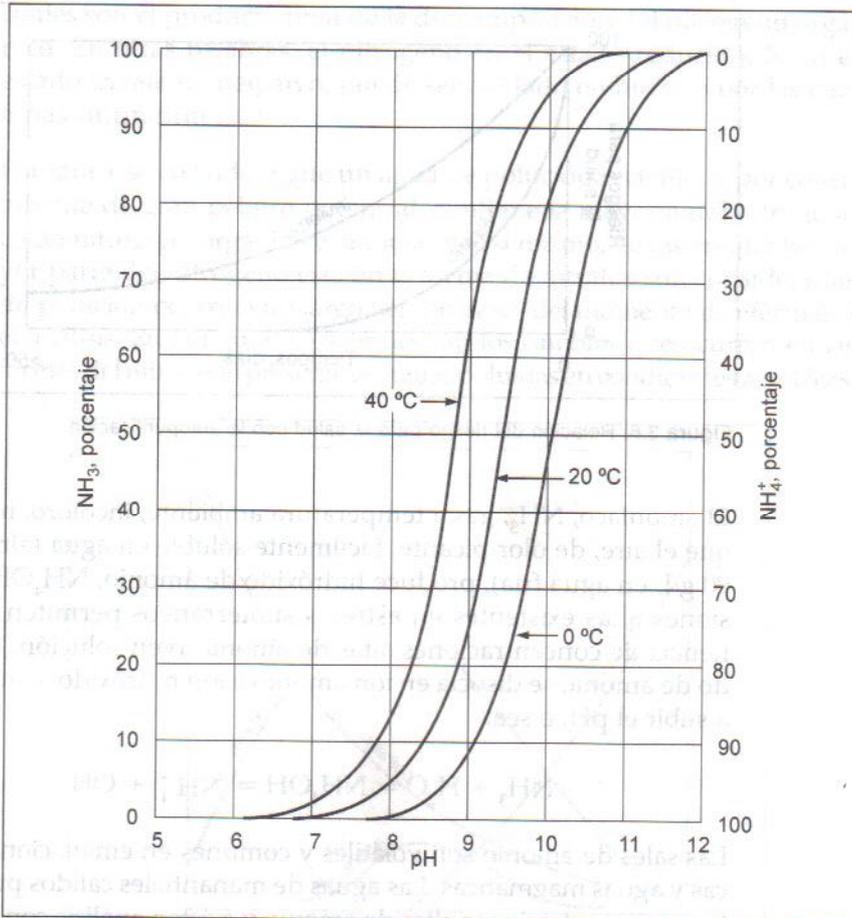


Figura 3.7. Concentraciones relativas de nitrógeno amoniacal según el pH.

Mediante aireación y alcalinización, caso de pH alto, se puede remover nitrógeno amoniacal evaporando el gas amoniac. A la vez, aireando y acidificando, caso de pH bajo, se puede remover nitrógeno amoniacal evaporando el ion amonio. El nitrógeno amoniacal se remueve generalmente mediante cloración, resinas de intercambio iónico o alcalinizando con cal para convertir el ion amonio en amoniac, el cual se elimina como gas mediante agitación del agua con aire dentro de una torre de arrastre de amoniac equipada con un soplador de aire.

Las concentraciones de amoniac usuales en aguas de consumo no representan riesgo para la salud del consumidor. Sin embargo, debi-

do a la toxicidad del amoníaco no ionizado para los peces, algunos autores recomiendan concentraciones de $\text{NH}_3\text{-N}$, en las fuentes receptoras, no mayores de 0,02 mg/L⁽³²⁾.

Sawyer y McCarty⁽²¹⁾ indican que en aguas con pH menor de ocho la toxicidad no es problema a niveles de $\text{NH}_3\text{-N}$ menores de 1 mg/L; pero, por otra parte, la descarga de aguas residuales ricas en nitrógeno puede causar problemas de eutrofización y de nitrificación, con la consecuente concentración de nitratos y riesgos de metahemoglobinemia para los usuarios de la fuente receptora.

En 1940 se descubrió que las aguas con alto contenido de nitratos producen enfermedades en los niños, especialmente en los menores de tres años. En dichos niños, las bacterias del tracto intestinal, indispensables para el metabolismo de la leche y sus derivados, reducen los nitratos a nitritos, los cuales son absorbidos por el torrente sanguíneo, de donde toman el oxígeno presente y convierten la sangre arterial en sangre venosa. Esto ocasiona un color azul en la epidermis del infante, por lo cual este mal se conoce vulgarmente como enfermedad azul (en términos médicos, metahemoglobinemia de los niños).

En el tratamiento biológico de aguas residuales, los datos de nitrógeno amoniacal y orgánico son importantes para determinar si el residuo contiene suficiente nitrógeno para nutrir los organismos. Además, los datos de nitrógeno se emplean para controlar el proceso de aireación en plantas de lodos activados.

En programas de control de polución de ríos, es necesario conocer los valores de las formas de nitrógeno. El nitrógeno, por una parte, es uno de los elementos esenciales para el crecimiento de algas y, por otra, causa una demanda de oxígeno al ser oxidado por las bacterias nitrificantes, reduciendo los niveles de oxígeno disuelto. En general, en aguas residuales, el contenido de nitrógeno total es de 20-70 mg/L, mientras que en ríos y aguas sin polución fuerte es de 0,18-3 mg/L.

En aguas residuales domésticas, para una carga de 12 g de nitrógeno, por persona por día, la oxidación del nitrógeno en nitrato representa una demanda de cerca de 55 g de oxígeno o DBO nitrogenácea, valor cuantitativamente tan importante como el de la DBO carbonácea.

3.5.1 Determinación del nitrógeno amoniacal

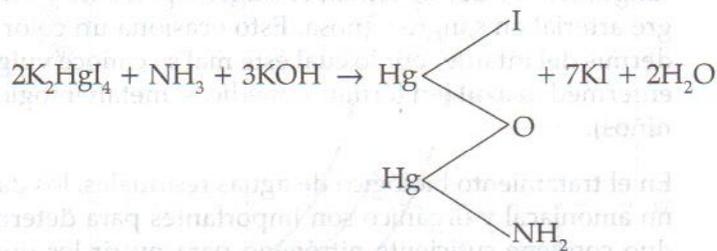
Se considera nitrógeno amoniacal todo el nitrógeno que existe como ion amonio o en el equilibrio:



Nesslerización directa. En muestras que han sido clarificadas adecuadamente por pretratamiento con sulfato de zinc e hidróxido de sodio para precipitar el calcio, magnesio, hierro y sulfuro, los cuales pueden producir turbiedad con el reactivo de Nessler, es posible obtener una medida de la cantidad de nitrógeno amoniacal mediante el reactivo de Nessler, K_2HgI_4 , el cual es una solución alcalina fuerte de yoduro mercúrico de potasio.

El reactivo de Nessler se combina con el NH_3 , en solución alcalina, para formar una dispersión coloidal, amarillo carmelitosa, cuya intensidad de color es directamente proporcional a la cantidad de NH_3 originalmente presente.

La reacción puede representarse así⁽¹⁾:

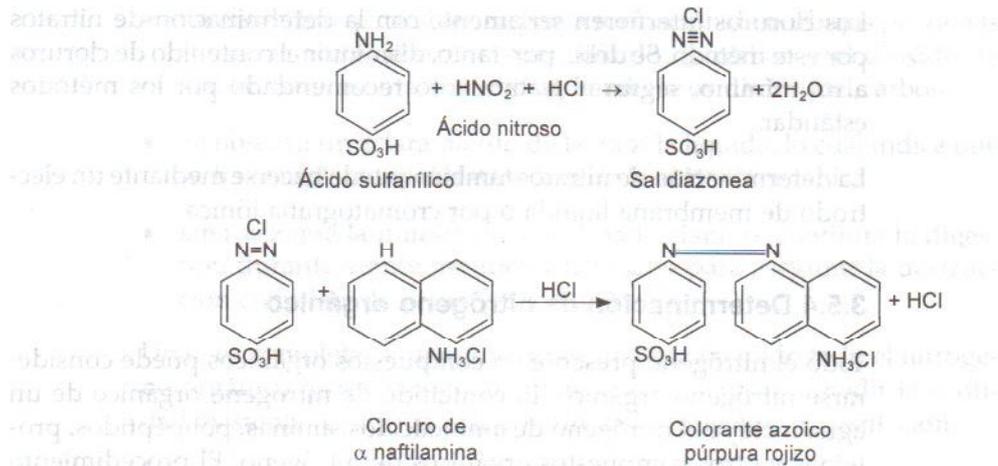


3.5.2 Determinación del nitrógeno de nitritos

El nitrógeno de nitritos raras veces aparece en concentraciones mayores de 1 mg/L, aun en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales. En aguas superficiales y subterráneas su concentración por lo general es menor de 0,1 mg/L. Su presencia indica, por lo regular, procesos activos biológicos en el agua, ya que es fácil y rápidamente convertido en nitrato.

En la determinación se emplean dos reactivos orgánicos: ácido sulfanílico y α -naftilamina (método modificado de Griess-Ilosvay). En condiciones ácidas, el ion nitrito, como ácido nitroso, reacciona con el grupo amino del ácido sulfanílico para formar una sal diazonea que se combina con el reactivo de α -naftilamina, constituyendo un colorante azoico de color púrpura-rojizo. El color producido es directamente proporcional a la cantidad de nitrógeno de nitritos presente en la muestra.

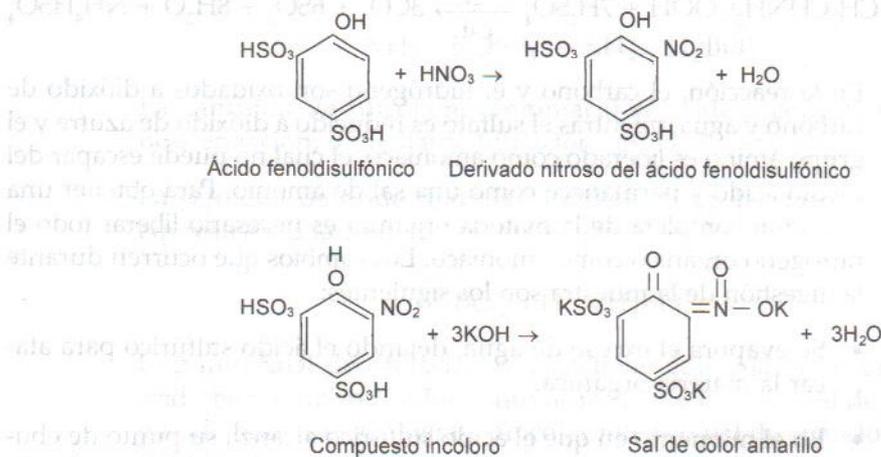
Las reacciones pueden representarse así⁽¹⁾:



3.5.3 Determinación del nitrógeno de nitrato

Uno de los métodos empleados es el del ácido fenoldisulfónico; los nitratos reaccionan con este ácido para producir un compuesto que en solución alcalina es de color amarillo y obedece a la ley de Beer.

Las reacciones pueden presentarse como sigue⁽¹⁾:



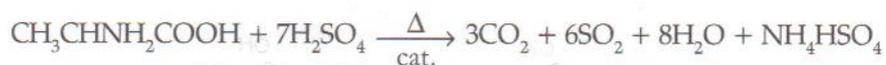
La reacción entre el derivado nitroso del ácido fenoldisulfónico y el hidróxido de potasio es violenta y se debe, por consiguiente, tener la precaución indispensable de diluir antes de alcalinizar la solución con KOH.

Los cloruros interfieren seriamente con la determinación de nitratos por este método. Se debe, por tanto, disminuir el contenido de cloruros a un mínimo, según el tratamiento recomendado por los métodos estándar.

La determinación de nitratos también puede hacerse mediante un electrodo de membrana líquida o por cromatografía iónica.

3.5.4 Determinación de nitrógeno orgánico

Todo el nitrógeno presente en compuestos orgánicos puede considerarse nitrógeno orgánico. El contenido de nitrógeno orgánico de un agua incluye el nitrógeno de aminoácidos, aminas, polipéptidos, proteínas y otros compuestos orgánicos de nitrógeno. El procedimiento empleado es el método Kjeldahl, el cual usa sulfato mercúrico como catalizador y ácido sulfúrico como agente oxidante para convertir, mediante digestión, el nitrógeno orgánico en bisulfato de amonio. Para la digestión se emplea una mezcla de ácido sulfúrico y sulfato de potasio. Este último se añade para elevar el punto de ebullición a 345°-370 °C, temperatura a la cual la oxidación se efectúa rápidamente. La reacción que ocurre puede ilustrarse de la siguiente manera, tomando como ejemplo la oxidación del ácido α -aminopropiónico o alanina⁽¹⁾:



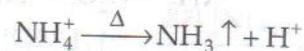
En la reacción, el carbono y el hidrógeno son oxidados a dióxido de carbono y agua, mientras el sulfato es reducido a dióxido de azufre y el grupo amino es liberado como amoníaco, el cual no puede escapar del medio ácido y permanece como una sal de amonio. Para obtener una digestión completa de la materia orgánica es necesario liberar todo el nitrógeno orgánico como amoníaco. Los cambios que ocurren durante la digestión de la muestra son los siguientes:

- Se evapora el exceso de agua, dejando el ácido sulfúrico para atacar la materia orgánica.
- En el momento en que el ácido sulfúrico alcanza su punto de ebullición se presenta una formación de humo o vapor blanco. La digestión se inicia en esta etapa.
- La mezcla líquida se ennegrece debido a la acción deshidratadora del ácido sulfúrico sobre la materia orgánica.

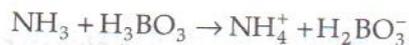
- La ebullición se caracteriza por la formación de burbujas pequeñas causadas por la liberación del dióxido de carbono y el dióxido de azufre. Se presenta, por consiguiente, la oxidación del carbono.
- Se observa un aclaramiento de la mezcla líquida, lo cual indica que se ha completado la destrucción de la materia orgánica.
- Una vez que la muestra se ha tornado clara, se continúa la digestión durante veinte minutos adicionales para asegurar la destrucción completa de la materia orgánica.

Una vez completa la digestión, o sea una vez liberado todo el nitrógeno orgánico como nitrógeno amoniacal, es necesario medir la cantidad existente. La forma más común de hacerlo es por destilación.

Para destilar el amoniaco es necesario neutralizar el exceso de ácido sulfúrico usando fenolftaleína como indicador y solución de tiosulfato e hidróxido de sodio; en estas condiciones, el equilibrio en la ecuación:



se desplaza hacia la derecha y el amoniaco es liberado como gas junto con el vapor producido al ebullición de la muestra. El amoniaco liberado es absorbido en ácido bórico para formar ion amonio, además de iones borato, como se indica en la ecuación siguiente:



La cantidad de nitrógeno amoniacal se mide a continuación por nesslerización, o mediante titulación con H_2SO_4 - 0,02N.

La cantidad de ácido mide la cantidad de ion borato presente y es equivalente a la cantidad de amoniaco liberado:



El punto final de titulación se obtiene al adicionar a la solución de ácido bórico un indicador compuesto de metil rojo, azul de metileno y ácido bórico, el cual vira a un color morado pálido cuando se alcanza el punto final de titulación.

3.5.5 Determinación de nitrógeno total Kjeldahl (NTK)

El NTK determina nitrógeno en el estado trinegativo; el método es el mismo usado para la determinación de nitrógeno orgánico, excepto

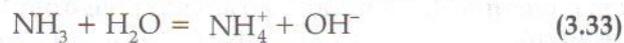
que se omite el paso inicial del procedimiento, o sea la remoción de nitrógeno amoniacal. En otras palabras, el NTK es igual al nitrógeno orgánico más el nitrógeno amoniacal.

3.5.6 Problema

La concentración de NH_3 es función de la constante de disociación del amoníaco acuoso; si la constante de ionización para el amoníaco, a 25°C , es igual a $1,8 \times 10^{-5}$, calcular, en porcentaje, las concentraciones relativas de amoníaco y de ion amonio para pH 0 a 14, en intervalos de una unidad de pH.

Solución

Los iones amonio existen en el agua en equilibrio con amoníaco, como se indica en la ecuación siguiente:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{X^2}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (3.34)$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{X^2}{1,8 \times 10^{-5}} \quad (3.35)$$

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100 [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} \quad (3.36)$$

$$\% \text{NH}_4^+ = 100 - \% \text{NH}_3 \quad (3.37)$$

También, de la ecuación 3.36:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}} \quad (3.38)$$

De la ecuación 3.34:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + \frac{K}{[\text{OH}^-]}} \quad (3.39)$$

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + 1,8 \times 10^9 [\text{H}^+]} \quad (3.40)$$

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + 1,8 \times 10^{9-\text{pH}}} \quad (3.41)$$

También se acostumbra resolver este problema con base en la ecuación:



$$K_1 = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.43)$$

$$\frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.44)$$

$$\%[\text{NH}_4^+] = \frac{100 [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} \quad (3.45)$$

$$\%[\text{NH}_4^+] = \frac{100}{1 + \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}} \quad (3.46)$$

Remplazando según la ecuación 3.44, se tiene:

$$\%[\text{NH}_4^+] = \frac{100}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}} \quad (3.47)$$

$$\%[\text{NH}_4^+] = \frac{100}{1 + K_1 \times 10^{\text{pH}}} \quad (3.48)$$

De igual manera se obtiene:

$$\%[\text{NH}_3] = \frac{100}{1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_1}} \quad (3.49)$$

Como puede verse en la tabla 3.3, el ion amonio predomina cuando el pH es menor de 9, mientras que el amoniaco prevalece cuando el pH es mayor de 9. Por tanto, en aguas naturales la forma predominante de nitrógeno amoniacal es la de ion amonio.

Tabla 3.3
Concentraciones relativas de NH_3 y NH_4^+ en función del pH

pH	pOH	$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = X$	$[\text{NH}_3]$	% NH_3	% NH_4^+
0	14	10^{-14}	$5,56 \times 10^{-24}$	<1	>99
1	13	10^{-13}	$5,56 \times 10^{-22}$	<1	>99
2	12	10^{-12}	$5,56 \times 10^{-20}$	<1	>99
3	11	10^{-11}	$5,56 \times 10^{-18}$	<1	>99
4	10	10^{-10}	$5,56 \times 10^{-16}$	<1	>99
5	9	10^{-9}	$5,56 \times 10^{-14}$	<1	>99
6	8	10^{-8}	$5,56 \times 10^{-12}$	<1	>99
7	7	10^{-7}	$5,56 \times 10^{-10}$	<1	>99
8	6	10^{-6}	$5,56 \times 10^{-8}$	5,27	94,73
9	5	10^{-5}	$5,56 \times 10^{-6}$	35,7	64,3
10	4	10^{-4}	$5,56 \times 10^{-4}$	84,8	15,2
11	3	10^{-3}	$5,56 \times 10^{-2}$	98,2	1,8
12	2	10^{-2}	5,56	99,82	0,18
13	1	10^{-1}	$5,56 \times 10^2$	99,98	0,02
14	0	10^0	$5,56 \times 10^4$	99,99	0,01

Quiere decir que en la reacción:



el equilibrio se desplaza hacia la derecha cuando el pH es alto, la solución es alcalina y la concentración de ion hidrógeno es pequeña. Así mismo, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda cuando el pH es bajo, la solución es ácida y la concentración de ion hidrógeno es alta.

La forma no ionizada, NH_3 , es tóxica y puede afectar adversamente la vida piscícola. La forma iónica NH_4^+ no es tóxica.

3.5.7 Problema

Calcular para un agua con un contenido de nitrógeno amoniacal de 1,5 mg/L - N, pH = 7,5, la concentración de NH_3 no ionizado.

Solución

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_1}} \quad (3.49)$$

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + \frac{10^{-7,5}}{5,6 \times 10^{-10}}} = 1,74$$

$$\text{NH}_3 = 1,5 \text{ mg/L} \times 0,0174 = 0,03 \text{ mg/L - N}$$

3.6 GRUPO DEL AZUFRE

Tanto en la purificación de aguas como en el tratamiento de aguas residuales se presentan diferentes formas químicas del azufre de interés. Formas como ion sulfuro, S^{2-} ; ion hidrosulfuro, HS^- ; ácido sulfhídrico, H_2S ; tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; ion tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; dióxido de azufre, SO_2 ; bisulfito de sodio, NaHSO_3 ; metabisulfito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; ácido sulfuroso, H_2SO_3 ; ion sulfito de hidrógeno, HSO_3^- ; ion sulfito, SO_3^{2-} ; ácido sulfúrico, H_2SO_4 ion bisulfato, HSO_4^- , e ion sulfato, SO_4^{2-} , son ejemplos comunes.

Para entender mejor las transformaciones que ocurren con este elemento, en la figura 3.8 se muestra el ciclo del azufre.

3.6.1 Sulfatos

El ion sulfato, uno de los aniones más comunes en las aguas naturales, se encuentra en concentraciones que varían desde unos pocos hasta varios miles de mg/L. Como los sulfatos de sodio y de magnesio tienen un efecto purgante, especialmente entre los niños, se recomienda un límite superior en aguas potables de 250 mg/L de sulfatos. El contenido es también importante, porque las aguas con alto contenido de sulfatos tienden a formar incrustaciones en las calderas y en los intercambiadores de calor.

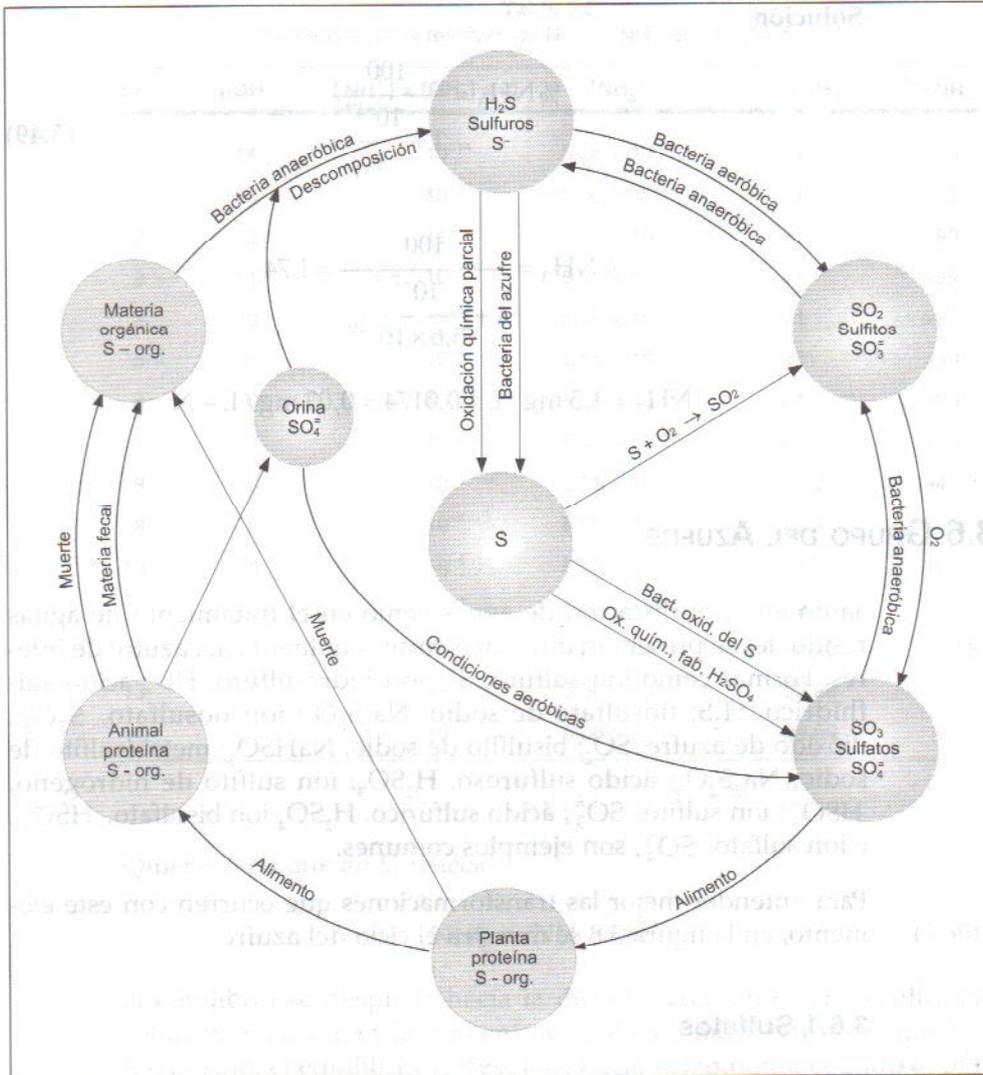


Figura 3.8. Ciclo del azufre⁽¹⁾.

En aguas residuales, la cantidad de sulfatos es un factor muy importante para la determinación de los problemas que puedan surgir por olor y corrosión de las alcantarillas.

Dichos problemas son el resultado de la reducción de los sulfatos a H_2S , en condiciones anaeróbicas:

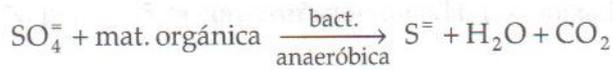


Figura 3.9. C...



Al producirse H_2S , se tienen serios problemas por olor; la subsecuente oxidación del H_2S , por ciertas bacterias, permite el ataque del concreto por el H_2SO_4 (ácido fuerte). Esquemáticamente, el fenómeno puede representarse en la forma indicada en la figura 3.9:

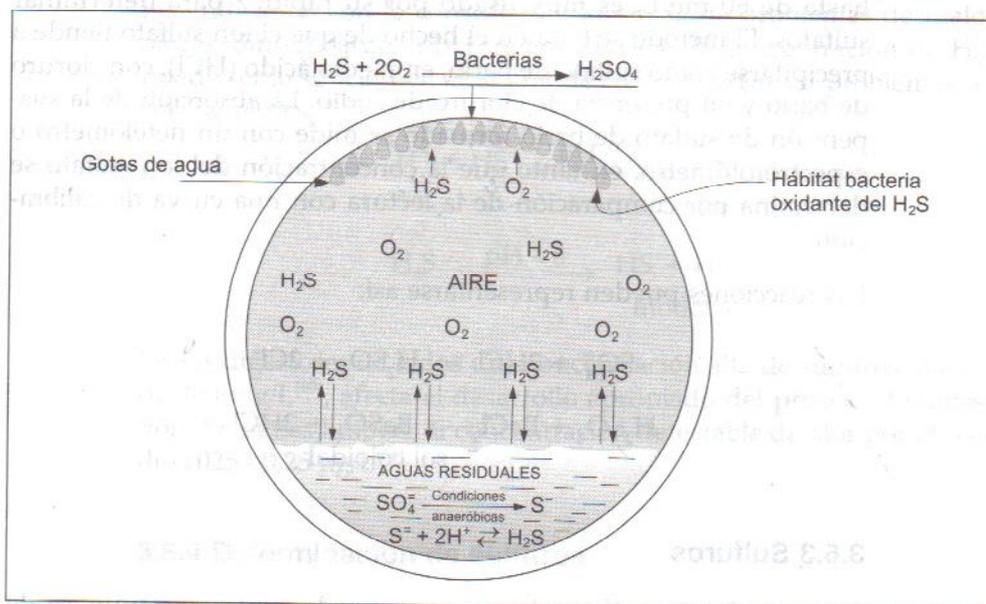


Figura 3.9. Corrosión de alcantarillas.

Resumiendo, se puede decir que el H_2S presenta varios problemas en el mantenimiento de las alcantarillas, a saber:

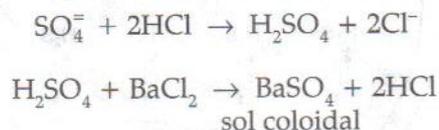
- Su olor desagradable, a huevo podrido, causa malestar, descontento e incomodidad al público, a pesar de que la sensibilidad al olor se pierde después de un período corto de exposición al mismo.
- El gas es tóxico y causa la muerte o daños físicos al personal de mantenimiento. Concentraciones mayores de 20 mg/L son tóxicas y producen parálisis respiratoria⁽²²⁾.
- El gas es explosivo en una gran variedad de concentraciones; mezclas de aire con 4 a 46% de H_2S , en volumen, son explosivas⁽²²⁾.
- En solución, el gas hace más difíciles de tratar las aguas residuales.
- En forma de H_2SO_4 , ataca las estructuras metálicas y de concreto.

- La concentración detectable de olor del H_2S , en aguas limpias, es de $0,025 - 0,25 \mu\text{g/L}^{(42)}$.

3.6.2 Determinación de sulfatos

El método turbidimétrico, el cual puede aplicarse a concentraciones hasta de 60 mg/L , es muy usado por su rapidez para determinar sulfatos. El método se basa en el hecho de que el ion sulfato tiende a precipitarse como sulfato de bario, en medio ácido (HCl), con cloruro de bario y en presencia de cloruro de sodio. La absorción de la suspensión de sulfato de bario formado se mide con un nefelómetro o espectrofotómetro, en tanto que la concentración del ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva de calibración.

Las reacciones pueden representarse así:



3.6.3 Sulfuros

Se entiende por sulfuros los compuestos de azufre con número de oxidación -2 . Entre ellos están el ácido sulfhídrico, H_2S , o sulfuro de hidrógeno, e ion hidrosulfuro, HS^- , así como sulfuros metálicos solubles en ácido y otros sulfuros insolubles.

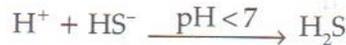
Los sulfuros son comunes en aguas residuales domésticas e industriales, donde se encuentran en forma suspendida o disuelta. En general, los sulfuros insolubles no superan el nivel de 1 mg/L ; el resto está en forma disuelta, como H_2S y como ion hidrosulfuro HS^- , dependiendo del pH. Algunos sulfuros, como los de cobre y plata, son prácticamente insolubles y pueden ignorarse para determinaciones rutinarias⁽⁴²⁾.

Los sulfuros también se presentan en aguas subterráneas y en aguas superficiales, como resultado de la descomposición biológica anaeróbica de la materia orgánica.

El H_2S , gas en condiciones normales, es soluble en agua en concentraciones de $3.000 - 4.000 \text{ mg/L}$; por ello es posible encontrar concentraciones altas de sulfuros en aguas residuales, lo cual incrementa su demanda de cloro, hace más difícil su tratamiento aeróbico, causa

malos olores, negrea las pinturas con base de plomo y produce atmósferas letales en los alcantarillados, al igual que corrosión del concreto y los metales al ser oxidado aeróbicamente en H_2SO_4 , como se indicó previamente.

En general, a pH mayor de ocho, la mayor parte de los sulfuros existen en solución como HS^- e ion S^{2-} y la concentración de H_2S libre es insignificante, con la consecuente ausencia de problemas de malos olores. Sin embargo, a pH menor de siete, la concentración de H_2S puede ser lo suficientemente grande como para causar problemas serios de olores.



olor



inodoro

En los digestores de lodos una concentración alta de sulfuros, mayor de 200 mg/L⁽⁴⁰⁾, afecta el desarrollo apropiado del proceso de digestión. En aguas limpias, la concentración detectable de olor por H_2S es de 0,025 - 0,25 $\mu\text{g/L}$ ⁽⁵⁶⁾.

3.6.4 Determinación de sulfuros

El sistema usado es el método yodométrico, el cual es adecuado para determinar concentraciones de sulfuros mayores de 1 mg/L. Los sulfuros presentes en la muestra reaccionan con yodo en solución ácida y se oxidan en azufre.



Por tanto, a la muestra se agrega una cantidad conocida, en exceso, de yodo. El yodo, en solución ácida, reacciona con los sulfuros oxidándolos en azufre. El exceso de yodo agregado se determina por titulación con tiosulfato de sodio estándar, usando solución de almidón como indicador; mientras haya yodo en exceso, se observará el típico color azul producido por el almidón.

3.6.5 Cálculo de la concentración de H_2S y de HS^-

Como sulfuros disueltos se consideran los sulfuros remanentes, en solución, una vez removidos los sólidos suspendidos mediante floculación y sedimentación. La remoción de sólidos suspendidos

se hace tratando la muestra con cloruro de aluminio e hidróxido de sodio para formar floc de hidróxido de aluminio, el cual se deja sedimentar; el sobrenadante se usa para el análisis de los sulfuros disueltos.

Como se mencionó previamente, los sulfuros totales incluyen H_2S y HS^- disueltos, al igual que sulfuros metálicos suspendidos solubles en ácido. La concentración de ion sulfuro, S^{2-} , es despreciable, pues resulta menor del 0,5% del sulfuro total disuelto a pH doce y menor del 0,05% a pH once. Los sulfuros de cobre y plata son tan insolubles que no responden a los métodos de determinación y, en la práctica, se desprecian⁽⁴²⁾.

A partir de la concentración de sulfuros disueltos, del pH de la muestra y de la constante de ionización del H_2S , se calcula la concentración de H_2S molecular no ionizado y del ion hidrosulfuro HS^- .

Los sulfuros disueltos, H_2S y HS^- , están en equilibrio con los iones hidrógeno:



La constante de ionización del H_2S se puede tomar de la tabla 3.4, de acuerdo con la conductividad y la temperatura del agua.

Con base en la ecuación de ionización del H_2S , se tiene:

$$K = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (3.54)$$

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{K}{[H^+]} \quad (3.55)$$

ahora, la proporción de sulfuro disuelto existente como H_2S no ionizado será:

$$\% [H_2S] = \frac{100 [H_2S]}{[H_2S] + [HS^-]} \quad (3.56)$$

$$\% [H_2S] = \frac{100}{1 + \frac{[HS^-]}{[H_2S]}} \quad (3.57)$$

Tabla 3.4
Valores de pK para el H₂S ^(42, 56)

Conductividad a 25 °C, µmho/cm	20 °C	25 °C	30 °C
0	—	7,03*	—
100	7,08	7,01	6,94
200	7,07	7,00	6,93
400	7,06	6,99	6,92
700	7,05	6,98	6,91
1,200	7,04	6,97	6,90
2,000	7,03	6,96	6,89
3,000	7,02	6,95	6,88
4,000	7,01	6,94	6,87
5,200	7,00	6,93	6,86
7,200	6,99	6,92	6,85
10,000	6,98	6,91	6,84
14,000	6,97	6,90	6,83
22,000	6,96	6,89	6,82
50,000	6,95	6,88	6,81

*Teórica.

$$pK = -\log K$$

por tanto, según la ecuación 3.55:

$$\% [H_2S] = \frac{100}{1 + \frac{K}{[H^+]}} \quad (3.58)$$

Recordando que:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pK = -\log K$$

o sea:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$K = 10^{-pK}$$

reemplazando se tiene:

$$\% [H_2S] = \frac{100}{1 + 10^{pH-pK}} \quad (3.59)$$