

EL AGUA POTABLE

Un enfoque biomédico

Editores

Maela Lupo

Alfredo Rigalli



1ª Edición



EL AGUA POTABLE

UN ENFOQUE BIOMÉDICO

1er EDICIÓN

Badín, Julieta
Barisoni, Gaspar Leonel
Baron, Carolina María
Barroso, Santiago
Benitez Cerrudo, Mercedes Piedad
Casagrande, María Victoria
Chulibert, María Eugenia
Digiuni, Sabrina Nadia
Fenoglio, Ignacio Ezequiel
Flores, Héctor Guillermo
García, Héctor Mariano
Ghione Avram, Ana Esther
Giordano, Milagros
Godoy, Romina Belén
Lupo, Maela
Marzullo, Rosa
Matskeeff, Karen Tatiana
Monti, María Sol
Mori, Ignacio Matias
Neira, Melina Vanesa
Pesci, Agustina
Poggiani, Agustina
Rigalli, Alfredo
Trajtenberg, Ivo
Vaquero, Silvina Patricia
Whpei, Yamile Consuelo
Zago, Bernabé

2021

Centro Universitario de Estudios Medioambientales
C.U.E.M
Facultad de Ciencias Médicas
Universidad nacional de Rosario



El agua potable : un enfoque biomédico / Julieta Badín ... [et al.]. -
1a edición para el alumno - Rosario : Alfredo Rigalli, 2021.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga
ISBN 978-987-88-0853-6

1. Agua Potable. 2. Medio Ambiente Acuático. 3. Técnicas de Laboratorio. I. Badín,
Julieta.
CDD 663.61

AUTORES

Todos los autores de este libro son miembros activos del CUEM

Badín, Julieta. Estudiante de medicina, Facultad de Ciencias Médicas UNR.

Barisoni, Gaspar Leonel. Estudiante de Medicina Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Baron, Carolina María. Estudiante de Medicina de la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Barroso, Santiago. Estudiante de Medicina de la Facultad de Ciencias Médicas, UNR.

Benitez Cerrudo, Mercedes Piedad. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Casagrande, María Victoria. Estudiante de Medicina. Facultad de Ciencias Médicas. UNR

Chulibert, María Eugenia. Licenciada en Nutrición. Becaria doctoral de CONICET, doctorado de Ciencias Biomédicas, UNR. Directora departamento de docencia del CUEM.

Fenoglio, Ignacio Ezequiel. Estudiante en la facultad de Ciencias Médicas de la UNR

Flores, Héctor Guillermo. Estudiante de bioquímica, de la facultad de ciencias bioquímicas y farmacéuticas, UNR.

Digiuni, Sabrina Nadia. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

García Héctor Mariano. Técnico Superior en Tecnología de los Alimentos. Estudiante de Medicina de la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Ghione Avram, Ana Esther. Estudiante de Medicina Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Giordano, Milagros. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Godoy, Romina Belén. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Lupo, Maela. Licenciada en biotecnología y Doctora en Ciencias Biomédicas. Docente e investigadora de la UNR. Directora del CUEM.

Marzullo, Rosa. Estudiante de Medicina de la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Matskeeff, Karen Tatiana. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Monti, María Sol. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Mori, Ignacio Matias. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Neira, Melina Vanesa. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas y de Licenciada en Biotecnología en Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. UNR. Directora del departamento de servicios del CUEM.

Pesci, Agustina. Estudiante de Licenciatura en Biotecnología. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la UNR.

Poggiani, Agustina. Estudiante de Medicina de la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Rigalli, Alfredo. Bioquímico y doctor en Bioquímica. Docente e investigador de la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR. Vicedirector del CUEM

Trajtenberg, Ivo. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR

Vaquero, Silvina Patricia. Estudiante de Medicina Facultad de Ciencias Médicas de la UNR. Directora del departamento de extensión del CUEM.

Whpei, Yamile Consuelo. Estudiante de técnico superior en genética. Instituto Superior Particular en Tecnología Médica.

Zago, Bernabé. Estudiante de Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNR.

Contenidos

1. QUÍMICA GENERAL DEL AGUA.....	6
2. SOLUCIONES.....	15
3. EL CICLO DEL AGUA EN LA NATURALEZA.....	33
4. HORMONAS REGULADORAS DEL AGUA CORPORAL.....	40
5. FUENTES DE AGUA POTABLE.....	53
6. POTABILIZACIÓN DEL AGUA.....	66
7. REMEDIACIÓN Y BIORREMEDIACIÓN DE AGUAS.....	72
8. FILTROS DE USO DOMÉSTICO.....	80
9. LEGISLACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA.....	91
10. BASES DE DATOS SOBRE AGUA POTABLE.....	113
11. MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DEL AGUA.....	120
12. INTERPRETACIÓN DE DATOS SOBRE AGUA.....	129
13. MEDICIÓN DE ARSÉNICO.....	142
14. MEDICIÓN DE COMPUESTOS DEL NITRÓGENO.....	154
15. MEDICIÓN DE FLÚOR.....	176
16. MEDICIÓN DE CLORURO.....	186
17. MEDICIÓN DE SODIO.....	198
18. MEDICIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL.....	209
19. MEDICIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA.....	219
20. MEDICIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO.....	234
21. MEDICIÓN DE SULFATO.....	251
22. MEDICIÓN DE MATERIA ORGÁNICA Y DQO.....	268
23. MEDICIÓN DE PH.....	285
24. MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD.....	294
25. MEDICIÓN DE ORP.....	304
26. MEDICIÓN DE SÓLIDOS TOTALES.....	311
27. MEDICIÓN DE FOSFATO.....	319
28. MEDICIÓN DE CLORO LIBRE.....	329
29. MEDICIÓN DE IODURO.....	336
30. ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO.....	346
31. MEDICIÓN DE METALES PESADOS.....	360
32. CONTROL DE CALIDAD.....	382
33. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	401
34. PROPIEDADES ORGANOLÉPTICAS DEL AGUA.....	409

1. QUÍMICA GENERAL DEL AGUA

Vaquero SP

1.1. Generalidades sobre el agua

El agua, término proveniente del latín *aqua*, es una molécula compuesta por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno. De aquí que su fórmula química sea H_2O . Si bien esta sustancia puede encontrarse en cualquiera de los tres estados de agregación de la materia -sólido, líquido y gaseoso-, cuando se habla de agua, generalmente, se hace referencia al estado líquido.

Es una de las sustancias más abundantes de nuestro planeta, esencial para la vida en todas sus formas. El agua, que recubre el 71 % de la corteza terrestre, se encuentra principalmente en océanos, constituyendo el 96,5 % del agua total que existe en el globo. El resto puede encontrarse en forma sólida en glaciares y casquetes polares, en forma líquida en lagos, ríos, embalses, acuíferos, humedad del suelo y en los seres vivos; y como vapor en la atmósfera. En nuestro cuerpo representa alrededor del 65 % del peso corporal.

1.1.1 La molécula de agua

Su particular geometría, al hacer de esta molécula un dipolo, es responsable de muchas de sus propiedades. Un dipolo presenta una distribución asimétrica de las cargas eléctricas, debido a que la molécula está formada por átomos de diferente electronegatividad. Recordemos que la electronegatividad es una medida de la fuerza de atracción que se ejerce sobre los electrones compartidos en un enlace.

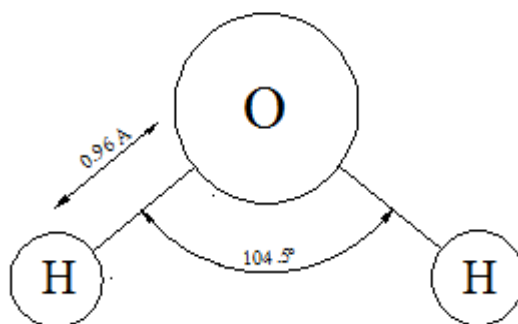


Figura 1.1

La molécula de agua tiene una estructura específica, responsable de muchas de sus propiedades físicas y químicas. Los hidrógenos con el oxígeno forman un ángulo

de 104.5° , y los hidrógenos están separados del átomo de oxígeno por una distancia de 0.96 \AA o, lo que es lo mismo, $9.6 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$, Figura 1.1.

El oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno. Esto favorece que los electrones compartidos se acerquen más al núcleo del oxígeno, generando un sector más cargado negativamente en relación a este átomo y una zona más electropositiva en el sector de los hidrógenos.

De esta manera queda constituido el dipolo, con un polo negativo y otro positivo. Si bien, en conjunto, la molécula es eléctricamente neutra, resulta polar, polaridad que será necesaria para la atracción electrostática entre moléculas gracias a la formación de puentes de hidrógeno.

El oxígeno tiene seis electrones de valencia -o última capa electrónica-, de los cuales solo comparte dos, quedando dos pares de electrones libres. Los hidrógenos tienen un electrón de valencia cada uno, cediéndolo al oxígeno para que complete su octeto. Cabe recordar que los átomos requieren ocho electrones en su orbital de valencia para lograr la estabilidad. Es por este motivo que se forman las moléculas, compartiendo electrones, de forma tal que pueda cumplirse con ese objetivo.

Además de su singular estructura espacial, colaboran con sus propiedades su pequeño tamaño, su capacidad de formar puentes de hidrógeno -entre sí y con otros compuestos-, que posee capacidad para reaccionar con otras moléculas formando sustancias solubles, y que su constante dieléctrica es muy elevada.

Se ha postulado que el agua es uno de los compuestos químicos más importantes (si no el más importante) dentro de las actividades del ser humano, además de ser el más versátil, dado que puede intervenir en un sinnúmero de reacciones y participar como base, ácido, ligando, agente reductor y agente oxidante.

La polaridad de nuestra molécula de interés origina fuerzas de Van der Waals y permite la formación de, hasta, cuatro enlaces de hidrógeno con moléculas a su redor. Estos son los enlaces que permiten explicar la tensión superficial del agua, gracias a su gran adhesividad intermolecular. Los puentes de hidrógeno también explican su propiedad anómala como líquido a temperatura ambiente. Otros compuestos de estructura similar, como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), aun teniendo un átomo de azufre más pesado que el oxígeno, es gaseoso a temperatura ambiente. La existencia del agua en estado líquido a temperatura ambiente, se explica justamente por los puentes de hidrógeno, que requieren más energía para alejar las moléculas en estado líquido y pasarlas al estado vapor. Como consecuencia, los elevados puntos de fusión y ebullición son secundarios a la presencia de enlaces de tipo puentes de hidrógeno.

Es responsabilidad de la polaridad del agua que, en estado líquido, sea un excelente disolvente de diversas sustancias, llamadas hidrófilas por su capacidad de mezclarse con el agua. Por otro lado, aquellas sustancias, como los lípidos, que

no tienen esa propiedad, reciben el nombre de hidrófobas. Justamente, estas sustancias no tienen afinidad por el agua por no tener forma de establecer puentes de hidrógeno suficientes o interacciones dipolares, que justifiquen su unión.

Además de los procesos ya expuestos, el agua es producto final de incontables reacciones metabólicas que suceden en nuestro organismo. La oxidación de los nutrientes y reservas para producir energía genera átomos de hidrógeno que finalizan reaccionando con el oxígeno inspirado del aire y transportado por la sangre a todas las células, para terminar formando agua. Se conoce al agua formada por este mecanismo como agua metabólica, para distinguirla del resto del agua del organismo que es ingerida con líquidos y alimentos sólidos.

Las acciones en las que participa el agua son innumerables y escapa al objetivo de este capítulo hablar sobre ellas. No obstante, es importante reconocer que en su ausencia, la vida como la conocemos no sería posible. Solo algunos organismos vivos tienen formas adaptativas que le permiten sobrevivir en escasez de agua, durante largos períodos de tiempo. Pero el regreso a la actividad normal requiere del aporte de agua. En la medicina es una práctica común la desinfección, intentando eliminar el agua disponible para los microorganismos, tal es el caso del uso de alcohol etílico, que, por tener alta afinidad por el agua, se la quita a las proteínas de los microorganismos haciendo imposible su funcionamiento. La misma práctica se utiliza para conservación de alimentos. El tratamiento de alimentos con sustancias con alta afinidad por el agua, no las dejan disponibles para los microorganismos que podrían atacar los alimentos. Tal es el caso de uso de sal y azúcar en alta concentración, en alimentos salados y dulces.

1.2. Propiedades del agua

Si bien haremos referencia a las propiedades o características del agua pura, H_2O , es menester conocer que, salvo en situaciones especiales -creada en laboratorios-, el agua que conocemos no es agua pura, sino que tiene muchos otros componentes que alteran, en ciertas circunstancias, algunas de sus propiedades. Sin embargo, a los fines didácticos, nos centraremos en el agua pura para su estudio.

Por su particular composición y distribución, el agua tiene determinadas propiedades físicas y químicas que la hacen un compuesto único.

Dentro de las propiedades físicas, se encuentra que es una sustancia incolora, inodora e insípida.

La densidad, que es la masa por unidad de volumen (g/cm^3), arroja un valor de 1 a presión normal y a $4\text{ }^\circ C$ de temperatura, tornándose un patrón de referencia para comparar la densidad de otras sustancias.

El punto de congelación se define como la temperatura que debe existir para que el agua pase de estado líquido a sólido y corresponde a un valor de $0\text{ }^\circ C$. El punto de ebullición, en cambio, es la temperatura que se requiere para que el agua pase

de estado líquido a gaseoso, con un valor de 100 °C a la presión de 1 atmósfera o 760 mm de mercurio. El valor del punto de ebullición puede variar mucho en función de la presión que se aplique. Con presiones muy bajas el agua, inclusive, puede hervir a temperatura ambiente, y con presiones muy elevadas puede requerir altísimas temperaturas para hacerlo. Una aplicación interesante en medicina es en la esterilización húmeda de materiales de uso quirúrgico o inyectable. Como dijimos, el agua hierve a 100 °C a presión de 760 mm de Hg. Habitualmente, a 100 °C es casi imposible la vida, sin embargo se conoce que existen microorganismos capaces de sobrevivir a esas temperaturas. Los autoclaves, elementos de la medicina para esterilizar material, someten el agua a ebullición pero elevando la presión, con lo que se alcanzan habitualmente temperaturas de 130-140 °C, a las que no se ha demostrado, hasta el momento, forma de vida que la pueda soportar.

Otra de las características del agua es la de poseer un elevado calor específico. Se conoce como calor específico de una sustancia a la cantidad de energía que debe absorber para que la temperatura de 1 g de la sustancia se eleve en 1 °C. Esto es la capacidad de absorber mucho calor antes de que suba su temperatura, lo que le otorga, al agua, un rol destacado como refrigerante. A nivel biomédico toma relevancia esta propiedad en el proceso de termorregulación, permitiendo absorber calor en un sitio del organismo, evitando el sobrecalentamiento local. Otra propiedad relacionada es el calor latente de vaporización, que corresponde a la energía absorbida para transformar un gramo de agua líquida en vapor. Este valor es de 540 cal/g de agua vaporizada. Esta propiedad toma relevancia, también, en el proceso de termorregulación. Ante un aumento de la temperatura corporal, a través del sistema nervioso autónomo, se activa la secreción de las glándulas sudoríparas que depositan sobre el estrato córneo de la piel una capa de sudor, mayormente compuesto por agua. El agua sobre la piel consumirá calor de la piel, y, al transformarse en vapor, absorberá la gran cantidad de calorías indicadas más arriba, produciendo el enfriamiento. El proceso de evaporación puede ser favorecido por la convección del aire, que arrastra moléculas de agua. Por esta razón la sensación de enfriamiento de la piel y las estructuras del cuerpo aumenta si, sobre la piel, hay sudor o bien agua que nos hemos aplicado y nos exponemos a una corriente de aire natural o creada por un ventilador.

La fuerza adhesiva del agua se debe a su naturaleza polar, que permite que la misma sea atraída por muchas sustancias, como el almidón o las proteínas, que tienen grupos funcionales con la posibilidad de establecer puentes de hidrógeno, como grupos oxhidrilos (-OH) y grupos amino (-NH₂), entre otros

La tensión superficial es aquella fuerza de atracción entre las moléculas que permite que el líquido se mueva como un conjunto y permite, además, que

podamos colocar elementos livianos como la hoja de un árbol sobre una superficie llena de agua y esta no se hunda, ya que queda sostenida por la tensión superficial. La tensión superficial le brinda otra de sus propiedades, que es la capilaridad, entendida como la capacidad de desplazarse por medio de vasos de pequeño calibre, como los capilares sanguíneos, si bien la principal fuerza impulsora del medio acuoso como la sangre en los capilares es la presión hidrostática. La tensión superficial del agua, es constante a una dada temperatura y no depende de la superficie que tenga. Esta condición determina que si las superficies son curvas, la presión en el interior de las mismas aumente al disminuir el radio. Este fenómeno es el que determina el colapso de los alvéolos pulmonares cuando no existe o es incompleto el desarrollo del surfactante, como es en el caso de nacidos prematuros. El surfactante, contrariamente al agua, tiene tensión superficial menor cuando el radio es menor, y mayor si el radio es grande, determinando así una presión constante, que evita el colapso mencionado.

Hasta ahora hablamos de características físicas del agua, pero, como todo compuesto químico, también tiene propiedades químicas. La mayoría de ellas se deben a que es un dipolo, con diferenciales de cargas eléctricas opuestas a ambos lados de la molécula, aunque en conjunto actúa como una molécula con carga eléctrica neutra. Esto favorece la unión entre moléculas de agua.

Además, el agua es el solvente universal, ya que permite la disolución de mayor cantidad de sustancias que cualquier otro líquido conocido.

El pH, o potencial hidrógeno, es una propiedad relacionada con la medida de acidez o alcalinidad de la solución. El agua pura tiene un pH de 7, neutro, que significa que no es ácida ni básica o alcalina.

Otras propiedades químicas incluyen su capacidad de reaccionar con diferentes elementos, como óxidos ácidos, óxidos básicos, metales, no metales, sales.

1.3. Establecimiento de puentes de hidrógeno e ión-dipolo

Un enlace químico es la unión de átomos o iones entre ellos. Existen diferentes tipos de enlaces, pero nos centraremos en los puentes de hidrógeno, por su estrecha vinculación con nuestra molécula de interés: el agua.

Una primera aproximación a este tipo de unión intermolecular fue realizada por T.S. Moore y T.F. Winmill en el año 1912, sin embargo no fue hasta 1920 cuando Latimer y Rodebush lo describieron en el agua.

Un enlace de hidrógeno es una fuerza que une dos dipolos (dos moléculas de agua, por ejemplo), de manera fija, estable y fuerte cuando hay muchas moléculas unidas. No obstante, es más débil que un enlace covalente o uno iónico, pero no tanto débil como las fuerzas de Van der Waals.

Son enlaces, si bien relativamente débiles, con importantes implicancias sobre las propiedades de las sustancias en las que se presenta. En el agua son responsables,

por ejemplo, del aumento del volumen del agua sólida con respecto a la líquida. Y es esta sustancia su ejemplo más paradigmático, por su gran ubicuidad.

La molécula polar del agua es la responsable de la fuerza de atracción entre ellas. Se trata de una interacción dipolo permanente-dipolo permanente, pero más fuerte que otros de la misma categoría, por esta razón se lo distingue con el nombre puente de hidrógeno. Cabe recordar que las cargas opuestas se atraen, por lo que la diferencia parcial de electrones entre los átomos constituyentes vuelve al hidrógeno susceptible de atracción por los electrones del átomo de oxígeno. Cada molécula de agua puede unirse a otras cuatro por medio de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, el número de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua líquida varía dependiendo de la temperatura a la que esta se encuentre. Disminuye a medida que la temperatura asciende, secundario al elevado movimiento molecular y, viceversa, aumenta cuando la temperatura disminuye.

Varias propiedades del agua se deben a la presencia de estos puentes de hidrógeno. El elevado punto de ebullición es una de ellas, así como el punto de fusión y viscosidad elevadas, en comparación con sustancias que carecen de uniones de tipo puente de hidrógeno. Motiva estas propiedades la dificultad para romper estos enlaces.

1.4. El agua como solvente

Es responsabilidad del carácter polar del agua sus interacciones con otras sustancias. Su facilidad para formar puentes de hidrógeno ayudan a la consecución de su objetivo como solvente.

Desde el punto de vista medioambiental, es una buena elección a la hora de pensar en un solvente, ya que no es inflamable ni tóxico. Sin embargo, se debe recordar que sus propiedades varían conforme se modifican la temperatura y la presión. Es debido a esta propiedad que casi nunca se la encuentra en estado puro en la naturaleza. Cuando el agua presenta sustancias disueltas cambian algunas de sus propiedades.

Los compuestos iónicos generalmente son solubles en agua y formarán sustancias estables. El ejemplo paradigmático es el cloruro de sodio -sal de mesa-. Esta solubilidad elevada de muchos compuestos iónicos se debe a que el agua al ser un dipolo puede unirse con su extremo negativo a cationes y por el extremo positivo a aniones. Otra forma de explicar el fenómeno es que al interponerse entre cationes y aniones genera un campo eléctrico contrario que neutraliza parcialmente la atracción entre el anión y el catión. Esto es lo que habitualmente se menciona como que el agua es un líquido de alta constante dieléctrica.

Los compuestos polares no iónicos, como alcoholes, formarán, también soluciones estables con el agua gracias a la formación de enlaces de hidrógeno.

Una molécula es polar cuando es neutra, sin carga neta, pero con distribución interna de cargas formando un dipolo.

Los compuestos anfipáticos, como los fosfolípidos, tienen grupos hidrófobos e hidrófilos, por lo que pueden mezclarse con el agua a través de su extremo hidrófilo (del griego *hydor*, agua, y *philos*, amante), mientras que el hidrófobo (del griego *fobos*, temer) no lo podrá hacer. Justamente, esta relación entre el agua y los compuestos anfipáticos es la que determina la formación de algunas estructuras supramacromoleculares como las membranas biológicas.

Los compuestos apolares resultan prácticamente insolubles en agua, razón por la que se los denomina sustancias hidrófobas. Un ejemplo de ellos son los lípidos.

Como ya se ha mencionado, el agua, gracias a su polaridad y habilidad para formar puentes de hidrógeno, es un excelente solvente, con alta afinidad por compuestos iónicos y polares. La mayoría de las reacciones químicas que ocurren en nuestro cuerpo suceden en un ambiente acuoso, dentro de las células, gracias a esta capacidad de disolver una amplia variedad de moléculas.

Cuando se genera una solución acuosa, se forma una capa esférica de moléculas alrededor del soluto, llamada capa de hidratación o atmósfera de solvatación, que permiten la distribución uniforme de las moléculas de agua y soluto.

¿Cómo la capa de hidratación posibilita que se disuelva un soluto? Veamos un ejemplo analizando lo que sucede con el cloruro de sodio o sal de mesa, cuya fórmula química es NaCl, al agregarle agua. Si se mezcla la solución, la red cristalina de NaCl se disociará en iones Na^+ y Cl^- . Los iones cargados positivamente (sodio) son rodeados por las cargas parciales negativas del lado del oxígeno de las moléculas de agua. Los iones cloruro, con carga negativa, en cambio, serán rodeados por las cargas positivas de la molécula de agua. Durante el proceso de disolución todos los iones de los cristales de la sal se encuentran rodeados por capas de hidratación y dispersados en la solución. Otra forma de explicar la disolución de un compuesto en agua se fundamenta en el balance energético de las fuerzas en juego. Para que el NaCl se disuelva, es necesario aportar energía que rompa el enlace iónico. Al unirse cada ion a muchas moléculas de agua se forman una gran cantidad de enlaces ión-dipolo, que liberan energía. La suma de todas las energías liberadas por los enlaces ión-dipolo, es más que suficiente para aportar la energía que se requiere para romper la red cristalina formada por el NaCl. Un dato interesante es que si al disolver un compuesto en agua, la energía liberada por los enlaces entre el agua y los iones es mucho más grande que la necesaria para romper los enlaces iónicos, sobrará energía, que se liberará como calor y aumentará la temperatura de la solución. En este caso tenemos una disolución exotérmica. Un dato curioso es que si la energía liberada por los enlaces ión-dipolo no alcanza, en muchos casos se secuestra energía

cinética de las moléculas de agua para disolver el soluto, pero esa pérdida de energía cinética se refleja en un enfriamiento de la solución.

Las moléculas no polares, como los aceites, no tienen cargas parciales positivas o negativas, por lo que no pueden interactuar con el agua de esta forma. Es por esto que, cuando queremos mezclar agua y aceite, se mantienen separados. Decimos en estos casos que la sustancia es inmisible con el agua.

1.5. Comportamiento ácido-base

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución, por lo que permite clasificar a las sustancias en ácidas y básicas o alcalinas. Es una medida adimensional cuyos valores oscilan entre 0 y 14. Su valor surge de una escala logarítmica de base 10, que varía una unidad por cada potencia de 10. Es importante recordar que, a medida que aumenta el pH, disminuye la concentración de iones hidrógeno. Así, un pH menor de 7 corresponde a una solución ácida, un pH de 7 pertenece a una sustancia neutra, y un pH con valores mayores de 7 será propio de una sustancia alcalina.

En 1909, el pH de una solución fue definido por Sørensen como el logaritmo negativo de la concentración de hidrógenos, siendo su expresión matemática: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

La utilización de pH como medida se emplea para simplificar el trabajo con números extremadamente pequeños, correspondientes a la concentración de hidrógenos en una solución; por ese motivo se emplea la escala logarítmica. La tabla siguiente muestra los valores de pH para cada valor de concentración de hidrogeniones y oxhidrilos

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[H ⁺]	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
[OH ⁻]	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
	Ácido							Neutro	Básico o Alcalino						

Cabe recordar que el pH o potencial hidrógeno tiene su contrapartida en el pOH o potencial oxhidrilo. Este valor es complementario del pH, lo que equivale a decir que si al valor de pH sumamos el de pOH debemos obtener 14. En la práctica se emplea el pH, y, casi nunca, el pOH.

Un ácido es una sustancia ionizable capaz de ceder hidrógenos o captar oxhidrilos, mientras que una base es toda sustancia capaz de ceder oxhidrilos o captar hidrógenos.

Tanto ácidos como bases pueden clasificarse en débiles o fuertes, dependiendo de su capacidad de disociarse completamente en solución. Será fuerte cuando toda la sustancia se encuentre disociada, mientras que es débil cuando lo realiza

solamente en parte. Entendemos por disociar la capacidad de ceder sus protones u oxhidrilos.

Una solución ácida tiene una concentración de hidrógeniones mayor a $1 \cdot 10^{-7}$ M, por lo que su pH es menor a 7.

Una solución neutra tiene una concentración de hidrógeniones igual a $1 \cdot 10^{-7}$ M, por lo que su pH es igual a 7.

Una solución básica tiene una concentración de hidrógeniones menor a $1 \cdot 10^{-7}$ M, por lo que su pH es mayor a 7.

Como el producto iónico del agua $[H^+][OH^-]$ es constante a determinada temperatura, basta conocer el valor de uno de ellos para calcular el otro. El agua pura, H_2O , es una solución neutra, es decir que tiene la misma concentración de hidrógeniones que de oxhidrilos, o, lo que es lo mismo, tiene un pH de 7.

El agua, dependiendo del medio en el que se encuentre, tiene la capacidad de actuar como ácido o como base, que es el carácter anfótero del agua. Cuando reaccione con ácidos se comportará como base, mientras que si se enfrenta a una base tomará la función de ácido.

El agua en estado puro se autoioniza, reacción con transferencia de hidrógenos entre moléculas iguales, generando iones hidronio (H_3O^+) e iones hidroxilo (OH^-). En nuestro organismo, que requiere el pH estrictamente controlado, existen mecanismos reguladores, llamados buffer o tampones, que estarán encargados de mantenerlo dentro de los valores necesarios para que todas las funciones puedan realizarse de manera apropiada.

2. SOLUCIONES

Vaquero SP

Una solución química o disolución es un sistema homogéneo que resulta de la mezcla de dos o más sustancias, conocidas como solutos y solventes.

2.1. Un poco de historia

Platón, alrededor del año 430 a.C., hablaba de los intersticios atómicos y explicaba que la desaparición del soluto se producía por un proceso de interpenetración.

Aristóteles, también en la era precristiana, sostenía que si una sal se disuelve, con el tiempo tiende a convertirse en agua.

Contemporáneo a Aristóteles, Demócrito de Abdera postuló que la materia está constituida por átomos y por vacío; por lo tanto, el soluto ocupa el vacío formando así una solución.

Herón de Alejandría, quien vivió entre el año 10 y 70 d.C., estudió la miscibilidad del agua con el vino, atribuyendo esto a los espacios vacíos entre los átomos de ambas sustancias, retomando los conceptos de interpenetración estudiados por Platón varios años antes.

Mucho más acá en el tiempo, a comienzos del siglo XVII, Paul Gasendi generó un modelo de poros con formas para poder explicar el comportamiento de un soluto en un disolvente. Él postulaba que los solventes tenían poros con una forma determinada, que permitía que pequeñas partículas encajen, como una llave con su cerradura, formando soluciones.

Newton propuso la existencia de fuerzas de atracción que servían para acortar distancias. Además comandó estudios sobre la interacción entre los elementos presentes en una solución. En los siglos XVIII y XIX comenzaron a estudiarse la existencia de fuerzas de atracción, aunque no se abandonó el modelo de poros.

Louis Berthollet, a principios del siglo XIX, desarrolló la teoría de la combinación química entre soluto y solvente, conservó la proposición de Newton sobre las fuerzas de atracción e introdujo la idea de que las sustancias de una solución reaccionaban al encontrarse.

Robert Brown estudió el movimiento de las partículas, lo que hoy se conoce como movimiento browniano. De esta manera surgió una nueva concepción, al considerar que las partículas presentes en una disolución están en constante movimiento, movimiento que favorecería la mezcla entre sustancias.

Leander Dossios, a mediados del siglo XIX, explicó el fenómeno de la disolución desde la teoría cinética. Para esto, aplicó conceptos de termodinámica y asumió que la energía cinética de una molécula es mayor que la atracción entre dos

moléculas vecinas, pero menor que la atracción total de todas las moléculas sobre ella. De esta manera le fue posible explicar el fenómeno de la saturación.

Dmitri Ivanovic Mendeléyev, quien vivió entre 1834 y 1907 y creó de la tabla periódica de los elementos, propuso la teoría de los hidratos. Él pudo exponer el fenómeno de la disolución a partir de la formación de compuestos hidratos entre soluto y agua. En una proporción definida, decía él, el hidrato se difunde a través de la masa del líquido hasta obtener una disolución homogénea.

August Arrhenius, en los albores del siglo XX, desarrolló la teoría iónica. Esta teoría se basaba en la formación de electrolitos en la solución, sin necesidad de una corriente eléctrica. Gracias a sus aportes, fue posible avanzar en la explicación del fenómeno de la solución a partir de modelos moleculares.

Como vemos, algo que parece tan cotidiano y simple como producir una solución, tiene tanta historia y tanto estudio como cualquier otro tema más complejo a ojo de lego.

2.2. Sistemas materiales

Un sistema material es toda porción del universo formada por una o más sustancias.

Podemos clasificarlos, básicamente, en dos tipos: homogéneos y heterogéneos. Para poder diferenciarlos es fundamental comprender dos términos, que son superficie de discontinuidad y propiedades diferentes. Expliquemos esto con un ejemplo: un trozo de hielo sumergido en agua líquida presenta una superficie definida que lo separa del líquido, lo que se conoce como superficie de discontinuidad, ya que las propiedades cambian bruscamente. Si el trozo de hielo es grande, esta diferencia es evidente sin utilizar ningún instrumento, vale decir, se observa a simple vista. En cambio, si el trozo de hielo fuese microscópico, la heterogeneidad está presente, pero no sería visible para el ojo desnudo, requiriéndose algún tipo de microscopio para revelarla.

Un sistema homogéneo presenta propiedades constantes en todos sus puntos, o, lo que es lo mismo, no presenta superficies de discontinuidad, incluso si se la observa al ultramicroscopio. Las soluciones pertenecen a este grupo.

Un sistema heterogéneo, en cambio, muestra propiedades diferentes en los diversos puntos del mismo y, por lo tanto, presenta superficies de discontinuidad. Las propiedades sufren cambios entre los puntos del sistema. Dentro de los sistemas heterogéneos existen varios tipos:

1- dispersiones gruesas: son aquellas en las que es factible establecer la heterogeneidad a simple vista. Es decir, el ojo desnudo deja en evidencia las superficies de discontinuidad y las propiedades diferentes del sistema. Por ejemplo, un vaso de agua con un lápiz en su interior.

2- dispersiones finas: en ellas, la heterogeneidad se determina solamente con el uso de un microscopio óptico. Un ejemplo es la sangre, que, a simple vista, es un líquido rojo, sin embargo, al microscopio óptico se pueden observar superficies de discontinuidad, que representan las membranas celulares de los elementos figurados presentes en el fluido.

3- dispersiones coloidales: la heterogeneidad se determina con el ultramicroscopio, que es un dispositivo con una iluminación particular que pone en evidencia partículas muy pequeñas como consecuencia de la dispersión de la luz. Un ejemplo es el plasma sanguíneo, fluido homogéneo a simple vista y aun al microscopio óptico, pero que, bajo la luz del ultramicroscopio muestra la presencia de partículas muy pequeñas.

El efecto Tyndall es un fenómeno físico propio de las soluciones coloidales, que permite, al ser incidido por un rayo de luz, mostrar el recorrido de esta luz a través de la solución. Los sistemas homogéneos no presentan este fenómeno, por lo que reciben el nombre de ópticamente vacíos.

2.2.1 Fase

Una fase se define como cada una de las porciones homogéneas de un sistema heterogéneo. A sabiendas de esta definición, es factible redefinir al sistema homogéneo como aquel formado por una sola fase. Por lo tanto, es un sistema heterogéneo aquel que está formado por más de una fase. Un ejemplo, que retomaremos en breve, es un vaso con agua y hielo.

2.2.2 Componente

Un componente de un sistema es cada una de las sustancias puras que forman dicho sistema, independientemente del estado en el que se encuentre. Por ejemplo, el vaso con agua y hielo tiene un solo componente, el agua, a pesar de tener dos fases (líquido y sólido).

Las partes de un sistema heterogéneo se pueden separar en sus fases, utilizando diferentes métodos físicos, como filtración, separación manual, decantación, tamizado, magnetismo, sedimentación y levigación.

La filtración es un método físico que, gracias al pasaje de partículas por un filtro, posibilita su separación. Actúa sobre dispersiones finas y gruesas, mientras que las soluciones y dispersiones coloidales son estables a este método, lo que significa que no pueden separarse por el uso del mismo.

La separación manual es factible cuando las partículas tienen un tamaño considerable que permita su realización.

La decantación es un proceso físico que se utiliza para separar líquidos inmiscibles, como agua y aceite. Su uso se fundamenta en el reposo, por un tiempo necesario hasta lograr que la sustancia más densa sedimente en el fondo de un recipiente.

El tamizado se realiza con un tamiz, especie de colador que permite separar dos o más sólidos con partículas de diferentes diámetros, como podría ser una mezcla de piedras y arena. El tamizado puede realizarse sucesivamente con tamices de orificios cada vez más pequeños.

El magnetismo o imantación es una técnica que posibilita la separación de una sustancia con propiedades magnéticas, mediante la utilización de un imán o campo magnético, que podrá ser separada de otras sustancias que carezcan de esta propiedad.

La sedimentación, si bien es un proceso semejante a la decantación, permite separar, por acción de la gravedad, partículas suspendidas en un líquido.

La levignación consiste en pulverizar una mezcla sólida para luego tratarla con un disolvente apropiado. La diferente densidad entre las partículas es la base que permite lograr la separación. Es el clásico mecanismo utilizado por los antiguos buscadores de oro, que hacían correr agua sobre un recipiente curvo para arrastrar la arena, más liviana que las pepitas de oro.

Algunos de los métodos descriptos utilizados para separar las fases de un sistema heterogéneo serán retomados más adelante, ya que son empleados en el proceso de potabilización del agua.

Por otro lado, los componentes de una fase pueden dividirse por métodos de fraccionamiento de fases, que incluyen destilación, destilación fraccionada, evaporación y ósmosis inversa.

La destilación es un método que se emplea para separar dos líquidos miscibles entre sí pero que tienen diferente punto de ebullición; es el caso de una solución de agua y alcohol, como ejemplo típico. Es el método de elección para crear agua pura (agua destilada) en los laboratorios.

La destilación fraccionada es la técnica que genera la separación sucesiva de los líquidos de una mezcla, proceso similar al de la destilación, pero con quien guarda una diferencia fundamental: la utilización de una columna de fraccionamiento, que favorece el intercambio de calor entre los vapores y líquidos. Es útil para separar mezclas homogéneas compuesta por líquidos con puntos de ebullición cercanos entre sí.

La evaporación es un proceso físico que consiste en el pasaje, lento pero gradual, de una sustancia que se encuentra en estado líquido al gaseoso, lo que se consigue luego de haber adquirido suficiente energía como para vencer la tensión superficial.

La ósmosis es el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable. Si tenemos una solución separada de agua pura por una membrana semipermeable, el agua tenderá a pasar desde el lado en que está pura hacia la solución. Es decir que la ósmosis, tiene el efecto contrario, tendiendo a llevar agua pura hacia la mezcla. Sin embargo si sobre la solución se aplica suficiente presión, el agua comenzará a

fluir en sentido inverso hacia el agua pura, permitiendo así separar el agua de los solutos. Volveremos en temas posteriores sobre esta metodología, ya que es una estrategia muy utilizada para separar solutos del agua, haciendo así un agua con menos contenido de solutos y más apta para el consumo humano. Cuando la ósmosis se produce en sentido inverso por aumento de la presión sobre la solución, al proceso se lo denomina ósmosis inversa y es un método muy utilizado para proveer agua potable de bajo contenido de solutos. Se utiliza mucho en zonas donde el agua de red tiene elevada concentración de solutos que pudieran ser perjudiciales para la salud.

Todos los métodos citados son físicos, por lo que no cambian las propiedades de las sustancias del sistema, sino que, simplemente, las separan.

Existen otros métodos que permiten la separación de soluciones o dispersiones, que se explican a continuación.

Ultrafiltración: retiene las partículas de las dispersiones coloidales, separándolas de la fase dispersante. Las soluciones son estables a este método. El filtro que se utiliza tiene una resolución a nivel molecular. Este proceso se conoce también como diálisis, aunque pueden existir algunas diferencias según la técnica utilizada. La diálisis es empleada en medicina para tratar personas con insuficiencia renal que, debido a esta condición, no pueden eliminar algunas sustancias de la sangre que, en condiciones normales, serían eliminadas con la orina.

Cromatografía y electroforesis: son técnicas útiles para separar partículas que se encuentran en una dispersión coloidal, muy utilizadas para separar proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, entre las más frecuentes. En la cromatografía la separación es secundaria a la afinidad que las partículas presentan por una fase estática con respecto a una fase móvil. En la electroforesis, en cambio, la separación se produce por la diferente velocidad de las partículas para moverse en un campo eléctrico, dependiendo de su masa y tamaño.

Gravedad: este método separa partículas según su peso. Si el peso es importante, las partículas sedimentan separándose del solvente. Son estables a este método las soluciones y dispersiones coloidales, mientras que las mezclas heterogéneas gruesas y finas no lo son. La fuerza de gravedad se conoce como $1g$ o g . Comparado con la centrifugación, es un método mucho más lento, ya que no utiliza fuerza centrífuga para la consecución de su objetivo.

Centrifugación: es un método de que permite separar elementos aumentando la sedimentación gracias a la fuerza centrífuga. Las soluciones y dispersiones coloidales son estables, no así las mezclas heterogéneas gruesas y finas. La fuerza utilizada puede alcanzar valores de hasta $4000 g$.

Ultracentrifugación: es similar a la centrifugación pero se realiza empleando mayores fuerzas centrífugas. Solamente las soluciones son estables a este método. En las ultracentrífugas se puede llegar a 800 000 g.

2.3. Concentración

La concentración de una solución puede definirse como la proporción o relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de solvente, donde el soluto es la sustancia que se disuelve, el solvente es la sustancia que disuelve al soluto, y la disolución es el resultado de la mezcla homogénea de las dos anteriores. Resumiendo, la concentración de una solución expresa la relación entre la cantidad de soluto y la cantidad de solvente, aunque en los casos más comunes es la relación entre la cantidad de soluto y el volumen de solución.

Todo soluto tiene un peso molecular (PM), dato que hace referencia al tamaño de la molécula. Para su cálculo, se suman todos los pesos atómicos de los elementos que componen la molécula. Este dato puede presentarse sin unidades, en gramos, en una (unidad de masa atómica) o en Dalton (Da); este último es sinónimo de uma, que es la forma adecuada de dimensionarlo. Sin embargo, en nuestro medio, es más común la utilización del gramo. Ejemplo: El NaCl tiene un PM de 58.5 uma y la albúmina de 60000 Da; entonces, se puede decir que la molécula de albúmina es más grande que la de cloruro de sodio.

La forma más común de expresar la cantidad de soluto es el gramo. No obstante existen otras, como el mol o molécula gramo, el equivalente o equivalente gramo y el osmol.

Antes de continuar, conviene recordar que el número de Avogadro representa una cantidad de $6 \cdot 10^{23}$. Este número será útil para comprender las definiciones que se presentan a continuación.

Un mol es la cantidad de sustancia que contiene $6 \cdot 10^{23}$ moléculas. Dicho de otra manera, un mol de una sustancia es el peso molecular de esa sustancia expresada en gramos, dato que puede obtenerse utilizando la tabla periódica de los elementos.

Un equivalente es la cantidad de sustancia que contiene $6 \cdot 10^{23}$ cargas o valencias.

Un osmol es la cantidad de sustancia que contiene $6 \cdot 10^{23}$ partículas.

La relación entre soluto y solvente puede expresarse de diferentes maneras, que serán explicadas a continuación.

2.3.1 Porcentaje de masa en masa

También conocida como porcentaje peso en peso (% p/p): es la cantidad de gramos de soluto por cada 100 g de solución. Ej.: una solución 15 % p/p tiene 15 g de soluto en 100 g de solución. Los cálculos que involucren esta forma de concentración, requieren habitualmente el conocimiento de la densidad de la solución, es decir la masa por unidad de volumen. Los problemas utilizando

concentración son habituales para quienes trabajan con el agua en procesos de potabilización, distribución o análisis. Iremos desarrollando sencillos problemas numéricos al respecto.

¿Cuántos gramos de soluto hay en 20 ml de una solución 2% p/p de glucosa, si su densidad es 1.1 g/ml?

Resolución

100 g solución 2 g glucosa

1.1 g solución $x = 0.022$ g glucosa

Esta cantidad de glucosa se halla en 1 ml, ya que 1 ml tiene una masa de 1.1 g como indica su densidad. Por lo tanto

1 ml de solución 0.022 g glucosa

20 ml de solución $x = 0.44$ g glucosa

2.3.2 Porcentaje de peso en volumen

Se utiliza como abreviatura %p/v, % m/v o g% y se define como la cantidad de gramos de soluto por cada 100 ml de solución. Ej.: una solución que es 7 % m/v tiene 7 g de soluto en 100 ml de solución. El suero dextrosado (glucosa 5 %), muy utilizado en medicina crítica, está compuesto por 5 g de glucosa disueltos en 100 ml de solución.

Realicemos un ejercicio de aplicación utilizando justamente el suero dextrosado.

¿Cuántos gramos de dextrosa contiene un sachet de 500 ml, si su concentración es 5% m/v?

Resolución:

100 ml solución 5 g glucosa

500 ml solución $x = 25$ g glucosa

2.3.3 Gramos por litros

Se abrevia habitualmente como g/L o ‰ y expresa la cantidad de gramos de un soluto por litro de solución. Aunque puede resultar un dato sencillo cabe recordar que 1 litro equivale a 1000 ml o cm^3 .

Ejercicio:

¿Cuántos gramos de NaCl se necesitan si deseo preparar 400 ml de una solución de esta sal con una concentración 2 ‰?

Resolución

1000 ml solución 2 g NaCl

400 ml solución $X = 0.8$ g NaCl

2.3.4 Porcentaje volumen en volumen

Su abreviatura es % v/v y expresa la cantidad de ml o cm^3 que hay en 100 ml o cm^3 de solución. Ej.: una solución 16 % v/v tiene 16 ml de soluto por 100 ml de solución. Solo se utiliza cuando el soluto es líquido, aunque es de poca aparición en problemas o situaciones reales.

2.3.5 Partes por millón

Su abreviatura es ppm y es equivalente a mg/L, expresando la cantidad de mg de soluto disueltos en 1000 ml o 1 litro de solución. Es una medida muy utilizada para expresar contaminantes en el agua, como el fluoruro, contaminante habitual cuyo límite máximo establecido por la OMS es de 1.5 ppm, es decir, el agua no debe tener más de 1.5 mg de fluoruro por litro de solución.

2.3.6 Partes por billón

Su abreviatura es ppb y expresa la cantidad de microgramos de una sustancia por cada litro de solución. Se utiliza para expresar la concentración de contaminantes del agua que están en mínima proporción, como es el caso del arsénico. La OMS establece, como límite superior para aguas de consumo, una concentración de 10 ppb, es decir, el agua no debe contener más de 10 $\mu\text{g/L}$ de arsénico.

Ejercicio:

¿Cuántos mg de arsénico ingiere una persona en un día si consume 2.5 litros de agua con 30 ppb de arsénico?

1000 ml agua 30 μg

2500 ml agua X= 75 μg

1000 μg 1 mg

75 μg x= 0.075 mg

2.3.7 Molaridad

Se abrevia como mol/L o M y expresa la cantidad de moles de soluto por cada litro de solución. Ej.: urea 0.3 M es una solución que contiene 0.3 moles de urea en un litro de solución. Es común que utilicemos esta forma de concentración, pero, para su ello, muchas veces debemos utilizar el peso molecular de la sustancia.

Ejercicio:

¿Cuántos gramos de CaCl_2 están contenidos en 500 ml de una solución 0.1 M, si sabemos que el PM es 111?

1000 ml 0.1 mol

500 mlx= 0.05 mol

1 mol CaCl_2 111 g

0.05 mol CaCl_2 x= 5.55 g CaCl_2

2.3.8 Normalidad

Sus abreviaturas son eq/L o N y representa la cantidad de equivalentes químicos de soluto por cada litro de solución. Ej.: KCl 0.75 N es una solución con 0.75 equivalentes de KCl en un litro de solución (0.75 equivalentes de K^+ y 0.75 equivalentes de Cl^-). La concentración expresada en eq/L se aplica a sustancias que pueden intervenir en una reacciones entre ácidos y bases así como en

reacciones rédox. Para trabajar con la concentración en eq/L es importante conocer cómo se obtiene la cantidad de equivalentes de una sustancia.

Para el caso de los ácidos, la cantidad de equivalentes es la cantidad de hidrógenos con potencialidad de ser cedidos. Para el caso de las bases, la cantidad de equivalentes es la cantidad de oxhidrilos que la base puede ceder o bien la cantidad de hidrógenos que pueden ser tomados por la sustancia. Para una sal, la cantidad de equivalentes es el número de cargas positivas o negativas de los iones al ser disociados.

Es muy importante conocer la relación entre la masa en gramos, en moles y en equivalentes para realizar este tipo de aplicaciones. Veamos el ejemplo más común que enfrentamos, que corresponde al cloruro de sodio, cuya fórmula es NaCl. Este soluto es de tipo disociable y al colocarlo en agua genera un catión sodio (Na^+) y un anión cloruro (Cl^-). Por otra parte conocemos su peso molecular que es 58.5. Por esto podemos escribir la siguiente igualdad

NaCl: 58.5 g = 1 mol = 1 equivalente

Nos preguntamos ¿por qué 1 equivalente?, y la respuesta es porque en la molécula hay una carga positiva y una negativa. Recuerde que no se suman las cargas, sino que se cuenta una o la otra. Ambas deben coincidir, si la disociación ha sido analizada correctamente

Ejercicio:

¿Cuántos gramos de KCl PM= 74.5 hay en 300 ml de una solución 0.1 N?

En primer lugar haremos la disociación

KCl: 74.5 g = 1 mol = 1 equivalente

1000 ml0.1 equivalente

300 mlx = 0.03 equivalentes

1 equivalente..... 74.5 g KCl

0.03 equivalentes....x = 2.235 g KCl

2.3.9 Molalidad

Se expresa habitualmente como mol/Kg o m y corresponde a la cantidad de moles de soluto por cada 1000 g (1 kg) de solvente. Esta forma de expresar concentración de una solución muestra una ventaja capital comparada con la molaridad (M), y es que, al no tener en cuenta el volumen -que puede modificarse por la presión y la temperatura- la medición arroja mayor precisión. Ej.: HNO_3 2 m es una solución que contiene 2 moles de HNO_3 disueltos en un kilogramo de solvente. No es una forma de concentración utilizada en el manejo corriente de análisis de agua potable.

2.3.10 Osmolaridad

Se representa como osmol/L u Osm y representa la cantidad de osmoles disueltos en un litro de solución. Recordemos que un osmol es una unidad de medida que

define el número de moles de un compuesto químico que contribuyen a la presión osmótica de la solución. Una definición más estricta de osmol es la cantidad de partículas osmóticamente activas disueltas en 22.4 litros de un disolvente, a 0 grados Celsius, que producen una atmósfera de presión osmótica, pero, a los fines prácticos, se equipara un osmol con un mol de partículas osmóticamente activas. Ej.: CaCl_2 0.03 Osm es una solución que contiene 0.03 osmoles de soluto en un litro de solución. La osmolaridad del medio interno de nuestro organismo es de aproximadamente 290 mOsm/L.

2.3.11 Formalidad

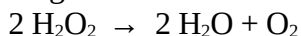
También conocida como formularidad y se representa con F, corresponde a la cantidad de fórmulas gramo disueltas en un litro de solución. El concepto de formalidad es análogo al de molaridad, pero se aplica para aquellas sustancias que no forman moléculas, sino agregados, como los sólidos cristalinos (ej.: cloruro de sodio). Se expresa igual que la molaridad, en moles/litro. Ej.: NaCl 0.3 F es una solución que contiene 0.3 fórmulas gramo de cloruro de sodio en un litro de solución. Es otras de las formas de concentración que tienen aplicaciones en otros campos diferentes al del agua potable.

2.3.12 Fracción molar

Es una forma de expresar la concentración que expresa la relación entre el número de moléculas gramo de soluto y el número de moléculas gramo de soluto más solvente. Solo se utiliza en temas de agua potable en tareas muy específicas.

2.3.13 Volúmenes

Su abreviatura es vol y expresa la concentración, en volúmenes, usada casi exclusivamente para el agua oxigenada, que es una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en agua. Pero, ¿qué significa que el agua oxigenada tenga una concentración de 10 Vol? Indica que un litro de esa solución libera 10 litros de oxígeno cuando se descompone a través de la siguiente reacción:



A mayor concentración expresada en volúmenes, más oxidante será la solución. Es una forma de concentración de mucha utilidad en la medicina por la importancia del agua oxigenada, pero de poca en el tema del agua potable.

2.3.14 Cantidad suficiente

Sus siglas csp son comunes en las fórmulas de soluciones utilizadas en la terapéutica médica. Por ejemplo, podemos tener una solución que diga: 0.2 g ácido salicílico, agua csp 100 ml. ¿Qué significa esto? Indica que se han colocado 0.2 g de soluto (ácido salicílico en nuestro ejemplo) y luego se agregó agua, Cantidad Suficiente Para alcanzar un volumen final de 100 ml. Podemos decir, entonces, que es una solución de ácido salicílico 0.2 % p/v.

2.3.15 Tonicidad

Es un valor relacionado con la osmolaridad, que es la concentración de todos los solutos en la solución. Es un término muy usado en medicina, ya que compara la osmolaridad de una célula con la osmolaridad del líquido extracelular que la rodea. De esa comparación surgen los términos hipotónico, isotónico e hipertónico. Cuando se habla de tonicidad, se toman en cuenta solamente los solutos que no pueden atravesar la membrana celular y es un concepto importante a la hora de evaluar el paso de agua a través de una membrana semipermeable.

2.4. Soluciones

Después de esta introducción, podemos adentrarnos en el tema de interés de nuestra clase: las soluciones. Retomando la definición, sabemos que una solución o disolución, es un sistema homogéneo que resulta de la mezcla homogénea de dos o más sustancias, conocidas como solutos y solventes. Es homogénea porque no puede distinguirse el soluto una vez disuelto, como sucede con el agregado de sal en agua.

El solvente universal, como aprendimos en la clase anterior, es el agua, y produce soluciones denominadas acuosas. Existen soluciones donde el solvente puede ser otro, como veremos más adelante.

Es posible clasificar a los solutos como electrolitos y no electrolitos. Los electrolitos, disociables o iónicos, son aquellos solutos que, al ser colocados en agua, se disocian originando cationes y aniones, partículas eléctricamente cargadas, lo que le vale el nombre de electrolitos, que tiene a las sales como su ejemplo más paradigmático, aunque también se incluyen en este grupo los ácidos y los hidróxidos. Los no electrolitos, en tanto, son solutos que no se modifican al enfrentarse con el agua, no se disocian. Estos son, generalmente, compuestos de naturaleza orgánica, como el manitol, la glucosa, la sacarosa, por citar solo algunos.

2.4.1 Solución con mezcla de solutos

Cuando una solución tiene más de un soluto se procede a describir cada uno de ellos, con las formas de concentración explicadas. Ej.: si en 1 litro de solución disolvimos 4 g NaOH -hidróxido de sodio- (PM 40 uma) y 5.85 g de NaCl (PM 58.5 uma) se describe la solución como NaOH 4 g/L, NaCl 5.85 g/L. También podría describirse: NaOH 4 g, NaCl 5.85 g, H₂O csp 1000 ml.

Suele ser muy útil conocer la osmolaridad de la solución. La osmolaridad es la única forma de concentración que permite la suma de los solutos, expresándose como osmolaridad total de la solución. Para el caso anterior:

40 g NaOH ----- 2 osmol

4 g NaOH ----- x = 0.2 osmol

como 2 osmoles están en 1 litro, entonces es 0.2 Osm para el NaOH.

58.5 g NaCl ----- 2 osmol

5.85 g NaCl ----- 0.2 osmol

como 2 osmoles están en 1 litro, entonces es 0.2 Osm para el NaCl.

La solución tiene una concentración de 0.4 Osm.

2.4.2 Solubilidad y soluciones

La solubilidad, que es la cantidad máxima de soluto que puede disolverse en una cantidad dada de solvente, a una determinada temperatura; es un valor específico para cada tipo de soluto en dado solvente y a una determinada temperatura. Estos valores pueden ser encontrados en bases de datos específicas sobre el tema, tal es el caso de www.hmdb.ca, base de datos que contiene datos experimentales y teóricos de solubilidad de una infinidad de compuestos químicos relacionados a la biología. Habitualmente se la expresa en g%, g/L, g/dl, aunque pueden usarse múltiplos y submúltiplos. Es una propiedad que se ve afectada por diversas circunstancias, tales como superficie de contacto, agitación, temperatura y presión. Explicaremos a continuación cada una de ellas.

Cuando a una solución se añade más soluto que el determinado por el valor de solubilidad, todo lo que se haya agregado en exceso permanecerá en el fondo, formando un precipitado de soluto.

La interacción soluto-solvente aumenta cuando hay mayor superficie de contacto, lo cual facilita que el soluto se disuelva con mayor velocidad. Por lo tanto, cuando deseamos preparar una solución, pulverizamos la sustancia para acelerar el proceso. Es importante tener presente que aunque pulvericemos el soluto no lograremos disolver más sustancia que la que nos permite la solubilidad a una dada temperatura.

Cuando se agita una solución, las capas de disolución que se forman del soluto se van separando, permitiendo que nuevas moléculas del solvente continúen con la disolución.

Al aumentar la temperatura se favorece el movimiento de las moléculas, como consecuencia, la energía de las partículas del soluto es elevada, haciendo que se favorezca la disolución.

En el caso en que el soluto sea un gas, la presión influye de manera directamente proporcional en la solubilidad de los gases. Al aumentar la presión, aumenta la solubilidad, mientras que cuando se disminuye la presión, también lo hace la solubilidad. En los gases a diferencia de los solutos sólidos, al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad. Sin mucho fundamento científico se dice que el agua hervida es menos tolerable que el agua sin hervir. Si aplicamos un poco de ciencia, podemos decir que el agua que ha hervido, al haber elevado su temperatura, tendrá menos oxígeno y nitrógeno disueltos, que son los dos gases más abundantes del aire. Un experimento sencillo para comprobar esto es colocar

un vaso de agua destapado en la heladera durante un día. Al ser menor la temperatura, los gases de aire se disolverán en mayor cantidad. Si luego sacamos el vaso y lo dejamos a temperatura ambiente, veremos que se forman burbujas que quedan momentáneamente pegadas en la pared. La explicación es sencilla, a baja temperatura se disolvieron más gases. Al sacar el vaso a temperatura ambiente, disminuye su solubilidad y el gas se debe desprender. Aquel gas que se desprende en el seno de la solución, lo hace en forma de burbujas.

Las soluciones pueden estar formadas por gases, sólidos y/o líquidos. Algunos ejemplos se exponen en la siguiente tabla:

Solución	Solvente	Soluto	Ejemplo
Gaseosa	Gas	Gas	Aire
Líquida	Líquido	Líquido	Alcohol en agua
Líquida	Líquido	Gas	Gaseosas, soda
Líquida	Líquido	Sólido	Té con azúcar
Aleación	Sólido	Sólido	Bronce (cobre + estaño)

Las propiedades físicas de las soluciones son diferentes a las de los solutos y solventes por separado. A esto hacíamos referencia en la clase anterior, cuando decíamos que, a los fines didácticos hablaríamos de las propiedades del agua pura, pero que casi nunca se encuentra en ese estado -H₂O-, sino que habitualmente contiene solutos disueltos en su interior. Así, por ejemplo, la adición de un soluto a un solvente aumenta su punto de ebullición y disminuye el de congelación, mientras que disminuye la presión de vapor del solvente.

Las propiedades químicas de los componentes de una solución, a diferencia de las propiedades físicas, no se alteran.

Teniendo en cuenta la solubilidad del soluto, podemos clasificar a las soluciones en: no saturadas, saturadas y sobresaturadas. Es importante recordar que la concentración se obtiene del cociente entre dos magnitudes: cantidad de soluto y volumen. Si hay mucha cantidad de soluto o poco volumen de solución, el resultado arrojará un valor grande, por lo cual, la solución tendrá una elevada concentración (solución concentrada). Si, en cambio, tenemos poco soluto o mucho volumen de solución, obtendremos una solución diluida.

Las soluciones no saturadas son aquellas que no tienen la cantidad máxima de soluto que el solvente puede disolver, para una temperatura y presión dadas. Puede agregarse más soluto y seguirá disolviéndose. Definidas con otras palabras,

una solución no saturada es aquella cuya concentración es inferior a la solubilidad. La solubilidad del NaCl es 359 g/L, por lo tanto una solución de NaCl 10 g/L es no saturada, por contener menos soluto que el máximo permitido por su solubilidad.

Las soluciones saturadas tienen la mayor cantidad posible de soluto para una temperatura y presión dadas. Agregar más soluto volvería a esta solución sobresaturada. Ej.: NaCl 359 g/L. Es importante tener presente que no solo por agregar soluto se logra una solución sobresaturada. Se requieren condiciones muy especiales para que se pueda disolver más soluto que lo que permite la solubilidad de la sustancia.

Las soluciones sobresaturadas tienen más cantidad de soluto de lo que podía disolver el solvente. Son soluciones inestables que pueden semejar ser soluciones saturadas, sin embargo, al agitarse o modificarse la temperatura, se producirá el precipitado del soluto no disuelto. Ej.: solución de NaCl 400 g/L, que tendría 41 g más de NaCl disuelto por litro de solución.

La solubilidad es dependiente de la temperatura. Para explicar esto mejor, veamos un ejemplo. Continuemos con el NaCl, cuya solubilidad en agua es:

35.9 % p/v a 20 °C

36.1 % p/v a 30 °C

36.4 % p/v a 40 °C

2.4.3 Dilución

Se define dilución como el proceso por el cual se agrega solvente a una solución ya preparada. Al no agregar soluto, la cantidad de este permanece constante; sin embargo, como aumentamos el volumen (agregando solvente), la concentración de soluto disminuye.

La solución desde la cual se parte para producir la dilución recibe el nombre de solución madre, inicial o concentrada. La que obtenemos luego de añadir el solvente se llama solución resultante, final o diluida. El volumen de la solución resultante es igual a la suma de los volúmenes de la solución madre más el agregado de solvente. Pueden ocurrir contracciones o expansiones de volumen, que normalmente pasan desapercibidas o no son relevantes en los cálculos cotidianos.

Si a una solución madre de 100 ml se le agregan 100 ml de agua, se realizó una dilución al medio, o se diluyó dos veces. Entonces, se diluye dos veces cuando el volumen de la solución final es el doble de la inicial, en este caso, la concentración será la mitad de la inicial. Si se hubiera diluido 5 veces (dilución 1/5) el volumen de la solución final sería 5 veces mayor, y la concentración, 5 veces menor.

El tema de dilución es muy importante al momento de realizar un análisis microbiológico del agua. Normalmente al agua remitida al laboratorio se la diluye en varias proporciones y con ellas se hacen pruebas para la detección de microorganismos. Como veremos más adelante, el agua potable no debe superar un número determinado de microorganismos. En general se realizan diluciones 1/10, 1/100, etc. Una dilución 1/10 indica que hay un volumen de la solución a diluir en 10 volúmenes de la solución final.

Ejercicio:

Realizar una dilución 1/10 y 1/100 del agua potable.

Colocamos 1 ml de agua potable y agregamos 9 ml de agua destilada. Con esto logramos una dilución 1/10. Luego a tomamos 1 ml de esta solución y agregamos 9 ml de agua destilada. Hemos realizado otra dilución 1/10. Pero como la hicimos a partir de una solución cuya dilución es 1/10, la dilución final surge del producto de ambas: $1/10 * 1/10 = 1/100$

2.4.4 Fraccionamiento de soluciones

Fraccionar una solución significa tomar una fracción o alícuota de la solución madre. Cada fracción tendrá un volumen y cantidad de soluto menor que la madre, pero igual concentración, ya que no se agrega ni quita ningún componente, solo se toma una parte de la solución madre.

Por ejemplo, a partir de 200 ml de una solución al 1.5 % se toman dos fracciones de 100 ml. Si el volumen total contenía 4 g, ahora cada fracción tendrá 2 gramos (menor cantidad), pero la concentración se mantendrá constante, ya que no se agregó ni quitó solvente ni soluto.

El tema fraccionamiento de soluciones es de extrema importancia en el laboratorio de análisis de agua. Cuando una muestra de agua ingresa para su análisis, sufre inmediatamente procesos de fraccionamiento, destinados a conservación y futura utilización. Habitualmente en nuestro laboratorio colocamos una fracción de 50 ml en contenedores que se mantienen a temperatura ambiente y 15 ml en contenedores que se refrigeran a 4-8°C. Los primeros son para realizar análisis de componentes cuya concentración no es afectada por la temperatura a lo largo del tiempo, por ejemplo el sodio, potasio y calcio. Los contenedores con fracciones a 4-8°C se utilizan para determinaciones de componentes químicos cuya concentración puede ser afectada por el transcurso del tiempo, tales como las especies químicas del nitrógeno. Cuando se realiza un análisis bacteriológico, se solicita al interesado además de una muestra de 1.5 litros, una fracción en un contenedor especial estéril.

2.5. Soluciones diluidas y concentradas

En general, son términos con un significado relativo. Se aplica el término solución diluida a una solución que contiene baja cantidad de soluto y solución concentrada a aquella que tiene alta cantidad de soluto disuelto.

Pero la pregunta es: ¿cuándo se considera alta o baja la cantidad? Esto no puede definirse o especificarse, ya que será comparando con otra solución cuando se obtenga el mote de concentrada o diluida. Supongamos que tenemos dos soluciones KCl 0.1 M y KCl 0.0001 M. La segunda es una solución diluida con respecto a la primera o, bien, la primera es una solución concentrada con respecto a la segunda.

No debemos confundir diluida-concentrada con no saturada-saturada, ya que son conceptos diferentes. Por ejemplo, una solución saturada de NaCl tiene 359 g/L de soluto, es sin duda una solución concentrada por la elevada cantidad de soluto por litro. Sin embargo, una solución saturada de CaCO_3 tiene 0.013 g/L, pero por su baja cantidad de soluto en un litro decimos que es diluida.

En el laboratorio de análisis de aguas se utilizan numerosas soluciones como reactivos para medir la concentración de los componentes químicos y microbiológicos. Para cada componente se utiliza un grupo reducido de soluciones, que en su conjunto llamamos “kit o equipo”. Así, en el laboratorio hallará un *kit* de arsénico, un *kit* de fosfato y así para todas las mediciones. Entre sus soluciones veremos habitualmente una solución que se denomina “stock”. Estas son soluciones concentradas de uno de los reactivos, que se diluye para obtener las soluciones “de trabajo” que son las que se utilizan a la hora de la medición. Las “soluciones de trabajo” son menos concentradas que las “soluciones *stock*”. ¿Por qué se tienen dos soluciones? Hay al menos tres justificativos: 1- Es más difícil que las soluciones concentradas sufran contaminación microbiológica, por su elevada tonicidad. 2- Cuando se debe preparar la “solución de trabajo”, el procedimiento por dilución es más fácil, rápido y preciso que si se lo debe preparar a partir de una sustancia sólida. 3- Al preparar las soluciones stock en forma concentrada, se debe utilizar una balanza para pesar el soluto y cuanto más grande es la cantidad a pesar menor es el error que se comete.

2.5.1 Otros términos aplicables a soluciones

Una solución isoosmolar es una solución con igual osmolaridad que otra. Una solución hiperosmolar, entonces es una solución que tiene mayor osmolaridad que otra, y, como es obvio, una solución hipoosmolar es una solución que tiene menor osmolaridad que otra con la cual se está comparando.

2.5.2 Propiedades coligativas de soluciones

Son aquellas propiedades que dependen del número de partículas y no de la cantidad de gramos o la naturaleza del soluto.

Los sistemas materiales son dueños de diversas propiedades, como concentración, color, turbidez, viscosidad, sabor, propiedades estas que dependen de la sustancia que se encuentra en solución, por lo que reciben el nombre de propiedades no coligativas. Si tomamos el ejemplo del sabor, como es claro, depende de la sustancia. Si agregamos azúcar a un vaso con agua, esta se endulzará; pudiendo ser más o menos dulce dependiendo de la cantidad, pero siempre será dulce. A las propiedades como el color y el sabor, las llamamos propiedades constitutivas y dependen del soluto y el solvente. Remitiéndonos al análisis del agua potable, el color, sabor y olor se miden durante el proceso. Estas propiedades son constitutivas y nos estarán indicando la presencia de algunos componentes en particular.

Las propiedades coligativas, en cambio, no dependen de la sustancia que se agrega al agua para formar la solución, sino del número de partículas o, lo que es lo mismo, de su osmolaridad. Son cuatro y se muestran a continuación.

Descenso de la presión de vapor: si comparamos las presiones de vapor de dos soluciones con igual composición y diferente concentración, veremos que la solución más concentrada arroja un valor de presión menor. Esto se debe a una probabilidad, ya que es menos probable que existan moléculas del solvente en el límite de cambio; y a una cohesión, puesto que las moléculas de soluto atraen a las de solvente, por lo que el cambio es más dificultoso.

Descenso crioscópico: esta propiedad explica la disminución de la temperatura de fusión -o congelación en el caso del agua-. Puede explicarse porque el soluto obstaculiza la formación de cristales sólidos.

Ascenso ebulloscópico: como su nombre lo indica, esta propiedad habla del aumento del punto de ebullición cuando a un solvente se le agregan moléculas o iones. Por ejemplo, el agua, a presión atmosférica, ebulle a 100 °C, pero este valor asciende cuando colocamos algunos solutos en su interior. Para comprobarlo puede hacer un simple experimento en su casa. Coloque agua en un recipiente sobre la cocina hasta que hierva. Como la presión es 1 atm, el agua ebullición a 100 °C. Agregue ahora una pequeña cantidad de sal y verá que instantáneamente deja de hervir. Esto se debe a que al disolverse el soluto, la temperatura de ebullición será mayor y como el agua está a 100 °C, deja de hervir.

Presión osmótica: se define como la presión que debe aplicarse a una solución para detener el flujo neto de solvente a través de una membrana semipermeable. El proceso de ósmosis es el que permite explicar que los solventes tienden a ir desde zonas donde la concentración es menor (solución más diluida) a otras de

concentración mayor (solución más concentrada), cuando estas zonas están separadas por membranas semipermeables. En nuestro organismo, el sodio y el cloruro son responsables del 80 % de la osmolaridad del líquido extracelular, mientras que los iones potasio hacen lo propio con el 50 % de la osmolaridad del líquido intracelular.

2.6. El agua en el cuerpo humano

Como aprendimos en la clase anterior, alrededor del 65 % del peso corporal total del ser humano está formado por agua. Pero este líquido tiene una distribución especial, que posibilita la consecución de la homeodinamia fisiológica.

El líquido intracelular (LIC) es el que se encuentra dentro de las células, con gran cantidad de solutos en su interior, tales como potasio, magnesio y fosfato. El líquido extracelular (LEC), como es obvio, puede hallarse fuera de las células, tiene elevadas concentraciones de sodio y cloruro; y puede dividirse en dos compartimentos: líquido intravascular (plasma) y líquido intersticial presente entre las células pero fuera de los vasos sanguíneos.

El agua, en el cuerpo humano, actúa como solvente, dado que -gracias a su polaridad- en ella pueden disolverse gran cantidad de sustancias. Otra de las funciones que cumple es la de lubricar, tarea que es posible por su propiedad de absorber grandes cantidades de energía. Interviene también en la termorregulación, entre tantas otras.

La ósmosis es uno de los principios rectores de la distribución de agua en los compartimentos corporales, proceso posible gracias a la existencia de membranas semipermeables. La difusión de agua se produce, en condiciones fisiológicas, en cantidades iguales hacia ambos lados de la membrana, por lo que no se alteran ni el volumen ni la osmolaridad.

Cuando, por determinadas situaciones patológicas, se aumenta el volumen del líquido extracelular, consecuentemente disminuye la osmolaridad de este espacio.

En la práctica médica es frecuente la utilización de solución fisiológica (NaCl 0.9 %), suero dextrosado (dextrosa 5 %), ringer lactato, entre otras soluciones para modificar estos volúmenes y devolver al individuo su estado óptimo, tanto en lo referente a hidratación, como a los electrolitos.

3. EL CICLO DEL AGUA EN LA NATURALEZA

Barroso S

3.1. Introducción

El agua es un elemento esencial para la vida, formado por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno, de fórmula H_2O . El cuerpo humano está compuesto aproximadamente por un 70% de ella. En la naturaleza, se encuentra ampliamente distribuida en diferentes estados: sólido, líquido y gaseoso. La molécula de agua es muy estable y solo se descompone por reacción con algunos metales muy reductores o por tratamiento eléctrico. Científicos de todo el mundo afirman que la cantidad de agua total no varía, sino que se transforma pasando de un estado a otro con la finalidad de redistribuir calor desde las zonas tropicales donde hay altas concentraciones de energía solar, hacia los polos donde existe un déficit de tal energía. Esta redistribución de calor se da por un mecanismo conocido como “Circulación Termohalina”. Por lo tanto, podemos decir que el ciclo del agua, o también llamado ciclo hidrológico se trata de un sistema cerrado donde no sale ni entra agua. A su vez, ha estado ocurriendo por millones de años, y la vida sobre la Tierra depende de él.

Por otro lado, del total de agua en el planeta, el 97% se encuentra conformado por el agua salada de los océanos. El 3% restante compone el agua dulce, y de ese porcentaje, dos tercios yacen congelados en los polos y sólo un cuarto está en forma líquida y sin sal. De este agua líquida sin sal, casi la totalidad es subterránea y conforma los acuíferos. Así, las aguas superficiales representadas por los ríos, lagos y arroyos que son accesibles para los humanos constituyen el 0.25% del total de agua dulce. Por eso, es muy importante que el ciclo no se altere y funcione correctamente, proveyendo una fuente inagotable de agua, como se detalla más adelante. A continuación, veremos diferentes procesos físicos a los que está sometida el agua y que forman parte de lo que conocemos como ciclo del agua. Este ciclo se desarrolla en la parte de la atmósfera conocida como tropósfera y constituye la capa de aire más cercana a la tierra, donde ocurre la vida y los fenómenos meteorológicos que involucran el ciclo del agua.

3.2. Evaporación

El ciclo del agua consta de varias etapas, y puede comenzar a analizarse desde cualquier punto, ya que se trata de un proceso cíclico. Comenzaremos su explicación por la evaporación. Aproximadamente un 80% de este proceso ocurre en los océanos y el 20% restante ocurre en ríos, lagos y la misma transpiración de la vegetación. Alrededor del 70% de la superficie terrestre, está cubierta por océanos. El ciclo del agua no sería posible sin un componente esencial: el Sol.

Quizás, sin su participación, no existiría tal ciclo y nuestro planeta sería un lugar inhóspito. Como es de esperarse, la evaporación más intensa ocurre con temperaturas más cálidas, cerca del ecuador. Asimismo, los vientos cumplen un rol fundamental, transportando el agua evaporada alrededor del planeta y alterando la humedad del aire en cada lugar. La humedad es la cantidad de agua en estado gaseoso presente en el aire. El agua presente en el aire se mide a través de la humedad relativa. El agua al estado vapor se mezcla con las moléculas del oxígeno y nitrógeno del aire y ejerce por si una presión conocida como presión parcial. Cada gas en realidad ejerce una presión parcial, que todas sumadas dan la presión total, que a nivel del mar o a bajas alturas es de 1 atmósfera, lo que equivale a 760 mm de Hg o 1013 hectopascales. La presión parcial del agua tiene un máximo para cada temperatura y se conoce como presión parcial del agua en saturación. Los valores se pueden ver para un rango de temperatura en la Figura 3.1.

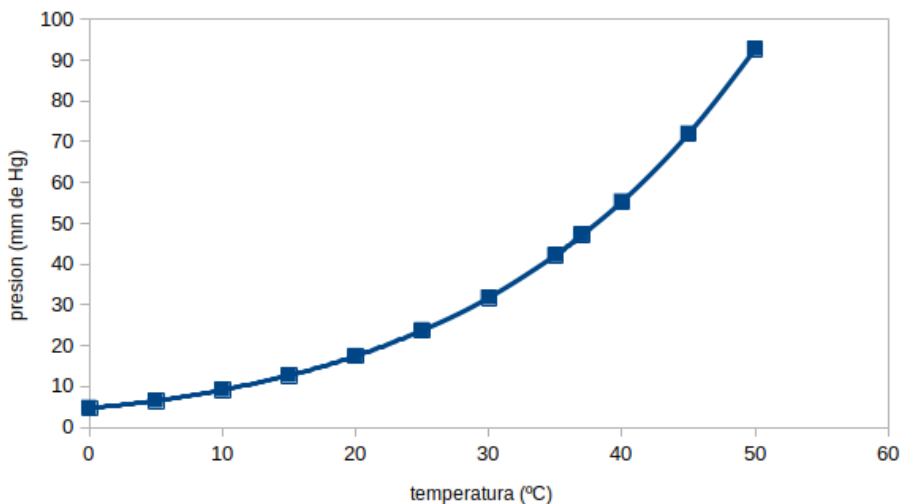


Figura 3.1

Como se puede observar, la presión parcial del agua en saturación asciende con el aumento de la temperatura. El agua no siempre está a saturación en el aire, por lo tanto la presión parcial del agua a una dada temperatura puede no ser el valor indicado por la gráfica. La forma habitual de expresar la humedad del aire es la humedad relativa (HR), que corresponde al cociente entre la presión parcial del agua en una dada situación y la presión parcial del agua en saturación, multiplicada por 100, como lo indica la siguiente fórmula:

$$HR \% = \frac{\text{presión parcial del agua}}{\text{presión parcial del agua en saturación}} * 100$$

Por ejemplo si un día la humedad relativa es del 30% esto indica que la presión parcial del agua en estas circunstancias vale un 30% del valor a saturación. En tales circunstancias el agua líquida puede pasar a vapor. Contrariamente, si la HR fuera del 100%, el aire está saturado por agua y no podría pasar el agua a vapor. Por esta razón un día de elevada HR, por ejemplo, cercana al 100%, la ropa recién lavada no se seca. Por lo contrario, un día de muy baja HR, la ropa húmeda se seca rápidamente.

Por otro lado, la transpiración es la evaporación de agua desde las hojas y los tallos de las plantas hacia la atmósfera. A través de sus raíces, las plantas absorben agua subterránea. El agua es transportada desde las raíces hacia las partes aéreas de las plantas a través de tejidos especializados. Este transporte compensa la pérdida de agua por evaporación a través de los pequeños poros, llamados estomas, que se encuentran en la superficie de las hojas. La transpiración representa aproximadamente el 10 % de toda el agua evaporada que sube a la atmósfera. Existen varios factores que determinan las tasas de transpiración: temperatura, humedad del ambiente, el viento y el tipo de planta. Un ejemplo de este fenómeno por excelencia es el bosque lluvioso del Amazonas, donde aproximadamente 20 mil millones de toneladas de agua salen del bosque cada día, pudiendo un árbol producir alrededor de mil litros diariamente.

3.3. Condensación

Se refiere al cambio del agua de su estado gaseoso conocido como vapor de agua, al estado líquido. Este fenómeno se produce en la tropósfera, que alcanza los 16 km sobre las regiones ecuatoriales y de 7 a 8 km en los polos, descendiendo la temperatura del aire unos 6.5° C por cada mil metros de altura. Este mecanismo permite que el aire caliente que contiene el vapor de agua se eleve y enfríe, formando las nubes. Lo crucial de este proceso, es que el aire cercano a la superficie terrestre es calentado por la radiación solar. Cuando la superficie aumenta su temperatura, calienta el aire en la porción inferior de la atmósfera, y ese aire gradualmente se torna menos denso que el del entorno y comienza a ascender. A mayores altitudes, hay una menor cantidad de aire, y por eso, una menor cantidad de aire ejerciendo presión. Como consecuencia las moléculas de los gases se alejan ocupando más volumen y en este proceso absorben energía, determinando un descenso de la temperatura. A mayores altitudes, la presión atmosférica o barométrica es menor, y el aire es menos denso. Esto provoca el

enfriamiento del aire y el vapor de agua, trayendo como consecuencia la formación de las nubes.

Los movimientos de ascenso que generan nubes pueden ser producidos por diferentes causas, que se detallan a continuación. El movimiento del aire en dirección vertical, fenómeno conocido como convección puede ocurrir por convergencia asociada con ciclones, es decir centros de baja presión que pueden causar que el aire ascienda. La actividad frontal hace referencia a las zonas limítrofes entre diferentes masas de aire y pueden ser fríos o calientes, quienes son también causantes de ascenso del aire. Por último, la elevación del aire puede producirse también por la presencia de montañas.

3.4. Precipitación

Se entiende por precipitación al agua liberada desde las nubes en forma de lluvia, aguanieve, nieve o granizo. Es el principal proceso por el cual el agua retorna a la superficie terrestre. Una vez evaporada, una molécula de agua permanece alrededor de diez días en el aire. Cuando las gotas que se hallan en las nubes, que se formaron por condensación del vapor de agua presente en la atmósfera, crecen y se tornan demasiado pesadas para permanecer en la nube, precipitan o caen a la superficie. Sin embargo, solamente un 10 % del agua evaporada desde los océanos, es transportada hacia tierra firme y cae como precipitación en ese sitio.

Las gotas que conforman las nubes generalmente se forman cuando el vapor de agua condensa alrededor de partículas muy pequeñas de polvo, humo, sulfatos y sal, denominadas "núcleos de condensación". Sobre las regiones continentales hay en general alrededor de 1000 núcleos de condensación por cm^3 .

La lluvia puede producirse también a partir de cristales de hielo que se integran para formar copos de nieve. A medida que la nieve cae y atraviesa aire más caliente, los copos se derriten y precipitan como gotas de lluvia. Como se mencionó anteriormente, existen varias formas de precipitación, aunque la forma más común en la Argentina es la lluvia. La cantidad de agua que cae como precipitación se mide en milímetros: un milímetro de precipitación representa la caída de 1 litro de agua en un área de 1 m^2 . Otra forma de interpretar una lluvia de 1 mm, es aquella cantidad de lluvia que deposita una capa de agua de 1 mm de espesor. Si han llovido 10 mm por ejemplo, esto quiere decir que si el agua hubiera caído en un medio no absorbente o que el agua no puede escurrir se habría acumulado agua con una profundidad de 10 mm, es decir 1 cm. Para medir la cantidad de agua caída en forma de lluvia se utiliza el pluviómetro. Las cantidades de lluvia pueden variar tanto espacial como temporalmente.

3.5. Aguas superficiales y subterráneas

Cuando el agua de lluvia o nieve llega a la superficie, una parte penetra hasta los niveles subterráneos para sumarse al agua subterránea y otra se escurre conformando el agua superficial. La cantidad de agua que se filtra a los suelos en una región depende del clima (precipitaciones y temperatura), de la permeabilidad de las rocas (diámetro, comunicación, porosidad y fisuración de la roca), de la vegetación y de la inclinación del terreno. El escurrimiento es el movimiento del agua sobre los suelos principalmente hacia los cursos de agua (ríos y arroyos) y finalmente hacia los océanos. El escurrimiento forma las aguas superficiales.

El agua de lluvia se infiltra en el suelo hasta encontrar material rocoso saturado de agua, es decir, llega a una zona donde no puede continuar porque los poros ya están llenos de agua. Cuando el área debajo del suelo está saturada, se puede producir una inundación, porque toda la precipitación subsiguiente se ve forzada a permanecer sobre la superficie.

Se llama capa freática al cuerpo de agua alojado en un cuerpo de roca o sedimento y que se encuentra en conexión con la atmósfera a través de los poros y las fisuras del material sedimentario o rocoso. El agua subterránea se mueve hacia lo profundo del suelo y en general hacia abajo (por la gravedad) muy lentamente; en ocasiones puede manar en manantiales, ríos, lagos y océanos. El agua puede viajar largas distancias, o permanecer por largos períodos como agua subterránea antes de retornar a la superficie, o filtrarse hacia otros cuerpos de agua, como arroyos u océanos.

En ciertas profundidades del suelo, los poros y las grietas en las rocas pueden llenarse totalmente de agua (dulce o salada), conformando un acuífero. Los acuíferos son formaciones geológicas capaces de almacenar suficiente cantidad de agua dulce como para constituir un recurso disponible para las actividades humanas. El agua subterránea puede volver a la superficie a través de estos acuíferos, aflorando en lagos, ríos y océanos. Un ejemplo de estos es el Sistema Acuífero Guaraní, uno de los reservorios de agua subterránea más grandes del mundo, y se encuentra bajo parte de Brasil, Argentina, Paraguay y Uruguay. También existen otras formaciones geológicas que difieren con los acuíferos y entre sí por su comportamiento hidrogeológico. Estas son: los acuitardos, donde el agua circula muy lentamente. Los acuicludos, que a pesar de contener agua no la transmiten, es decir, no permiten al agua circular a través de ellos. Finalmente, los acuífugos, los cuales no pueden almacenar agua.

3.6. Aguas congeladas

El agua que es almacenada por largos períodos de tiempo en el hielo, la nieve o los glaciares, también forma parte del ciclo del agua. Un glaciar es una gran masa

de hielo que se forma por compactación de la nieve, en los lugares donde anualmente su aporte supera la cantidad que se elimina por fusión. La superficie ocupada actualmente por los glaciares es de unos 14 millones de km², la décima parte de la superficie continental. Se distinguen dos tipos de glaciares: los *de montaña o alpinos* y los *continentales*. Dentro de estos últimos, se encuentran la Antártida y Groenlandia, cuyo espesor en su parte central llega a los 3000 m. Cada año, los glaciares liberan cantidades enormes de agua a los océanos en primavera y verano, donde puede evaporarse y continuar el ciclo. Además, estos juegan un papel vital para el clima de todo el planeta, actuando como verdaderos escudos blancos protectores. Una superficie blanca mantiene la Tierra fresca, ya que refleja la mayoría de la energía del Sol de vuelta hacia el espacio, evitando así el sobrecalentamiento global.

Asimismo, el agua de deshielo contribuye a la formación de aguas superficiales. El escurrimiento producido por el derretimiento de la nieve es una parte importante del movimiento del agua en la Tierra. En los climas fríos, la mayor parte del caudal de los ríos durante la primavera proviene de la nieve y del hielo derretido.

3.7. El agua como regulador de la temperatura

Es sabido que los desiertos tienen amplitudes térmicas muy grandes: noches muy frías y días muy calurosos. Esta característica no se ve en climas húmedos o en sitios donde hay disponibilidad de agua. La explicación de esto se halla en el agua y en sus propiedades mencionadas en clases anteriores: el calor específico y calor latente de vaporización.

El calor latente de vaporización del agua es 540 cal/g, lo que equivale a decir que 1 g de agua absorbe 540 kcal cuando pasa de líquido a vapor. Contrariamente, liberará esa energía al pasar de vapor a líquido.

Cuando el sol incide sobre la superficie entrega energía que se transforma sobre la materia inerte en energía cinética y aumento de temperatura. En esta circunstancia el agua líquida absorbe esa energía y pasa al estado de vapor, de esta manera evita que la temperatura aumente mucho durante el día. Situación que no se produce en los desiertos, donde el agua escasea. Durante la noche la tierra comienza a enfriarse, en ausencia del sol, en esta circunstancia el agua vapor pasa a su forma líquida, entregando 540 cal por cada gramo y de esta manera evita que la temperatura descienda demasiado. Ejemplo de estos procesos son el rocío que observamos a la mañana, especialmente sobre zonas con vegetación baja. Como dijimos durante la noche el agua pasó de vapor a líquida y por ello a la mañana existe el rocío. Con la llegada del sol el rocío desaparece, debido a que el agua líquida comienza a absorber energía del sol y pasa al estado vapor.

3.8. Rol del ciclo hidrológico en la provisión de agua potable

Es todavía un desafío para la humanidad asegurar el acceso al agua potable para toda la población, sin alterar el ciclo. La UNESCO estima que en la actualidad las demandas hídricas requieren el 54 % de los recursos superficiales y que, de seguir las cosas como hasta ahora, para 2050, es probable que al menos una de cada cuatro personas viva en países afectados por la escasez crónica o recurrente de agua dulce.

La importancia del ciclo del agua radica en mantener los porcentajes de agua dulce accesibles para los seres humanos y constituir una fuente inagotable de este tan preciado recurso. Si no lo administramos bien o lo malgastamos, el ciclo hidrológico no cumple una de sus funciones fundamentales: *dar vida*.

4. HORMONAS REGULADORAS DEL AGUA CORPORAL

Rigalli, A

Para comprender el efecto de las hormonas sobre los mecanismos de administración del agua en el ser humano es necesario refrescar ciertos conocimientos sobre concentración de una solución e introducir algunos conceptos sobre membranas y ósmosis.

4.1. Ósmosis

Llamamos ósmosis al pasaje de agua a través de una membrana. La ósmosis es el pasaje pasivo de agua y se debe a diferencia en la actividad de agua a ambos lados de la membrana. Sin entrar en grandes descripciones o complicaciones, podemos interpretar a la actividad del agua como la cantidad de agua que tiene la solución. De una manera sencilla podemos decir que cuanto más partículas de soluto haya en la solución, menor será la cantidad de moléculas de agua y por ende menor la actividad del agua. Así, de una manera sencilla entendemos que si la osmolaridad es mayor, menor será la actividad del agua y viceversa. En la Figura 4.1 vemos dos soluciones esquematizadas en punto celeste a la moléculas de agua y en rojo a las de soluto. Ambas se halla separadas por una membrana. La solución de la izquierda tiene menos partículas de soluto, por ende menor Osm. Contrariamente, la solución de la derecha tiene mayor Osm. Si miramos el agua, a la derecha hay menos agua que a la izquierda. Como ocurre con todas las sustancias, si la membrana las deja mover, las sustancias se moverán de mayor a menor concentración. Si suponemos que el soluto no puede atravesar la membrana, pero el agua sí, el agua se moverá de izquierda a derecha. Decimos que el agua tiene mayor concentración a la izquierda, aunque el término más correcto sería que el agua tiene mayor actividad a la izquierda. En síntesis el agua se moverá de la solución más diluida (hablando del soluto) a la más concentrada.

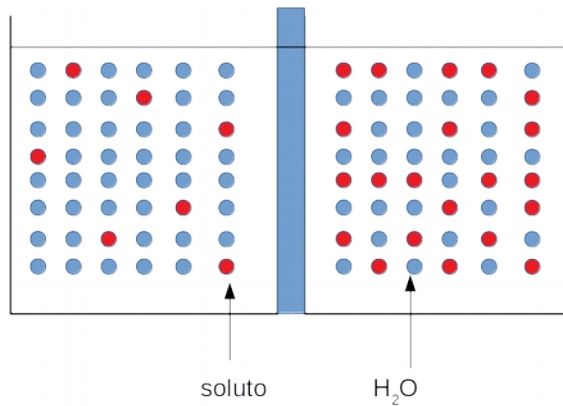


Figura 4.1. los puntos celestes representan moléculas de agua y los rojos, moléculas de soluto.

Para interpretar el movimiento de agua, debemos conocer los diferentes tipos de membranas que podemos enfrentar (Figura 4.2):

- Membranas permeables: dejan pasar agua y solutos.
- Membranas impermeables: no dejan pasar ni agua ni solutos.
- Membranas semipermeables: dejan pasar agua pero no solutos.
- Membranas selectivas: dejan pasar algunos solutos y otros no, además de dejar pasar agua.
- Membranas dialíticas: dejan pasar además del agua a solutos de bajo peso molecular pero no los de alto peso molecular, como las proteínas.

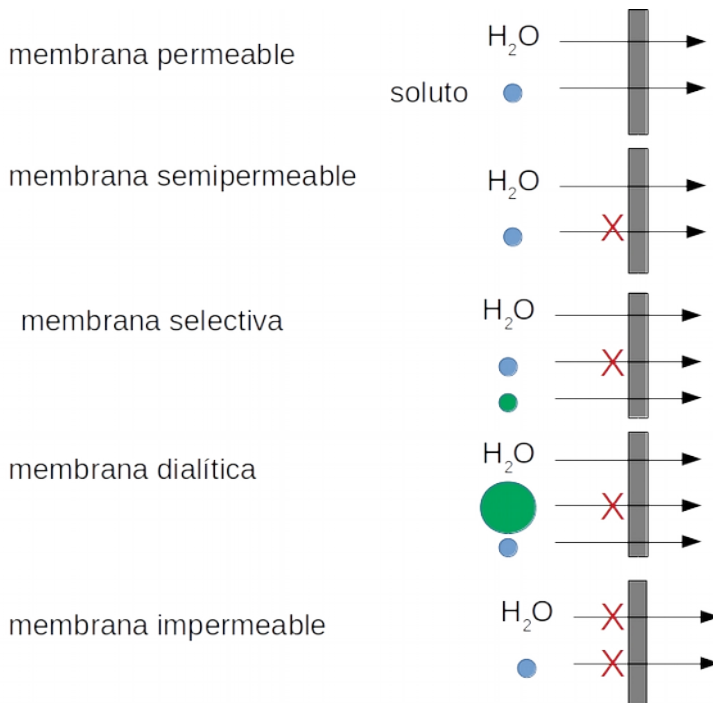


Figura 4.2. La x roja indica que no hay pasaje a través de la membrana

Coefficiente de reflexión (σ): Este coeficiente indica si el soluto pasa o no la membrana. En caso de ser la membrana permeable al soluto, se dice que el $\sigma=0$, en cambio si el soluto no pasa la membrana, $\sigma=1$. Si σ está entre 0 y 1, el soluto será mas o menos permeable dependiendo de la proximidad del mismo a 0 o 1. Por ejemplo un soluto con $\sigma=0.97$ es prácticamente impermeable, mientras que si su valor es 0.02 es prácticamente permeable. En la Figura 4.2, podemos decir que el soluto tiene coeficiente de reflexión 1 en las membranas semipermeables e impermeable. En la membrana selectiva el soluto identificado en celeste tiene coeficiente 1, pero el que se esquematiza en verde tiene coeficiente 0. En las membranas dialíticas, los solutos de alto peso molecular (esquematizado en verde) no pasan la membrana y por ende su coeficiente de reflexión vale 1.

Solutos osmóticamente activos: Para que un soluto pueda actuar disminuyendo la actividad del agua tiene que permanecer en una solución y no atravesar una membrana. A estos solutos se los denomina solutos osmóticamente activos. Supongamos que tenemos una solución con un soluto con coeficiente de reflexión 1 y esta solución se encuentra separada del agua pura por una membrana que deja pasar agua. Como este soluto permanece en la solución, produce una disminución de

la actividad del agua y por ende el agua pasará desde donde el agua esta pura hacia esta solución. Es decir que este soluto ha ejercido efecto osmótico atrayendo agua. En cambio si el soluto atravesara la membrana, se distribuiría en ambas soluciones de manera que su concentración sería igual a ambos lados. Como consecuencia tanto la solución como el agua pura terminarían con la misma concentración de soluto y por lo tanto con la misma actividad de agua, como consecuencia el agua no se movería para ningún lado. Se dice que este soluto no ejerce efecto osmótico o no es osmóticamente activo ya que no produce movimiento de agua.

4.2. Osmoticidad

La osmoticidad de una solución resulta de comparar su osmolaridad con otra solución. Así las soluciones pueden ser:

- Solución hiposmolar o hiposmótica: solución que tiene menor osmolaridad.
- Solución hiperosmolar o hiperosmótica: solución que tiene mayor osmolaridad.
- Soluciones isoosmolares o isosmóticas: Soluciones con igual osmolaridad.

Por ejemplo una solución de sacarosa 0.3 Osm es hipeosmótica con respecto a una de NaCl 0.1 Osm, pero hiposmótica con respecto a una de CaCl₂ 0.45 Osm

4.3. Tonicidad

La tonicidad de dos soluciones resulta de comparar la actividad del agua entre dos soluciones y el flujo neto de agua entre ellas. Se pueden clasificar las soluciones en:

- Solución hipotónica: es aquella solución que pierde agua cuando se encuentra separada de otra solución por una membrana que deja pasar el agua. Esta solución sufrirá reducción de volumen. Las causas por las cuales se pierde agua son diversas, pero todas ellas tienen un denominador común que es tener mayor actividad de agua que la otra solución.
- Solución hipertónica: es la solución que recibe agua cuando se encuentra separada de otra por medio de una membrana que deja pasar agua, como consecuencia de tener menor actividad de agua con respecto a la otra solución. Esta solución sufrirá aumento de su volumen.
- Soluciones isotónicas: dos soluciones son isotónicas cuando la actividad de agua es igual en ambas soluciones de manera que el flujo neto de agua es cero. Existe entre ellas un flujo de agua en un sentido igual al flujo de agua en el otro sentido.

Regla práctica: para determinar la osmoticidad se deben comparar las osmolaridades de la solución independientemente de su permeabilidad a la membrana. Para determinar la tonicidad se debe tener en cuenta solo la presencia de solutos osmóticamente activos, es decir impermeables a la membrana en cuestión.

4.4. El agua en nuestro organismo

Como hemos visto en clases anteriores el ciclo del agua es imprescindible para la vida y el agua forma parte de nuestras células, órganos y tejidos. Esta proporción varía de un tejido a otro como muestra la Figura 4.3

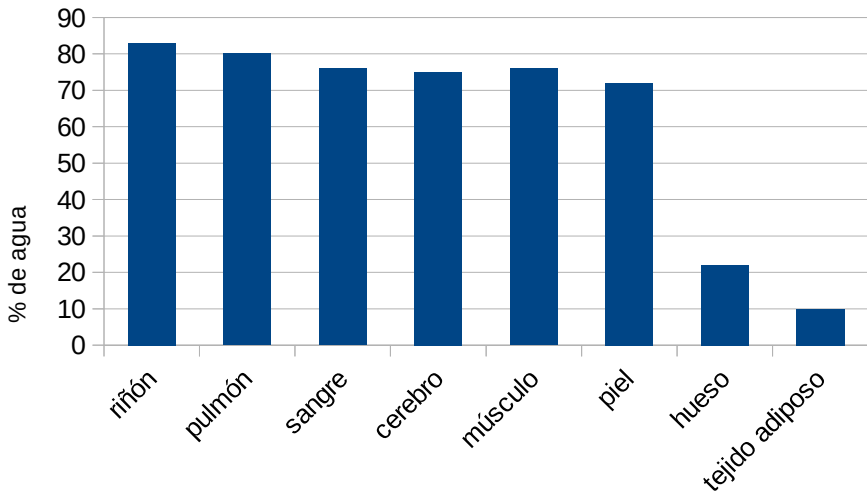


Figura 4.3

El agua en nuestro organismo ingresa por el aparato digestivo en forma de agua líquida o con los alimentos y se absorbe preferentemente en intestino delgado y grueso.

El agua pasará de un compartimiento al otro, y lo hace a través de canales conocidos como acuaporinas, de las cuales existen diversos tipos. La acuaporina 1 se halla distribuida prácticamente en todos los tejidos de los seres humanos (Figura 4.4), mientras que la acuaporina 2, lo hace casi exclusivamente en riñón (Figura 4.5). Las figuras mencionadas son esquemas de expresión proteica y de ARN, las barras hacia la izquierda muestra la expresión de ARN en diferentes tejidos y las barras hacia la derecha la expresión de proteínas. Cuanto más larga la barra, mayor expresión proteica. En la Figura 4.4, vemos que la acuaporina 1 se expresa en diversos tejidos, siendo los de mayor expresión: cerebro, páncreas y riñón.

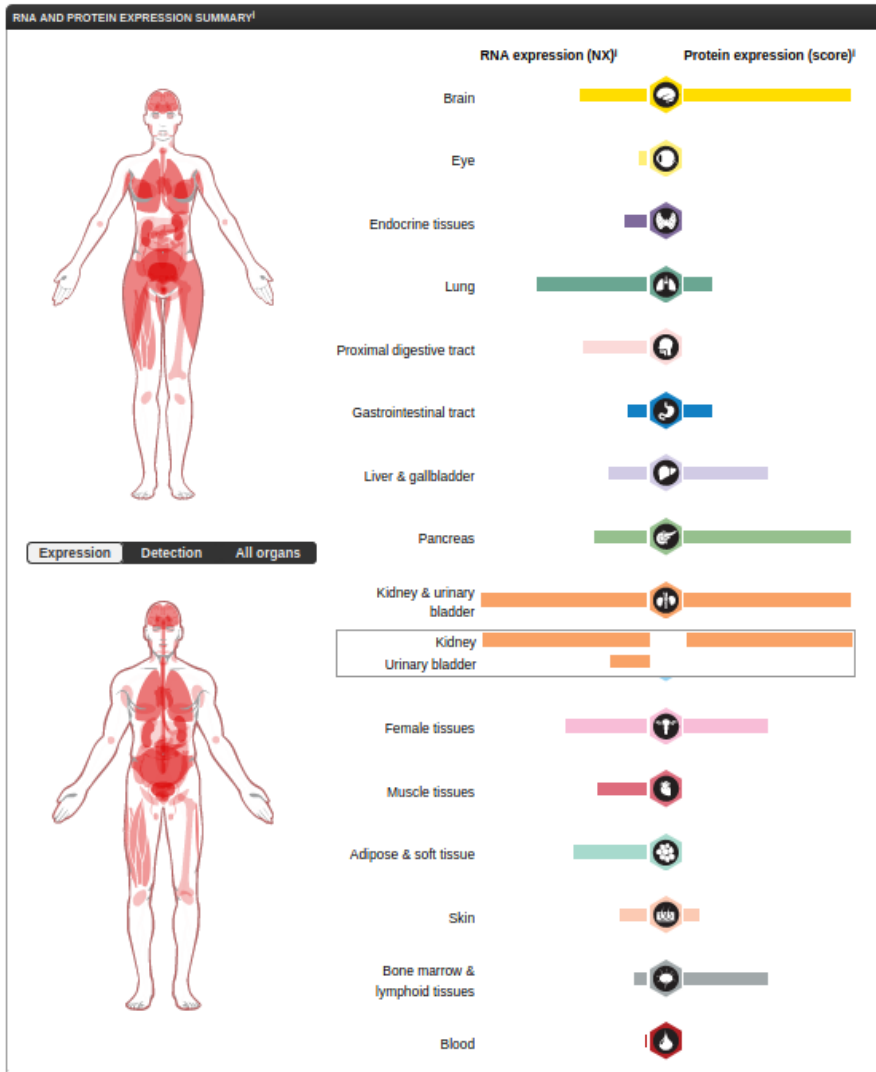


Figura 4.4. Expresión de acuaporina 1. Extraído de Human Protein Atlas

Contrariamente la acuaporina 2 se expresa casi exclusivamente en riñón (Figura 4.5)

HORMONAS REGULADORAS DEL AGUA CORPORAL

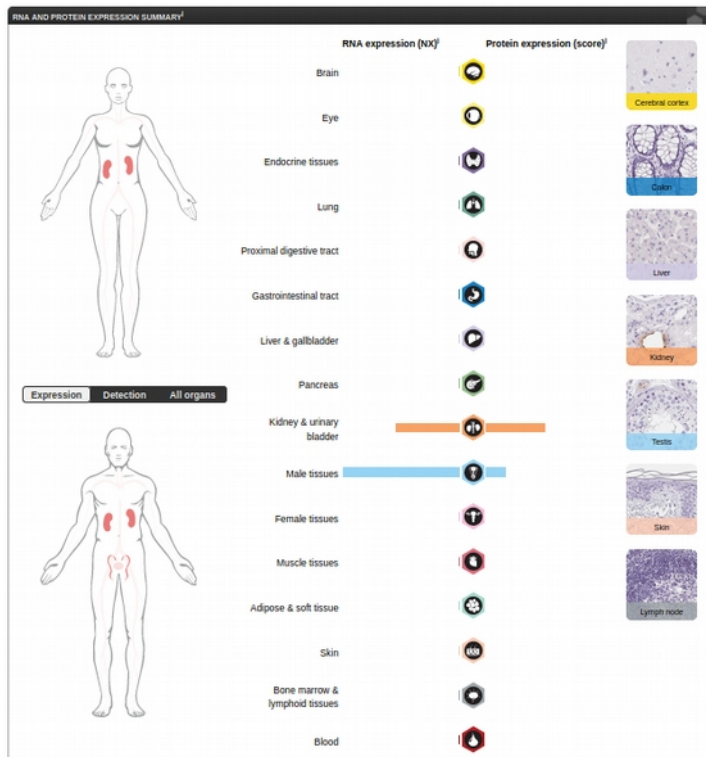


Figura 4.5. Acuaporina 2. Extraído de Human Protein Atlas

las acuaporinas son proteínas formadas por cuatro subunidades idénticas que presentan dominios de anclaje a membrana y motivos especiales que actúan como poros para el pasaje de agua, la Figura 4.6, muestra una imagen modelizada de la acuaporina 1, donde se ven las cuatro subunidades y el poro central.

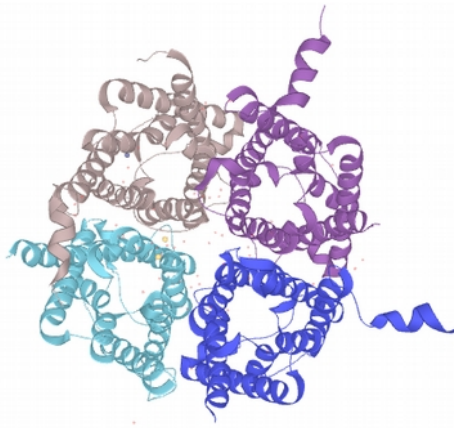


Figura 4.6. acuaporina 2. Extraído de Uniprot.org

4.5. Mecanismo de formación de orina y sistema de control de excreción de agua

Nuestro organismo tiene mecanismos especializados para el reconocimiento de la falta de agua, que desencadena la sensación de sed. Por otro lado a nivel renal dispone de un mecanismo de administración del agua, gobernado fundamentalmente por la hormona antidiurética.

A nivel renal en los glomérulos se produce la ultrafiltración del plasma sanguíneo. Este ultrafiltrado tiene muy baja concentración proteica, aunque con concentración parecida al plasma en lo que se refiere a solutos de bajo peso molecular. Así, la osmolaridad del plasma es 0.3 al igual que el ultrafiltrado. A partir de allí el ultrafiltrado es modificado en su composición de sustancias y agua. En lo que respecta al agua, el riñón presenta un mecanismo en contracorriente que permite generar un fluido hipotónica. Este fluido es luego procesado a nivel de los túbulos colectores bajo la acción de la hormona antidiurética.

El ultrafiltrado al salir del glomérulo y pasar a los túbulos contorneados continua siendo una fluido isotónico, ya que se reabsorben solutos y existen acuaporinas que permiten que el agua los acompañe. Sin embargo el asa de Henle que es la estructura siguiente, en su rama descendente expresa acuaporina 1 que permite la salida de agua pero no de solutos, por lo que la osmolaridad del fluido dentro del tubo aumenta. El agua sale porque en el asa ascendente, no hay acuaporinas y se transportan sodio y cloruro hacia la médula renal, aumentando la osmolaridad de la médula y disminuyendo la del fluido. De esta manera la médula renal tiene un

gradiente de osmolaridad creciente desde exterior a interior del órgano, Figura 4.7.

Al llegar al final del asa de Henle el líquido en el interior de los túbulos es hipotónico. Si el organismo no necesita agua, se eliminará orina hipotónica. Pero si el organismo necesita agua, los túbulos colectores que atraviesan la médula modificarán su permeabilidad al agua según la necesidad. Esta modificación de la permeabilidad se producirá por la expresión en la membrana apical de acuaporina 2, inducido por la acción de la hormona antidiurética, como veremos más adelante.

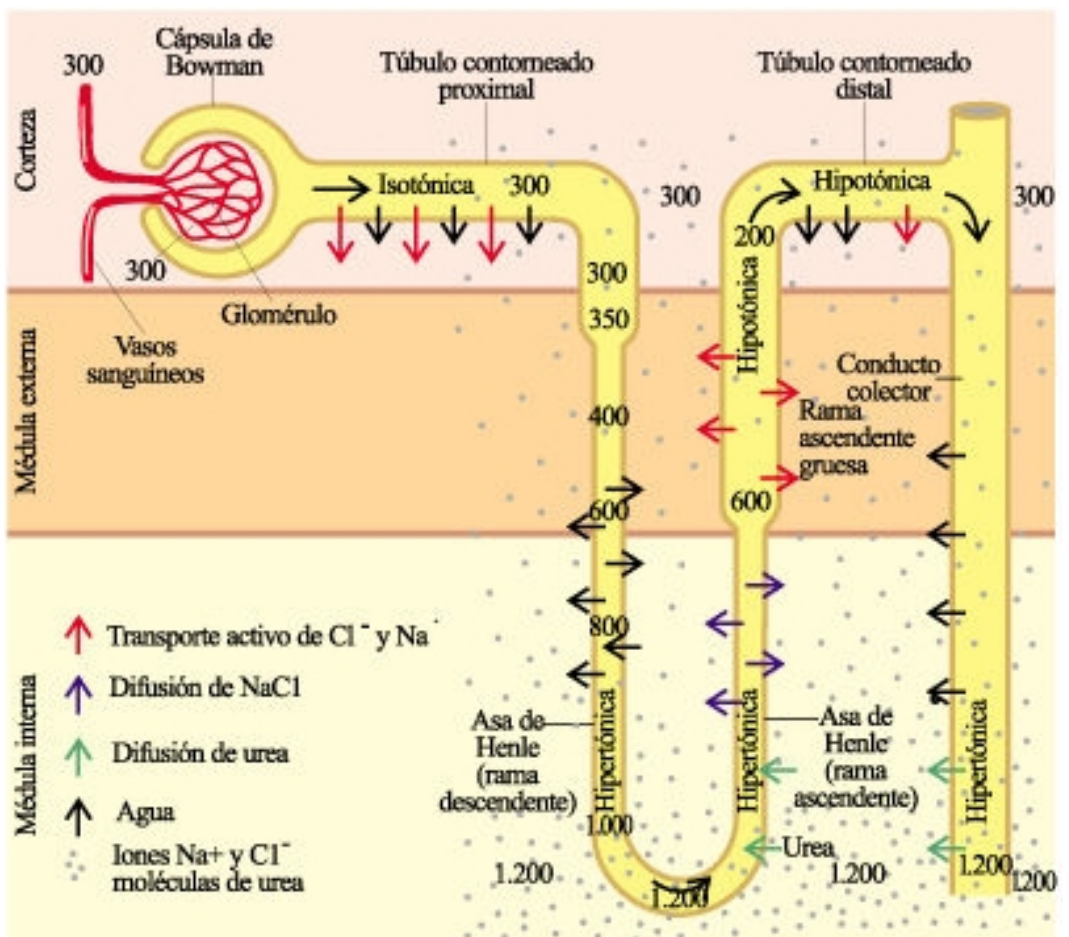


Figura 4.7. sistema contracorriente renal

4.6. Hormona antidiurética

La hormona antidiurética (ADH) o vasopresina tiene efecto directo sobre el riñón y sobre los vasos sanguíneos produciendo reabsorción de agua y vasoconstricción periférica, respectivamente. La secreción es inhibida por la activación de los receptores opiodes kappa del núcleo supraóptico, mientras que es estimulada por baroreceptores y receptores de la osmolaridad.

La ADH se produce en núcleos de neuronas a partir de un precursor que posee un péptido señal y genera además de ADH otros péptidos como la neurofisisina II y un glucopéptido llamado copeptina. Su secuencia de aminoácidos es cis-tir-fen-gln-asn-cis-pro-arg-glicinamida y posee un puente disulfuro intracaternario, Figura 4.8.

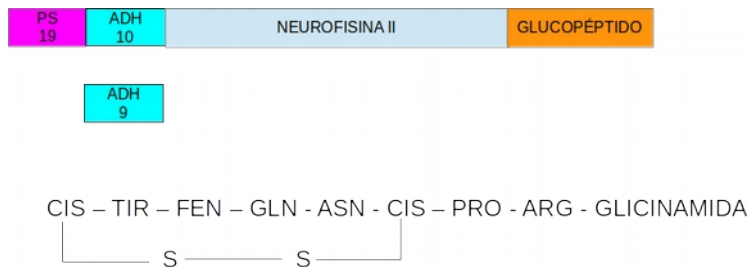


Figura 4.8. Precursor de ADH y su estructura primaria.

La ADH presenta en los tejidos blanco diferentes tipos de receptores, Figura 4.9:

Receptores AVPR2, asociados a proteínas Gs y adenil ciclasa e involucrados en reabsorción renal de agua. Al unirse la hormona al receptor aumenta la actividad de adenilato ciclasa, aumentando los niveles de AMPc, la actividad de proteín kinasa A y la expresión de acuaporina 2 (Aqp2) en membrana apical del túbulo colector, favoreciendo la absorción de agua, Figura 4.9. En la membrana basolateral se halla la Aqp3 en forma constitutiva. Al expresarse Aqp2, el agua se mueve de un sitio hiposmótico como lo es el ultrafiltrado hacia un medio hiperosmótico, en este caso el intersticio de la médula renal, produciendo así la reabsorción de agua.

Receptores AVPR1a: asociado a proteínas Gq y a la enzima fosfolipasa C, se lo vincula a comportamientos sociales, como receptividad negativa de hembras, comportamiento maternal y contracción del músculo vascular. Los mecanismos sobre la contracción del músculo liso son mediados por aumento del calcio intracelular.

HORMONAS REGULADORAS DEL AGUA CORPORAL

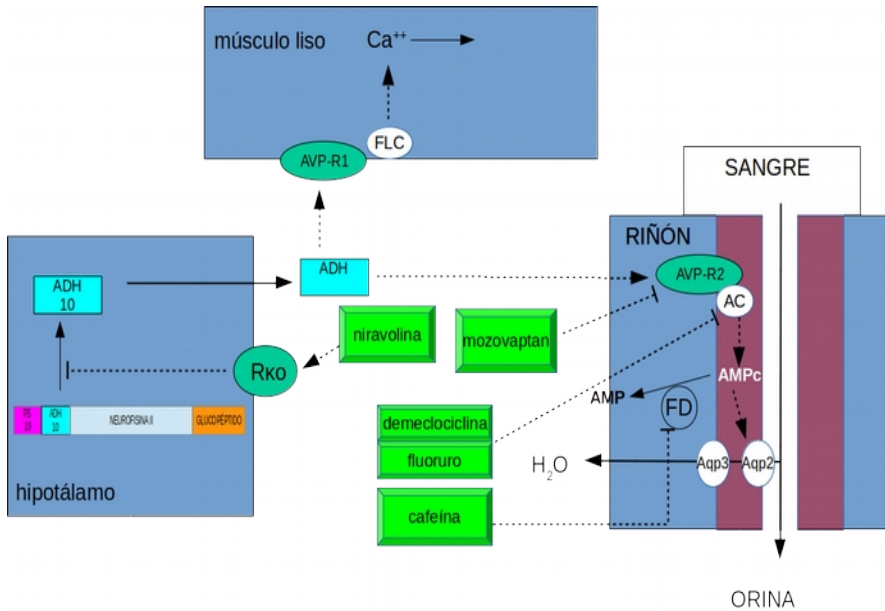


Figura 4.9. Secreción y efectos de hormona antidiurética (ADH) sobre receptores de hormona antidiurética (AVP-R2 y AVP-R1), cuyos efectos son mediados por adenilato ciclasa (AC) y fosfolipasa C (FLC). Se muestran los efectos inhibitorios sobre la acción de ADH de las sustancias acuoréticas: niravolina, demeclociclina y mozovaptan.

Receptores AVPR1b: asociado a Gq y FLC e involucrados en la regulación de la presión sanguínea a través de la vasoconstricción.

Regulación de la secreción y efectos

La secreción de ADH es estimulada por el calor, los vómitos, el aumento de la osmolaridad del líquido extracelular y la disminución de la volemia. El aumento en la osmolaridad del plasma se producirá cuando el balance de agua sea negativo, mientras que disminuirá con balances de agua positivos. Contrariamente, el frío y el etanol inhiben su secreción, Figura 4.10. El balance de agua surge de la diferencia entre el agua ingerida y la pérdida por sudor, orina y heces. Este balance será negativo si se pierde más agua que la que se consume y positivo cuando el agua consumida supera a la eliminada

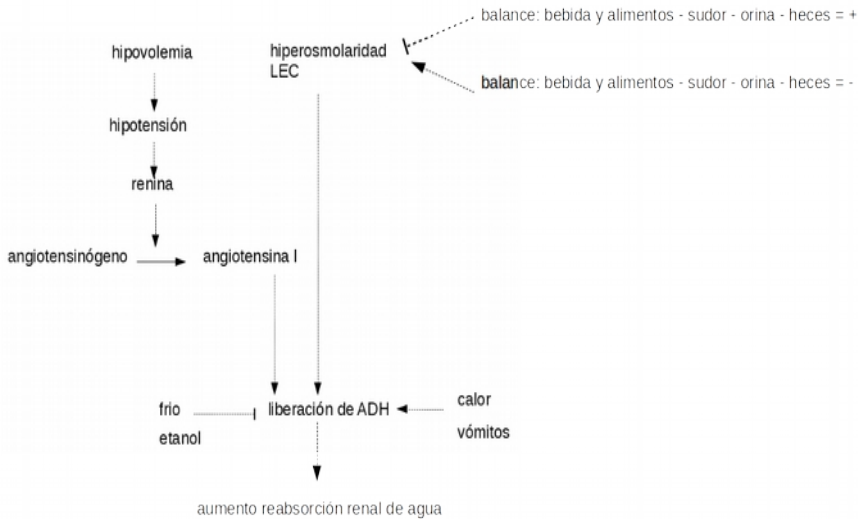


Figura 4.10. Mecanismos de estimulación e inhibición de la liberación de ADH.

Como resultado de la liberación de ADH, aumenta la reabsorción de agua a nivel renal y por ende aumenta la concentración de la orina eliminada.

Existe un grupo de sustancias con acción farmacológica sobre los mecanismos involucrados en la liberación y acción de ADH. Estas sustancias se conocen como sustancias acuaréticas, ya que producen el aumento de la eliminación de agua por orina, disminuyendo su osmolaridad. Las sustancias acuaréticas aumentan el volumen de agua en orina y así la diuresis, por lo que tienen efecto diurético.

1- La niravolina, estimula los receptores opioides kappa que inhiben la secreción de ADH. Contrariamente, los receptor opioides mu estimulan la secreción de ADH, por lo que los antagonistas de estos receptores tendrán efecto diurético por inhibir la producción de ADH.

2- La demeclociclina disminuye los niveles de AMPc renal, necesarios para la acción de ADH a nivel renal.

3- El mozovaptán inhibe los receptores de ADH.

4- El fluoruro, un componente habitual del agua de consumo, en dosis apropiadas puede tener efecto inhibiendo también la enzima adenilato ciclasa, impidiendo el aumento de expresión de acuaporina 2 y por ende disminuye así la reabsorción de agua.

5- La cafeína es un inhibidor de la fosfodiesterasa, la enzima que degrada AMPc, como consecuencia potenciaría la acción de ADH.

Estas drogas pueden ser utilizadas para disminuir la acción de ADH, disminuyendo la reabsorción de agua y favoreciendo la pérdida de agua en el tratamiento de situaciones en las que deba eliminarse el edema. Estas sustancias acuaréticos pueden ser utilizadas en el

HORMONAS REGULADORAS DEL AGUA CORPORAL

tratamiento del síndrome de secreción inadecuada de ADH, que cursa con aumento de la producción de ADH, retención de agua y edema. Contrariamente, el déficit de ADH produce la diabetes insípida neurohipofisaria caracterizado por poliuria y polidipsia.

5. FUENTES DE AGUA POTABLE

Godoy RB

5.1. Fuentes de Agua de consumo

El agua constituye un bien público, representa un elemento fundamental en la carta de los derechos humanos y es el área de actuación de las agendas gubernamentales a fin de cumplir con los Objetivos del Milenio. Por ello, es uno de los recursos vitales para el desarrollo sostenible y social de las comunidades. A su vez, la calidad del agua es un factor determinante de las condiciones de vida y trabajo de una región.

El manejo preventivo de la calidad del agua para consumo humano, según la indicación de las guías de calidad del agua potable de la OMS (Organización Mundial de la Salud), enfatiza en que las metas de protección a la salud pública deben enfocarse en el concepto de multibarrera, en el que la fuente y su cuenca hidrográfica son la primera barrera de seguridad.

El conocimiento de las condiciones y características físico-químicas de la fuente de abastecimiento es fundamental para asegurar un suministro en condiciones seguras.

El incremento de la población, y el crecimiento del sector industrial-comercial generan una gran presión sobre las fuentes de abastecimiento porque además de acrecentar la demanda aumentan las concentraciones de sustancias. A continuación se detallan las diferentes fuentes de agua utilizadas corrientemente.

5.2. Pozo o perforación productora de agua

Orificio o túnel vertical perforado en la tierra, hasta una profundidad suficiente para alcanzar una reserva de agua subterránea (originalmente) del nivel freático.

Las aguas subterráneas se forman a partir de las precipitaciones caídas que se filtran en el terreno a través de los poros que están conectados entre sí y permiten de esta manera la circulación de agua, las rocas son microscópicamente permeables, y así son capaces de recibir, almacenar y permitir el paso de agua, por lo que reciben el nombre de acuíferos.

Se distinguen primariamente dos zonas, el área donde los poros se llenan de agua, a la que se denomina zona de saturación y el área donde los poros poseen agua y aire, se llama zona de aireación o de insaturación.

El lugar de contacto de las dos zonas se denomina nivel freático, el cual varía según la cantidad de lluvia caída, pudiendo llegar a la superficie o producir anegamientos.

En los acuíferos freáticos, el nivel oscila bastante y está directamente influenciado por el régimen de lluvias. Por su proximidad al nivel del terreno, existe un mayor riesgo de contaminación.

5.3. Agua Corriente o de Red

Agua que se distribuye a través de una extensa red que recorre el entramado de una ciudad para entregar en cada domicilio agua apta para consumo humano o agua potable.

En conceptos sintetizados, el agua potable debe reunir las siguientes condiciones, recomendadas por las OMS, y en Argentina, reguladas por el Código Alimentario Argentino (CAA):

- Características físicas: ser limpia, transparente, inodora, incolora y de sabor agradable y fresco a 12 a 15° C. Estas propiedades se miden al analizar el agua como características físicas: turbiedad, color y olor, Figura 5.1.
- Características químicas: debe contener ciertos elementos en su composición en proporción determinada. En las Figura 5.1 y Figura 5.2, se muestra las características químicas y los valores máximos permitidos. Para el cloro se establece un valor mínimo recomendado, ya que el mismo se agrega durante el proceso de potabilización y debe quedar un exceso para la correcta desinfección del agua.

Características físicas:		
Turbiedad:	máx.:	3 N T U;
Color:	máx.:	5 escala Pt-Co;
Olor:		Sin olores extraños.
Características químicas:		
pH:		6,5 – 8,5;
pH sat.:		pH \pm 0,2.
Substancias inorgánicas:		
Amoníaco (NH ₄ ⁺)	máx.:	0,20 mg/l
Aluminio residual (Al)	máx.:	0,20 mg/l;
Arsénico (As)	máx.:	0,05 mg/l;
Cadmio (Cd)	máx.:	0,005 mg/l;
Cianuro (CN ⁻)	máx.:	0,10 mg/l;
Cinc (Zn)	máx.:	5,0 mg l (sic);
Cloruro (Cl ⁻)	máx.:	350 mg/l;
Cobre (Cu)	máx.:	1,00 mg/l;
Cromo (Cr)	máx.:	0,05 mg/l;
Dureza total (CaCO ₃)	máx.:	400 mg/l
Fluoruro (F ⁻)	N.E.: ver más abajo	
Hierro total (Fe)	máx.:	0,30 mg/l;
Manganeso (Mn)	máx.:	0,10 mg/l;
Mercurio (Hg)	máx.:	0,001 mg/l;
Nitrato (NO ₃ ⁻)	máx.:	45 mg/l;

Figura 5.1

Nitrito (NO ₂ ⁻)	máx.:	0,10 mg/l;
Plata (Ag)	máx.:	0,05 mg/l;
Plomo (Pb)	máx.:	0,05 mg/l
Sólidos disueltos totales	máx.:	1500 mg/l
Sulfatos (SO ₄ ⁻)	máx.:	400 mg/l;
Cloro activo residual (Cl)	mínimo:	0,2 mg/l.

Figura 5.2

Fluoruro (F⁻): para los fluoruros la cantidad máxima se da en función de la temperatura promedio de la zona, teniendo en cuenta el consumo diario del agua de bebida. La fluorosis es una patología sistémica con múltiples manifestaciones

que se produce cuando se supera cierto valor de ingesta. En climas muy cálidos, debido a que el consumo de agua por un ser humano aumenta, la concentración máxima permitida es menor. En algunas legislaciones se establecen valores mínimos para el fluoruro, debido a que se recomienda su consumo para la prevención de las caries dentales, Figura 5.3. Sin embargo existen controversias al respecto y no se ha demostrado aun que el fluoruro sea un elemento indispensable para el humano.

Temperatura media y máxima del año (°C)	Contenido límite recomendado de Fluor (mg/l)	
	límite inferior:	límite superior:
10,0 - 12,0	0,9	1,7
12,1 - 14,6	0,8	1,5
14,7 - 17,6	0,8	1,3
17,7 - 21,4	0,7	1,2
21,5 - 26,2	0,7	1,0
26,3 - 32,6	0,6	0,8

Figura 5.3

- Características Microbiológicas

Se establecen respecto a estas características las siguientes condiciones:

Bacterias coliformes: Número más probable (NMP) a 37 °C - 48 hs. (Caldo Mc Conkey o Lauril Sulfato), en 100 ml: igual o menor de 3.

Escherichia coli: ausencia en 100 ml.

Pseudomonas aeruginosa: ausencia en 100 ml.

El proceso de potabilización es necesario para clarificar y purificar el agua y transformarla en apta para el consumo. Los métodos más completos incluyen las siguientes etapas: preoxidación, adsorción, coagulación, floculación, decantación, filtración, alcalinización y desinfección.

Procesos Físico-Químicos de purificación del Agua:

- 1) Coagulación: consiste en transportar el agua cruda a través de un canal donde se la mezcla con un coagulante (sulfato de aluminio) y polímeros, que son sustancias aglomerantes de partículas. Estos ingredientes químicos cumplen la función de provocar que las partículas de impurezas que se encuentran en suspensión se unan entre sí, formando otras de mayor tamaño y peso. Este proceso considera un fenómeno de hidrólisis del aluminio y la formación de

hidróxido de aluminio que produce atracción y precipitación de los componentes en suspensión.

- 2) Floculación: consiste en un proceso de agitación, mezcla o movimientos lento que ayuda a la unión de moléculas, compuestas por los ingredientes químicos y las partículas de impurezas del agua, se forman flóculos. Se somete el agua a un proceso de agitación, de dos tipos: agitación mecánica (agitadores de paletas rotativas), agitación hidráulica (placas divisorias, subiendo y bajando por presión hidráulica)
- 3) Proceso de decantación: su finalidad es permitir la caída de las partículas de impurezas al fondo del estanque. Para completar el proceso, el agua debe permanecer aquí varias horas. Luego se extraen las impurezas accionando válvulas, a través de conductos especiales de limpieza. El agua purificada que queda en el nivel superior de los piletones, se extrae por caños con orificios de captación y es conducida por medio de canales y conductos a piletas de filtrado donde se realiza la cuarta etapa.
- 4) Proceso de filtración: el agua decantada entra por la parte superior de cada estanque, en el cual hay capas de arena y piedra de distintos tamaños que actúan como filtros. El agua desciende, a través de las capas filtrantes, donde quedan retenidas la mayoría de las partículas que no lograron ser eliminadas. Cuando el agua llega al fondo, se encuentra cristalina, se recolecta y es conducida a la siguiente etapa.
- 5) Cloración o Desinfección: consiste en la inyección de cloro que permite destruir los últimos microorganismos que aún podrían encontrarse presentes. El cloro se inyecta a través de dosificadores automáticos en una cantidad de entre 0.6-0.8 miligramos de cloro por litro de agua.

5.4. Lluvia

Se conoce como precipitación a la cantidad de agua que cae a la superficie terrestre y proviene de la humedad atmosférica, ya sea en estado líquido (llovizna y lluvia) o en estado sólido (escarcha, nieve, granizo).

El ciclo hidrológico, es un modelo conceptual que describe el almacenamiento y movimiento del agua entre la biosfera, atmósfera, litosfera, hidrosfera, lo que se denomina sistema climático. Se entiende por biosfera a los organismos vivos que habitan el planeta. La atmósfera, es la capa gaseosa compuesta por aire y otros gases que rodean al planeta. La litosfera, es la parte superficial de la corteza

terrestre y la hidrosfera es la parte del planeta ocupada por mares, ríos, lagunas, etc.

Fases del ciclo hidrológico:

- Evaporación: El agua se evapora en la superficie oceánica, sobre la superficie terrestre y también por los organismos, en el fenómeno de la transpiración en plantas y sudoración en animales.
- Condensación: El agua en forma de vapor sube y se condensa formando las nubes, constituidas por agua en gotas minúsculas.
- Precipitación: Se produce cuando las gotas de agua, que forman las nubes, se enfrían acelerándose la condensación y uniéndose las gotas de agua para formar gotas mayores que terminan por precipitarse a la superficie terrestre en razón a su mayor peso. La precipitación puede ser sólida (nieve o granizo) o líquida (lluvia).
- Infiltración: Ocurre cuando el agua que alcanza el suelo, penetra a través de sus poros y pasa a ser subterránea. Parte del agua infiltrada vuelve a la atmósfera por evaporación o, más aún, por la transpiración de las plantas, que la extraen con sus raíces.
- Escorrentía: diversos medios por los que el agua líquida se desliza cuesta abajo por la superficie del terreno.

Agua de lluvia

Existen diferencias entre el agua de lluvia y el agua potable. El agua de lluvia es más ácida (*pH de 5,5-5,6*) debido a su interacción con el dióxido de carbono del aire. Este hecho en sí no resulta peligroso, a no ser que el agua de lluvia esté muy contaminada por ácido sulfúrico o ácido nítrico, que pueden originarse a partir de la interacción de óxidos del azufre y el nitrógeno y el agua. Estos óxidos son habitualmente productos industriales de desecho. Existen circunstancias excepcionales (como una erupción volcánica en la zona o un accidente nuclear) que aumentan notablemente el riesgo de contaminación.

Parámetros que caracterizan la lluvia:

- Intensidad. Se define como la cantidad de agua que cae por unidad de tiempo en un lugar determinado. En la tabla siguiente se clasifican a las precipitaciones por esta propiedad.
- Duración. La duración del evento de lluvia o tormenta varía ampliamente, oscilando entre unos pocos minutos a varios días.
- Frecuencia. La frecuencia de un determinado evento de lluvia.

Clasificación de la precipitación según la intensidad	
Clase	Intensidad media en una hora (mm/h)
Débiles	≤ 2
Moderadas	$> 2 \text{ y } \leq 15$
Fuertes	$>15 \text{ y } \leq 30$
Muy fuertes	$>30 \text{ y } \leq 60$
Torrenciales	>60

5.5. Ósmosis Inversa

La ósmosis es un fenómeno físico-químico relacionado con el comportamiento del agua ante una membrana semipermeable para el solvente (agua) pero no para los solutos. Tal comportamiento entraña una difusión simple del agua a través de la membrana, sin gasto de energía. Cuando dos soluciones donde el solvente es agua, se hallan en contacto a través de una membrana semipermeable, el agua se moverá espontáneamente desde la solución con menor concentración de soluto hacia la de mayor concentración osmolar. Puede reforzar este concepto recurriendo a capítulos anteriores.

La ósmosis inversa es el proceso en el cual se aplica una presión mayor a la presión osmótica, esta presión es ejercida en el compartimiento que contiene la más alta concentración de sólidos disueltos, la misma obliga al agua a pasar por la membrana semi-permeable en dirección contraria a la del proceso natural de ósmosis.

El flujo del solvente depende de:

- Presión aplicada
- Presión osmótica aparente
- Área de la membrana presurizada

Componentes de un sistema de ósmosis inversa:

- Membrana Semi-permeable
- Tubos de Presión conteniendo la membrana
- Bomba generadora de presión
- Válvulas reguladoras de control
- Contenedores del permeado

La unidad de ósmosis inversa es capaz de eliminar cantidades sustanciales de productos químicos inorgánicos (como sales, metales, minerales), microorganismos (cryptosporidium y giardia), y la mayoría de los contaminantes inorgánicos. Además es capaz de rechazar partículas con un peso molecular superior a 150-250 Daltons.

La separación de iones con ósmosis inversa se realiza gracias a la carga de las partículas. Esto significa que los iones disueltos que llevan una carga, son más propensos a ser rechazados por la membrana que los que no se cargan, como los orgánicos. Entre más grande es la carga y cuanto mayor sea la partícula, más probablemente será rechazada.

Características:

- Permite remover la mayoría de los sólidos (inorgánicos u orgánicos) disueltos en el agua, pudiendo en algunos casos llegar a valores cercanos al 100%.
- Remueve los materiales suspendidos y micro-organismos
- Proceso de purificación de forma continua
- Tecnología simple

Las membranas se pueden clasificar en función de diferentes parámetros, de acuerdo con esto, variará la capacidad de absorción y de flujo de agua por unidad de superficie de la membrana.

PARÁMETROS	TIPOS
ESTRUCTURA	Simétricas
	Asimétricas
NATURALEZA	Integrales
	Compuestas por capa fina
FORMA	Planas
	Tubulares
	Fibra hueca
COMPOSICIÓN QUÍMICA	Orgánicas
	Inorgánicas
	Neutras
CARGA SUPERFICIAL	Catiónicas
	Aniónicas
MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE	Lisas
	Rugosas
PRESIÓN DE TRABAJO	Muy baja
	Baja
	Media
	Alta
TÉCNICA DE FABRICACIÓN	De máquina
	Dinámica

Un sistema típico con membranas de ósmosis inversa consiste en tres subsistemas separados: pre-tratamiento, el proceso de membrana y el pos-tratamiento, Figura 5.4.



Figura 5.4

Esencialmente todas las fuentes de agua donde se usan sistemas de membranas deben someterse a ciertos niveles de pre-tratamiento el cual busca preservar la integridad de las membranas, maximizando su eficiencia y durabilidad.

Los procesos de pre-tratamiento usualmente involucran la adición de ácidos, inhibidores de incrustación, o ambos, para prevenir la precipitación de sales poco solubles, seguido de una etapa de filtración de 5 a 20 μm para prevenir la obstrucción por partículas.

El pos-tratamiento puede incluir muchas unidades típicas de un sistema convencional de tratamiento de agua potable, tales como aireación, desgasificación, ajuste de pH, adición de químicos contra la corrosión, fluoración, y desinfección.

Un entendimiento completo de las características de la fuente de agua y las metas de calidad de agua es esencial para el exitoso diseño y operación de una planta de tratamiento con ósmosis inversa, porque los contaminantes presentes en la fuente de agua determinan la combinación de pre- y pos-tratamiento que serán necesarias.

Aplicaciones de la ósmosis inversa:

- Abastecimiento de aguas para usos industriales y consumo de población.
- Tratamiento de efluentes industriales para el control de la contaminación y recuperación de compuestos
- Industria de la alimentación (concentración de alimentos).
- Industria farmacéutica, para la separación de proteínas, eliminación de virus, etc.
- Industria cosmética.
- Agua de enjuagado electrónico y galvánico.
- Industrias de vidrio.

- Soda y plantas de embotellamiento.
- Agua de alimentación de calderas y sistemas de vapor.
- Hospitales y laboratorios.
- Medioambiente (reciclaje).
- Desalinización.

El proceso de ósmosis se diferencia de otros procesos de membranas como por ejemplo filtración o microfiltración en los siguientes aspectos:

- En la filtración todo el caudal pasa a través del elemento separador, el cual impide el paso de partículas sólidas de un determinado tamaño. Mientras que en la ósmosis inversa, solamente una parte del caudal de alimentación pasa a través de la membrana constituyendo el producto, mientras que el resto se elimina sin pasar a través de la membrana dando lugar al rechazo.
- En el proceso de ósmosis inversa no hay acumulación del material separado sobre la superficie de la membrana, como en el caso de la filtración, puesto que el rechazo es el que arrastra este material.
- En la filtración el flujo de agua a tratar es perpendicular a la membrana, mientras que en la ósmosis inversa el flujo es paralelo.
- Tanto en el proceso de ósmosis como en el de ultrafiltración las partículas de dimensiones coloidales son separadas a través de una membrana o filtro, pero se diferencian entre sí por la dimensión de las partículas que son capaces de separar.

5.5.1 Cauces superficiales

Se llama cauce al lecho de un arroyo o de un río, es decir, a la depresión del terreno que contiene el agua. Es el lugar físico donde fluye el agua en su curso, entre las orillas o riberas. Cuando el agua sale de su cauce, se provoca una inundación.

Los cauces superficiales están integrados por el agua de los lagos, ríos y grandes cuerpos de agua.

Tipos de aguas superficiales

- Aguas de escorrentía o aguas salvajes: Son las aguas que fluyen por la superficie sin cauce fijo. El agua procede de la lluvia o del deshielo y erosionan el terreno por el que descienden. Su acción depende, de la cantidad de agua, de la pendiente, de la naturaleza de la roca y de la presencia o no de vegetación.
- Torrentes: Son corrientes de agua de cauce fijo pero corto y de fuerte pendiente porque se encuentran en zonas montañosas. El agua proviene de las lluvias o del deshielo.

- Ríos: Son cursos de agua de cauce fijo y caudal más o menos regular dependiendo del clima de la zona. El cauce de un río presenta tres tramos: alto, medio y bajo en los que predominan respectivamente la erosión, el transporte y la sedimentación.
- Lagos: Son masas de agua de profundidad y extensión diversa según su origen. El agua puede ser salada o dulce.

Distribución del agua en la Tierra

El 97.2% del agua de la tierra corresponde a los océanos, los casquetes polares y los glaciares representan un 2.16 % y un 0.65% se reparte entre las aguas continentales superficiales (lagos, lagunas y ríos) y las aguas subterráneas como también el vapor de agua.

Cuando hablamos de porcentajes en cuanto a la distribución del agua en el planeta debemos aclarar que la cantidad de agua salada es del 97%, sólo el 3% corresponde a aguas dulces y únicamente el 1% es posible de ser potabilizada para consumo humano.

El **agua salada** se encuentra distribuida en los océanos: Pacífico, Atlántico, Índico y el Ártico. Estos océanos cumplen una función importante que es la de amortiguar, térmicamente hablando, el calor del agua y el contenido de oxígeno y dióxido de carbono, siendo importantes moduladores de la vida que se desarrolla en la tierra y también del clima.

Las costas son áreas también denominadas ecosistemas de transición, en donde se desarrolla una diversa vida en cuanto a flora y fauna, albergando un 90% de organismos.

El **agua dulce** se encuentra distribuida en los continentes en forma de ríos, glaciares, lagos y aguas subterráneas.

Tipos de ecosistemas acuáticos

Podemos clasificarlos en dos grandes grupos, dependiendo de si están constituidos por agua salada o dulce.

- Ecosistemas acuáticos marinos (de agua salada): representado por los mares, océanos y marismas.
- Ecosistemas acuáticos de agua dulce: ríos, arroyos, lagos, lagunas, pantanos y humedales.

Dentro de esta clasificación de ecosistemas acuáticos de agua dulce, si atendemos al "comportamiento" del agua dentro del ecosistema, podemos distinguir además entre ecosistemas lóticos, en los que sus aguas siguen su curso hacia una sola dirección principalmente (ríos y arroyos), y los ecosistemas lénticos, aquellos que presentan una estructura cerrada, en la que sus aguas están permanentemente estancadas (lagos y lagunas, pantanos y humedales)

ECOSISTEMAS LÉNTICOS	ECOSISTEMAS LÓTICOS
Aguas estancadas	Aguas en movimiento
Resisten mejor la sequía	Se evaporan fácilmente en época de sequía
Son más profundos	Son más superficiales
Tardan más en congelarse y descongelarse	Se congelan y descongelan con facilidad
Lagos, lagunas, estanques, humedales y pantanos	Ríos, arroyos, riachuelos, canales y manantiales

Los cuerpos lóticos son los cuerpos de agua que permanecen en movimiento, incluyendo los ríos y arroyos, los cuales se diferencian por varias características: tamaño, longitud y caudal. Estos cuerpos en movimiento se diferencian de los cuerpos de agua lénticos (quietos) en tres aspectos: la corriente que es un factor limitante, el intercambio entre tierra-agua y la disponibilidad de oxígeno, salvo cuando hay índices serios de contaminación.

Ríos: características generales

El río principal con todos sus afluentes constituye una red fluvial, también llamada cuenca hidrográfica. El caudal de un río depende de las fuentes que lo alimentan, de la cuantía de las precipitaciones y aguas de deshielo, del grado de permeabilidad de los terrenos que atraviesa -en regiones cársticas son frecuentemente los ríos subterráneos- del coeficiente de evaporación, etc.

Los cursos de agua varían en cuanto a velocidad de flujo, temperatura, material en suspensión y otros factores que determinan el tipo de flora-fauna que se encuentra a lo largo del recorrido.

Un río, nace en un punto elevado, donde se sitúa el manantial o un lago de alta montaña, éstas aguas fluyen hacia abajo con velocidad dependiente del relieve que encuentra en su recorrido. La velocidad de la corriente disminuye poco a poco al ir perdiendo altitud y el volumen de agua aumenta hasta que el río, se aquiete o remanse.

Características de relevante importancia:

- 1- Su nacimiento
- 2- Llanura aluvial
- 3- Meandros (recodos y curvas que forman un río en su curso)
- 4- Delta
- 5- Desembocadura

Las aguas continentales suelen formar cuencas hidrográficas en las que los ríos confluyen creando habitualmente corrientes de caudal cada vez mayores.

Las Cuencas Hidrográficas se dividen en:

- Cuencas Exorreicas: ocupan la mayor parte del territorio, con dos vertientes distintas, la del Atlántico en la que se distinguen la Cuenca del Plata, con el Río de la Plata, el Río Paraná, el Río

Uruguay y el Río Paraguay. Y además dentro de ésta topología de cuencas se encuentra la vertiente del Océano Pacífico.

- Cuencas Endorreicas: formada por ríos cortos de régimen torrencial pertenecientes a la Puna, las sierras Pampeadas y el sistema de Desaguadero.
- Cuencas Arreicas: caracterizadas por la ausencia de ríos o de formación transitoria, como en las zonas semiáridas del Chaco.

Cuerpos Lénticos, a este grupo pertenecen los lagos, lagunas y humedales. Una característica que los diferencia de los cuerpos lóticos, es la menor renovación de sus cuerpos acuosos, por esto mismo que sus cursos se ensanchan y se enlentecen, en los que se distinguen tres zonas de relevancia:

- 1- Zona del Litoral: presente en la orilla de los lagos y lagunas, zona poco profunda. En cuanto a biodiversidad es la más habitada.
- 2- Zona Limnética: aguas abiertas, alejadas de la orilla y escaso nivel lumínico.
- 3- Zona Profunda: se extiende por debajo de la zona limnética y abarca desde éste límite hasta el fondo, la biodiversidad dependiente de la zona limnética y litoral debido a la presencia de luz.

Los humedales son áreas que se inundan temporariamente, aquí la napa freática aflora en la superficie o en suelos de baja permeabilidad cubiertos por agua poco profunda.

Todos los humedales comparten una propiedad primordial: el agua juega un rol fundamental en el ecosistema, en la determinación de la estructura y las funciones ecológicas del humedal.

5.6. Deshielo

El deshielo es la fusión de las nieves y de los heleros, como consecuencia del aumento de las temperaturas. En la primavera el deshielo libera enormes volúmenes de agua congelada durante el invierno; crece así el caudal de los ríos, eventualmente hasta provocar inundaciones, sobre todo si llueve en la cuenca hidrográfica del río. En las regiones muy frías, el proceso se agrava por la fragmentación de la capa de hielo que cubre los lagos y los cursos de agua.

Este es un fenómeno natural que puede responder tanto a causas naturales como artificiales. Una de ellas, parten de un punto en concreto: las actividades antrópicas o humanas. A causa de ellas, comienza un desgaste de la capa de ozono, lo que lleva a un aumento de la radiación ultravioleta y por consiguiente el calentamiento global (incremento en el tiempo de la temperatura media de la atmósfera terrestre y los océanos).

Estos campos de hielo son extensas áreas mesetas rocosas cubiertas por un manto de hielo, cuyos márgenes forman glaciares y ventisqueros, que desembocan, a través de canales y fiordos, a algún lago o al mar. Los campos de hielos se ubican principalmente en las zonas polares y patagónicas y cubren diversos accidentes geográficos, como lagos o enormes cordones montañosos.

Los glaciares son cuerpos de hielo (biselado y estratificado) y de nieve granulada, que se ha formado por la acumulación, compactación y recristalización de la nieve acumulada. Una vez que alcanza un espesor determinado puede moverse pendiente abajo por la acción de la gravedad.

Estos campos de hielo son las principales reservas de agua potable del mundo, por lo que tienen un gran valor estratégico. Debido a que dependen de la precipitación y la temperatura, son indicadores del cambio climático. Además constituyen componentes cruciales de muchos sistemas hidrológicos de montaña.

6. POTABILIZACIÓN DEL AGUA

6.1. Introducción

El agua es una sustancia indispensable para la supervivencia de los seres vivos. Tiene características muy importantes que la hacen una sustancia única. Sus propiedades en general son anómalas, es decir inesperadas para su fórmula química. Por su fórmula y peso molecular se esperaría que sea una sustancia gaseosa, sin embargo se trata de un líquido con punto de fusión de 0°C y ebullición de 100°C y una elevada densidad. Esta anomalía se debe a la posibilidad de establecer puentes de hidrógeno entre sí. Su abundancia es otra característica importante y más aún la necesidad que tienen de ella todos los organismos vivos, incluyendo el ser humano.

Según la OMS el agua potable apta para el consumo humano debe reunir una serie de características:

- No debe tener sustancias o microorganismos que dañen la salud.
- Debe ser incolora (sin color), inodora (sin olor), e insípida (sin sabor).
- Debe tener una cantidad adecuada de gases y sales disueltas.

Para cumplir con estos requisitos, las aguas procedentes de los ríos, necesitan un tratamiento complejo y costoso antes de ser suministradas a los consumidores, debido a que las precipitaciones traen cantidades apreciables de materia sólida a la tierra como el polvo, polen, bacterias, esporas, e incluso, organismos mayores.

Las emisiones domésticas e industriales también incorporan materiales a la atmósfera, los cuales son almacenados en las nubes y posteriormente son devueltos a la tierra en las precipitaciones incluyendo una gran cantidad de productos químicos. La cantidad y tipo de impurezas en las precipitaciones varían con la localización y la época del año, y pueden afectar tanto a aguas superficiales como acuíferos subterráneos. El uso de la tierra, incluyendo la urbanización y la industrialización, afectan significativamente la calidad del agua, siendo la agricultura la que produce un efecto más profundo en este recurso. Las actividades mineras, ganaderas e industriales puede aportar al agua una gran cantidad de compuestos indeseables.

La complejidad y el costo del tratamiento se incrementan proporcionales al deterioro de la calidad del agua utilizada en el proceso.

Solo el 3% del agua que existe en toda la superficie terrestre es apta para consumo humano, sin embargo la nieve y los glaciares no son aprovechables por lo que el agua para ser consumida proviene de acuíferos, ríos y arroyos, lagos y lagunas, que como se vio en clases previas es muy escasa. Si bien estas fuentes proveen agua que podría ser consumida por humanos, en la mayoría de los casos no

cumple todas o algunas de las características mencionadas más arriba. En tales casos el agua requiere de un proceso de potabilización.

6.2. Definición

La potabilización es un proceso que se lleva a cabo sobre cualquier agua para transformarla en agua potable y de esta manera hacerla absolutamente apta para el consumo humano.

Según el Código Alimentario Argentino (CAA), toda agua que se destine al consumo humano “no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente”.

Dado que el agua extraída de ríos, pozos u otras fuentes normalmente presenta turbidez, malos olores y sabores, microorganismos (bacterias, hongos, protozoos, etc.) y en algunos casos sólidos disueltos en exceso (arsénico, nitritos, nitratos, etc.) es necesario purificarla mediante una planta potabilizadora apropiada.

El proceso de potabilización en general elimina impurezas que pueden darle color y turbidez y también el proceso elimina los microorganismos. Es importante tener presente que la potabilización normalmente no elimina las sustancias disueltas, puedan o no ser tóxicas para las personas. Cuando se realizan procesos que tienden a eliminar uno o más componentes solubles, se habla de un proceso de remediación. Si el proceso de remediación incluye algún tipo de organismo vivo, se habla de biorremediación. Estos serán tratados en clases posteriores.

6.3. Tipos de potabilización

1. Calor

La forma más eficaz de eliminar todos los microorganismos que originan enfermedades, es calentarla hasta el punto de ebullición. Para asegurar su potabilidad debe hervir (100°C) vigorosamente durante 1 minuto y después enfriarse a temperatura ambiente. Menores temperaturas pueden bastar, pero debe prolongarse el tiempo de calentamiento, considerándose útiles las temperaturas mayores a 60°C.

2. Desinfección química

Los desinfectantes químicos más utilizados en tratamiento de agua son el yodo y el cloro. Si el agua está turbia es importante filtrarla previamente para eliminar cualquier sedimento o materia flotante. Después se tratará el agua con el yodo o el cloro. Si el agua está fría también disminuye la eficacia de estos productos, por lo que en lo posible debe utilizarse agua a temperatura de 25°C o más.

•Yodo

Es preferible al del cloro por presentar tres ventajas:

a) es más fácil de manejar

- b) se inactiva menos que el cloro por sustancias orgánicas
- c) protege contra protozoos y sus formas quísticas, lo que lo hace especialmente útil en regiones tropicales.

El riesgo de utilizar yodo, en general, es bajo. Una sobredosis aguda provoca el vómito. De cualquier forma, no se debe utilizar yodo en ninguna de sus formas para desinfectar el agua de forma prolongada (más allá de unas pocas semanas) y nunca para el agua de bebida de embarazadas, personas con enfermedades tiroideas o personas con hipersensibilidad conocida a este compuesto.

•Cloro

No es tan fiable como el yodo para eliminar los organismos causantes de enfermedades, sobre todo cuando existe turbidez en el agua a tratar. Pero puede resultar útil, sobre todo en combinación con otros métodos (filtración, calor...). Tiene la ventaja de ser una forma de desinfección más económica y fácil de encontrar, en forma de hipoclorito de sodio.

La dosis recomendada varía según la presentación elegida. Por ejemplo, con hipoclorito de sodio al 5% la dosis recomendada es de 2 gotas/litro de agua a potabilizar. Una vez agregado el hipoclorito de sodio se debe dejar al menos 30 minutos para su acción. El agua debe quedar luego de ese tiempo con un muy leve olor a cloro. La cantidad puede variar según la cantidad de materia orgánica de la muestra de agua. Según la ley provincial de Santa Fe 11220 el cloro activo no debe superar 0.5 mg/L. Si la muestra de agua no consumiera nada de cloro, por no tener materia orgánica oxidable, se requeriría de una solución de NaClO al 5% un volumen de 0.01 ml de esta solución por cada litro de agua, para alcanzar el valor exigido por la ley. Con 2 gotas/litro (equivalente a 0.1 ml de lavandina/litro) la concentración de cloro activo alcanzada sería 5 mg/l, que supera 10 veces el valor permitido. Pero se entiende que la lavandina se está agregando a un agua con materia orgánica y contaminación microbiológica, por lo cual en los 30 minutos de reposo, se consumirá gran parte del hipoclorito transformándose en cloruro.

3. Filtros

Los filtros más comunes son los de cerámica, los de membrana y los de carbón en bloque. El tema será desarrollado en clases posteriores

4. Luz Ultravioleta (UV)

Muchos datos demuestran que la luz UV puede matar diversos microorganismos presentes en el agua, así como los virus. El efecto depende de la dosis y tiempo de exposición UV con un mínimo de 4 horas, y requiere de agua clara. Es importante tener presente que la luz UV no podrá eliminar contaminación por compuestos químicos.

5. Existen varios productos comunes que tienen efectos antibacterianos en el agua como el peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, entre otros. Pero no

existen datos suficientes para recomendar para la desinfección del agua con estos productos.

6.4. Proceso de potabilización

El agua que proviene de fuentes superficiales (ríos, lagos), se potabiliza a través del proceso mostrado en la Figura 6.1. Como se puede ver el proceso se simplifica en las siguientes etapas: coagulación, decantación, filtrado, alcalinización, desinfección y distribución.



Figura 6.1

El agua subterránea o de pozo también debe ser potabilizada para beberla sin riesgo para la salud.

El agua de napa es naturalmente limpia porque al ingresar a la zona de acuíferos (ríos subterráneos) se filtra por las diferentes capas que componen el suelo, hasta almacenarse en depósitos subterráneos o napas, que la conservan aislada de focos de contaminación.

Al extraerla de nuestros pozos de captación subterráneos, es necesario desinfectarla con el agregado de cloro. También se controlan las características físicas y químicas del agua.

En algunas localidades, cuando el contenido de sustancias disueltas con algún riesgo para la salud es elevado, el agua de pozo es sometida a un superfiltrado por un sistema llamado ósmosis inversa, en plantas de tratamiento especial.

En Rosario Centro, la fuente de agua utilizada para la potabilización proviene del Río Paraná. Esta tiene lugar en la planta potabilizadora “Agua Santafesinas”.

Las etapas que se realizan en la misma son:

1. Captación

El agua para potabilizar que se extrae del río es marrón por las partículas de arcilla y tierra que trae desde sus afluentes. El primer paso consiste en eliminar sólidos de gran tamaño. Se suele colocar una reja para evitar que se filtren peces o ramas. Después, con la ayuda de un desarenador se separa la arena del agua para evitar que pueda dañar las bombas de la planta potabilizadora. En esta etapa también es habitual un pre desinfección para destruir algunas sustancias orgánicas.

2.Coagulación – Flocculación:

Para empezar el proceso, las bombas de baja presión transportan el agua hasta una cámara de mezcla, donde se incorporan los componentes que la potabilizan. En esta fase del proceso se ajusta el pH mediante la adición de ácidos o de álcalis y se añaden al agua agentes coagulantes. Este proceso se llama flocculación y en él se forman partículas grandes que luego decantarán.

3.Decantación

El agua pasa por grandes piletas donde se vuelve más clara. En el decantador se separa por gravedad las partículas en suspensión que transporta el agua. Los sedimentos más densos se quedan en el fondo, donde se eliminan y los menos densos continúan disueltos en el agua decantada.

4.Filtración

En esta etapa ingresa a filtros donde se eliminan los restos de partículas. Tras el proceso de decantación, se hace pasar el agua por un medio poroso para eliminar los sedimentos menos densos y de menor tamaño. Estos filtros terminan de filtrar impurezas. Existen diferentes tipos de filtros, como de arena o carbón activado, y éstos pueden ser abiertos y por gravedad o cerrados y a presión.

5.Cloración- desinfección del agua

Finalmente, se añade cloro para eliminar cualquier tipo de microorganismos. Si se quieren eliminar agentes patógenos de aguas subterráneas o manantiales naturales, se puede conseguir también a través de la irradiación de rayos ultravioletas o con la aplicación de ozono, por ejemplo.

6.Análisis del agua y distribución:

Una vez finalizado el proceso en la planta, es imprescindible realizar diversos análisis del agua para asegurarse de que el proceso de potabilización ha sido exitoso. Los controles de calidad de la misma abarcan todas las etapas del tratamiento, comenzando por el agua cruda, luego en las etapas de tratamiento y a la salida de las plantas potabilizadoras o centros de distribución.

El agua potable debe ser incolora, inodora e insípida y cumplir con la reglamentación vigente de cada país.

Así el agua está lista para llegar a cada hogar a través de la red de cañerías.

La Figura 6.2 resalta algunos aspectos de la potabilización de agua en la provincia de Santa Fe.

7. REMEDIACIÓN Y BIORREMIEDIACIÓN DE AGUAS

Lupo M

7.1. Introducción a la remediación y biorremediación

La **remediación ambiental** es el proceso por el cual se remueven contaminantes del suelo, agua y aire de un determinado lugar para proteger la salud humana y el medio ambiente. La remediación está regulada por diferentes agencias como Agencia de Protección Ambiental (EPA) de USA, y en nuestro país por leyes nacionales y Agencias Ambientales Provinciales.

La **biorremediación ambiental** es el proceso que utiliza la biotecnología (microorganismos, plantas, hongos o sus productos o enzimas derivadas) para remover contaminantes de un determinado lugar para proteger la salud humana y el medio ambiente. En general es más económica y genera menos residuos secundarios que la remediación.

En relación a la remediación y biorremediación del agua hay muchos tratamientos en estudio y en uso, con nanomateriales, agregando compuestos químicos, bacterias, plantas, etc. Mayoritariamente hay dos grandes usos de estos tratamientos, uno para remediación del agua de consumo y el otro para las aguas residuales. En este capítulo nos vamos a centrar en la remediación y biorremediación de aguas de consumo humano.

La parte económica es uno de los factores más importantes para la selección de la tecnología de remediación de contaminantes. En general, las poblaciones de estándar de vida alto o medio tienen relativamente fácil acceso a métodos para eliminar los contaminantes del agua de bebida o a fuentes de agua sin contaminantes (aguas envasadas, etc). Esto es diferente en localidades aisladas, alejadas de los centros urbanos y con pocos medios económicos. Donde la cantidad de habitantes, la incidencia de enfermedades crónicas, las condiciones de vida, la falta de agua segura, la pobreza y otras variables socioeconómicas determinarán la tecnología más conveniente para la remediación del agua. Una gran desventaja de la mayoría de las técnicas de remediación que veremos a continuación es que requieren un monitoreo y un mantenimiento constante, que a veces no es posible lograr en áreas rurales o en asentamientos urbanos periféricos. Hay un gran número de factores sociales y políticos que juegan roles decisivos en la implementación de nuevas tecnologías.

Uno de los tratamientos más utilizados y difundidos de remediación de aguas de consumo es la utilización del proceso de ósmosis inversa, cuya explicación está desarrollada en otros capítulos. Es el más eficiente en la eliminación de todos los

contaminantes del agua pero no es muy útil para grandes volúmenes de agua, su alto costo y la generación de un residuo, que es la membrana y aguas con alto contenido iónico es un problema que requiere estrategias especiales, para que el agua residual no regrese al medio ambiente. Otra contra es que también elimina algunos componentes que no solo no son nocivos, sino que son micronutrientes necesarios como el yodo, calcio, magnesio. Esta desventaja de la ósmosis inversa puede ser minimizada, ya que el aporte de estos micronutrientes en el agua es bajo y los mismos se hallan también en otros alimentos y en mayor concentración.

7.2. Contaminación de aguas con fluoruro y arsénico

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el fluoruro y el arsénico se encuentran dentro de las 10 sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública. Dichas sustancias se encuentran de forma natural en los suelos y aguas de nuestro país. Por lo cual el Código Alimentario Argentino (CAA), siguiendo las recomendaciones de la OMS, ha establecido como límite superior aceptable para el agua de consumo 1.5 mg fluoruro/L (1.5 ppm) y 0.01 mg arsénico/L (0.01 ppm). Estos valores están a su vez regulados a nivel provincial, y algunas provincias admiten valores mayores.

7.2.1 Fluoruro

La corteza terrestre contiene 300 mg de fluoruro (F) por cada kilogramo de la misma (300 ppm) y se encuentra formando parte de rocas y sales, como el fluoruro de calcio, fluoraluminato de calcio y principalmente como fluoruro de sodio. El F ingresa al organismo en forma espontánea o como recurso terapéutico en tratamientos odontológicos, siendo la forma más común la ingestión con el agua de bebida. Un estudio reciente realizado en nuestro laboratorio ha revelado que un 28 % de las aguas de consumo de la provincia de Santa Fe supera este límite. Otros trabajos realizados en Argentina muestran resultados coincidentes. Uno de ellos en el sudeste de la Pampa húmeda, donde el 97% de las muestras analizadas superan el valor límite de fluoruro en agua de consumo. En otro estudio en la región central-oeste de Chaco se encontró que el 9 % de las muestras analizadas superaban el límite propuesto por la OMS. Si bien la instalación de plantas de ósmosis inversa, los acueductos regionales con agua de río de bajo contenido de fluoruro y el consumo de aguas envasadas reduce notablemente la exposición de la población a cantidades excesivas de fluoruro, en zonas alejadas de los centros urbanos o por escasez de recursos económicos, la exposición al fluoruro es un problema aun no resuelto completamente. A su vez, hay otros países como China y Tanzania donde el porcentaje de la población que presenta fluorosis es muy grande. Los efectos de la fluorosis han sido poco estudiados en Argentina, pero un estudio de nuestro laboratorio indica resistencia a la insulina en habitantes del sur de la provincia de Buenos Aires. Si bien los estudios actuales

indican que las consecuencias de la ingesta de agua con elevado contenido de fluoruro aumentan de manera directa con la concentración de fluoruro, un trabajo reciente realizado en nuestro laboratorio muestra que los efectos del fluoruro podrían manifestarse con concentraciones más bajas en personas con déficit moderado de la función renal.

7.2.2 Arsénico

En relación al arsénico, es un metaloide que en general se encuentra en dos estados de oxidación, +3 y +5, por lo cual su remediación del agua es más compleja. La forma trivalente, As(III), se puede encontrar como ácido arsenioso o como una de las especies resultantes de su disociación. La forma pentavalente As(V) también se puede encontrar como ácido arsénico o como sus especies disociadas. Los dos ácidos tienen patrones de disociación diferentes y dependientes del pH. Las concentración de arsénico (III o V) en el agua pueden variar desde concentraciones menores a 10 ug/L (ppb), en aguas superficiales, hasta más de 400 ppb en ríos y lagos contaminados de forma natural o industrial. Al consumir de forma crónica aguas con concentración de arsénico mayores a las recomendadas por la OMS se puede generar una afección conocida como HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico). La misma se caracteriza por lesiones cutáneas, hiperqueratosis palmar y plantar, que pueden generar lesiones cancerosas, alteraciones cardíacas, vasculares, neurológicas como endócrinas.

7.2.3 Remediación de aguas con fluoruro

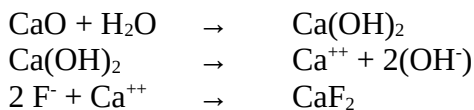
La remediación de aguas con elevado contenido de fluoruro es una práctica común. Dieciséis trabajos presentados sobre el tema en el XXXth Congreso de la International Society for Fluoride Research, Szczecin, Polonia, avalan esta aseveración. En estos trabajos se muestra la búsqueda de recursos abundantes y en especial residuos de la zona, que permitan la remediación del agua con alto contenido de fluoruro. En algunos casos el recurso es escaso o requiere una gran inversión para su obtención. Hay una gran variedad de métodos, cuyos más relevantes y utilizados se mencionan a continuación:

1. Precipitación por calcio.
2. Precipitación más coagulación con hierro (III), aluminio activado, alumbre disuelto (fangoso) y calcio.
3. Intercambio iónico.
4. Ósmosis inversa
5. Electrodiálisis.
6. Técnica Nalgonda.

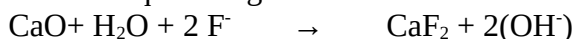
Según algunos autores los métodos de coagulación son efectivos pero no se llega a desfluoridar hasta concentraciones deseadas. Los procesos que involucran membranas son caros de instalar, y las membranas se desgastan y saturan, y

generan un contaminante adicional, que es la membrana sumado a agua con alta concentración de iones (el agua que retuvo los iones). Los electroquímicos son caros y difíciles de operar. La técnica Nalgonda es una de las más utilizadas en países en desarrollo, comprende la adición de alumbre, cal e hipoclorito de calcio al agua. La desventaja principal es la adición de aluminio al agua 2-7 mg/L (mayores valores de los permitidos por la OMS, 0.2 mg/L) por lo que se debe dosar y controlar habitualmente.

En relación a la precipitación por calcio en el Centro Universitario de Estudios Medioambientales (CUEM) de la Facultad de Ciencias Médicas de la UNRosario, hemos desarrollado un método que se basa en la utilización de cáscara de huevo. La ventaja de la cáscara de huevo es que es un residuo generado a nivel doméstico en cantidades importantes. En nuestro país se estima un consumo promedio de: 200 huevos/habitante/año. Con una cantidad de 40 millones de habitantes y con un peso promedio de 5 g de la cáscara/huevo, en Argentina se estarían generando 40000 toneladas al año. Para que se pueda utilizar para la remediación de aguas fluoradas la cáscara de huevo se incinera por lo cual el carbonato de calcio se transforma en óxido de calcio que reacciona con el agua para formar hidróxido de calcio. Las siguientes ecuaciones químicas representan las reacciones que apoyan el uso de cáscara de huevo incinerada para la remediación del agua fluorada.



Ecuación química global



El CaF_2 formado es una sal insoluble, de esa manera se elimina el fluoruro del agua porque queda en el precipitado. La capacidad de defluoridación de la cáscara de huevo incinerada es: 0.58 mg F/g de medio. La utilización de la cáscara de huevo para la eliminación del fluoruro del agua es por un lado, una forma de reciclaje de residuos y por otro una forma de remediación con alto potencial, por su muy bajo costo y su gran disponibilidad. A priori se puede estimar que la utilización, a nivel hogareño no tendría problemas en la separación y utilización de la cáscara, pero a nivel de potabilización en plantas para centros urbanos, se vislumbra el problema de la separación del residuo, que evidentemente debería ser llevado a cabo en el hogar con posterior recolección. Otro problema no siempre contemplado en este tipo de procesos es la disposición final del residuo con alto contenido de fluoruro. Dado que el residuo es una sal de calcio, se ha propuesto desde nuestro laboratorio la inclusión en materiales de construcción y su disposición final en estructuras edilicias. No hemos investigado aun el efecto que el agregado planteado tiene sobre la resistencia de los materiales.

En el momento la forma más utilizada al menos en las zonas investigadas es la ósmosis inversa. La Figura 7.1 muestra los valores de fluoruro en aguas de ósmosis inversa en comparación con el agua de pozo y de red, donde se ve claramente la eficacia del proceso de ósmosis inversa en la remediación de fluoruro. Se muestra un gráfico de cajas y bigotes, donde las cajas muestran los percentilos 25 y 75 % (extremo inferior y superior de la caja), la línea dentro de la caja marca el valor de la mediana (percentilo 50 %), las líneas de puntos denotan el rango y los círculos los valores extremos.

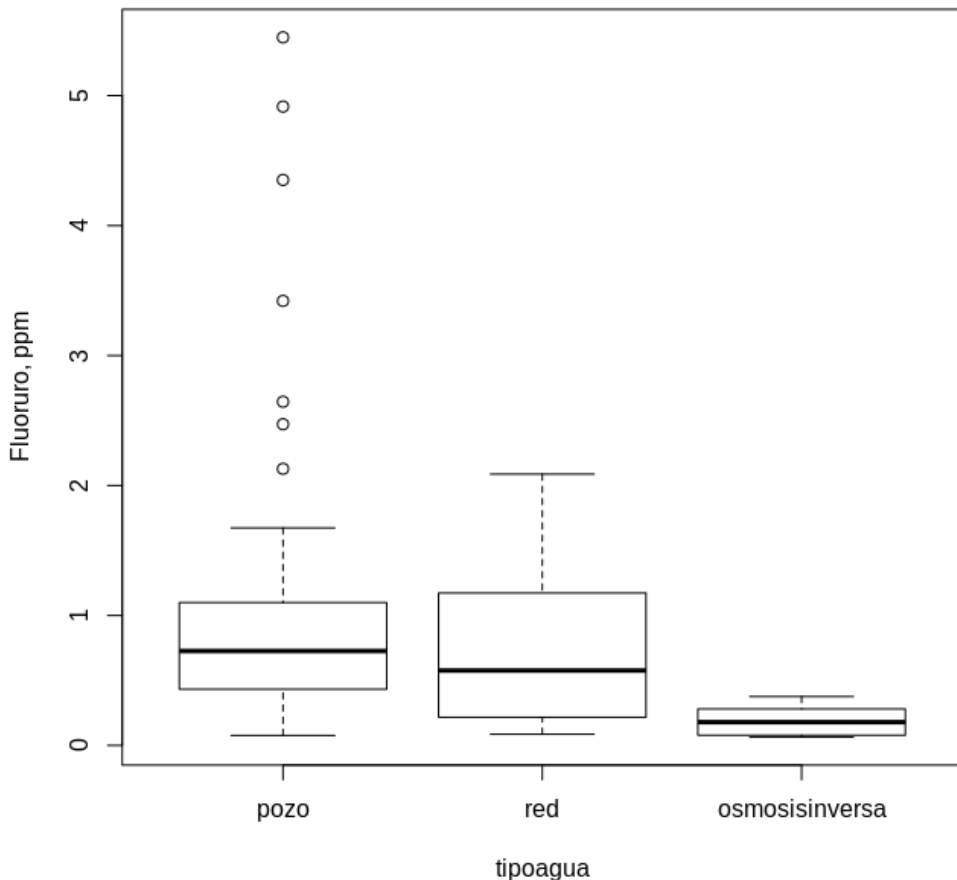


Figura 7.1

Una práctica común de aplicación hogareña son los filtros comerciales de los cuales existen diferentes marcas disponibles en el mercado. Estos filtros se

conectan a una canilla y permiten la obtención de agua filtrada. Otros se colocan en dispenser de agua, a través de los cuales pasa el agua de red. Estos filtros no remedian el fluoruro del agua, como lo muestran los valores hallados en el CUEM sobre 10 muestras de agua analizadas: fluoruro sin filtro (0.25 ± 0.07) ppm y con filtro (0.27 ± 0.12) ppm.

7.3. Remediación de aguas con arsénico

La mayoría de las tecnologías se basan en unos procesos químicos básicos que se aplican simultánea o secuencialmente: oxidación/reducción, precipitación, adsorción e intercambio iónico, separación sólido/líquido, etc. La especie arsenical que se elimina más fácilmente es la forma pentavalente por lo cual la mayoría de las tecnologías realiza un tratamiento oxidativo previo para el As(III), donde el As(III) se oxida a As(V). Al igual que en el caso del fluoruro existe gran variedad de métodos, en general los podemos clasificar en:

1. Oxidación, precipitación y precipitación formando flóculos coagulados.
2. Rratamiento con carbonato de calcio.
3. Adsorción en distintos medios.
4. Resinas de intercambio iónico.
5. Tecnologías de membrana.

El As(III) puede oxidarse por un gran número de agentes químicos como el cloro gaseoso, el hipoclorito, permanganato, ozono, óxidos de manganeso, peróxido de hidrógeno, entre otros. En Europa y en USA se utiliza ozono en reemplazo del cloro, por la reacción del cloro con la materia orgánica. El permanganato de potasio se usa en los países en desarrollo. El agua oxigenada puede ser efectivo si el agua contiene altos niveles de hierro. La irradiación ultravioleta sola y en conjunto con óxido de titanio también puede usarse. También, el uso de piedra caliza en presencia de agua y ácido carbónico para formar carbonato de calcio; este compuesto adsorbe entonces el arsénico, y el proceso continúa por coagulación. Las desventajas son que se obtienen aguas con pH alto, es necesario altas cantidades de coagulante y es difícil llevar el arsénico a niveles bajos. En los métodos de precipitación se tiene en cuenta la insolubilidad de algunos compuestos al reaccionar con el arsénico como el sulfuro, calcio o hierro. La solubilidad depende del pH entre otras variables. Además como mencionamos anteriormente, este método genera un precipitado que va a estar altamente contaminado con arsénico. En las resinas de intercambio iónico, el arsénico se intercambia con otros iones de la resina, en general de matriz polimérica, se usan de cloruro, por ejemplo.

La adsorción con alúmina activada, el intercambio iónico, la nanofiltración y electrodiálisis inversa son métodos empleados a menor escala. A gran escala los métodos de coagulación-floculación son muy usados. Mientras que el proceso de

ósmosis inversa es uno de los más utilizados en nuestro país. En la Figura 7.2 se muestran los valores de arsénico en aguas de pozo, red y ósmosis inversa, que muestra la efectividad de este método.

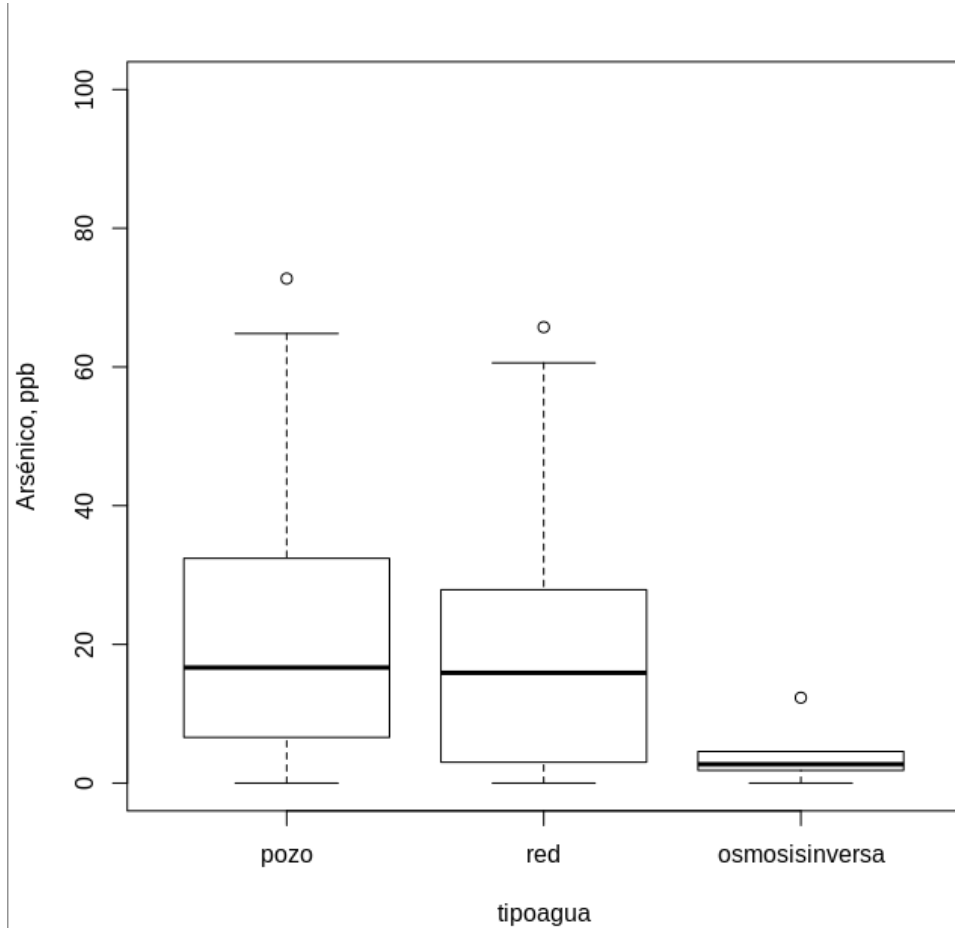


Figura 7.2

Nuevamente los filtros comerciales estándares de uso doméstico disponibles a nivel local en el mercado no remueven el arsénico. Los datos siguientes fueron obtenidos en el CUEM, sobre 10 pares de muestras de agua: Arsénico sin filtro (3.0 ± 3.7) ppb, con filtro (7.0 ± 5.2). Estos datos corresponden a muy bajas concentraciones de arsénico y no disponemos de datos del funcionamiento del filtro en aguas con arsénico en valores que supere a los recomendados por la legislación.

7.4. Método de remediación conjunta de fluoruro y arsénico del agua

En el Centro de Ingeniería Sanitaria de la UNR se ha desarrollado un método (ArCIS-UNR), que se basa en los procesos de coagulación-floculación-adsorción-filtración para la remoción de arsénico y fluoruros. El proceso ArCIS-UNR, se basa en un proceso de coagulación-floculación seguido de una doble etapa de filtración. Este método resulta particularmente aplicable para tratar aguas con arsénico que poseen bajos contenidos de sales totales. El proceso se inicia con la captación de las aguas subterráneas desde pozos de extracción. El agua extraída es almacenada en una cisterna de compensación, posteriormente se añade en primera instancia hipoclorito de sodio para asegurar que el arsénico se encuentre como arseniato que es la especie más fácil de remover y luego ácido sulfúrico para disminuir el pH. Por último se agrega policloruro de aluminio que actúa como coagulante. Luego del agregado de los productos químicos el agua pasa por un filtro ascendente o prefiltro, formado por grava de granulometría específica. El agua desde el prefiltro es llevada hacia el filtro de arena descendente. El agua que sale del filtro se envía a un tanque de distribución para luego ser llevada a destino a través de la red de distribución de agua potable. Los filtros deben ser lavados periódicamente. El agua de lavado no es descartada, sino que es llevada a una pileta de recuperación donde los sólidos sedimentan y el sobrenadante es recirculado a la entrada de la planta.

Este procedimiento se aplica en algunas localidades de la provincia de Santa Fe, y algunas del resto del país. La metodología puede disminuir el arsénico a valores cercanos a 10 ppb, cumpliendo con la exigencia de la OMS. Sin embargo, la gran demanda de agua de la población imposibilita abastecer totalmente a la misma con agua remediada, por lo que se opta por mezclarla con agua sin remediar. En estas condiciones y sobre dos muestras de agua medidas en días diferentes en sitios donde se aplica este método, se obtuvieron los siguientes valores para la concentración de arsénico: 107 ppb y 59 ppb, ambos valores superan los límites provinciales establecidos por la ley 11220. Con respecto a los valores de fluoruro de las mismas muestras se obtuvieron los siguientes valores: 1.3 y 1.4 ppm, que si bien están debajo del límite obligatorio exigido por ley están muy cercano a él.

7.4.1

8. FILTROS DE USO DOMÉSTICO

Neira MV

8.1. Introducción

Como hemos visto, el agua es esencial para sustanciar la vida. Razón por la cual desde el principio de la existencia del ser humano, el agua ha sido uno de los ejes fundamentales en los que se ha basado el desarrollo de cualquier asentamiento y civilización. El agua para bebida humana no siempre estuvo accesible de fácil manera, de allí que surgieron métodos de filtración a través de arena y carbón, que nos acompañan hasta nuestros días. Los primeros dispositivos de filtrado se fabricaron en el siglo XVII, y en 1746, el científico Francés Joseph Amy recibe la primera patente por el diseño de un filtro de uso doméstico. Estos filtros estaban hechos de algodón, fibras de esponja y carbón. Con la expansión de enfermedades como el cólera y sumado a los avances en microbiología, nacida a mediados del siglo XIX, se le fue dando cada vez mayor importancia al aspecto bacteriológico del agua. Surgieron así numerosas investigaciones sobre la presencia de microorganismos en el agua y modos de eliminación de los mismos, y ya a finales de siglo muchas ciudades ya habían construido plantas de filtración masivas como las que utilizamos hoy en día. Sin embargo, en la actualidad se le ha vuelto a dar importancia a la filtración doméstica del agua de consumo, acompañado por el surgimiento que se ha dado en las últimas décadas de un número cada vez mayor de empresas que comercializan filtros de uso doméstico.

8.2. ¿Qué es un filtro de agua?

Es un aparato compuesto generalmente por uno o más materiales porosos que tienen como objetivo mejorar la calidad del agua de consumo, atrapando las partículas que el agua trae, las cuales pueden ser tóxicas o perjudiciales para la salud. Estos dispositivos pueden actuar utilizando solo barreras físicas, o complementando su acción con productos químicos o radiación ultravioleta (UV).

8.2.1 Funcionamiento

Un filtro purificador de agua, cuenta con una serie de capas que van filtrando el agua de forma casi instantánea para luego salir por la canilla. Estas capas tienen una serie de características y propiedades específicas que permiten eliminar los distintos elementos que puede contener el agua como: partículas de polvo, óxidos y sólidos en suspensión, cloro, sales, minerales, metales, virus y bacterias y aquellos compuestos que originan olor y mal sabor del agua, entre otros.

En general, la mayoría de los filtros cumplen su función gracias a los procesos de adsorción, intercambio iónico, filtración y ultrafiltración.

8.2.2 Adsorción

La adsorción es el proceso de atracción de los contaminantes mediante procesos químicos y físicos que causan que éstos se ‘adhieran’ a las superficies de los adsorbentes para su eliminación posterior. El principal material utilizado es el Carbón Activo.

8.2.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso de intercambio entre un sólido al que llamamos resina (siendo los más comunes las zeolitas) y un líquido (agua). Durante el proceso, los componentes menos deseados son intercambiados por otros considerados más deseables. Estos iones deseables son los que se cargan sobre el material de la resina. Los iones cargados positivamente que entran en contacto con la resina de intercambio iónico son intercambiados con los iones cargados positivamente disponibles en la superficie de la resina, generalmente sodio. Los iones cargados negativamente son intercambiados con iones cargados negativamente en la superficie de la resina, generalmente cloruro.

8.2.4 Filtración

Proceso de separación de partículas sólidas de un líquido utilizando un material poroso llamado filtro. Permite separar dispersiones gruesas y finas, que corresponden a partículas de un tamaño mayor a 1 micra.

8.2.5 Ultrafiltración

Proceso de filtración, en el cual el filtro es capaz de retener moléculas de gran peso molecular. Con estas membranas se logra separar y concentrar proteínas, desinfectar el agua reteniendo bacterias y virus, etc. Permite separar dispersiones coloidales, es decir retener partículas entre 0.01 y 0.1 micra.

8.2.6 Nombre de los procesos de acuerdo al tamaño de partículas que retienen

Filtración: partículas de 1 a 1000 micras

Microfiltración: de 0.1 a 1 micras

Ultrafiltración: de 0.01 a 0.1 micras

Nanofiltración: de 10 a 100 Å

Ósmosis inversa: (Hiperfiltración): de 1 a 10 Å

8.3. Medios filtrantes

Se llama medio filtrante a cada una de las capas que tiene un filtro y que permiten los procesos de purificación del agua. También pueden recibir el nombre de *medio activo* ya que por lo general presentan entre sus materiales carbón activo.

De acuerdo a cual sea la composición de cada una de las capas, un filtro podrá eliminar o disminuir la concentración de distintos elementos presentes en el agua.

Los materiales utilizados como medio filtrante son muy variados, pero siempre presentan como característica la presencia de poros que permiten la retención de partículas.

Ejemplos de medios filtrantes utilizados:

8.3.1 Carbón Activo (CAG)

El carbón se vuelve activo después de calentarlo entre 800 y 1000°C en ausencia de oxígeno. Después de este proceso se crean millones de microscópicos poros en su superficie que serán los que ayuden en el proceso de filtrado. Muchas veces al realizar este proceso se impregna previamente el material con un agente químico que puede ser ácido fosfórico o hidróxido de potasio. Una vez que el agua pasa por el carbón activo, este actúa como un adsorbente atrapando las impurezas. Se encuentra presente en casi todos los filtros domésticos.

8.3.2 Carbón Activo impregnado en plata

Tiene una función similar al carbón activo, pero la plata actúa como una barrera, que protege el lecho filtrante de los microorganismos que podrían multiplicarse.

8.3.3 Zeolitas

Son minerales aluminosilicatos microporosos. Se destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse de un modo reversible. Se encuentran, tanto en rocas sedimentarias como en volcánicas. Permiten el intercambio iónico, por lo cual se utiliza para ablandar aguas duras residuales. Esto se logra generando "sitios activos" sobre la superficie de la zeolita (con un tratamiento previo de este material) de modo que al pasar el líquido a través de ella se logre atrapar y reemplazar los iones que se encuentran en la solución por otros que disminuyan las propiedades de dureza.

8.3.4 Resina de intercambio iónico

Se utilizan al igual que las zeolitas para separar los iones del agua, ya sean estos cationes o aniones, eliminando calcio y magnesio, entre otros.

8.3.5 Membranas de microfiltración, ultrafiltración u ósmosis inversa

Las membranas están hechas de capas a base de polímeros, cerámica y otros materiales con diversos grados de permeabilidad.

8.4. Tipos de filtros de agua para uso doméstico

Existen en el mercado una gran diversidad de filtros de agua de uso doméstico que prometen brindar soluciones a distintas necesidades. Algunos aseguran reducir o incluso eliminar todo tipo de elementos presentes en el agua, otros se limitan solo a ciertos componentes como por ejemplo arsénico, mientras que otros solo están destinados a eliminar partículas de gran tamaño y reducir el mal sabor y mal olor del agua. Vamos a mencionar los tipos de filtros domésticos más utilizados, Figura 8.1.



Figura 8.1. Filtro comercial

8.4.1 Ósmosis inversa

Utilizan una presión superior a la presión osmótica: los fluidos se presionan a través de la membrana y los sólidos disueltos quedan atrás. Remueve totalmente las bacterias, metales pesados, sales, sustancias minerales y materia orgánica disuelta en el agua.

8.4.2 Filtros de luz ultravioleta

El agua pasa paulatinamente a través de una lámpara de rayos ultravioleta que elimina las bacterias. No elimina, sin embargo, partículas sólidas, por lo que no es un filtro recomendable para uso exclusivo.

8.4.3 Filtros de carbono

Absorben los contaminantes o estos se adhieren a las superficies de las partículas de carbono. Pueden atrapar desde arena hasta cualquier tipo de suciedad, así como sustancias químicas orgánicas. También reduce el mal olor que pueda tener el agua. Es el tipo de filtro mas utilizado para purificación del agua de consumo doméstico.

8.4.4 Filtros caseros

Construidos de manera artesanal utilizando materiales disponibles como piedras, arena y algodón, Figura 8.2.



Figura 8.2. Filtro casero

8.5. Solución a problemáticas del agua

En los sitios web de distintas marcas de filtros de agua de uso doméstico hemos obtenido una gran cantidad de información sobre los beneficios de utilizar este tipo de filtros. Vamos a citar solo alguna de las problemáticas del agua que sus filtros prometen solucionar:

-*Trihalometanos (THM)*: contaminantes producto de la acción de cloro en combinación con la materia orgánica. En las concentraciones que pueden encontrarse en el agua de red, no tienen gusto, olor ni sabor. Según la OMS (Organización Mundial de la Salud) son altamente tóxicos. Al igual que el cloro los THM son retenidos, con una muy buena efectividad, por el Carbón Activo.

-*Cloro*: La presencia de cloro en el agua de red es imprescindible para mantener la calidad bacteriológica de la misma, pero su ingesta elevada es perjudicial para la salud. El carbón activado es el método más recomendado para retirar el cloro del agua de red.

-*Sólidos suspendidos*: Responsables de la turbidez del agua. En general se trata de partículas sólidas menores a 40 micrones, límite de detección del ojo humano. Los materiales componentes de los mismos son barros, arcillas, óxidos metálicos, desprendimientos de cañerías, etc. Son retenidos por los prefiltros. En general los sólidos en suspensión no tienen problemas para la salud.

-Dureza/sarro: Lo que comúnmente denominamos “sarro” está constituido por sales de calcio y magnesio. En general son fácilmente detectables ya que se presentan en los picos de las griferías, en las bachas de la cocina, en los artefactos sanitarios y en todo lugar de la casa que quede expuesto al agua y al aire, en donde el agua se evapora y el sarro queda adherido. Se evita con resina de intercambio catiónico y con zeolitas. La dureza del agua no es un problema para la salud sino para las cañerías y artefactos en los que circula o almacena agua a alta temperatura, como calderas, calefones e instrumentos de cocina.

-Olor: Puede estar relacionado con un problema bacteriológico, dado que en general se da cuando la materia orgánica entra en descomposición. Otros de los olores que pueden presentarse son olores de tipo "aromáticos"; en este caso podríamos estar en presencia de compuestos orgánicos peligrosos, por ejemplo los fenoles. Se elimina con CAG.

-Hierro: Se trata de un contaminante bastante común en el agua de pozo. No es de alta toxicidad pero su presencia puede ser detectada ya que en altas concentraciones le confiere al agua un particular gusto "metálico". Se retiene con zeolitas.

-Contaminación bacteriológica: Se elimina con Carbón activado granular impregnado en plata, y membrana Ultra Filtración.

-Arsénico: es un contaminante de origen geológico, que no es detectado en el agua a simple vista, ni tampoco por el olfato o el gusto. En nuestra zona es atribuido a la actividad volcánica ocurrida en los Andes durante el Cuaternario, pero también puede terminar en el ambiente a través de la producción industrial de cobre, plomo y zinc, como también en la aplicación de insecticidas y herbicidas en la actividad agrícola. Se retiene con resina de adsorbente específica arsénico-selectiva.

8.6. ¿Los filtros de uso doméstico realmente funcionan?

Como hemos visto los filtros de uso doméstico que podemos encontrar en el mercado prometen eliminar o reducir significativamente prácticamente cualquier elemento que pueda estar presente en el agua de consumo. Siendo de gran importancia al tener en cuenta la asociación que hay entre el consumo de agua de baja calidad y diversas enfermedades. Sin embargo ¿qué estudios avalan que realmente sean efectivos?

En nuestro laboratorio (Centro Universitario de Estudios Medioambientales) decidimos investigar sobre el tema. La primera dificultad con la que nos encontramos fue que no hay prácticamente información disponible sobre el funcionamiento y eficacia de los filtros, más allá de la que podemos obtener de los propios fabricantes. Además son escasos o nulos los trabajos de investigación científica que estudian la eficacia de su funcionamiento, al menos teniendo en

cuenta los filtros más utilizados en nuestro país. Otra cuestión interesante es que muchas de las personas que utilizan este tipo de filtro desconocen que la calidad del agua de su domicilio ya era buena, y su uso por lo tanto innecesario. No hay que descuidar tampoco el hecho de la higiene y reemplazo de los filtros en la fecha oportuna, ya que de no realizarse de manera adecuada su uso podría ser incluso contraproducente por el crecimiento de microorganismos.

A pesar de que muchas de las marcas conocidas cuentan con todo tipo de certificaciones de calidad, y aseguran eliminar gran variedad de elementos, no es coincidente con los resultados que hemos obtenido hasta el momento. Analizamos muestras de agua de consumo traídas voluntariamente por personas vinculadas a la Facultad de Ciencias Médicas (n=10). Les realizamos las determinaciones de los componentes habituales del agua antes y luego de pasar por un filtro de uso doméstico.

A continuación presentaremos algunos de los resultados obtenidos. En cada gráfico podemos observar con la leyenda “no” las aguas antes de pasar por el filtro, y con la leyenda “si” las mismas aguas luego de pasar por el filtro. Realizamos la comparación entre la concentración de un componente en el agua sin pasar por el filtro, con la concentración resultante luego de pasar por el filtro. La comparación se realizó con el test de Wilcoxon, en todos los componentes analizados no se halló diferencia entre la concentración del agua antes y después del pasaje por el filtro. Por lo que concluimos que no existe diferencia significativa en la concentración de ninguno de las sustancias medidas después de pasar por los filtros de aguas, en comparación con las mismas aguas antes de pasarlas por los filtros. A continuación se muestran representaciones boxplot de algunos de los componentes medidos. La línea media de la caja representa la mediana, el límite superior e inferior de la caja representa el percentilo 15 y 75 respectivamente y el bigote o línea de punto con línea transversal representa hacia abajo el menor valor medido y hacia arriba el máximo.

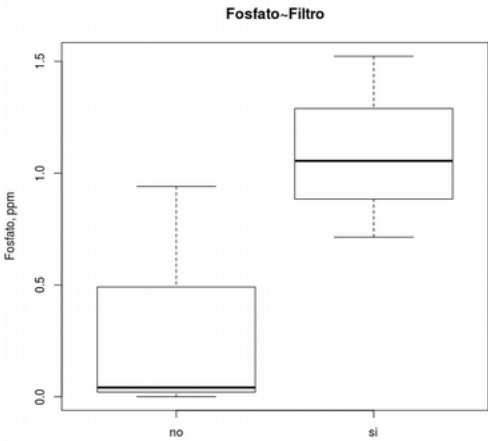


Figura 8.3

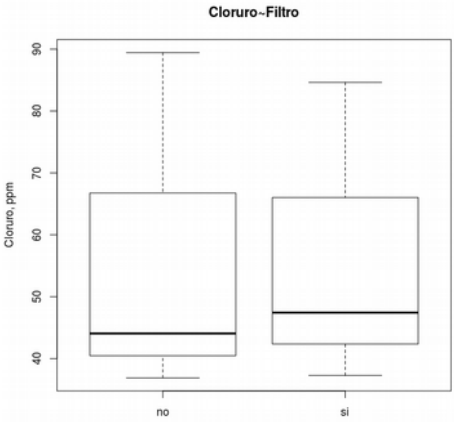


Figura 8.4

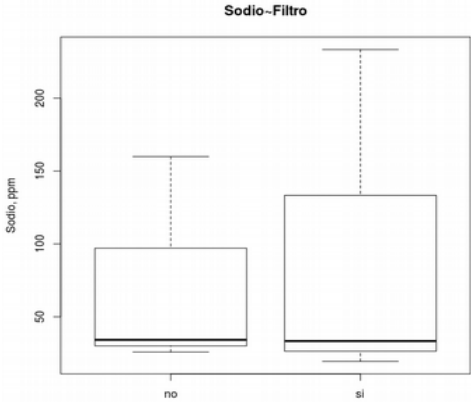


Figura 8.5

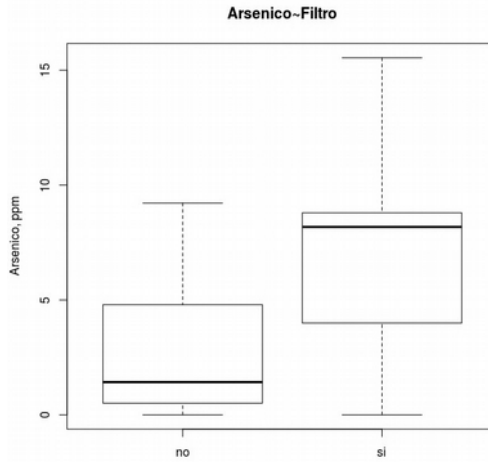


Figura 8.6

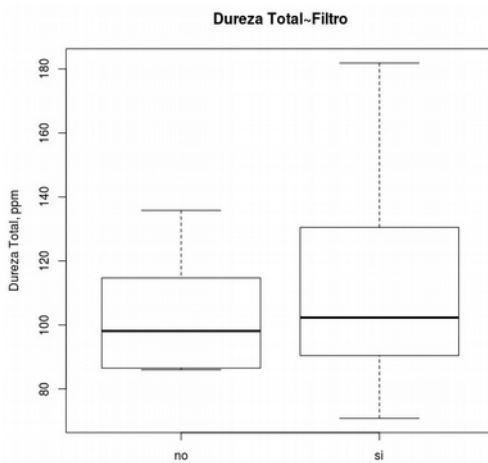


Figura 8.7

8.7. Marcas comerciales disponibles en Argentina

A continuación se listan las diferentes opciones que se comercializan en Argentina. Algunas de ellas pudieron ser testeadas en su rendimiento respecto a algunos componentes como se mostró anteriormente.

Las marcas más usadas:

PSA
Dvigi
Humma
Hidrolit
Drago
Pura
Dis-Tec
Purity Water
So Pure
Matrikx
Hidroquil
Vulcano
Purity Water
3M
Watercom
Pure
Prince
Philips
Aquatal
Aguared
Aqua Home

9. LEGISLACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA

Lupo M

9.1. Introducción a la regulación por la OMS

La Organización Mundial de la Salud (OMS) es el organismo de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) que gestiona políticas de prevención, promoción e intervención de la salud mundial. En relación a la promoción de la salud y también en la prevención de enfermedad, la OMS desarrolla **Guías para la calidad del agua potable** cuya finalidad principal es la protección de la salud pública. Las enfermedades relacionadas con la contaminación del agua de consumo tienen una gran repercusión en la salud de las personas. Las medidas destinadas a mejorar la calidad del agua de consumo proporcionan beneficios significativos para la salud. El agua es esencial para la vida y todas las personas deben disponer de un suministro satisfactorio (suficiente, inocuo y accesible). La mejora del acceso al agua potable puede proporcionar beneficios tangibles para la salud. Debe realizarse el máximo esfuerzo para lograr que la inocuidad del agua de consumo sea la mayor posible.

El agua de consumo inocua (agua potable), según se define en las Guías, no ocasiona ningún riesgo significativo para la salud cuando se consume durante toda una vida, teniendo en cuenta las diferentes vulnerabilidades que pueden presentar las personas en las distintas etapas de su vida. Las personas que presentan mayor riesgo de contraer enfermedades transmitidas por el agua son los lactantes y los niños de corta edad, las personas debilitadas o que viven en condiciones antihigiénicas y los ancianos. El agua potable es adecuada para todos los usos domésticos habituales, incluida la higiene personal. Las Guías son aplicables al agua envasada y al hielo destinado al consumo humano. No obstante, puede necesitarse agua de mayor calidad para algunos fines especiales, como la diálisis renal y la limpieza de lentes de contacto, y para determinados usos farmacéuticos y de producción de alimentos. Las personas con inmunodeficiencia grave posiblemente deban tomar precauciones adicionales, como hervir el agua, debido a su sensibilidad a microorganismos cuya presencia en el agua de consumo normalmente no sería preocupante. Las Guías pueden no ser adecuadas para la protección de la vida acuática o para algunas industrias. A continuación se muestran tablas que contienen valores de referencia en relación distintas sustancias químicas que puede haber en el agua de consumo. A lo largo del texto se utilizarán algunas unidades de medida para referirnos a la concentración de cada componente, que fueron explicadas en clases anteriores de este curso.

Valores de referencia que corresponden a sustancias que pueden afectar a la salud:

Sustancia	Valor de referencia (mg/l)	Observaciones
Arsénico	0,01 (P)	
Bario	0,7	
Boro	0,5 (T)	
Cromo	0,05 (P)	Para cromo total
Fluoruro	1,5	Al fijar normas nacionales deben tenerse en cuenta el volumen de agua consumida y la ingesta de otras fuentes.
Manganeso	0,4 (C)	
Molibdeno	0,07	
Selenio	0,01	
Uranio	0,015 (P, T)	Sólo se abordan los aspectos químicos del uranio

* P = valor de referencia provisional, dado que hay evidencia de que la sustancia es peligrosa, pero hay escasa información disponible relativa a sus efectos sobre la salud; T = valor de referencia provisional; C = concentraciones de la sustancia iguales o menores que el valor de referencia basado en efectos sobre la salud.

Sustancias químicas de origen natural para las que no se han establecido valores de referencia pero que pueden afectar la aceptabilidad del agua de consumo:

Sustancia	Motivo por el que no se ha establecido un valor de referencia	Observaciones
Cloruro	Se presenta en el agua de consumo en concentraciones mucho menores que las que pueden producir efectos tóxicos.	Puede afectar a la aceptabilidad del agua de consumo.
Sales de calcio y magnesio (dureza)	Se presentan en el agua de consumo en concentraciones mucho menores que las que pueden producir efectos tóxicos.	Pueden afectar a la aceptabilidad del agua de consumo.
Sulfuro de hidrógeno	Se presenta en el agua de consumo en concentraciones mucho menores	Puede afectar a la aceptabilidad del agua de

LEGISLACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA

	que las que pueden producir efectos tóxicos.	consumo.
pH	Sus valores en el agua de consumo están habitualmente fuera del rango que puede producir efectos tóxicos.	Es un parámetro operativo de calidad del agua importante.
Sodio	Se presenta en el agua de consumo en concentraciones mucho menores que las que pueden producir efectos tóxicos.	Puede afectar a la aceptabilidad del agua de consumo.
Sulfato	Se presenta en el agua de consumo en concentraciones mucho menores que las que pueden producir efectos tóxicos.	Puede afectar a la aceptabilidad del agua de consumo.
Sólidos disueltos totales (SDT)	Se presentan en el agua de consumo en concentraciones mucho menores que las que pueden producir efectos tóxicos.	Pueden afectar a la aceptabilidad del agua de consumo

Valores de referencia correspondientes a sustancias químicas (inorgánicas y orgánicas) de fuentes industriales y núcleos habitados cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud:

Sustancias inorgánicas	Valor de referencia (mg/l)	Observaciones
Cadmio	0	
Cianuro	0,07	
Mercurio	0,006	Para mercurio inorgánico

Sustancias orgánicas	Valor de referencia (ug/l)	Observaciones
Benceno	10	
Tetracloruro de carbono	4	
Di(2-etilhexil)ftalato	8	
1,2-Diclorobenceno	1000 (C)	
1,4-Diclorobenceno	300 (C)	

LEGISLACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA

Sustancias orgánicas	Valor de referencia (ug/l)	Observaciones
1,2-Dicloroetano	30	
1,2-Dicloroetano	50	
Diclorometano	20	
1,4-Dioxano	50	
Ácido etilen diamino tetraacético (EDTA)	600	Aplicable al ácido libre
Etilbenceno	300 (C)	
Hexaclorobutadieno	0,6	
Ácido nitrilotriacético (ANT)	200	
Pentaclorofenol	9 (P)	
Estireno	20 (C)	
Tetracloroetano	40	
Tolueno	700 (C)	
Tricloroetano	20 (P)	
Xilenos	500 (C)	

P = valor de referencia provisional, dado que hay evidencia de que la sustancia es peligrosa, pero hay escasa información disponible relativa a sus efectos sobre la salud; C = concentraciones de la sustancia iguales o menores que el valor de referencia basado en efectos sobre la salud.

Valores de referencia correspondientes a sustancias químicas de actividades agropecuarias cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud:

Sustancias que no son plaguicidas	Valor de referencia (mg/l)	Observaciones
Nitrato (como NO ₃ ⁻)	50	Exposición a corto plazo
Nitrito (como NO ₂ ⁻)	3 0,2 (P)	Exposición a corto plazo Exposición prolongada

LEGISLACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA

Plaguicidas usados en actividades agropecuarias	Valor de referencia (ug/l)	Observaciones
Alacloro	20	
Aldicarb	10	Aplicable al aldicarb sulfóxido y al aldicarb sulfona
Aldrín y dieldrín	0,03	Aplicable a la suma de aldrín y dieldrín
Atrazina	2	
Carbofurán	7	
Clordano	0,2	
Clorotolurón	30	
Cianazina	0,6	
2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético)	30	Aplicable al ácido libre
2,4-DB	90	
1,2-Dibromo-3-cloropropano	1	
1,2-Dibromoetano	0,4 (P)	
1,2-Dicloropropano (1,2-DCP)	40 (P)	
1,3-Dicloropropeno	20	
Dicloroprop	100	
Dimetoato	6	
Endrín	0,6	
Fenoprop	9	
Isoproturón	9	
Lindano	2	
MCPA	2	
Mecoprop	10	

LEGISLACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA

Plaguicidas usados en actividades agropecuarias	Valor de referencia (ug/l)	Observaciones
Metoxicloro	20	
Metolacloro	10	
Molinato	6	
Pendimetalina	20	
Simazina	2	
2,4,5-T	9	
Terbutilazina	7	
Trifluralina	20	

P = valor de referencia provisional, dado que hay evidencia de que la sustancia es peligrosa, pero hay escasa información disponible relativa a sus efectos sobre la salud.

Valores de referencia correspondientes a sustancias químicas usadas en el tratamiento del agua o procedentes de materiales en contacto con el agua cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud

Desinfectantes	Valor de referencia (mg/l)	Observaciones
Cloro	5 (C)	Para que la desinfección sea eficaz, debe haber una concentración residual de cloro libre menor o igual 0,5 mg/l tras un tiempo de contacto de al menos 30 min a pH <8,0
Monocloramina	3	

Agentes patógenos transmitidos por el agua y su importancia en los sistemas de abastecimiento de agua, vea al pie de la tabla aclaraciones sobre algunas partes indicadas con letra superíndice:

abastecimiento de agua					
Agente patógeno	Importancia para la salud	Persistencia en los sistemas de abastecimiento de agua ^a	Resistencia al cloro ^b	Infectividad relativa ^c	Fuente animal importante
Bacterias					
<i>Burkholderia pseudomallei</i>	Baja	Puede proliferar	Baja	Baja	No
<i>Campylobacter jejuni</i> , <i>C. coli</i>	Alta	Moderada	Baja	Moderada	Sí
<i>Escherichia coli</i> patógena ^d	Alta	Moderada	Baja	Baja	Sí
<i>E. coli</i> enterohemorrágica	Alta	Moderada	Baja	Alta	Sí
<i>Legionella</i> spp.	Alta	Moderada	Baja	Moderada	No
Micobacterias no tuberculosas	Baja	Prolifera	Alta	Baja	No
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Moderada	Prolifera	Moderada	Baja	No
<i>Salmonella typhi</i>	Alta	Puede proliferar	Baja	Baja	No
Otras salmonelas	Alta	Moderada	Baja	Baja	Sí
<i>Shigella</i> spp.	Alta	Moderada	Baja	Moderada	No
<i>Vibrio cholerae</i>	Alta	Puede proliferar	Baja	Baja	No
<i>Yersinia enterocolitica</i>	Alta	Puede proliferar	Baja	Baja	Sí
		Corta			
		Corta			

Figura 9.1

Virus					
Adenovirus	Alta	Larga	Moderada	Alta	No
Enterovirus	Alta	Larga	Moderada	Alta	No
Virus de la hepatitis A	Alta	Larga	Moderada	Alta	No
Virus de la hepatitis E	Alta	Larga	Moderada	Alta	Potencialmente
Norovirus y sapovirus	Alta	Larga	Moderada	Alta	Potencialmente
Rotavirus	Alta	Larga	Moderada	Alta	No
Protozoos					
<i>Acanthamoeba</i> spp.	Alta	Larga	Alta	Alta	No
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Alta	Larga	Alta	Alta	Sí
<i>Cyclospora cayatanensis</i>	Alta	Larga	Alta	Alta	No
<i>Entamoeba histolytica</i>	Alta	Moderada	Alta	Alta	No
<i>Giardia intestinalis</i>	Alta	Moderada	Alta	Alta	Sí
<i>Naegleria fowleri</i>	Alta	Puede proliferar ^f	Alta	Alta	No
<i>Toxoplasma gondii</i>	Alta	Larga	Alta	Alta	Sí
Helmintos					
<i>Dracunculus medinensis</i>	Alta	Moderada	Moderada	Alta	No
<i>Schistosoma</i> spp.	Alta	Corta	Moderada	Alta	Sí

Nota

Figura 9.2

: La transmisión por el agua de los agentes patógenos incluidos en el cuadro ha sido confirmada mediante estudios epidemiológicos e historias clínicas. La comprobación de la patogenicidad se basa, en parte, en la reproducción de la enfermedad en hospedadores adecuados. El valor de la información de estudios experimentales en los que se expone a voluntarios a concentraciones conocidas de agentes patógenos es relativo; como la mayoría de los estudios se realizan con voluntarios adultos sanos, la información obtenida sólo es aplicable a una parte de la población expuesta y la extrapolación a grupos más vulnerables debe estudiarse más a fondo.

^a Periodo de detección del estado infeccioso en agua a 20 °C: persistencia corta: hasta 1 semana; moderada: de 1 semana a 1 mes; larga: más de 1 mes. ^b Estando el estado infeccioso en suspensión libre en agua tratada con dosis y tiempos de

contacto convencionales. La resistencia es «moderada» si es posible que el agente no sea destruido completamente.

^c Determinada en experimentos con voluntarios o basándose en información epidemiológica.

^d Incluye los tipos enteropatógenos, enterotoxígenos y enteroinvasivos.

^e La vía de infección principal es por contacto con la piel, pero puede infectar a enfermos de cáncer o personas inmunodeficientes por vía oral.

^f En agua templada.

9.2. Legislación y leyes

9.2.1 Ley Nacional 18.284 es el Código Alimentario Argentino.

El capítulo XII es el que hace referencia al agua potable donde en el Artículo 982 - (Resolución Conjunta SPRyRS (Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitaria) y SAGPyA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos) N° 68/2007 y N° 196/2007) se detalla lo siguiente:

“Con las denominaciones de agua potable de suministro público y agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico: no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente. El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios. Ambas deberán cumplir con las características físicas, químicas y microbiológicas siguientes:

Características físicas:

Turbiedad: máx. 3 N T U:

Color: máx. 5 escala Pt-Co;

Olor: sin olores extraños.

Características químicas:

A continuación se dan los valores de referencia establecidos en el código alimentario Argentino:

pH: 6,5 - 8,5;

pH sat.: pH \pm 0,2.

Substancias inorgánicas:

Amoníaco (NH₄⁺) máx.: 0,20 mg/l

Antimonio máx.: 0,02 mg/l

Aluminio residual (Al) máx.: 0,20 mg/l

Arsénico (As) máx.: 0,01 mg/l

Boro (B) máx.: 0,5 mg/l

Bromato máx.: 0,01 mg/l

Cadmio (Cd) máx.: 0,005 mg/l

Cianuro (CN⁻) máx.: 0,10 mg/l

Cinc (Zn) máx.: 5,0 mg/l

Cloruro (Cl⁻) máx.: 350 mg/l

Cobre (Cu) máx.: 1,00 mg/l

Cromo (Cr) máx.: 0,05 mg/l

Dureza total (CaCO₃) máx.: 400 mg/l

Fluoruro (F⁻): para los fluoruros la concentración máxima se da en función de la temperatura promedio de la zona, teniendo en cuenta el consumo diario del agua de bebida:

- Temperatura media y máxima del año (°C) 10,0 - 12,0, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,9; límite superior: 1,7

- Temperatura media y máxima del año (°C) 12,1 - 14,6, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,8; límite superior: 1,5

- Temperatura media y máxima del año (°C) 14,7 - 17,6. contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,8; límite superior: 1,3

- Temperatura media y máxima del año (°C) 17,7 - 21,4, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), Límite inferior: 0,7; límite superior: 1,2

- Temperatura media y máxima del año (°C) 21,5 - 26,2, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,7; límite superior: 1,0

- Temperatura media y máxima del año (°C) 26,3 - 32,6, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,6; límite superior: 0,8

Hierro total (Fe) máx.: 0,30 mg/l

Manganeso (Mn) máx.: 0,10 mg/l

Mercurio (Hg) máx.: 0,001 mg/l

Niquel (Ni) máx.: 0,02 mg/l

Nitrato (NO₃⁻,) máx.: 45 mg/l

Nitrito (NO₂⁻) máx.: 0,10 mg/l

Plata (Ag) máx.: 0,05 mg/l

Plomo (Pb) máx.: 0,05 mg/l

Selenio (Se) máx.: 0,01 mg/l

Sólidos disueltos totales, máx.: 1500 mg/l

Sulfatos (SO₄⁼) máx.: 400 mg/l

Cloro activo residual (Cl) mín.: 0,2 mg/l

La autoridad sanitaria competente podrá admitir valores distintos si la composición normal del agua de la zona y la imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección lo hicieran necesario. Para aquellas regiones del país con suelos de

alto contenido de arsénico, se establece un plazo de hasta 5 años para adecuarse al valor de 0,01 mg/l. (Modificado por Resolución Conjunta SPReI N° 34/2012 y SAGyP N° 50/2012): Prorrógase el plazo de cinco (5) años previsto para alcanzar el valor de 0,01 mg/l de arsénico hasta contar con los resultados del estudio “Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina – Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas” cuyos términos fueron elaborados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos del Ministerio de Planificación Federal.

Características Microbiológicas:

Bacterias coliformes: NMP a 37 °C- 48 hs. (Caldo Mc Conkey o Lauril Sulfato), en 100 ml: igual o menor de 3.

Escherichia coli: ausencia en 100 ml.

Pseudomonas aeruginosa: ausencia en 100 ml.

En la evaluación de la potabilidad del agua ubicada en reservorios de almacenamiento domiciliario deberá incluirse entre los parámetros microbiológicos a controlar el recuento de bacterias mesófilas en agar (APC - 24 hs. a 37 °C): en el caso de que el recuento supere las 500 UFC/ml y se cumplan el resto de los parámetros indicados, sólo se deberá exigir la higienización del reservorio y un nuevo recuento. En las aguas ubicadas en los reservorios domiciliarios no es obligatoria la presencia de cloro activo.

Contaminantes orgánicos:

THM, máx.: 100 ug/l

Aldrin + Dieldrin, máx.: 0,03 ug/l

Clordano, máx.: 0,30 ug/l

DDT (Total + Isómeros), máx.: 1,00 ug/l

Detergentes, máx.: 0,50 mg/l

Heptacloro + Heptacloroepóxido, máx.: 0,10 ug/l

Lindano, máx.: 3,00 ug/l

Metoxicloro, máx.: 30,0 ug/l: 2,4 D, máx.: 100 ug/l

Benceno, máx.: 10 ug/l

Hexacloro benceno, máx.: 0,01 ug/l

Monocloro benceno, máx.: 3,0 ug/l

1,2 Dicloro benceno, máx.: 0,5 ug/l

1,4 Dicloro benceno, máx.: 0,4 ug/l

Pentaclorofenol, máx.: 10 ug/l

2, 4, 6 Triclorofenol, máx.: 10 ug/l

Tetracloruro de carbono, máx.: 3,00 ug/l

1,1 Dicloroeteno, máx.: 0,30 ug/l

Tricloro etileno, máx.: 30,0 ug/l

1,2 Dicloro etano, máx.: 10 ug/l
 Cloruro de vinilo, máx.: 2,00 ug/l
 Benzopireno, máx.: 0,01 ug/l
 Tetra cloro eteno, máx.: 10 ug/l
 Metil Paratión, máx.: 7 ug/l
 Paratión, máx.: 35 ug/l
 Malatión, máx.: 35 ug/l

Los tratamientos de potabilización que sea necesario realizar deberán ser puestos en conocimiento de la autoridad sanitaria competente”.

Modificación del CAA año 2019 en relación al arsénico:

En el año 2019 la Secretaría de Regulación y Gestión Sanitaria y Secretaría de Alimentos y Bioeconomía en resolución Conjunta 34/2019 han modificado el artículo anteriormente detallado considerando lo siguiente:

Que en el ámbito de la Comisión Nacional de Alimentos (CONAL), se establece el mandato al grupo de trabajo ad hoc “Contaminantes inorgánicos”, que revise esta problemática. Que en dicho grupo se llevó a cabo un relevamiento de la información disponible y solicito cooperación para la realización de un monitoreo analítico a nivel país de los niveles de arsénico en agua de bebida envasada (150 muestras). Que en función de los resultados obtenidos, donde solo dos muestras analizadas excedieron el límite vigente y en vista de la posibilidad de realizar tratamiento para la reducción de arsénico en agua de bebida envasada, el grupo concluyó que debiera ratificarse el límite máximo de 0,01 mg/l establecido en el Artículo 983 del CAA.

Que por otra parte, en referencia al agua potable enmarcada en el Artículo 982, el grupo sugirió adecuar la redacción a los términos del estudio “Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la REPÚBLICA ARGENTINA”, con la siguiente previsión: “En aquellas regiones del país con suelos de alto contenido de arsénico, la autoridad sanitaria competente podrá admitir valores mayores a 0,01 mg/l con un **límite máximo de 0,05 mg/l** cuando la composición normal del agua de la zona y la imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección lo hicieran necesario, hasta contar con los resultados del estudio “Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina.”

Que dicha previsión se encuentra sustentada debido a que en el año 2010, el Comité Mixto FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura)/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios revaluó los efectos del arsénico en la salud humana, a la luz de los nuevos datos disponibles; y una de sus conclusiones fue que en el caso de algunas regiones del mundo donde las concentraciones de arsénico inorgánico en el agua de bebida superan los 50- 100 µg/litro hay cierta evidencia de efectos adversos. Que, asimismo, en otras

regiones, donde las concentraciones de arsénico en el agua con concentraciones entre 10 y 50 µg/litro, el Comité concluyó que, si bien existe el riesgo de efectos adversos, estos presentarían niveles de incidencia bajos, que serían difíciles de detectar dentro de un estudio epidemiológico.

Que en el proyecto de resolución tomó intervención el Consejo Asesor de la CONAL y se sometió a consulta pública. Que se actúa en virtud de las facultades conferidas por los Decretos N° 815 de fecha 26 de julio de 1999 y por el Decreto 174 de fecha 05 de marzo de 2018 sus modificatorios y complementarios.

9.3. Leyes provinciales

A continuación se detallan leyes y organismos de algunas provincias relacionados al agua potable.

9.3.1 Buenos Aires

Marco Regulatorio aprobado como Anexo 2 de la Ley N° 26.221 Buenos Aires. Se resaltan las concentraciones máximas admitidas a nivel provincial a diferencia del CAA:

Alcalinidad total (CaCO₃) 400 mg/l

Arsénico 0.05 mg/l

Fluoruro 2 mg/l

En relación al arsénico estaría dentro del límite permitido por el CAA.

9.3.2 Santa Fe

Ley provincial N° 11220 (Ley de agua potable, saneamiento y cloacas) Santa Fe.

A continuación se detalla la principal diferencia con el CAA:

Arsénico 0,10 mg/l. (límite el máximo tolerado).

Como se puede observar el límite es 10 veces mayor que el del CAA.

9.3.3 Córdoba

Ley provincial N° 5589, Código de Aguas, sancionada en 1973. expresa que, salvo casos previstos, será autoridad de aplicación del mismo la Dirección Provincial Hidráulica.

9.3.4 La Pampa

Ley n° 1027 y el decreto reglamentario n° 193: régimen de conservación y uso del agua potable, la pampa, sancionada en 1980. Donde las diferencias fundamentales con el CAA son:

Residuos Sólidos a 105 °C 2.000 mg/l

Fluoruro 1,2 mg/l a 1.8 mg/l

Arsénico 0,15 mg/l a 0,18 mg/l

Como se puede observar el límite máximo de arsénico está muy por encima del recomendado por la OMS y por el CAA.

9.4. Órganos de administración pública nacionales relacionados al agua potable

Dichos órganos forman parte de la Administración Pública de un país y conforman el gabinete del país, dependen del titular del poder ejecutivo, el presidente, por lo cual sus nombres y dependencias pueden modificarse con los diferentes presidentes electos. A continuación se explican dichos órganos y sus funciones y en la siguiente figura se observa un resumen de los mismos.



Figura 9.3

9.5. Ministerio de Obras Públicas

El Ministerio de Obras Públicas es el área del Gobierno Nacional responsable de la planificación y la ejecución de obras de infraestructura resilientes para promover el Desarrollo con Inclusión Social de la República Argentina.

9.6. Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica

Interviene en la elaboración y ejecución de la política hídrica nacional y de la política relativa a los servicios públicos de abastecimiento de agua potable y saneamiento.

La Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica diseña, coordina e implementa políticas referidas a los recursos hídricos de todo el territorio nacional, basadas en los siguientes ejes fundamentales de gestión: agua y saneamiento, adaptación del

territorio al cambio climático, agua para la irrigación y grandes obras de aprovechamiento multipropósito.

Las metas específicas de la Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica son: en primer lugar, alcanzar la provisión de agua potable para el 100 % de la población y disponer de cloacas y desagües en todo el territorio, al 100 % de su necesidad. Por otro lado, aumentar la superficie de riego, contribuir al crecimiento de la producción y adaptar el territorio nacional a los efectos del cambio climático mediante la realización de obras.

La Secretaría supervisa y coordina el accionar del Instituto Nacional del Agua (INA), del Organismo Regulador de Seguridad de Presas (ORSEP), del Ente Regulador de Agua y Saneamiento (ERAS), de la Agencia de Planificación (APLA), del Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento (ENOHSA), y de los restantes organismos descentralizados y desconcentrados que se encuentran dentro de su órbita.

Asimismo, es autoridad de aplicación en los contratos de concesión de agua potable y saneamiento (AYSA).

También ejerce de contralor del accionar de la Comisión Regional del Río Bermejo (COREBE), del Comité Interjurisdiccional del Río Colorado (COIRCO), de la Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los ríos Limay, Neuquen y Negro, así como también, de todo organismo de gestión de cuencas en representación del Estado Nacional.

Es función de la Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica evaluar los recursos hídricos del país mediante redes, sistemas de observación y monitoreo continuo, y administrar el sistema de información de recursos hídricos. Además, participa de la agenda nacional e internacional del cambio climático en asuntos referidos al agua.

9.7. Dirección Nacional de Agua Potable y Saneamiento

El sector de agua y saneamiento de Argentina tiene un atraso significativo en la cobertura de agua y cloaca, y requiere mejoras en la calidad y eficiencia de los servicios. Se estima que 39,8 millones personas residen en áreas urbanas (2015), de las cuales el 87% tienen acceso a agua por red pública y el 58% a cloacas. No hay estadísticas confiables respecto del nivel de tratamiento de aguas residuales, sin embargo, algunas fuentes calculan que se encuentra entre el 15 y el 20% de las aguas recolectadas.

En el Plan Nacional de Agua Potable y Saneamiento (PNAPyS) se proponen las bases para el desarrollo del sector con el objetivo de alcanzar para el año 2023 niveles de cobertura de 100% en agua potable y del 75% en cloaca en las áreas urbanas del país. El PNAPyS comprende la organización institucional del sector, aspectos de cobertura y calidad, operadores y su gestión, el plan de inversiones y

su financiamiento. Dada la diversidad de prestadores y su dispersión geográfica, resulta necesario una planificación estratégica y una gestión coordinada de los tres principales entes ejecutores nacionales: la empresa AySA para atender la expansión de los servicios en el área del Conurbano Bonaerense, la Unidad de Ejecutora del Plan Belgrano del MIOPyV para apoyar con recursos de financiamiento externo a las provincias que conforman el Plan Belgrano, y el ENOHSA para el resto de las localidades del país. Los recursos de financiamiento se asignan bajo un esquema compartido entre operadores, provincias, municipios y el Estado Nacional.

Por las competencias asignadas en la estructura del Gobierno Nacional, le corresponde a la Subsecretaría de Infraestructura y Política Hídrica asumir las funciones de rectoría y coordinación del sector al nivel nacional. La creación de la Dirección Nacional de Agua Potable y Saneamiento tiene entre sus principales cometidos la formulación de las políticas sectoriales, así como la planificación de mediano y largo plazo de las inversiones y de la calidad de los servicios. La Dirección además trabaja en el desarrollo un sistema nacional de datos, la promoción de buenas prácticas para el mantenimiento de la infraestructura y la gestión de operadores y fortalecimiento de servicios provinciales y municipales.

INA (Instituto Nacional del Agua)

Es un organismo científico tecnológico descentralizado que tiene por objetivo satisfacer los requerimientos de estudio, investigación, desarrollo y prestación de servicios especializados en el campo del aprovechamiento y preservación del agua. Depende de la Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica de la Nación, del Ministerio de Obras Públicas de la República Argentina. Aportando a Sistema Nacional de Información Hídrica: Entre sus objetivos, el Programa Sistema Nacional de Información Hídrica (SNIH), cumple con el rol de recolectar, procesar y almacenar los datos básicos obtenidos de la Red Hidrológica Nacional para ser utilizados por los organismos nacionales, provinciales e interjurisdiccionales relacionados con los recursos hídricos y el medio ambiente.

ERAS (Ente Regulador de Agua y Saneamiento)

Es un organismo autárquico e interjurisdiccional, con capacidad de derecho público y privado. Fue creado por el Convenio Tripartito suscripto el 12 de octubre de 2006 entre el Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, la Provincia de Buenos Aires y el Gobierno de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, aprobado como Anexo 1 de la Ley N° 26.221. Se creó con el objeto de ejercer el control en materia de prestación del servicio público de provisión de agua potable y desagües cloacales en el Área Regulada, incluyendo la contaminación hídrica en lo que se refiere al control y fiscalización de la

Concesionaria como agente contaminante, de conformidad con lo establecido en el Marco Regulatorio aprobado como Anexo 2 de la Ley N° 26.221.

ENOHSA (Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento)

Su misión es mejorar la calidad de vida de las personas a través de la asignación eficaz y eficiente de los recursos del estado en el sector agua potable y saneamiento básico, concientizar acerca del uso y cuidado del agua y transparentar la gestión y el uso de los recursos asignados.

ORSEP (Organismo Regulador de Seguridad de Presas)

Fiscaliza la seguridad estructural y operativa de la infraestructura estratégica que componen las presas, estructuras complementarias y auxiliares, para el desarrollo sostenible de la República Argentina.

APLA (Agencia de Planificación)

La Agencia de Planificación tiene a su cargo la coordinación integral de la planificación de las obras de expansión y mejoramiento de los servicios de agua potable y desagües cloacales a cargo de la empresa Agua y Saneamientos Argentinos Sociedad Anónima (AySA S.A.). Tiene competencia en la evaluación, estudio, planificación, proyecto, ejecución y control de las inversiones en el área de la Concesionaria, que comprende la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y 26 partidos del conurbano bonaerense.

COHIFE (Consejo Hídrico Federal)

Está conformado por los Estados Provinciales, la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y el Estado Nacional, es una persona jurídica de derecho público creada como instancia federal para el tratamiento de los aspectos de carácter global, estratégico, interjurisdiccional e internacional de los Recursos Hídricos. Entre otras funciones, su propósito es el de promover el desarrollo armónico e integral del País en materia de Recursos Hídricos en el marco de los Principios Rectores de Política Hídrica de la República Argentina, participando en la formulación y el seguimiento estratégico de la Política Hídrica Nacional a los fines de una gestión integrada de los recursos hídricos respetando el dominio originario que sobre dichos recursos ostentan las provincias argentinas.

9.8. Órganos de administración pública provinciales relacionados al agua potable

Cada provincia cuenta con diferentes áreas de gobierno, a continuación se nombrarán algunas áreas de algunas provincias y se puede ver un resumen en la siguiente figura.

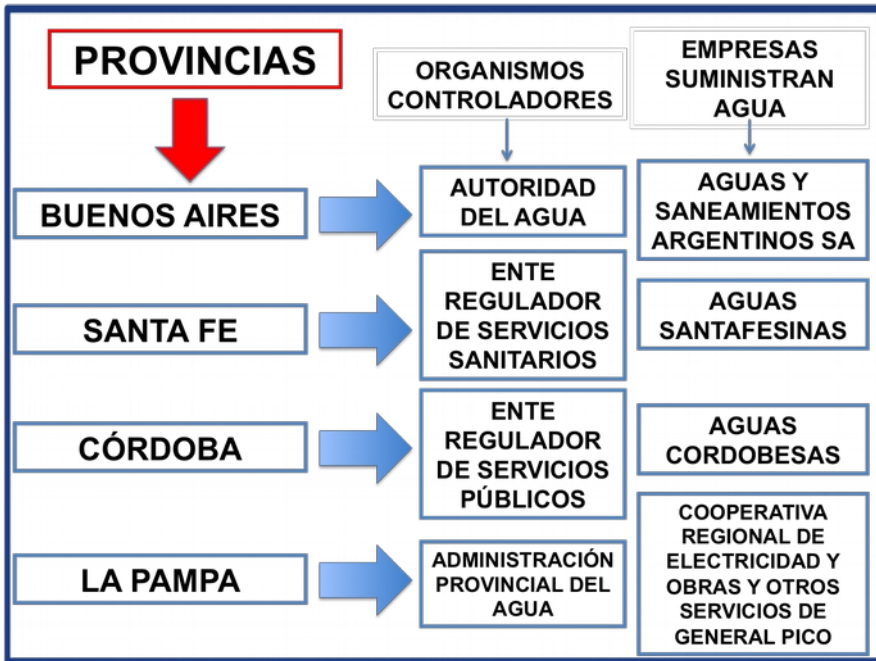


Figura 9.4

9.9. Provincia de Buenos Aires

ADA (Autoridad del Agua)

Por Decreto provincial 266/02 se nombra Autoridad del Agua de la cual dependen la Dirección Provincial de Planes Hídricos Monitoreo y Alerta, Dirección Provincial de Gestión Hídrica, entre otros. Conforme a lo establecido en la Ley N° 11.964, "Normas sobre Demarcación en Terreno, Cartografía y Preparación de Mapas de Zonas de Riesgo, áreas Protectoras de Fauna y Flora Silvestres y Control de Inundaciones" y en el Decreto de Necesidad y Urgencia N° 2.307/99, la Autoridad del Agua resulta Autoridad de Aplicación de la mencionada Ley. Que esta Autoridad del Agua, en concordancia con lo que estipula el Código de Aguas y en uso de sus atribuciones, ha elaborado una norma de Procedimiento para la Definición y Demarcación de Línea de Ribera y Visación de Planos de Mensura, que acorde con la actual legislación mejora lo normado en las precedentes Disposiciones. Que es función propia de la Autoridad del Agua, efectuar la Planificación Hidrológica, y desarrollar la Red Hidrométrica Provincial. La Autoridad del Agua podrá contar con los registros de cotas de nivel de aguas que permitan definir con mayor precisión la Línea de Ribera, y asimismo la fijación de áreas de riesgo hídrico en las tierras linderas a los espejos y cursos de agua del dominio público.

AYSA (Agua y Saneamientos Argentinos S.A)

Es la empresa concesionaria de servicios públicos de agua potable y tratamiento de desagües cloacales para la Ciudad de Buenos Aires y 26 partidos del conurbano bonaerense, una región estratégica de la Argentina y una de las zonas más densamente pobladas del continente. Se creó en el 2006 por el Decreto 304/2006 del Poder Ejecutivo Nacional y luego ratificada por el Poder Legislativo mediante la Ley N° 26.100. Está formada por el Estado Nacional con el 90% del capital social, mientras que el 10% restante corresponde al personal a través de un Programa de Participación Accionaria (PPA), único en su tipo.

9.10. Provincia de Santa Fe

ENRESS (Ente Regulador de Servicios Sanitarios) de la provincia de Santa Fe.

Ente autárquico cuyos cometidos son la regulación y control de los servicios públicos de provisión de agua potable y saneamiento regidos por el marco regulatorio de la ley provincial número 11220. Tiene reconocimiento constitucional a partir de la reforma de la Carta Magna nacional de 1994, los organismos de control de los servicios públicos, cumpliendo un papel relevante como policía de los monopolios naturales y de la calidad y eficiencia de aquéllos (artículo 42 C.N.), función que incluye la potestad generadora de actos regulatorios en los aspectos técnicos, económicos y jurídicos del servicio y de contralor del cumplimiento de las obligaciones debidas por los prestadores, de modo que se asegure el respeto de los principios de generalidad, regularidad, continuidad, igualdad y obligatoriedad. Sus facultades son hacer cumplir Marco regulatorio y Normas aplicables y ley N ° 11220 (Ley de agua potable, saneamiento y cloacas).

ASSA (Aguas Santafesinas)

Es una empresa estatal que se constituyó como sociedad anónima el 8 de febrero de 2006 con el objetivo de proveer agua potable y desagües cloacales en quince ciudades de la Provincia de Santa Fe: Rosario, Santa Fe, Rafaela, Villa Gobernador Gálvez, San Lorenzo, Rufino, Cañada de Gómez, Firmat, Casilda, Funes, Capitán Bermúdez, Granadero Baigorria, Gálvez, Esperanza y Reconquista. Además de las 15 ciudades de su área de servicio, ASSA es proveedor mayorista de agua potable para cooperativas y municipios a través del Sistema de Grandes Acueductos de la provincia.

9.11. Provincia de Córdoba

ERSEP (Ente Regulador de Servicios Públicos)

Es un organismo de carácter autárquico bajo la órbita del Ministerio de Servicios Públicos de la provincia de Córdoba. Fue creado por la Ley Provincial 8835,

conocida como Carta del Ciudadano, dando inicio a sus actividades en marzo de 2001. Su función es regular y controlar la prestación de los servicios públicos provinciales de energía eléctrica, agua potable y saneamiento, transporte interurbano de pasajeros, concesiones edilicias y la red de accesos a Córdoba.

Aguas Cordobesas

Es la empresa concesionaria del servicio de agua potable para la ciudad de Córdoba. Esto significa que es el Estado, por intermedio de la Subsecretaría de Recursos Hídricos, quien mantiene para sí la titularidad pública del servicio, fijando las tarifas y controlando el desempeño del Concesionario por intermedio del Ente Regulador de Servicios Públicos (ERSEP), entidad que controla la ejecución del Contrato de Concesión. El objeto de la concesión es la captación, potabilización, conservación, transporte, distribución y comercialización de agua para consumo doméstico, comercial e industrial en la ciudad de Córdoba. Y también todas las actividades empresariales, industriales, comerciales, operativas y económico-financieras necesarias para la prestación del servicio y aquellas destinadas a la conservación, mantenimiento y mejoramiento de las instalaciones y demás bienes afectados a la gestión del servicio. La concesión se otorga por el plazo de treinta años a partir del 7 de mayo de 1997.

9.12. Provincia de La Pampa

APA (Administración Provincial del Agua)

Por la Ley provincial N° 773 se creó la Administración Provincial del Agua como organismo administrativo dependiente del Ministerio de Obras Públicas. Son fines de la Administración Provincial del Agua, conservar y proteger las fuentes y cursos de aguas superficiales y subterráneas, promover su adecuado aprovechamiento, otorgar derechos para el ejercicio de utilización de aguas para beneficio común, promover, ejecutar y supervisar los servicios sanitarios de jurisdicción y competencia del Gobierno Provincial.

CORPICO (Cooperativa Regional de Electricidad, de Obras y otros servicios de la ciudad de General Pico)

En 1987 se inicia en la ciudad de General Pico la distribución de agua potable por red y la cooperativa CORPICO se hizo cargo del servicio a partir de 1995. El agua que usan proviene de unas 100 perforaciones para extracción del acuífero subterráneo que se extiende desde Pico a Dorila, uno de los pocos recursos hídricos accesibles y aptos para el consumo. Cada pozo extrae un promedio de 9000 litros/hora. El agua extraída se transporta hasta una cisterna subterránea, además del tanque principal hay 5 sistemas con sus propias perforaciones, cisternas y tanques elevados, que abastecen a diferentes barrios.

El servicio en el resto de las ciudades es mayoritariamente municipal.

10. BASES DE DATOS SOBRE AGUA POTABLE

10.1. Provincia de Santa Fe

10.1.1 Ente Regulador de Servicios Sanitarios

En la provincia de Santa Fe el ente regulador es el Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS), cuya función según figura en su página oficial (<http://www.enress.gov.ar>) es "El ENRESS tiene como función ejercer el poder de policía sobre la prestación del Servicio en todo el ámbito de la Provincia. En este sentido, dicta las reglamentaciones necesarias para cumplir su cometido y controla la aplicación del marco regulatorio en la provisión del servicio."

En este sitio se puede hallar información valiosa y oficial sobre servicios de agua potable. Si bien algo desactualizada, la página muestra la evolución de los servicios de agua provistos a localidades entre el año 1996 y 2017. La provincia contaba al año 2017 con 444 servicios, Figura 10.1 (<http://www.enress.gov.ar/estado-de-situacion-del-servicio-de-agua-potable-en-la-provincia-de-santa-fe-2/>)



SERVICIOS DE AGUA POTABLE CONTROLADOS POR LA GERENCIA DE CONTROL DE CALIDAD DEL ENRESS



SERVICIOS DE AGUA		
TIPO DE PRESTADOR	AÑO 1996	AÑO 2017
MUNICIPALIDAD	195	38
COMUNA		243
COOPERATIVA		142
AGUAS SANTAFESINAS S.A.		21
TOTAL		444

Figura 10.1

Siguiendo en la misma página podemos ver la evolución de las plantas de ósmosis inversa en la provincia, Figura 10.2

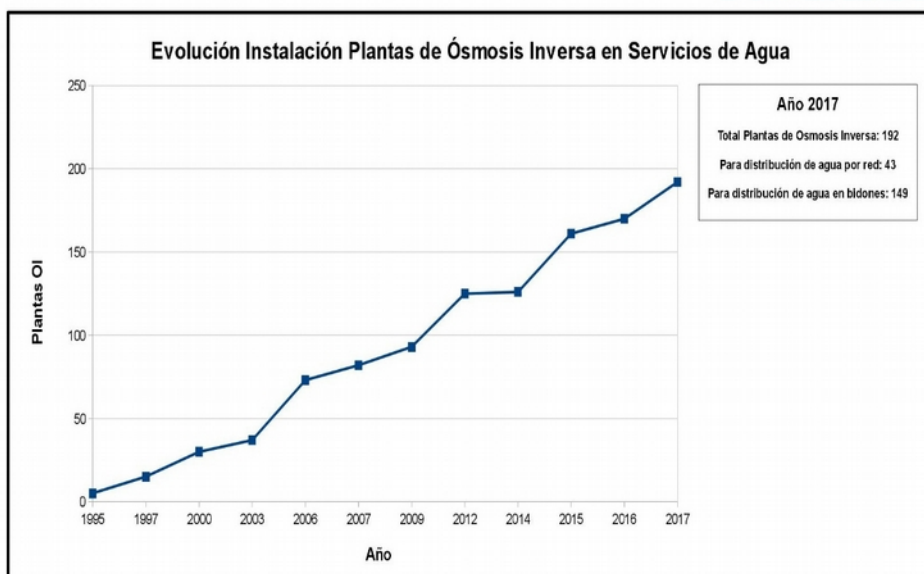


Figura 10.2.

Más abajo en la misma página hallamos una presentación sobre las plantas de ósmosis inversa, indicando la forma de distribución y su distribución regional. Con diferentes colores se indica si el agua de osmosis se distribuye por red o bidones o ambos, Figura 10.3.

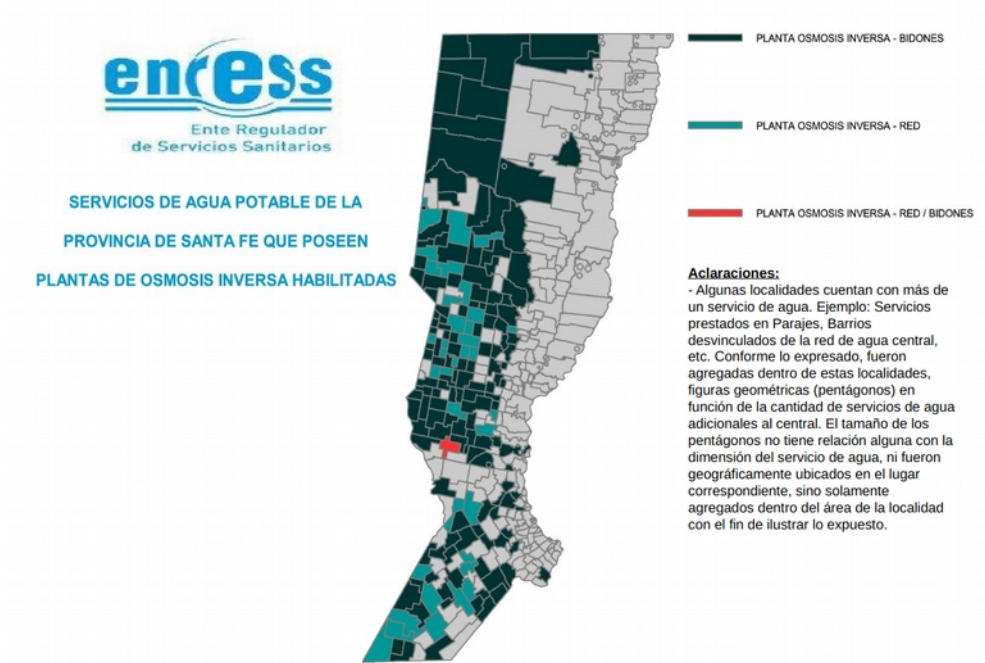


Figura 10.3.

Continuando en la misma página, más abajo hallamos la distribución de las diferentes prestaciones, indicando si la fuente de agua es subterránea o superficial

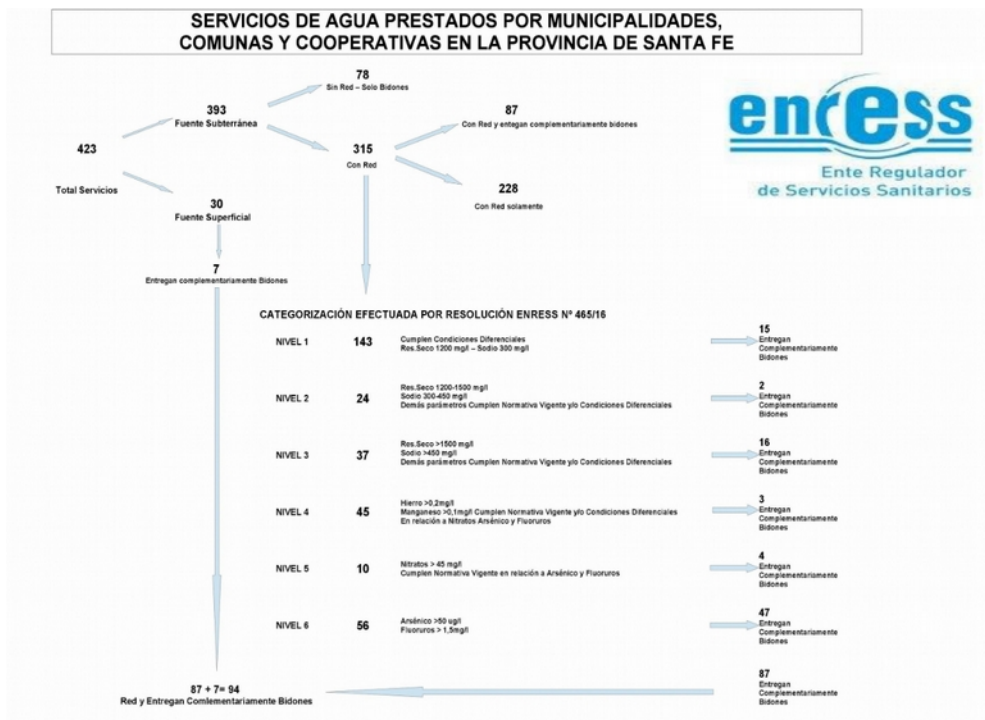


Figura 10.4.

La evolución de la cantidad de servicios de provisión de agua y el número que no cumple con las obligaciones se muestra a continuación en la misma dirección, Figura 10.5. El cuadro claramente indica un aumento del número de servicios de provisión de agua potable y la disminución de los servicios que no cumplen con las exigencias.

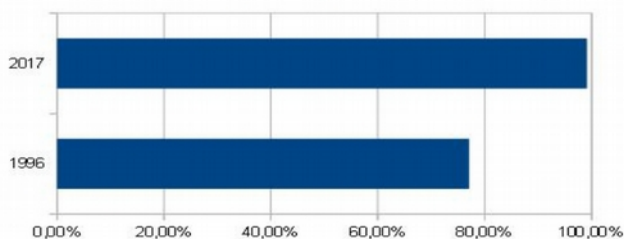
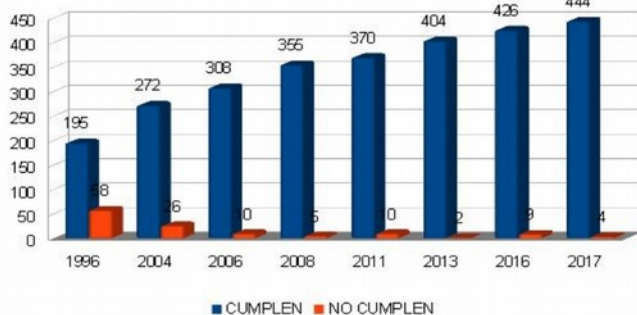
**EVOLUCIÓN N° TOTAL DE SERVICIOS DE
AGUA - PORCENTAJE DE CUMPLIMIENTO**

AÑO	TOTAL DE SERVICIOS	SERVICIOS QUE NO CUMPLEN	PORCENTAJE DE CUMPLIMIENTO
1996	195	58	70,26 %
2004	272	26	90,44 %
2006	308	10	96,75 %
2008	355	5	98,59 %
2011	370	10	97,30 %
2013	404	2	99,50 %
2016	426	9	97,89 %
2017	444	4	99,10 %

Figura 10.5.

El cumplimiento de los servicios de agua con el contenido de arsénico según la legislación puede ser halla más abajo en la misma página, Figura 10.6. Se evidencia un decrecimiento importante en los servicios que no cumplen con los límites de arsénico establecido y el aumento de los que sí cumplen.

EVOLUCIÓN CANTIDAD SERVICIOS DE AGUA /
SERVICIOS QUE NO CUMPLEN NORMA DE ARSÉNICO



PORCENTAJE DE CUMPLIMIENTO NORMA DE ARSÉNICO: 99%

Figura 10.6.

En otro link del mismo sitio se halla información algo más actualizada mostrando a mayo de 2021, 533 prestadores (<http://www.enress.gov.ar/mapa-servicios-app/>). En



este sitio se muestra un mapa interactivo en que se identifica con cada prestador de servicio de agua. Haciendo click sobre él se observará una ventana con información sobre el servicio, Figura 10.7.

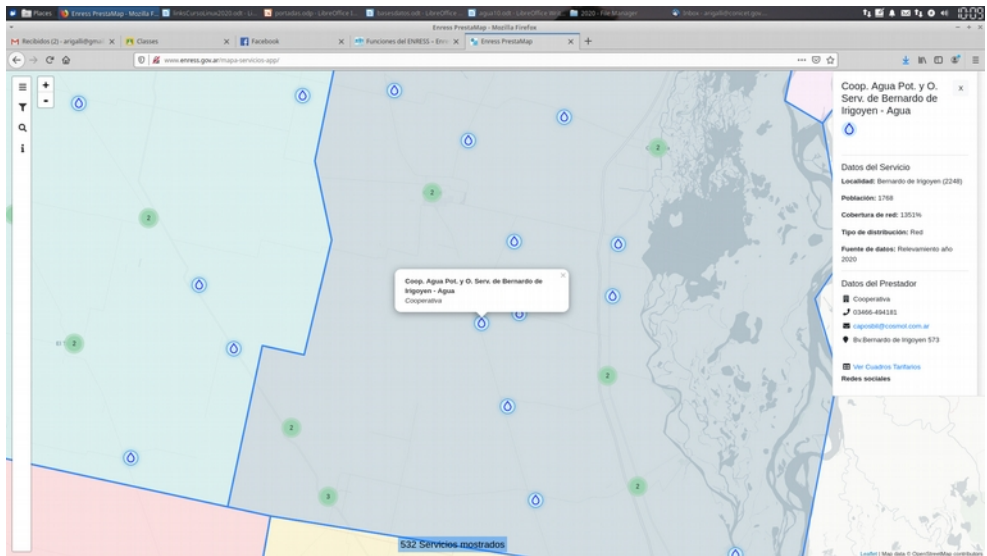



Figura 10.7

En aquellos casos que figura un  se indica que hay dos servicios, haciendo click sobre el número se desplegarán los servicios prestados. En muchos de ellos se indica que se provee agua y servicio de cloacas. Podemos tener información sobre esos servicios haciendo click sobre uno u otro símbolo, Figura 10.8.

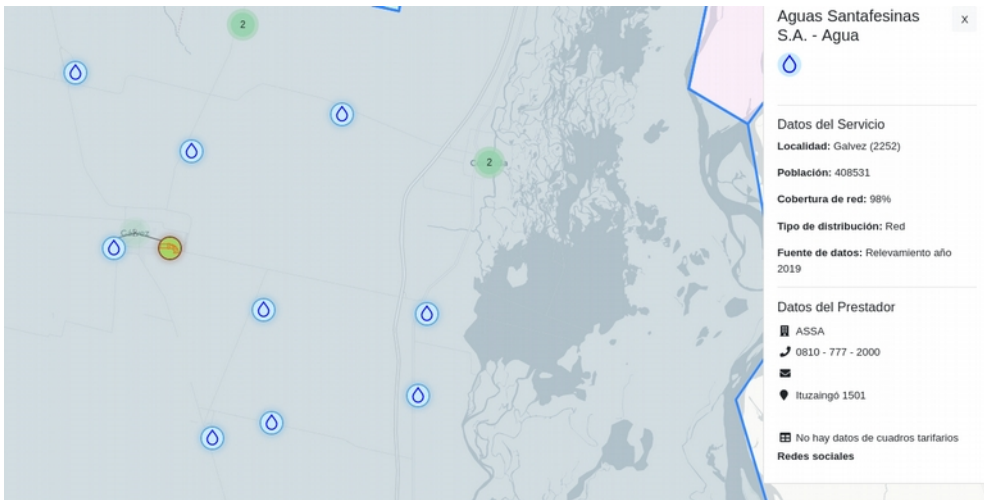


Figura 10.8

El sitio permite filtrar por prestador, tipo de servicio y localidad, a través de un menú que se despliega desde filtros, Figura 10.9. Se resaltarán en el mapa la localidad seleccionada si cumple con las condiciones fijadas para la búsqueda. En el ejemplo

de la Figura 10.9, se ha seleccionado de filtro: Cooperativas, agua y la localidad Acebal, que podemos ver aparece marcada en el mapa. Lo que indica que sí existe en Acebal una cooperativa que brinda servicio de agua.

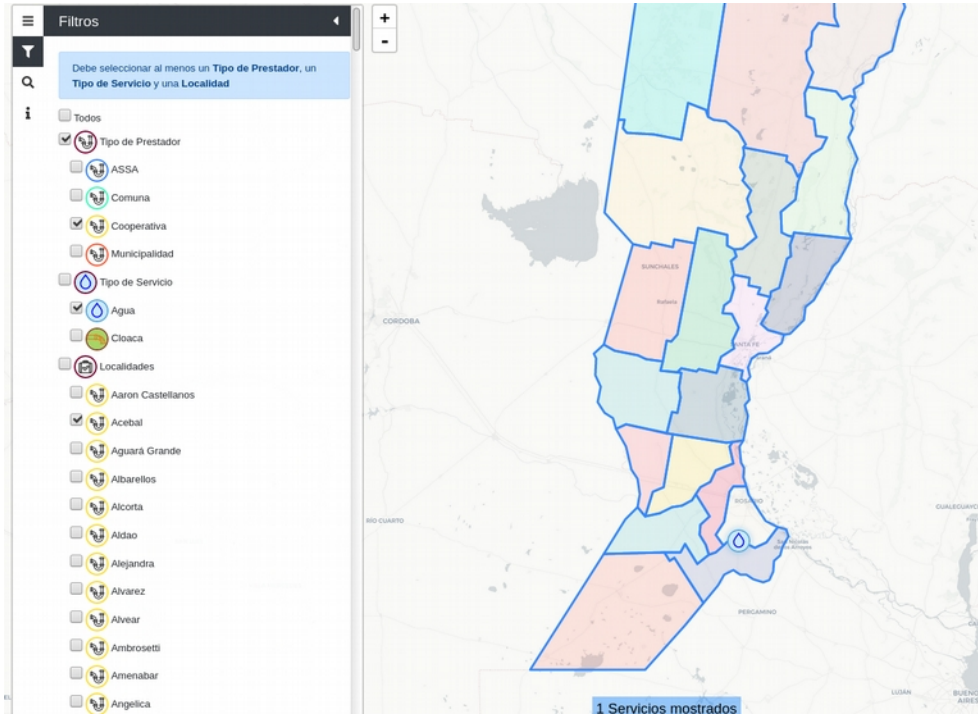



Figura 10.9

Si deseáramos por ejemplo verificar si en San Martín de las Escobas hay servicio de cloacas y agua corriente, independientemente del prestador, elegimos todos los prestadores. En tipo de servicio elegimos agua y cloaca y como veremos nos aparece

solo el símbolo , que indica un solo prestador de agua, pero no tiene cloacas, Figura 10.10.

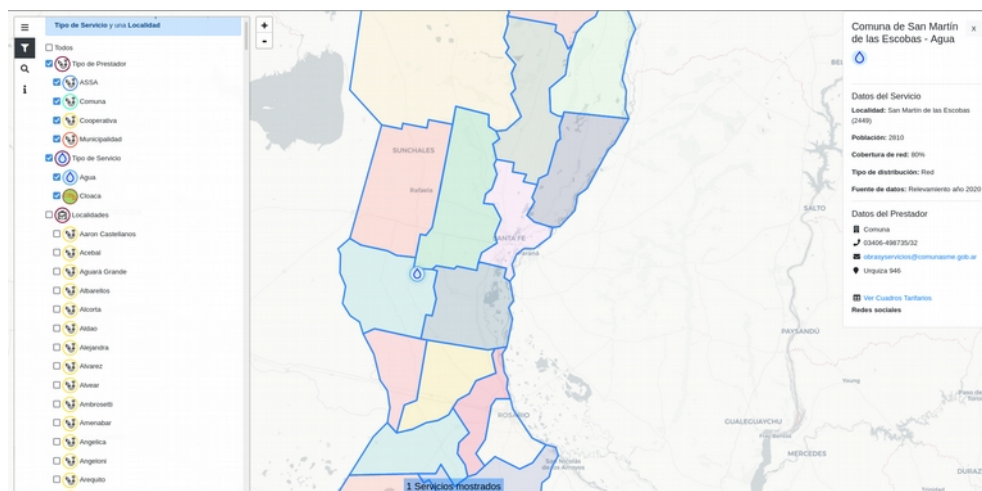


Figura 10.10.

Si repetimos la búsqueda por ejemplo con San Javier y la comparamos con San Martín de las Escobas, vemos que San Javier tiene un prestador de cloacas y 4 prestadores de agua, Figura 10.11.

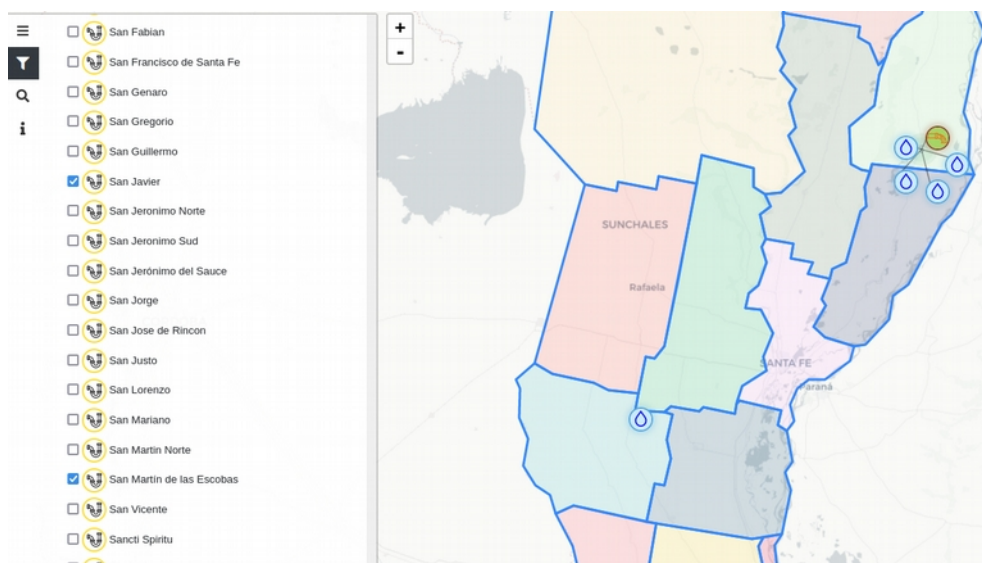


Figura 10.11.

10.1.2 Aguas Santafesinas SA

Varias localidades tiene provisión de aguas a través de la empresa aguas Santafesina SA. Para alguna de ellas se puede acceder a la información sobre el análisis químico y bacteriológico (<https://www.aguassantafesinas.com.ar/portal/calidad-del-agua/>) por año, Figura 10.12. Como veremos en la base de datos, algunas localidades no muestran análisis.

Agua y Saneamiento

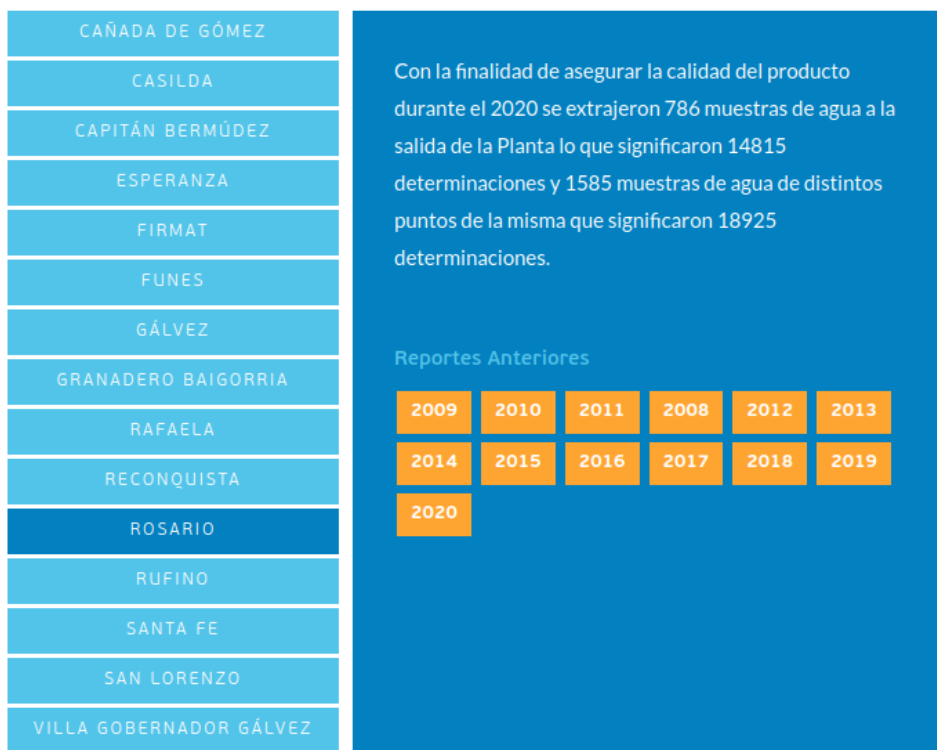


Figura 10.12.

Para el caso de Rosario se pueden observar datos sobre concentraciones de sustancias en agua para varios años, hasta el 2020. Si hacemos click en alguno de los años hallaremos un análisis de agua referido a ese año, por ejemplo para 2020 nos dirige al link: <https://www.aguassantafesinas.com.ar/portal/wp-content/uploads/2017/06/Agua-Tratada-Rosario-pag-web-2020.pdf>, donde hallaremos el informe

10.2. A nivel nacional

10.2.1 Argenfoods

Argenfoods es una base de datos de alimentos. No contiene información sobre composición de agua de regiones de la República Argentina.

Si bien existen diversos entes reguladores del agua en diversos aspectos, no existe o no es claramente visible la información sobre calidad del agua potable de las diferentes regiones del país.

10.3. A nivel internacional

10.3.1 Organización mundial de la salud

La organización mundial de la salud (OMS - WHO) tiene gran cantidad de información sobre diversos temas relacionados a la salud. El agua tiene un capítulo importante referido a muchos países.

Ver de aca en adelante. Ingresar por

ingresamos por www.who.int

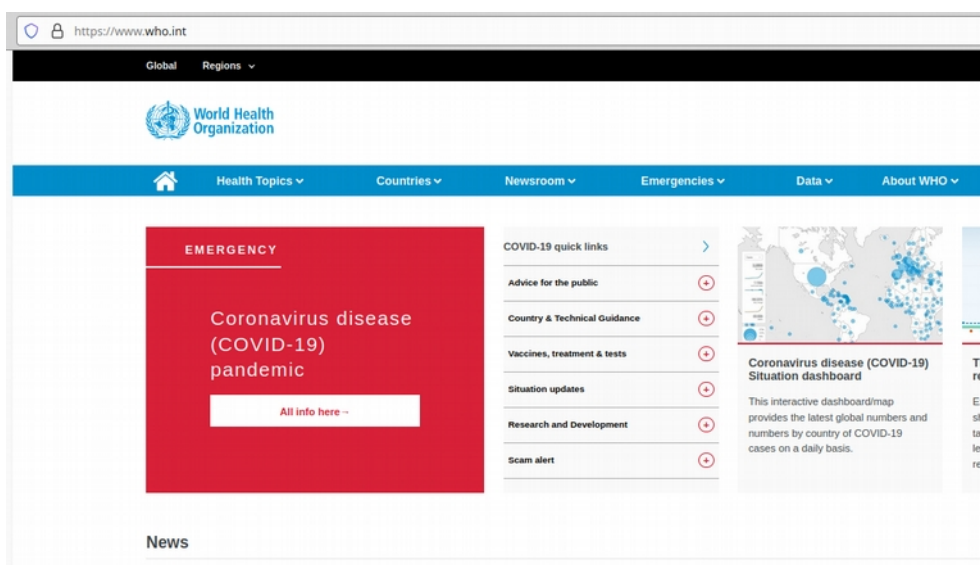


Figura 10.13.

Elegimos Data de la barra superior y de allí seleccionamos Data Collection

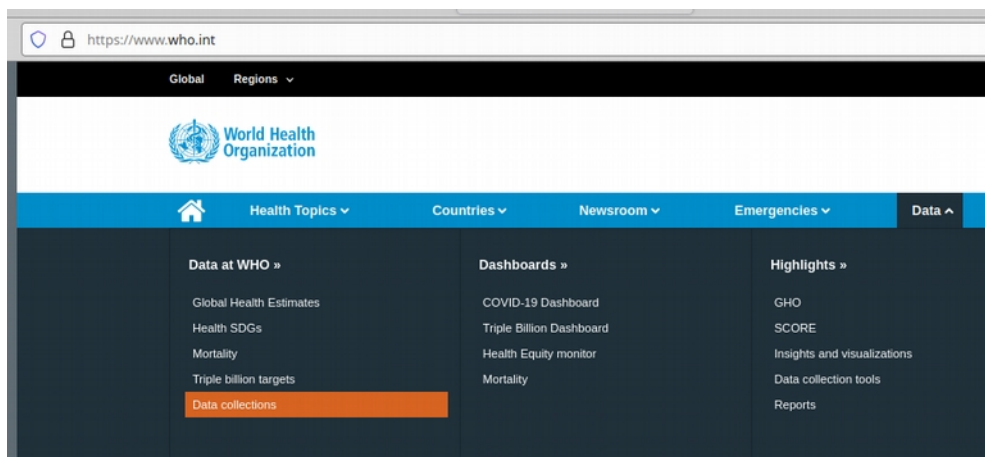


Figura 10.14.

nos conducirá a una página, Figura 10.15. Si en la ventana escribimo "water", accederemos a algo de información

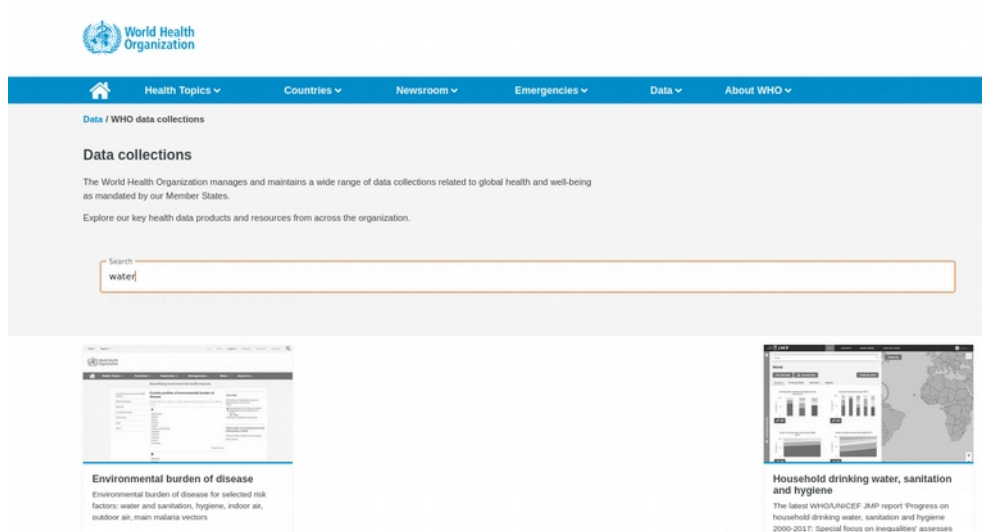


Figura 10.15.

haciendo click en Household drinking water, sanitation and hygiene, accedemos a Figura 10.16

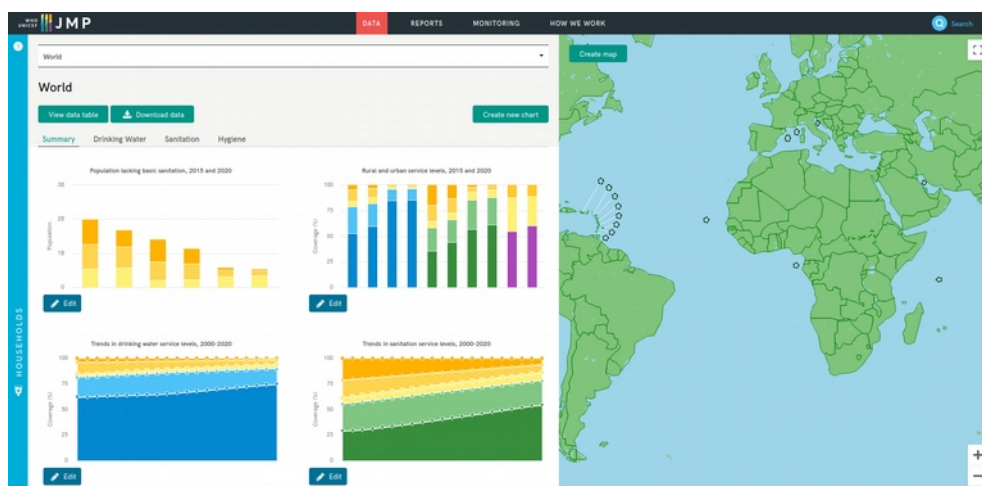


Figura 10.16.

El mapa de la derecha nos permite conocer el porcentaje de agua potable de la población de cada país, colocando el puntero del mouse sobre él, como muestra para Francia la Figura 10.17.

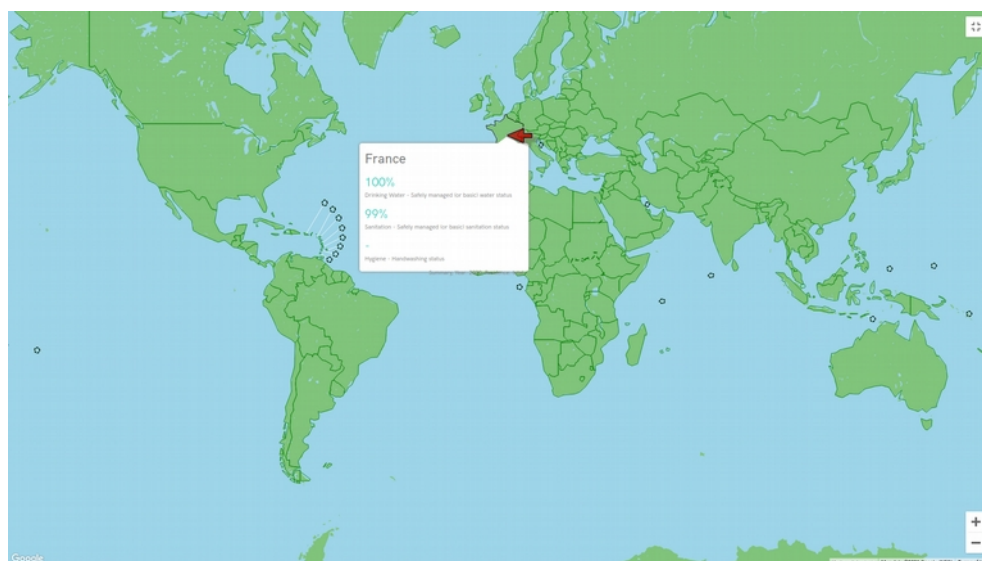


Figura 10.17.

Desde la Figura 10.16 podemos acceder Trends in drinking water service. Para ello hacemos click en Edit, accedemos a una página donde podemos hacer selecciones por diferentes criterios. En las Figura 10.18 y Figura 10.19 se muestra la evolución de la provisión de agua potable segura en Europa y Estados Unidos comparados con América Latina. Para ello elegimos Region y luego la deseada. En la Figura 10.18

observamos el creimiento sostenido de la provisión de agua potable en la región desde el año 2000

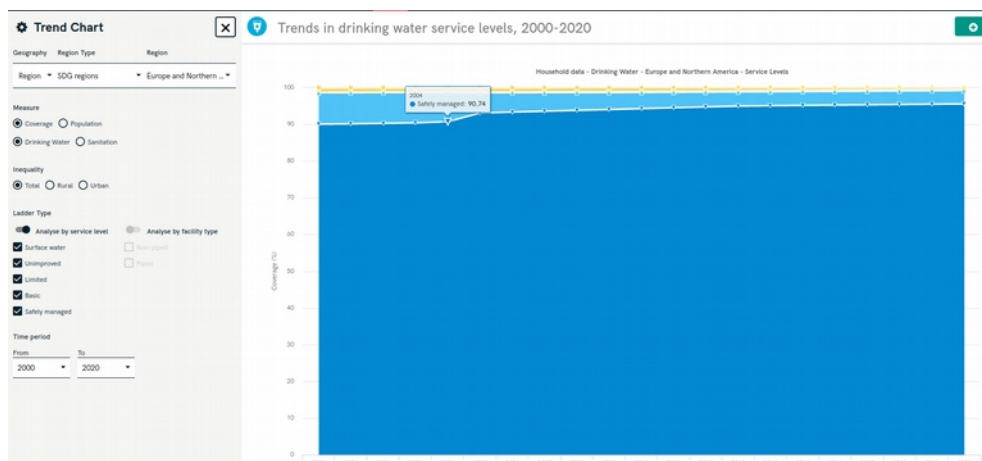


Figura 10.18.

en cambio en américa Latina y el Caribe se observa una disminución en este caso seleccionando solo la población urbana, Figura 10.19.

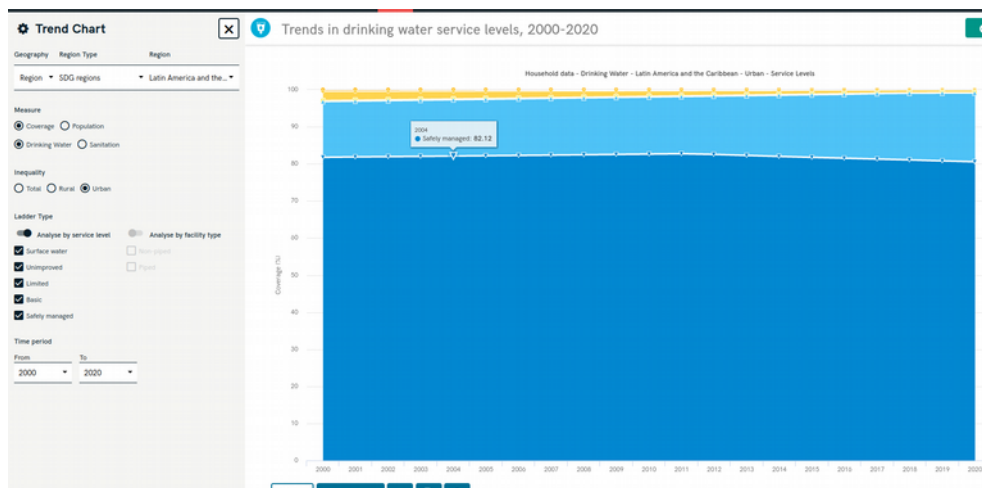


Figura 10.19.

También podemos comparar países, seleccionando la opción Country. En la Figura 10.20 se muestra Nueva Zelanda y su evolución a lo largo de los años desde 2020

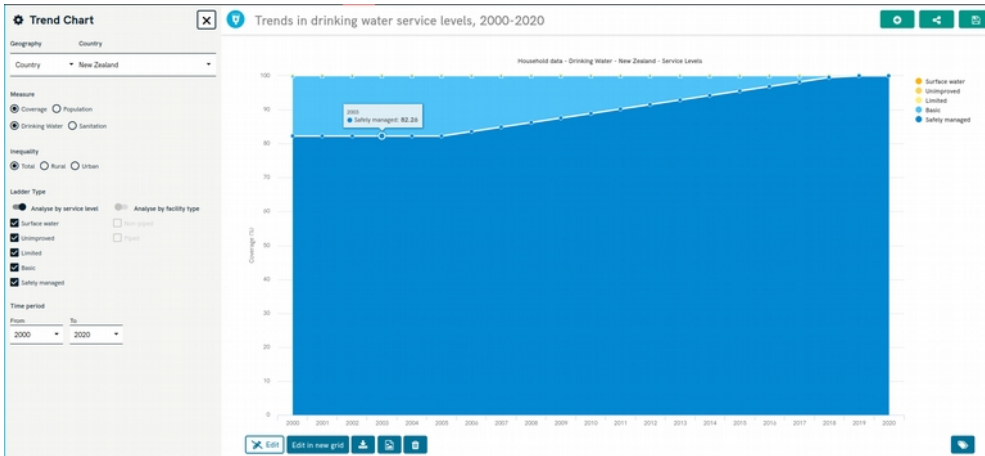


Figura 10.20.
y podríamos comparar si lo deseamos dos años

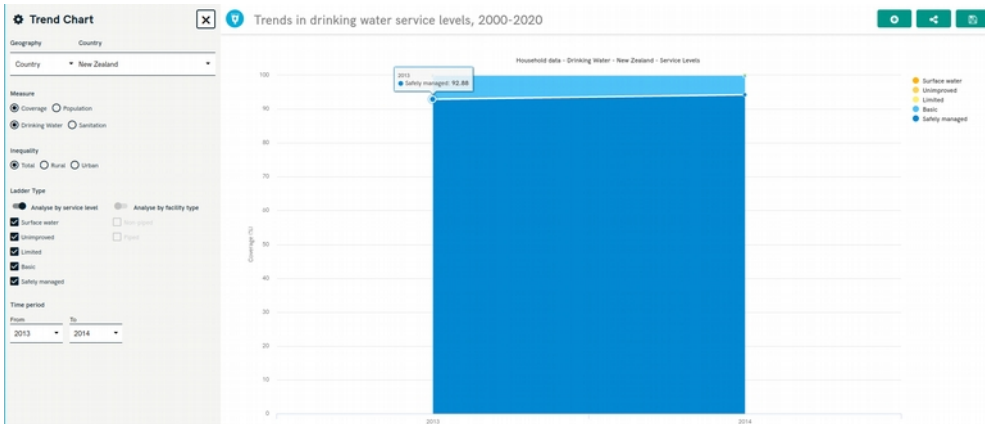


Figura 10.21.

11. MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DEL AGUA

Si bien el agua potable debe ser incolora, inodora e insípida, esto no garantiza la calidad de la misma. Una gran cantidad de sustancias tienen efectos nocivos sobre la salud, como el caso del arsénico, fluoruro, nitrato y nitrito. Otras sustancias, no son perjudiciales para la salud en concentraciones habituales o mayores, pero acarrear problemas para artefactos del hogar como calefones, calderas y materiales de cocina. Otras sustancias, pueden afectar el proceso de lavado impidiendo la acción de los jabones.

La decisión de las personas de consumir una fuente u otra de agua potable se ve influenciada por diversos factores: publicidad, creencias, consejos, dudas, malestares de salud. Es común que las personas duden del agua que disponen libremente, sin conocer su composición y en cambio confíen sigilamente en una fuente de agua por ser comercial o tener una buena publicidad. En la Figura 11.1 se muestran los datos del contenido de fluoruro de 18 muestras del agua de red de la ciudad de Rosario, tomada en diversos puntos de la ciudad que van desde departamentos de barrios céntricos hasta canillas comunitarias de barrios carenciados. La línea de puntos verde muestra el límite recomendado por la ley 11220 de la provincia y la línea roja el límite obligatorio. Como se puede ver en la el agua de la ciudad de Rosario en su 18 análisis reportó un valor menor al recomendado. Sin embargo un agua comercial que se puede hallar en cualquier local de venta tiene un contenido de fluoruro superior al límite recomendado, la que está indicada en el gráfico con un punto amarillo.

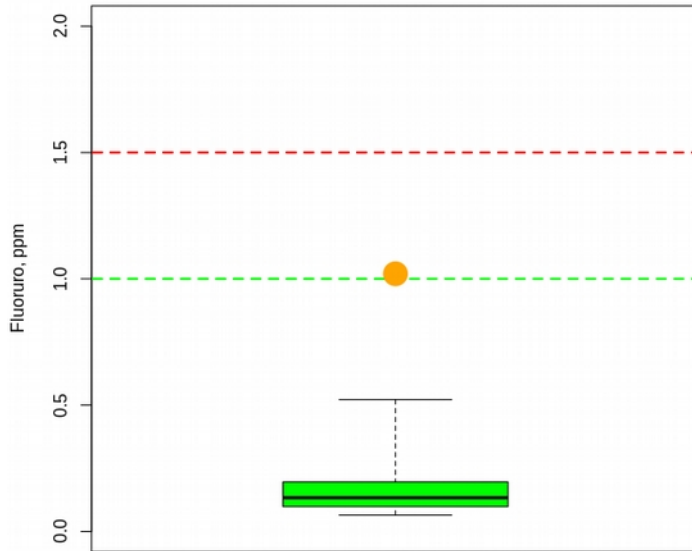


Figura 11.1

Otro caso paradigmático es una agua comercial que fundamenta su publicidad en que se trata de un "Agua baja en sodio" que además es promocionada por una prestigiosa sociedad científica nacional. Si bien el rótulo "Agua baja en sodio" es totalmente cierto y comprobable, si se analiza el valor de sodio en comparación con el agua de la ciudad de Rosario y los límites recomendados y obligatorios impuestos por la ley 11220, podemos ver que el agua (representada con un punto naranja) comercial está en el límite inferior del agua de Rosario, Figura 11.2. Es decir basándonos en los límites impuestos por la legislación, el agua de Rosario es también baja en sodio.

Es común que los consumidores asuman que un agua es baja en sodio si tiene el rótulo "baja en sodio". Aquellas que no tienen el rótulo son interpretadas como agua con alto contenido de sodio.

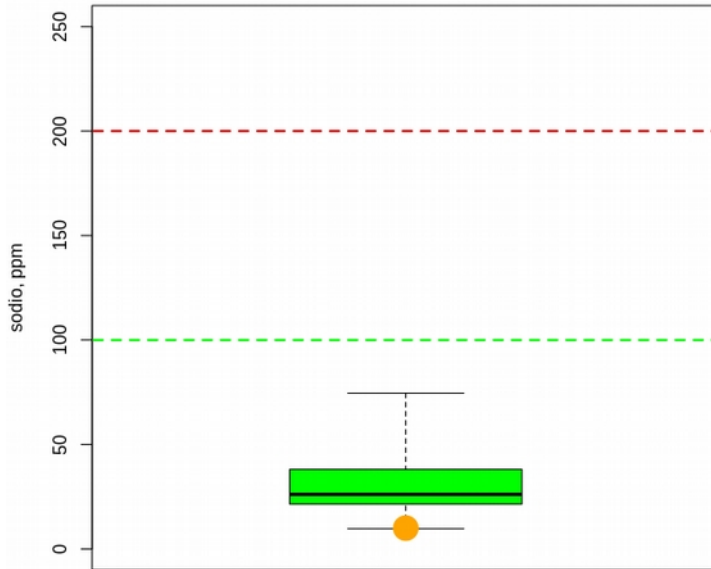


Figura 11.2

Los estudios epidemiológicos sobre el efecto del sodio en la presión arterial, llevaron a la Organización Mundial de Salud a sugerir un consumo de sodio menor a 2 g/día. El agua de Rosario con una mediana de 26ppm, debería consumirse en un día en un volumen de 80 litros, para alcanzar el consumo de sodio que no debería sobrepasarse según las recomendaciones de la OMS.

El conocimiento si el agua es adecuada para el consumo humano solo puede adquirirse a través de un análisis químico y bacteriológico. Generar un informe que refleje realmente la calidad del agua requiere del cumplimiento de diversas etapas de manera rigurosa y repetible.

Todo análisis de la calidad del agua se inicia por un interrogante sobre la calidad del agua y finalizará con un informe y sus conclusiones. En la mayoría de los casos el interesado duda de la calidad del agua por diversos motivos: comentarios de otras personas, creencias populares, afecciones de la salud que pueden atribuirse al agua, publicidad, etc. Para un análisis de agua se debe contactar al laboratorio de análisis para recibir instrucciones sobre el mecanismo de recolección, almacenamiento y transporte.

A continuación se muestra el instructivos del CUEM, utilizado para indicar a los interesados la forma de recolección, almacenamiento y transporte. En las

instrucciones se divide la obtención de muestras para análisis químico o bacteriológico. El interesado podrá solicitar uno a ambos análisis.

11.1. Instrucciones para recolección de muestras de agua de consumo humano

MUESTRA DESTINADAS A ANÁLISIS QUÍMICO

Se entiende por análisis químico aquel que está destinado a hacer la medición de la concentración de componentes químicos habituales en el agua de consumo, pero que tienen límites recomendados y obligatorios establecidos por ley.

A- Paso a seguir si el interesado remite la muestra al CUEM

- 1- Recolecte el agua de la canilla o dispositivo que utiliza, procediendo de la manera que lo hace habitualmente.
- 2- Utilice una botella plástica de agua mineral o soda de al menos 1 litro de capacidad.
- 3- Enjuague la botella 3 veces con el agua que enviará para su análisis.
- 4- Llénela completamente dejando muy poco espacio con aire.
- 5- Si no la llevará inmediatamente al laboratorio, refrigérela en heladera, sin congelar.
- 6- Si el traslado al laboratorio lleva menos de 2 h, no es necesario que la mantenga refrigerada durante el traslado. Evite que durante el traslado esté expuesta al sol o a elevadas temperaturas.
- 7- Las entregas de muestras se realizan días hábiles de lunes a viernes de 8 a 12 h. Primer piso CUAS I (timbre Facultad de Medicina. CUEM). Santa Fe 3100. Rosario.

Sugerimos coordinar la entrega a través de mail, teléfonos o links:

Dr. Alfredo Rigalli

email: arigalli@unr.edu.ar

Whatsapp: 03412274408

Dra. Maela Lupo

email: maela_lupo@hotmail.com

Whatsapp: 03416438995

8- Datos requeridos

Localidad y provincia

Dirección del domicilio de donde se obtuvo la muestra

Fecha

Nombre del interesado

Teléfono y correo electrónico de interesado

Indicar si el agua es de pozo, red de distribución, planta de ósmosis inversa o envasada en botellas o bidones.

Número de personas que consumen el agua

Si duda o no de la calidad del agua remitida para su análisis

9- El resultado del análisis se envía por correo electrónico al interesado, al correo electrónico que indique en el momento de entrega de la muestra.

Envíos a través de medios de transporte

A los ítems indicados anteriormente se suma

12- acordar previamente el día de envío y la empresa o medio de transporte.

13- La o las muestras deben colocarse en un conservadora de telgopor con sachet de geles refrigerantes para conservar la temperatura.

14- La conservadora debe estar envuelta en papel de empacar, atada con hilo y llevar la inscripción

Dr Alfredo Rigalli

CUEM – Cátedra de química biológica

Facultad de Medicina

Santa Fe 3100

Rosario

15- Incluir un sobre con los datos indicados en el ítem 8.

16- Por comodidad en el envío en lugar de una botella de 1 litro o más pueden utilizarse botellas de medio litro, pero siempre el volumen enviado debe ser mayor o igual a 1 litro.

MUESTRA DESTINADAS A ANÁLISIS BACTERIOLÓGICO

Se entiende por análisis microbiológico al destinado a investigar la presencia de microorganismos en el agua. El análisis incluye la detección de bacterias mesófilas, bacterias coliformes, Escherichia coli, Pseudomona aeruginosa.

Pasos a seguir si el interesado remite la muestra al CUEM

La recolección se realiza un contenedor estéril de muestras de orina que se adquieren en cualquier farmacia o local de venta de productos de uso médico. Estos contenedores tienen un volumen de 120 ml.

1- Limpiar el pico de la canilla con una gasa estéril embebida en alcohol étílico.

2- Dejar correr el agua durante 10 segundos.

3- Destapar contenedor estéril e inmediatamente llenar con el agua en estudio.

4- tapar inmediatamente y llevar al CUEM el mismo día.

11.2. Procesamiento de las muestras

Una vez en el laboratorio, la muestra de agua es procesada para su inclusión en el cronograma del laboratorio. En el CUEM particularmente, se cuenta con un software (ATLANTIS 1.0¹) de administración del proceso en el que se cargan todos los datos requeridos en los puntos anteriores y el software asigna automáticamente un código alfanumérico. De allí en adelante la muestra tendrá un código que inicia con la letra "A" y es seguida de un número. Por ejemplo A373.

Luego de la carga de datos en ATLANTIS y con el código asignado se procede al fraccionamiento y almacenamiento de las muestras hasta la realización de las determinaciones. La muestra para análisis químico se fracciona en dos recipientes

1- Tubo de polipropileno de 50 ml que se guarda en heladera 4-8°C para análisis de especies químicas del nitrógeno: amonio, nitrato, nitrito y nitrógeno total por Kjeldhal. Otro tubo de polipropileno que se almacena a temperatura ambiente para el resto de las determinaciones.

2- La botella con que llegó al laboratorio, se almacena con el resto de la muestra, que se mantiene a temperatura ambiente y la cual se descarta una vez que finalizaron todos los análisis y se informaron los resultados.

En la tapa de cada contenedor y en el cuerpo de la botella o el tubo se escribe con marcador indeleble el código asignado por ATLANTIS y se almacenan en los lugares y temperaturas en contenedores que permiten un orden correlativo de las muestras.

La recolección, traslado y almacenamiento descripto se esquematiza en la Figura 11.3

1 ATLANTIS 1.0 es un software diseñado por los investigadores del CUEM y su finalidad es administrar el laboratorio de análisis de agua, realizando de manera automática la supervisión de los procesos.

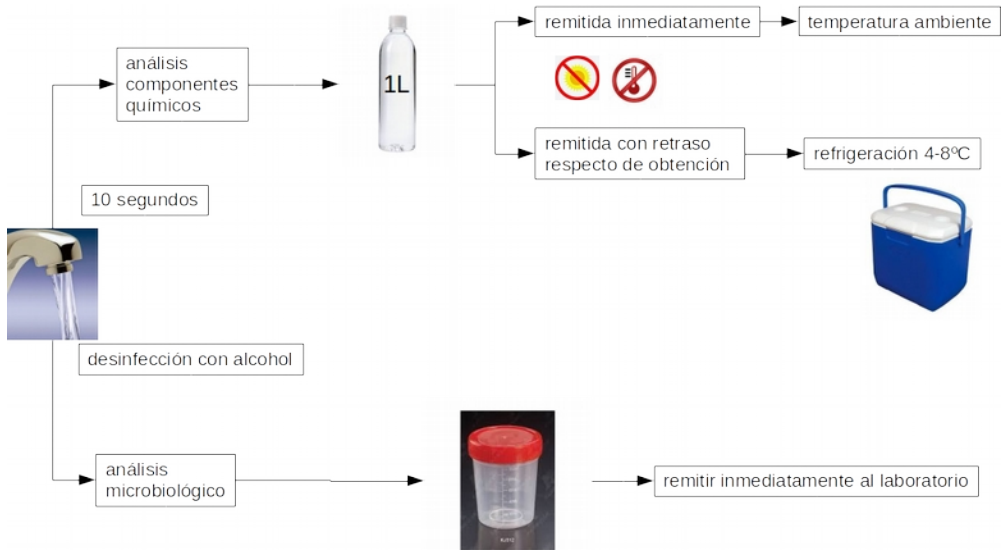


Figura 11.3

Procedimiento general para las determinaciones de componentes químicos

En la Figura 11.4 se esquematizan los ítems que se describen a continuación

1. Cada encargado de determinación de uno o más componentes realizará la determinación dentro de los 10 días de recibida la muestra con el fin de emitir un informe dentro de los 15 días de recepción, en caso que no fue solicitado un procedimiento urgente en 1 día.
2. El encargado ingresa a ATLANTIS utilizando una clave de acceso personal y se dirige a su determinación donde ATLANTIS le indicará los códigos de las muestras que han ingresado y faltan realizar las mediciones.
3. Con la información anterior se retiran las muestras ya sea de temperatura ambiente o heladera según corresponda la determinación
4. Se realiza la determinación o determinaciones planificadas por el encargado y los resultados así como los detalles de la práctica de ese día se registran de puño y letra del encargado en un cuaderno destinado a esa determinación. En estos cuadernos constará la fecha, personas que participaron, muestras analizadas y los valores obtenidos de los instrumentos de medición. También se registran equipamiento utilizado y si hubo o no alguna dificultad. También quedan registrados en el cuaderno los controles de calidad. Los controles de calidad son procedimientos que se realizan cada vez que se haga una determinación y que dan mayor garantía a la medición. En clases venideras se darán explicaciones sobre estos controles de calidad

5. Realizada la determinación, los valores del cuaderno se cargan en ATLANTIS. Es importante tener en cuenta que el análisis se hace a ciegas por el encargado, que solo conoce el código de la muestra. Con este mecanismo se excluye la posibilidad de sesgo por conocimiento del origen de la muestra.
6. ATLANTIS automáticamente hace los cálculos de la concentración de componente medido y lo acumula en una base de datos a partir de la cual se generará el informe. ATLANTIS también genera una evaluación del control de calidad, permitiendo al encargado decidir si la medición realizada cumple o no con los estándares fijados.
7. Los encargados de cada determinación puede realizar las determinaciones en los momentos deseados y cargar los resultados en ATLANTIS, quien se encargará por su cuenta de generar el informe y archivarlo en una carpeta.
8. Cuando una medición es cargada en ATLANTIS, este tiene información para evaluar si el valor está dentro de los parámetros aceptados por las legislaciones. Si la concentración de un componente cuya ingesta es nociva para la salud, automáticamente genera una alerta a través de una archivo que es generado y depositado en una carpeta, que un encargado revisa diariamente. En caso que se genere una alerta, el análisis de agua continuará su curso, pero si la concentración se considera que puede ser perjudicial para la salud, se informará inmediatamente al interesado para que deje de consumir el agua y busque una de mejor calidad.
9. ATLANTIS a su vez cruzará información sobre el análisis. Son conocidas varias relaciones entre los componentes que son chequeadas por ATLANTIS y serán mostradas en un sección especial del software. La falta de existencia de estas relaciones estará indicando algún error en el momento del análisis.
10. ATLANTIS generará con cada determinación un archivo que contiene los datos registrados en el cuaderno y que serán chequeados por un encargado del laboratorio, con el fin de detectar desperfectos que hayan pasado inadvertidos al encargado de la determinación o a ATLANTIS.
11. ATLANTIS detecta cuando se han completado todos los análisis y automáticamente genera un informe con los valores de las mediciones y los valores de referencia previstos en la legislación. A partir de este informe se genera el documento final que es enviado al director de laboratorio quien hace el último chequeo de los resultados y procede al envío.

MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DEL AGUA

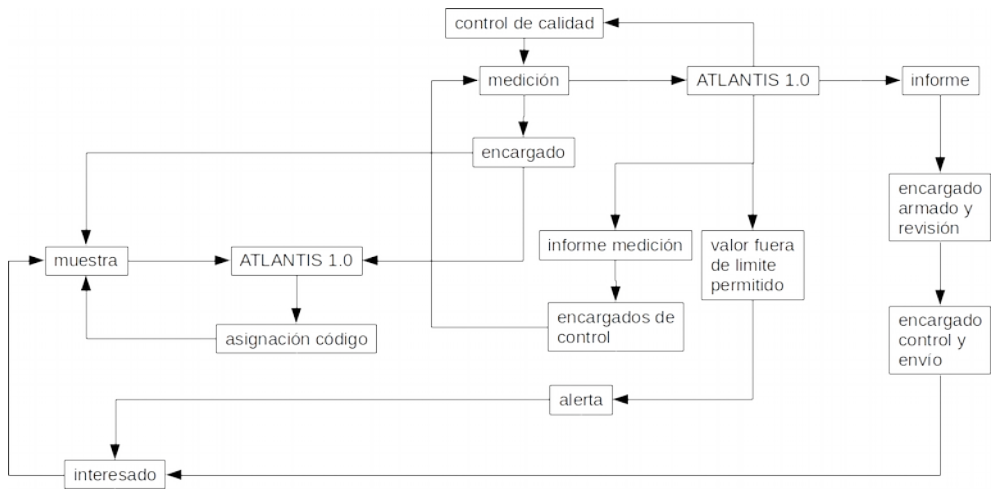


Figura 11.4

12. INTERPRETACIÓN DE DATOS SOBRE AGUA

La observación de resultados y los controles de calidad de un laboratorio requieren de la interpretación de gráficas, así como del correcto conocimiento acerca de la estadística descriptiva de las muestras. Con el fin de facilitar el entendimiento de las clases posteriores se hará una breve descripción de las principales estadísticas y graficas que se utilizarán, sin llegar a un tratamiento exhaustivo del tema.

En la clase anterior se mostraron gráficos en los que se detallaban límites permitidos y obligatorios para el agua de consumo en referencia a uno de sus componentes y también se representaban estadísticas como la mediana, percentilos 25 y 75 y rango, Figura 12.1.

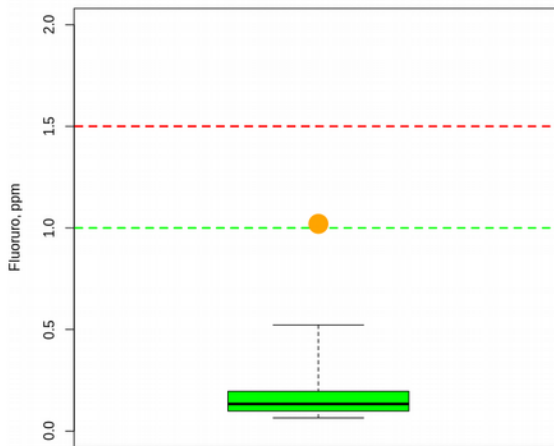


Figura 12.1

A continuación veremos como se originan los valores de la estadísticas utilizada, por medio de un ejemplo. La tabla siguiente muestra los valores de fosfato medidos en aguas durante los años 2018 y 2019 en el CUEM. Los valores están expresados en ppm. En la primer línea se observan 15 valores y así sucesivamente se van mostrando los 409 valores medidos

```
[1] 0.05 0.00 1.26 1.52 0.68 0.00 0.51 0.00 0.25 0.00 0.09 0.93 0.51 3.54 0.53
[16] 0.49 1.66 0.74 0.19 0.37 0.48 0.00 0.00 0.10 0.11 0.17 0.00 0.02 0.00 0.00
[31] 1.46 0.00 0.14 1.43 2.48 1.40 0.35 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1.04
[46] 0.00 0.00 0.29 0.10 0.00 0.92 0.67 1.33 0.80 0.00 0.00 0.13 0.05 0.00 0.11
```

[61] 0.00 0.04 0.54 0.32 1.44 0.68 0.54 0.48 0.13 1.63 1.24 1.12 0.19 0.55 0.60
 [76] 0.38 0.00 0.13 0.00 0.00 1.61 0.32 0.71 1.39 1.61 0.34 0.77 0.69 2.03 4.34
 [91] 1.43 3.44 0.79 1.37 0.49 1.17 0.77 0.93 0.58 0.85 0.67 0.20 0.26 0.36 0.68
 [106] 0.68 1.24 0.47 1.89 0.30 0.01 0.44 0.49 0.19 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
 [121] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.13 0.30 0.20 0.16 0.05 0.66 0.71 0.96 0.59 0.50
 [136] 0.13 0.13 0.00 0.04 0.06 0.24 0.19 0.01 0.00 0.31 0.22 0.00 0.00 0.76 2.56
 [151] 0.00 0.00 0.00 0.14 1.34 0.42 0.14 1.64 0.85 1.58 0.38 0.00 0.00 1.75 0.00
 [166] 0.00 0.04 0.14 0.00 0.33 0.20 1.02 0.00 0.47 1.14 0.30 0.04 0.76 0.25 0.00
 [181] 0.15 3.18 1.47 1.52 0.09 0.08 0.00 1.36 0.27 0.06 1.51 0.00 0.00 0.00 0.00
 [196] 0.00 1.15 0.94 3.37 1.77 0.00 0.00 2.04 0.64 1.53 1.05 0.08 0.04 0.00 0.00
 [211] 0.00 0.91 1.11 0.98 1.68 0.54 0.75 1.35 0.94 1.46 1.24 1.14 0.08 2.23 1.29
 [226] 1.74 1.35 1.38 1.29 1.99 1.76 0.94 1.06 0.24 0.65 0.06 0.83 0.51 1.08 0.89
 [241] 1.57 1.40 1.20 1.64 0.79 1.16 0.28 0.33 0.74 0.82 0.59 0.94 0.69 0.89 0.42
 [256] 1.25 0.97 1.16 0.70 0.00 0.76 1.19 1.21 1.41 4.83 0.00 1.14 1.49 1.09 1.38
 [271] 1.09 2.54 0.77 1.24 0.94 0.98 1.33 4.92 0.74 0.00 1.03 0.45 0.73 1.17 1.36
 [286] 1.25 0.52 0.71 1.21 1.44 0.29 0.88 1.56 0.55 0.65 0.08 2.95 1.53 1.36 0.72
 [301] 1.14 2.20 2.05 1.09 1.14 1.23 3.01 0.00 0.55 0.58 0.18 0.21 0.53 0.36 0.52
 [316] 0.30 0.24 0.30 0.38 0.18 3.60 0.96 0.36 0.30 0.15 0.00 0.04 0.36 0.00 0.59
 [331] 0.93 0.69 0.93 0.18 2.44 0.00 0.00 0.18 0.06 0.00 1.18 0.00 0.06 0.26 0.00
 [346] 0.50 0.38 0.00 0.18 0.00 0.12 0.00 0.30 0.34 0.71 0.04 0.00 0.13 0.22 0.30
 [361] 0.20 0.09 0.22 0.05 0.05 0.00 0.13 0.00 0.09 0.00 0.35 0.26 0.17 0.00 0.00
 [376] 0.56 0.40 0.53 0.09 0.53 0.00 0.00 0.12 0.18 0.22 0.18 0.36 0.69 0.12 0.18
 [391] 0.18 0.15 0.01 0.05 0.39 0.47 0.32 0.50 0.32 0.03 2.03 0.71 0.74 0.68 0.62
 [406] 0.00 0.00 0.00 0.09

Indudablemente la observación de la tabla no permite elaborar ninguna conclusión.

12.1. Estadísticas descriptivas de una muestra

En primer lugar calcularemos algunas estadísticas descriptivas, cálculos que pueden realizarse con cualquiera de los programas disponibles para manejo de datos.

12.1.1 Media

La media, también conocida como media aritmética o a veces mal llamada promedio es un número que se origina de sumar todos los números y dividir por el número de datos. Está entre las estadísticas de posición de una muestra. En este caso tiene un valor de

media: 0.63 ppm

¿Cómo interpretamos el valor? Se entiende que la media es un valor relativamente central de todos los valores medidos. Si la media es 0.63 ppm, podemos concluir que hay valores inferiores y otros superiores a él. Lo que la media no nos dice es cuan alejados pueden estar el resto de los valores respecto de su valor.

12.1.2 Mediana

La mediana es una estadística de posición cuyo valor nos indica que el 50% de las muestras tiene un valor menor a la mediana y el otro 50% un valor mayor a la

mediana. La mediana también se conoce como el percentilo 50 de una muestra. Para este caso el valor de la mediana es: 0.37 ppm

¿Qué usamos media o mediana? La respuesta a la pregunta excede este curso, pero en algunos casos corresponde la media y en otros la mediana, dependiendo de estudios adicionales que se hace la muestra de datos. Nos concentraremos solo en su interpretación.

12.1.3 Rango

El rango es el menor y el mayor valor de todos los valores medidos y se considera una estadística de dispersión. Cuanto mayor sea la diferencia entre el mínimo y el máximo, mayor la dispersión de valores. Para este caso el rango toma el valor: 0 - 4.92.

Como notará el rango es un par de valores. Con estos dos datos ya interpretamos que el valor central de estos datos de fosfato es 0.63 ppm y que hallaremos valores tan chicos como 0 y el más grande es 4.92. Estamos seguros que no hay valores medidos mayores a 4.92

12.1.4 Desvío estándar

Es desvío estándar (SD) es otra medida de dispersión de datos y se calcula con una fórmula cuya estructura no es motivo de estudio en este curso. Si calculamos el desvío estándar de los valores de fosfato tendremos: 0.76 ppm. ¿Cómo se interpreta este valor?. El SD se interpreta junto con la media. Si sumamos y restamos el valor de SD a la media obtendremos dos números: 0 y 1.39. Esto nos indica que aproximadamente el 75% de los valores medidos están entre 0 y 1.39 ppm. Cuando ocurre como en este caso que al restar el SD a la media, nos da un valor negativo, se toma a dicho valor como 0, ya que la concentración de un componente no puede ser negativo.

12.1.5 Percentilos

Nos concentraremos solo en los percentilos 25 y 75. El percentilo 25 es un valor de la variable tal que el 25 % de las muestras medidas tiene un valor inferior a él. Por su parte el percentilo 75 de la muestra es un valor de la variable medida, de tal manera que el 75% de los valores de la muestra, son menores a él. En otras palabras el percentilo 75 es un valor de la variable que es superado por el 25 % de los datos de la muestra. Para esta muestra los valores son

Percentilo 25%= 0.05 ppm

De mirar el dato podemos concluir que un 25% de las muestra tiene menos de 0,05 ppm

Percentilo 75%= 0.97 ppm

De la observación del percentilo 75% podemos concluir que el 75% de las muestras tiene una concentración de fosfato menor 0.97.

También podemos interpretar que entre 0.05 y 0.97 se halla el 50 % de las mediciones realizadas.

12.2. Gráficos

Veremos a continuación algunos de la infinidad de gráficos que se pueden realizar para observar los resultados. Se mostrarán aquellos que despliega ATLANTIS en sus diferentes secciones.

12.2.1 Dispersión de puntos

En este gráfico se muestran los valores medidos a lo largo del tiempo de las concentraciones de un dado componente del agua, en este caso el fosfato, Figura 12.2. En el eje vertical se representan los valores de fosfato medido en ppm y en el eje horizontal el número de muestra, que sigue un orden cronológico.

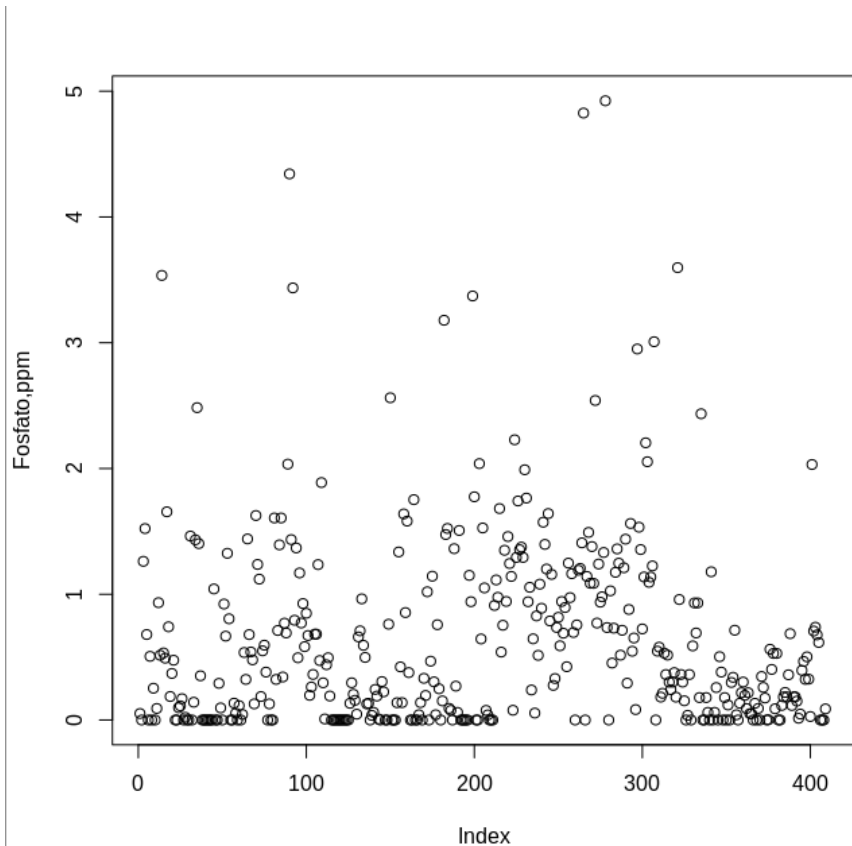


Figura 12.2

Si bien los valores utilizados son los mismos que nos muestra la tabla, podemos concluir que hay una concentración de los valores medidos debajo de 1 ppm. La información que podemos obtener de este gráfico es mayor. También el gráfico nos

indica que las mediciones han tenido a lo largo del tiempo un comportamiento bastante regular.

En cambio el mismo tipo de gráfico aplicado a la medición de calcio, Figura 12.3, muestra un comportamiento diferente, mostrando que hacia el final los valores de calcio en agua fueron más elevados que al principio. Esto puede deberse a diversas causas como el tipo de muestras analizadas, la aparición de algún error o un cambio de metodología.

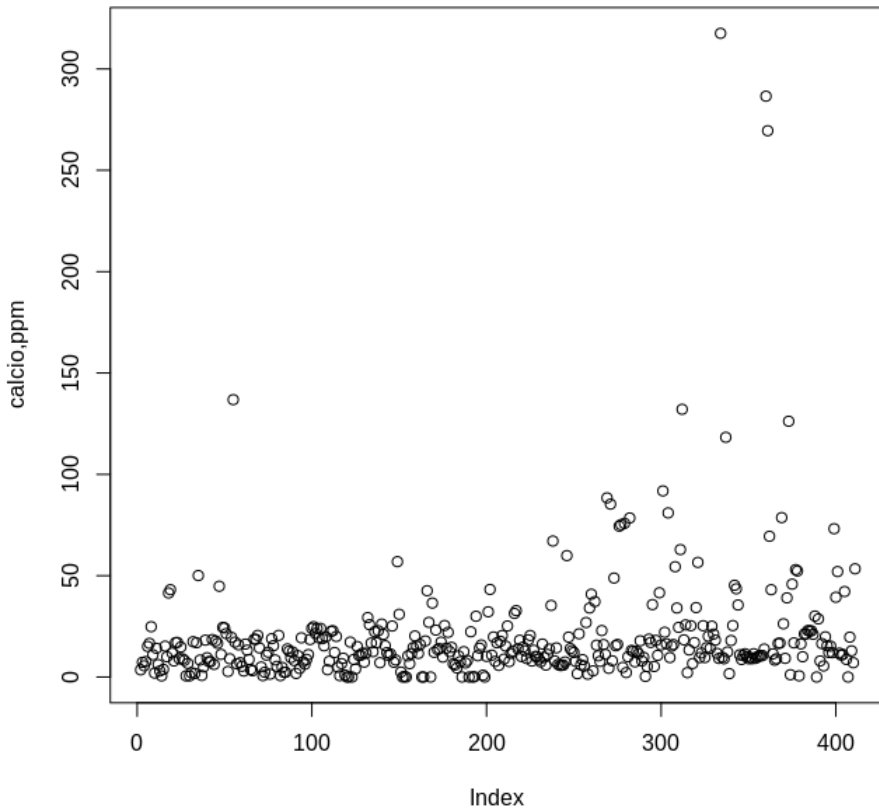


Figura 12.3

12.2.2 Histograma

Otra forma más informativa de mostrar los datos es a través del histograma o distribución de frecuencias. Los mismos valores de fosfato se muestran en un histograma, Figura 12.4.

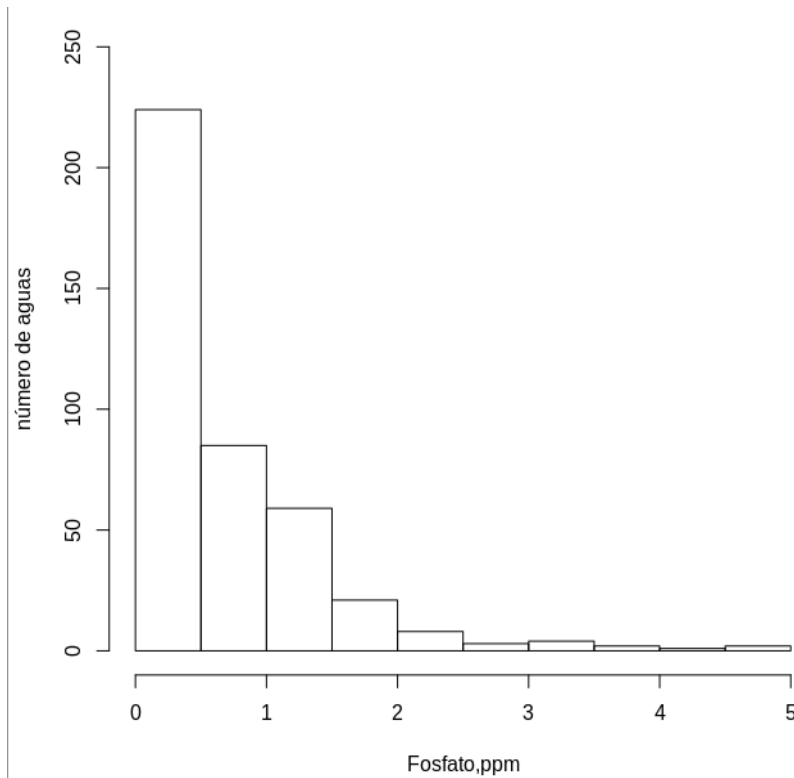


Figura 12.4

En el eje horizontal se muestran los valores de fosfato y en eje vertical la frecuencia es decir cuantas aguas tuvieron la concentración que indica la base de cada rectángulo. Por ejemplo, el primer rectángulo tiene una base que va de 0 a 0.5 ppm y verticalmente llega aproximadamente a 230. Esto nos indica que 230 aguas analizadas tuvieron una concentración de fosfato entre 0 y 0.5 ppm. De igual manera hay aproximadamente 80 muestras que tuvieron concentración de fosfato entre 0.5 y 1. La gráfica visualmente nos indica que la mayor cantidad de muestras analizadas tienen valores bajos de concentración de fosfato y que la cantidad de aguas con valores elevados de fosfato desciende bruscamente. Además podemos ver que no hay aguas con mas de 5 ppm

12.2.3 Boxplot

El gráfico de tipo boxplot o cajas y bigotes representa comúnmente los valores de la mediana, los percentilos 25 y 75% y los valores del rango. Por supuesto que no es la única visualización que se puede obtener de estos gráficos y dependerá en parte del software utilizado. Es un gráfico muy representativo de los valores de

una muestra. Para el caso de las mediciones de fosfato con las que venimos trabajando tendríamos el siguiente gráfico

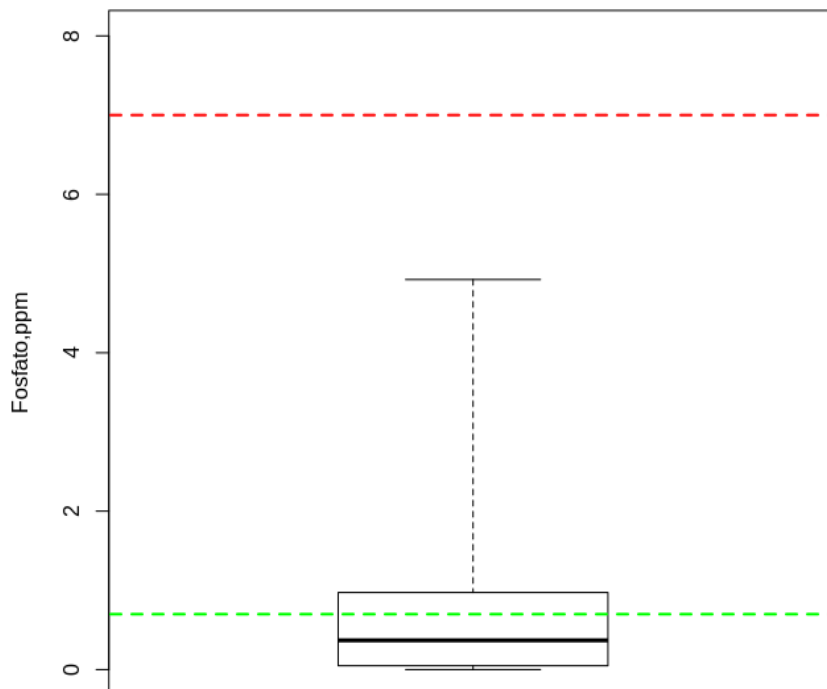


Figura 12.5

La línea gruesa de la caja representa la mediana, el límite superior el percentilo 75 y el límite inferior de la caja el percentilo 25%. Por otra parte las líneas de punto, hacia arriba y abajo de la caja indican el rango. En el caso del fosfato vemos que el límite inferior del rango es cercano a 0 y el superior próximo a 5. Por otra parte el 25% de las muestras tienen una concentración de fosfato inferior a 0.2 ppm y el 25% tiene un valor de fosfato superior a 1 ppm.

En la gráfica habitualmente mostraremos también dos líneas de puntos. La línea verde indica el límite recomendado por ley, el que no se debería superar. Como podemos ver en la Figura 12.5, algo más del 25% de las muestras superan este límite. La línea de puntos roja, indica el límite obligatorio, es decir el límite que no debe superar el agua para ser consumida. Como podemos ver en las muestras de fosfato medidas, ningún valor superó ese límite.

12.3. Curva de calibración

En clases venideras analizaremos cada una de las determinaciones que se realizan sobre el agua. Para estas mediciones habitualmente se realizan medidas indirectas. Una medida indirecta es aquella en que se mide una propiedad del agua que está relacionada con la concentración de la sustancia a medir. La propiedad más común que se mide es la absorbancia de una solución, que haciendo una interpretación simple podríamos asimilarla al color de la solución. Lo habitual es agregar al agua un reactivo que reacciona con la sustancia a medir y genera un color cuya intensidad se mide en un instrumento conocido como espectrofotómetro. Una curva de calibración es la gráfica construida con valores de concentración de soluciones de concentración conocida, a los que se llaman estándares y las absorbancias de dichos estándares. Luego con esta curva de calibración se mide la concentración de las muestras.

En la Figura 12.6 se muestra una curva de calibración para la medición de arsénico. Los puntos representan la absorbancia de la solución cuya concentración figura en el eje horizontal. La línea corresponde a la recta que se obtiene de ajustar los valores con un modelo lineal. Para realizar la curva de calibración se preparan 6 tubos con concentraciones de 0 - 200 ppb, se procesan según un protocolo de adición de reactivos hasta que se obtiene un color que es proporcional a la concentración y este color se mide en un espectrofotómetro como absorbancia. Con los valores se grafica la curva de calibración. Luego a la muestra se la procesa de la misma manera, se le mide la absorbancia y por interpolación se calcula su concentración.

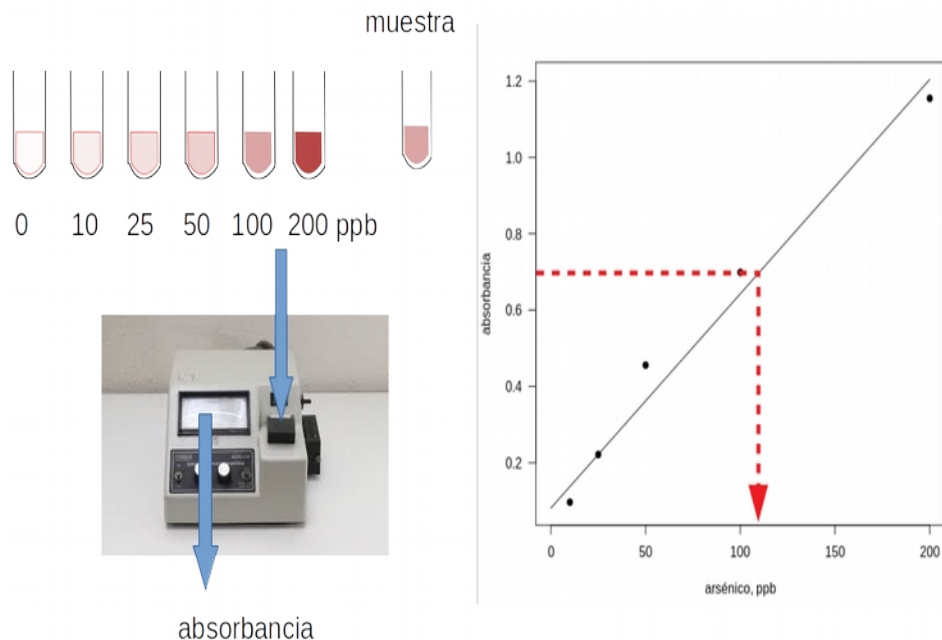


Figura 12.6. La línea roja de trazos representa el proceso de interpolación para obtener la concentración de arsénico de la muestra.

Consideraciones respecto de la curva de calibración

1- La linealidad es una característica importante a tener en cuenta y ésta se mide por una estadística que calcula a través de un análisis de regresión, a la cual se llama coeficiente de determinación (r^2). Este coeficiente tiene un valor que puede variar entre 0 y 1. Cuanto más cercano a 1 el valor, mejor es el ajuste de la recta a los puntos, en otras palabras mejor linealidad de la curva

2- La pendiente o inclinación de la recta es una medida de la sensibilidad de la técnica. Este valor debe mantenerse relativamente estable de un día a otro y cambios en la pendiente estarán anticipando modificaciones de la sensibilidad de la medición, que pueden repercutir en la calidad y confiabilidad de la medición.

3- Rango de cuantificación: se llama así al intervalo para el cual la curva es utilizable. Por ejemplo para la curva de la Figura 12.6 la curva es utilizable en el rango que va de 10 a 200 ppb. Si la muestra tiene una concentración menor a 10 ppb no puede ser cuantificada y si supera a 200 ppb si podrá ser medida, pero previamente debe realizarse una dilución de la solución para que su concentración caiga en el rango abarcado por la curva.

Para el caso de la Figura 12.6, el valor de R^2 fue 0.96, lo que está indicando una linealidad aceptable. Cuando R^2 es menor a 0.9, se debe repetir el lote de determinaciones debido a que la curva no es adecuada.

4- Ordenada al origen: este es un parámetro de la recta de la curva de calibración y representa el valor en que la recta corta al eje vertical. Este parámetro da una idea de la estabilidad de los reactivos y el funcionamiento general de la técnica. Los valores de R^2 , pendiente y ordenada al origen son tenidos en cuenta en el control de calidad de cada determinación, junto con otros valores también indicativos de la calidad de la medición.

Con el valor de la absorbancia de una muestra de agua y los parámetros de la curva de calibración, a través de un cálculo sencillo se obtiene la concentración de la sustancia en la muestra de agua. Para cada muestra se realizan dos mediciones, a las que llamamos duplicados

12.4. Controles de calidad

Cada vez que se realiza una medición de un componente, es habitual que sean varias las muestras que se procesan. Cada muestra se mide por duplicado. Por otra parte además de las muestras se procesa una solución de concentración conocida a la que llamamos Quality Control (QC), el que se procesa como si fuera una muestra más. Con el valor medido del QC y el valor de concentración conocida se calcula un parámetro conocido como UDS. Éste debe hallarse en el rango $[-2,2]$ y debe oscilar alrededor de cero a lo largo del tiempo. Si el valor se escapa del rango, se debe repetir el proceso de medición de estándares, QC y muestras.

A su vez con el QC se calcula el coeficiente de variación porcentual del QC: CVQC%. Este valor debe hallarse debajo del 10% para considerar la medición aceptable. Si el valor supera el 10% se debe repetir todo el lote de mediciones.

Cada muestra por su parte se mide por duplicado y con estos dos valores se calcula el coeficiente de variación de la muestra: CV%. Este valor debe ser inferior al 10%. Si supera el 10% se repite la medición de esa muestra en particular

Por último se realiza una análisis de adición recuperación, que consiste en agregar a una muestra una cantidad fija y conocida de la sustancia a medir. Luego se hace la medición y calculamos en base a esta el valor agregado. El valor calculado de lo agregado debe hallarse en el intervalo $[90-110\%]$ del valor agregado.

A continuación mostramos un ejemplo de control de calidad, analizando UDS y CVQC%, junto con algunas mediciones, en este caso de la conductividad, Figura 12.7. Las muestras fueron medidas y se pueden visualizar en la Figura 12.8.

Como se desprende la gráfica de UDS, la medición viene desarrollándose con normalidad. Cada punto de la gráfica indica un lote de mediciones. Particularmente en este caso, en el último lote realizado, el valor de UDS es aproximadamente -1 , lo que lo hace aceptable. Además el valor de CVQC% es aproximadamente 2, que también es aceptable.

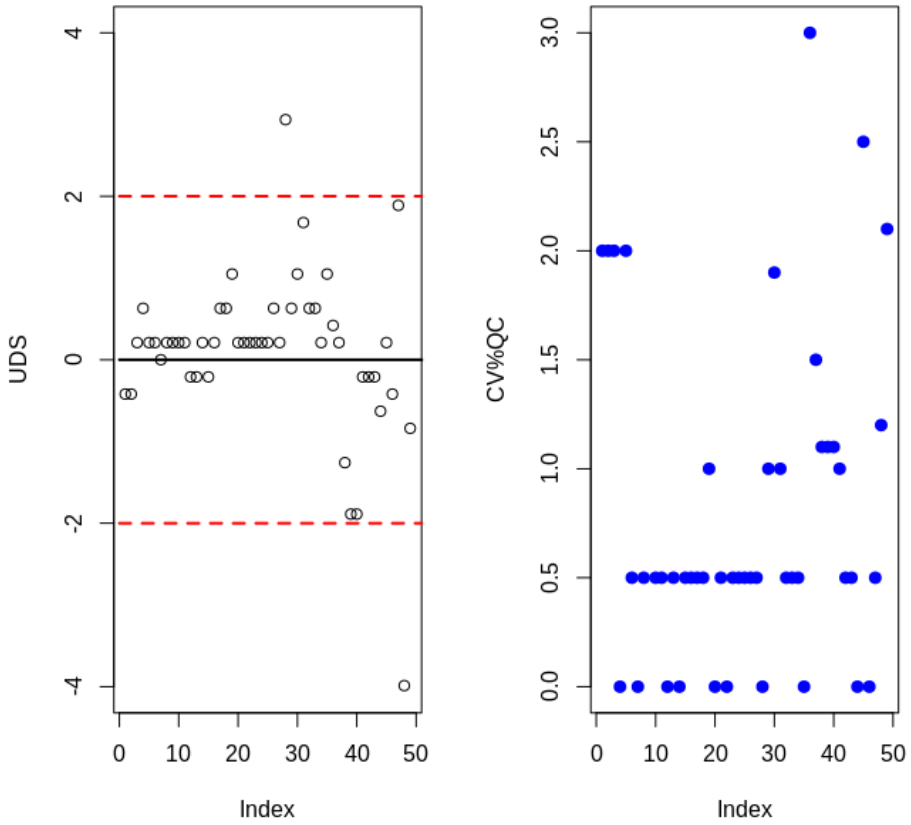


Figura 12.7

por su parte Figura 12.8, a través de los valores de CV% nos indica, que la muestra A35 ha sido afectada por algún error y debe ser medida nuevamente en otro lote de determinaciones. Contrariamente, las mediciones de las otras muestras son aceptadas

muestra	conductividad mS/cm	CV%
A34	0,15	4%
A35	0,75	35%
A36	0,25	0,1%
A37	1,25	9%

Figura 12.8

Las gráficas de UDS son útiles también para evaluar errores sistemáticos y aleatorios. En la Figura 12.9 se muestran graficas de UDS para arsénico, nitrito y fluoruro

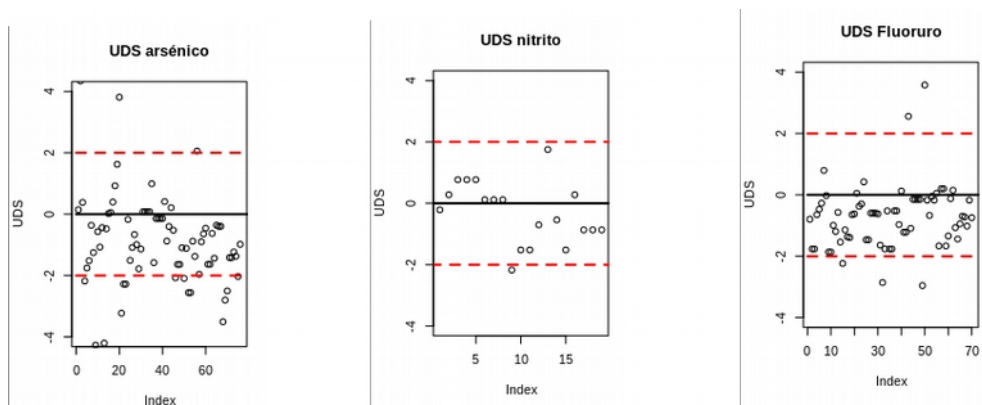


Figura 12.9

La gráfica de arsénico si bien tiene muchas determinaciones dentro del rango [-2,2] nos indica que varias de las determinaciones fueron rechazadas por escapar el valor a ese rango. Además a partir de la determinación 40 se evidencia un error sistemático, debido a que sostenidamente el valor de UDS va tomando cada vez valores más bajos. Recuerde que UDS debe hallarse en el rango [-2,2] y oscilar alrededor del cero. La UDS de nitrito indica un buen desarrollo de las mediciones, sin error sistemático evidente y solo una determinación fue rechazada. La gráfica

de fluoruro si bien solo muestra 5 determinaciones rechazadas, evidencia un ligero error sistemático, debido a que los valores de UDS tienden en su mayoría a ser negativos. Por otra parte al ser los valores de UDS inferiores a cero, nos está advirtiendo la existencia de un error sistemático por defecto. Posiblemente nuestras mediciones de la concentración de fluoruro en agua este subestimados.

Si bien una medición debe ser realizada e informada con el mínimo error, éstos estarán siempre presentes. Podremos evidenciarlos, estimarlos, pero nunca eliminarlos por completo. A la hora de tener un error sistemático, el mismo debe ser analizado cuidadosamente. Si la concentración que estamos midiendo tiene límites superiores obligatorios y recomendados, un error sistemático por defecto (con UDS negativo) puede estar enmascarando un valor que supere los límites. Contrariamente, si tenemos un UDS positivo de manera sistemática, que evidencia un error por exceso. Si una muestra de agua tiene una concentración inferior a los límites recomendados, la presencia del error por exceso, nos garantiza que la muestra con mayor seguridad será menor que los límites. De manera contraria se razona para los casos que tienen límites inferiores. En estos casos, si tenemos un error por defecto en el QC, y la muestra cae sobre el límite, estaremos más seguro que realmente supera dicho límite.

13. MEDICIÓN DE ARSÉNICO

Neira MV, Vaquero SP

13.1. Generalidades sobre el arsénico

El arsénico, elemento de símbolo químico As, está presente en la naturaleza de manera ubicua. Si lo buscamos en la tabla periódica, lo encontraremos ocupando el lugar 33, formando parte del grupo de los metaloides, que son elementos químicos que muestran propiedades intermedias entre metales y no metales. Su peso atómico es de 74.92 uma. El arsénico representa el quincuagésimo segundo elemento en abundancia en la Tierra.

No hay información cierta que permita asegurar de dónde proviene su nombre, aunque se han postulado dos posibles opciones: del persa *zarnikh*, término que significa oropimente amarillo, o bien del griego *ἀρσενικόν* /*arsenikón*/, que significa masculino.

Si bien se lo conoce desde épocas inmemoriales, no fue hasta el año 1250 cuando Roger Bacon y Alberto Magno se dedicaron a estudiar este elemento en profundidad, permitiendo conocer muchas de sus propiedades.

Son pocos los elementos químicos que imponen tanto respeto como el arsénico por su toxicidad. No obstante, a lo largo de la historia fue utilizado como constituyente de ciertas anilinas y pinturas a las cuales les otorga un color verde característico; en la industria de la pirotecnia, como preservante de la madera, como insecticida y herbicida. Pero su uso no se remite solo a la actividad industrial, también ha sido utilizado para tratar diferentes afecciones, como asma, sífilis, tuberculosis o diabetes. Aristóteles (siglo IV a.C.) lo utilizaba para el tratamiento de úlceras de piel y otros padecimientos. Un poco más acá en el tiempo, Galeno, en el siglo II, conocía sus efectos irritantes, aunque lo utilizaba para tratar algunos tipos de tos y la disnea. Si nos acercamos al siglo XX, encontramos reportes que indican que el arsénico contribuyó a la casi erradicación de la sífilis y otros estudios mencionan que fue utilizado, con bastante éxito, en el tratamiento de algunos tipos de leucemia.

Actualmente es utilizado en la construcción de paneles solares, como arseniuro de galio, que muestra mejor eficiencia que el silicio -que era el elemento usado tradicionalmente-, aunque es considerablemente más costoso que aquel.

13.2. El arsénico en el ambiente

Puede encontrarse formando parte del aire, el suelo y el agua. Al aire arriba por procesos de meteorización o por emisiones volcánicas. En el suelo está constitutivamente, aunque no se debe olvidar la contaminación antrópica,

producida por la actividad humana, que contribuye a la presencia de este elemento tanto en el aire como en el suelo.

El arsénico en el agua, que será el tema de esta clase, se presenta como consecuencia de las lluvias, que arrastran parte del arsénico que puede estar en el aire o en el suelo y, en este caso tampoco se debe evitar considerar la actividad humana.

Además, el arsénico es uno de los componentes del cigarrillo, con alto poder carcinogénico, aumentando la prevalencia de cáncer de pulmón.

El arsénico puede presentarse en forma orgánica e inorgánica, siendo esta última extremadamente tóxica. Es por este motivo que existen normas que regulan su concentración en el medio ambiente.

13.3. El arsénico en el agua

Como mencionamos anteriormente, la presencia de arsénico en el agua puede deberse a la disolución del mineral presente en cuencas hidrográficas que pueden hallarse cerca de volcanes, por su presencia natural en el suelo, o por vía antrópica.

Puede encontrarse en dos estados de oxidación: como arsénico (III), cuya forma más común es el arsenito, muy tóxico y cuya remoción del agua es extremadamente dificultosa; o bien como arsénico (V), en forma del oxianión arseniato, que es el más abundante y menos tóxico.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) señala, como máximo permitido en aguas de consumo humano, un límite de 10 ppb, que es lo mismo que decir 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ o 0.01 ppm.

La ingestión de pequeñas cantidades por un período prolongado es capaz de producir efectos crónicos por bioacumulación, lo que conduce a la aparición de un síndrome denominado hidroarsenicismo crónico regional endémico, conocido como HACRE. Este síndrome se caracteriza por presentar hiperqueratosis palmar y plantar, cáncer de vejiga, mayor incidencia de diabetes, infertilidad, abortos, irritación gastrointestinal, entre otras manifestaciones.

Cuando la cantidad ingerida supera los 100 mg puede producirse un envenenamiento grave que desencadene la muerte de quien lo ingirió. Como se deduce esta situación es poco probable por la ingestión de agua aun con cantidades elevadas de arsénico. Supongamos agua de consumo que tenga 0.1 ppm, lo cual es elevado, se halla pero es poco frecuente en aguas de consumo en Argentina. Llegar a la ingesta de 100 mg implicaría beber 1000 litros de agua. Por esta razón el arsénico en agua es un problema de intoxicación crónica y no existe riesgo de intoxicación aguda por consumo de agua.

Como es común su presencia en el agua, existen diversas tecnologías que permiten su remoción, como la coagulación y floculación, adsorción-

coprecipitación usando sales de hierro y aluminio, intercambio iónico y ósmosis inversa, entre las más frecuentes. Es esta última la que más se utiliza en la práctica, y muy empleada en diversas comunidades de nuestro país, como ya se vio en clases anteriores.

13.4. Determinación de arsénico en agua

Existen diferentes técnicas que permiten determinar la concentración de arsénico en agua, algunas de las cuales son el método de Gutzeit, el método del azul de molibdeno, técnicas de generación de hidruros asociada con espectrometría de absorción atómica, electroforesis capilar y método del dietilditiocarbamato de plata, entre otras.

En nuestro laboratorio utilizamos esta última técnica, que se basa en la reducción del arsénico de la muestra para generar arsina, utilizando zinc en solución ácida como agente reductor. Esta arsina es un gas que es absorbido por una solución de dietilditiocarbamato de plata disuelto en piridina, el que va a cambiar de color, tornándose rojizo. Esta solución será medida luego en un espectrofotómetro UV-Vis a 540 nm.

13.4.1 Control de calidad

Todas las determinaciones que se realizan en nuestro laboratorio cuentan con diferentes controles de calidad, a través de los cuales podemos obtener valores estadísticos que nos permiten controlar el trabajo realizado. Uno de los mecanismos de control lo obtenemos gracias a la solución QC (*Quality Control*) que se procesa junto a cada tanda de muestras a medir. Además, todas las mediciones se realizan por duplicado. Para evitar sesgos se trabaja a ciegas, sin conocer la procedencia del agua, y solo utilizando un código que la identifica. El ingreso de la muestra, la generación del código, y el procesamiento y análisis estadísticos se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

13.4.2 Materiales, reactivos y elementos de protección

En esta técnica se emplea: yoduro de potasio (KI) 0.1 N y cloruro de estaño (SnCl_2) 0.3 N; ambos se preparan a partir de la droga sólida hasta conseguir la concentración requerida. También se emplea una solución estándar de arsénico 1 g/L, que se prepara a partir de anhídrido arsenioso (As_2O_3). Esta solución estándar se disuelve hasta conseguir una solución de 10000 $\mu\text{g/L}$, que será la solución de trabajo.

Los materiales que se requieren para la determinación de arsénico en agua por esta técnica son: matraz Erlenmeyer 125 mL, soporte plástico, tapón de goma con perfus, tubo de Khan, tip para carga de electroforesis (010-Q) y tapa de tubo Khan agujereada. Micropipetas de 100 μL , 1000 μL y de 1 a 5 mL.

Dietilditiocarbamato de plata (DEDTC de Ag) disuelto en piridina, zinc (Zn), ácido clorhídrico (HCl) 36 % p/p. Balanza de apreciación 0.001 g para pesar el DEDTC de Ag y balanza de 200 g de capacidad para pesar el zinc, y probetas graduadas.

El equipo para la generación de arsina a partir de la muestra ha sido desarrollado en el CUEM y se muestran sus partes en la Figura 13.1. Podemos observar el matraz Erlenmeyer, el soporte plástico que mantendrá unido el matraz y el tubo Khan, la tapa de goma con perfus y el tip para carga de electroforesis.

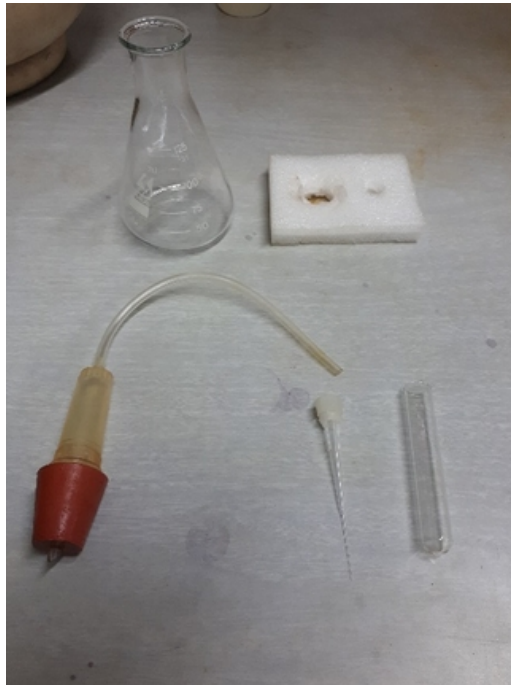


Figura 13.1

Es fundamental trabajar bajo una campana con extractor, dado que la arsina es un gas volátil muy tóxico. Además, se utilizan guantes de nitrilo y guardapolvo, como protección frente a posibles salpicaduras de sustancias corrosivas como piridina o ácido clorhídrico. Los guantes de nitrilo son necesarios porque la piridina daña el látex.

En la Figura 13.2 vemos un esquema de como se combinan los elementos mencionados para conformar el equipo final y a la derecha una foto del equipo armando.

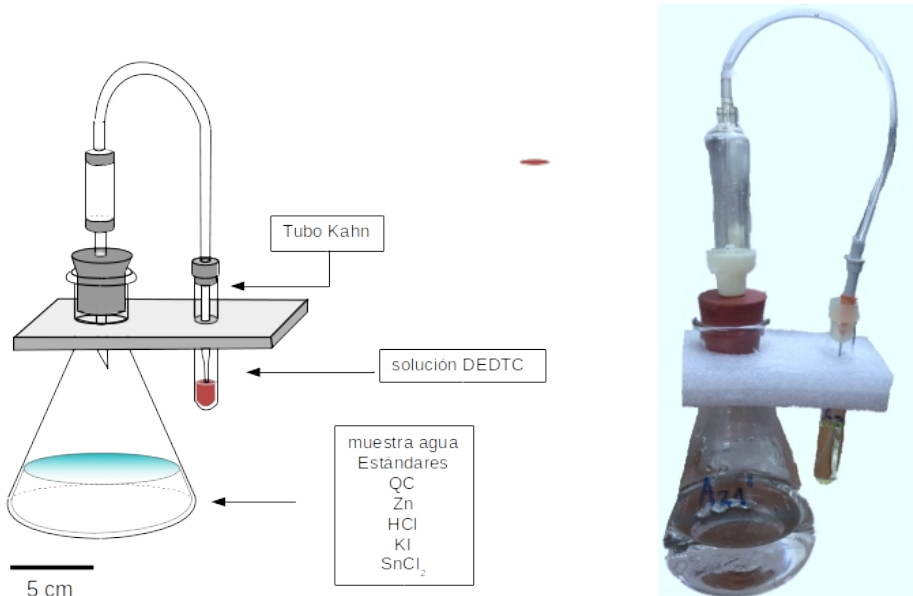


Figura 13.2

13.4.3 Protocolo

Como en todas las determinaciones que realizamos en el laboratorio, utilizamos un protocolo, que nos brinda la información necesaria sobre la técnica, protección necesaria, y los pasos a seguir metódicamente para evitar equivocaciones y estandarizar los procedimientos.

Para iniciar, debemos pesar, en una probeta de 50 mL, el total de DEDTC de Ag que será necesario para todos los tubos de Khan que utilizaremos. Sabemos que cada tubo requiere 0.005 g, por lo que, mediante una simple multiplicación tendremos la cantidad de DEDTC de Ag que debemos pesar. Como la manipulación de esta solución puede dejar un resto en la probeta que sea difícil de absorber con la micropipeta, agregamos, al valor calculado, 0.010 g extra. Veamos un ejemplo: si tenemos que preparar 34 tubos de Khan, deberemos calcular: $0.005 \times 34 + 0.010$, lo que arroja un valor de 0.18 g.

A ese DEDTC de Ag se le debe agregar piridina, 1 mL por cada tubo. Siguiendo el ejemplo, si tenemos 34 tubos, deberíamos agregar 34 mL; sin embargo, no debemos olvidar que agregamos más DEDTC de Ag (para 2 determinaciones más), por lo que, entonces, agregaremos 36 mL de piridina a los 0.18 g de DEDTC de Ag. Esa solución se mezcla en un agitador para lograr una disolución completa.

A continuación se pesan 2 g de Zn granulado que se colocan en contenedores útiles para tal fin.

Luego se arman los perfus, colocando en su extremo una tapa para tubo de Khan agujereada y un tip para electroforesis.

Se rotulan los matraces y los tubos de Khan con el código de cada muestra de agua, recordando que las determinaciones se realizan por duplicado.

Esta técnica, como todas las realizadas en nuestro laboratorio, utiliza una curva de calibración, que permite interpolar los valores obtenidos de las determinaciones realizadas, para finalmente conocer la concentración de arsénico que tiene el agua a evaluar. Para preparar esa curva de calibración se coloca en los matraces Erlenmeyer las cantidades de solución de trabajo que se presentan en la siguiente tabla:

Estándar ($\mu\text{g/L}$)	Volumen (μL)	Solución ($\mu\text{g/L}$)	Volumen agua destilada (mL)
0	0	0	50
10	50	10000	50
50	250	10000	50
100	500	10000	50
200	1000	10000	49
QC	200	12500	50

Como vimos el QC o solución *Quality control* es uno de los métodos de control de calidad que utilizamos. Pero además realizamos una prueba de adición-recuperación. Vale decir, agregamos esa solución QC a un matraz que tiene una muestra cualquiera, y, conociendo el valor nominal del QC -en nuestra técnica es 50- observamos qué valor arroja. El valor obtenido debería ser cercano a 50. La muestra sobre la que se realiza la prueba de adición-recuperación se medirá cuatro veces: dos sin el agregado del QC (muestra y duplicado) y dos con el agregado del QC (recuperación: muestra y duplicado). Ya tenemos armada la curva de calibración. Ahora es momento de comenzar a cargar las muestras de agua. Utilizando otra probeta cargaremos 50 mL de agua a evaluar y la trasvasaremos a cada matraz.

Una vez realizado esto, se debe agregar a cada uno de los matraces, de la curva de calibración y de las muestras a medir, 5 mL de HCl concentrado, mediante un dispensador de volumen fijo. A continuación, se añaden 2 mL de KI 0.1 N y

0.5 mL de SnCl_2 0.3 N a cada matraz. Se agita manualmente con el fin de conseguir la integración de todos los reactivos con el agua a evaluar.

A los matraces se les coloca el soporte plástico que permite mantener unidos el matraz con el tubo de Khan.

Prosiguiendo con la técnica, se coloca 1 mL de la solución de DEDTC de Ag en piridina en cada tubo de Khan, y se ubican en el soporte plástico junto al matraz Erlenmeyer.

Al matraz se le agrega el Zn granulado y se tapa, con una tapa de goma conectada a un perfus que tendrá en su extremo el tip de electroforesis. Ese tip debe quedar inmerso en la solución de DEDTC de Ag con piridina colocada en el tubo de Khan. Esta solución tiene un color amarillo que, en presencia de arsénico, virará a rojo, siendo más rojo cuanto mayor sea la concentración de arsénico de la muestra.

Es importante controlar que la solución en los matraces burbujee, acción que se posibilita por los reactivos colocados. Al burbujear se desprenderá gas arsina, que difundirá por el perfus para finalmente interactuar con la solución de DEDTC de Ag con piridina formado un complejo de tinte rojizo.

Se deja así armado hasta que concluya el burbujeo, lo que demora aproximadamente, 8 horas.

En la Figura 13.3 podemos apreciar una determinación de arsénico, y es posible observar las diferentes tonalidades que adquiere la solución, lo que será medido en el espectrofotómetro UV-Vis a 540 nm de longitud de onda, obteniendo las transmitancias de las muestras.

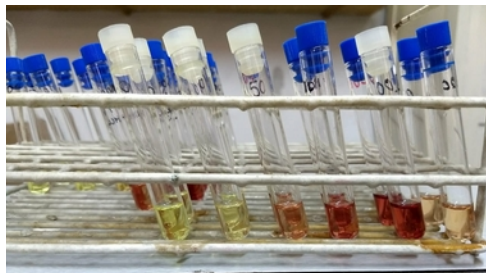


Figura 13.3

Los datos obtenidos por la medición espectrofotométrica son finalmente cargados en el Software Atlantis 1.0.

Cuando todas las determinaciones fueron realizadas, este software emite un informe que se envía a quien remitió el agua para su análisis.

13.4.4 Resultados

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos en nuestro trabajo.

La Figura 13.4 muestra una serie de *boxplot* según el tipo de agua que se analizó. La línea roja punteada representa el límite máximo permitido por la OMS, que, recordemos, es de 10 ppb.

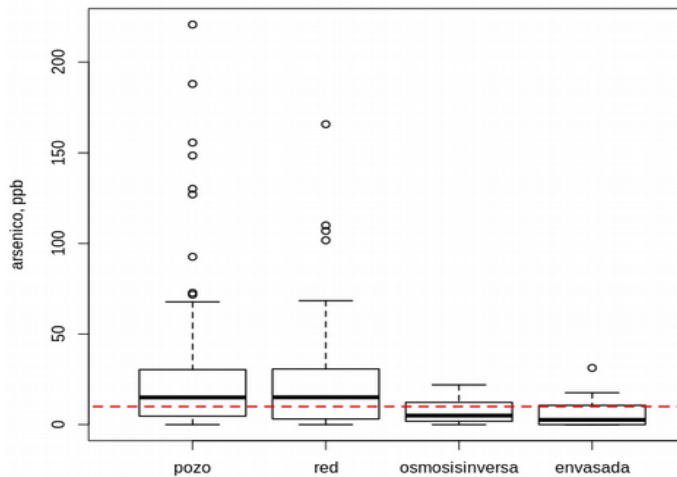


Figura 13.4

Como podemos observar, el agua de pozo y de red no muestran diferencias en la concentración de arsénico, hallándose sus medianas, en ambos casos, por encima del límite máximo permitido. Diferente es el caso, y es de esperar, del agua de ósmosis inversa, que muestra que casi el 75 % de las aguas tienen menos de 10 ppb de arsénico, lo mismo que las aguas envasadas.

Recordemos que el boxplot, también llamado gráfico de cajas y bigotes, es un gráfico estadístico que muestra datos agrupados por cuartiles. La línea superior de la caja representa el 75 % de las muestras, la línea inferior, el 25 %. La línea media -que en la imagen de esta clase se presenta más gruesa- representa la mediana de las muestras. Los puntos y líneas punteadas representan el rango (valores mínimos y máximos) de de las determinaciones realizadas. La Figura 13.5 nos permite evaluar las concentraciones de arsénico halladas en las aguas medidas hasta el momento (n=409) y clasificarlas según su concentración de arsénico.

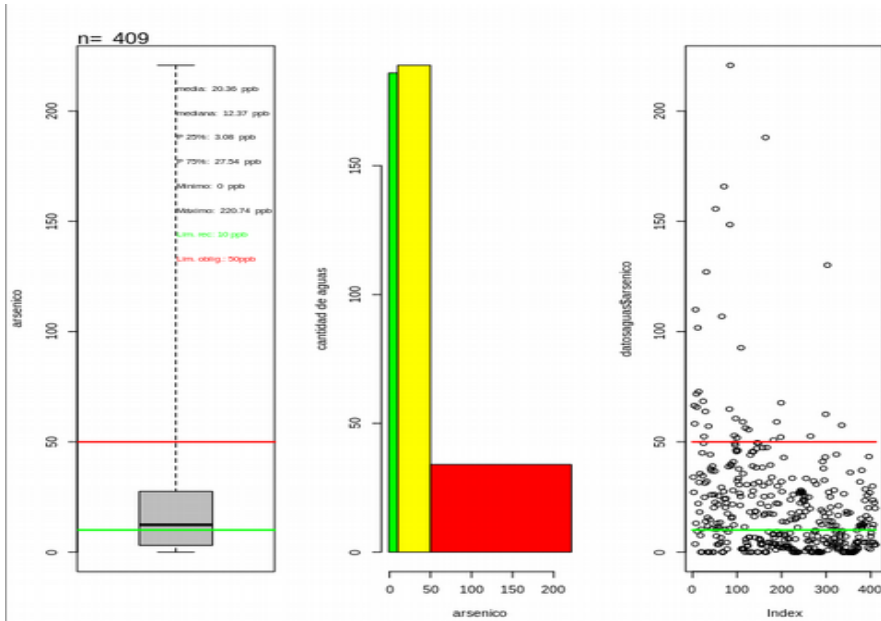


Figura 13.5

A diferencia del gráfico anterior, aquí no se tienen en cuenta los tipos de agua o la fuente de la cual se tomó, sino que ofrece una mirada global, integradora, de todas las muestras estudiadas. En estas gráficas, veremos dos líneas horizontales: la línea verde representa el límite recomendado por la OMS de 10 ppb, mientras que la línea roja establece el límite de 50 ppb, que es el límite obligatorio. Ningún agua de consumo debería tener más de 50 ppb, aunque es recomendable que presente una concentración inferior a 10 ppb.

Analizando el *boxplot* de la izquierda, vemos que la mediana supera ligeramente el límite recomendado, pero que más del 75 % de las aguas analizadas se encuentran por debajo del límite obligatorio de 50 ppb. El gráfico central, un histograma de frecuencia, donde el eje vertical representa la cantidad de muestras y el eje horizontal la concentración de arsénico, es otra forma de mostrar los datos. En este histograma se grafican tres rectángulos, siendo el de color verde el que corresponde a las aguas que cumplen con la regulación de OMS de concentración de arsénico menor a 10 ppb. En amarillo se representan los valores que están entre el límite recomendado y el obligatorio y en rojo aquellas aguas que superan el límite obligatorio de 50 ppb. El alto del rectángulo es una medida de la cantidad de muestra. Como se puede ver algo más de 300 muestras analizadas tuvieron arsénico inferior al límite obligatorio. En la gráfica de la derecha, cada punto es una muestra de

agua; en el eje de las ordenadas se encuentra la concentración de arsénico y en las abscisas, el número de agua analizada en orden cronológico.

Finalmente, Atlantis 1.0 también permite realizar un análisis de control de calidad. En la Figura 13.6 se muestran los gráficos arrojados por el Atlantis.

Las UDS son las unidades de desvío estándar, nos dan una idea de la diferencia que existe entre el valor de referencia (QC) y el valor medido promedio. Se acepta como valor apropiado una variación entre -2 y 2. Como se aprecia en la imagen, en las últimas determinaciones se está produciendo una caída por debajo de -2, lo que nos obliga a revisar los reactivos y la técnica, a fin de corregir las determinaciones. Atlantis permite observar precozmente la aparición de errores sistemáticos y su urgente corrección.

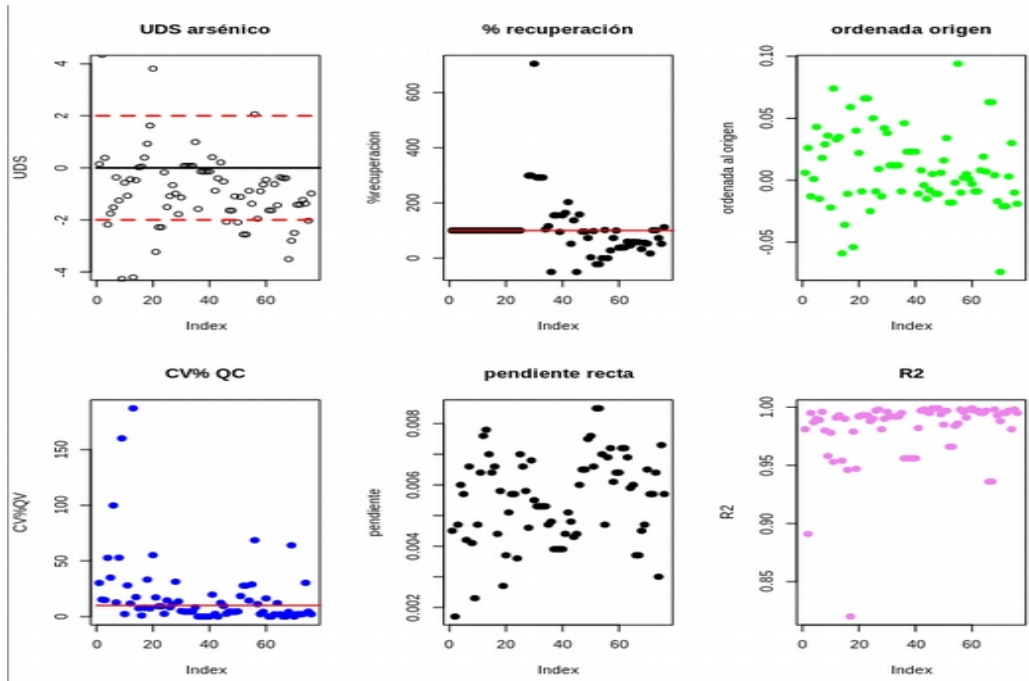


Figura 13.6

En la segunda gráfica se evalúa el porcentaje de recuperación, vinculado a la técnica de adición-recuperación. Como se observa, en un principio no se realizaba, motivo por el cual hay una serie de puntos sobre la línea de 100, y después que comenzamos a realizar la prueba se fue ajustando hasta obtener valores oscilantes, cercanos al esperado (entre 90 y 110%).

En la gráfica de puntos verdes, ordenada al origen, se observa el valor de la absorbancia a concentración de arsénico 0 ppb, nos indica la estabilidad de los

reactivos. Se espera que su valor sea relativamente constante con el transcurrir del tiempo, con algunas oscilaciones que no tengan una tendencia a la suba o a la baja. Como podemos observar en el gráfico, este control de calidad muestra la progresión esperada en la técnica.

El CV% del QC es el coeficiente de variación porcentual del QC que debería ser menor al 10%, lo que, como se aprecia en la imagen, se fue corrigiendo en el transcurso del tiempo. Esta variable considera la variación que arroja la medición y su duplicado.

La pendiente de la recta indica cuántas unidades de absorbancia cambia por cada ppb que aumenta la concentración de arsénico, y es una medida de la sensibilidad de la técnica. Cuanto mayor sea la pendiente, más sensible será la técnica a las variaciones en la concentración del elemento a estudiar. Es esperable que no muestre una tendencia al descenso, por lo que nuestra técnica es sensible para la determinación de este compuesto.

Finalmente, el R^2 es una medida de la linealidad de la curva de calibración, nos permite evaluar que tan bueno es el ajuste de nuestra curva de calibración al modelo elegido. De esta manera el valor esperable es el que se acerque a 1, por lo cual se consideran aceptables las mediciones con R^2 mayor a 0.9, sino se debe repetir la medición. Como se observa en la gráfica la mayoría de las mediciones tuvieron R^2 mayor a 0.95.

14. MEDICIÓN DE COMPUESTOS DEL NITRÓGENO

Flores HG, García HM, Matskeeff KT, Monti MS, Whpei YC

14.1. ¿Qué es el Nitrógeno?

El nitrógeno es un gas incoloro e inodoro que constituye el 78% de la atmósfera terrestre. Abunda y circula en aire, suelo y agua, formando un ciclo dinámico a través del cual se modifica químicamente, pudiendo tomar diferentes estados de oxidación y presentarse en forma de compuestos con propiedades muy diferentes, entre ellos el amonio (NH_4^+), amoníaco (NH_3), nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-). Pueden estar presentes de manera natural en el medio acuático como consecuencia de la deposición atmosférica, la escorrentía superficial y subterránea, la descomposición biológica de la materia orgánica, entre otros. Es un elemento esencial en las funciones metabólicas de los seres vivos ya que participa en la constitución de proteínas, ácidos nucleicos, fosfolípidos y vitaminas, entre otras macromoléculas de importancia biológica.

14.2. Ciclo del Nitrógeno

Se denomina así a una serie de procesos químicos en los que el nitrógeno es tomado del aire y es modificado y transformado en sus distintas formas, para finalmente ser devuelto a la atmósfera. Los procesos que lo constituyen son: fijación, amonificación, nitrificación, asimilación y desnitrificación, Figura 14.1.

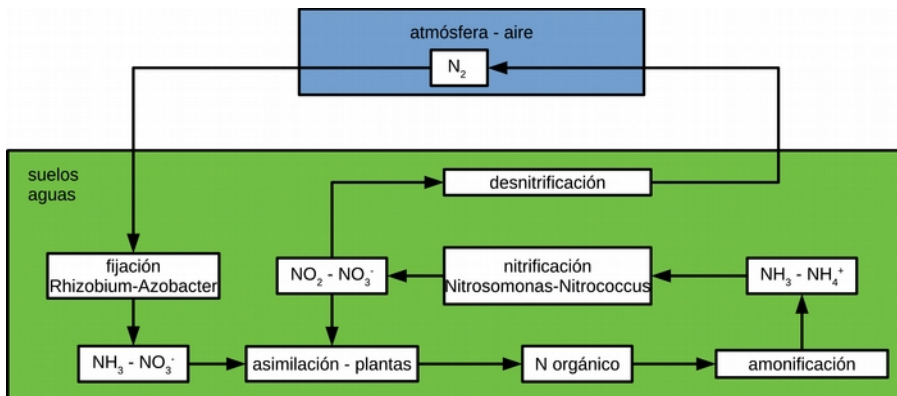


Figura 14.1

La fijación del nitrógeno es llevada a cabo por bacterias que viven libres en el suelo o aquellas que en simbiosis, forman nódulos con las raíces de ciertas plantas, destacando los géneros Rhizobium o Azotobacter. Este fase del ciclo consiste en la incorporación del nitrógeno atmosférico a las plantas por medio de

la conversión del nitrógeno gaseoso (N_2) en amoníaco o nitratos (NO_3^-). La amonificación consiste en la transformación del nitrógeno proveniente de la materia orgánica en amonio y/o amoníaco por parte de bacterias presentes en el suelo y en el agua.

Durante el proceso de nitrificación, el amonio y el amoníaco son oxidados a nitrito y posteriormente a nitrato. La transformación a nitrito es llevada a cabo por bacterias del suelo (Nitrosomonas y Nitrococcus). Luego otra bacteria, Nitrobacter, oxida el nitrito en nitrato. Los nitratos, junto con el amoníaco, constituyen las formas del nitrógeno en las cuales las plantas pueden absorber este elemento para poder sintetizar sus propias proteínas.

El proceso de asimilación les permite a las plantas absorber, a través de sus raíces, el nitrato. Luego dicha molécula es incorporada tanto a las proteínas, como a los ácidos nucleicos.

La desnitrificación es el proceso más importante para el ciclo del nitrógeno, ya que durante el mismo el nitrógeno es devuelto a la atmósfera a partir de procesos de respiración microbiana, produciéndose la reducción de nitratos y nitritos.

Los compuestos químicos del nitrógeno que se miden habitualmente en agua son:

- 1- Nitrógeno total por Kjeldahl que involucra amoníaco/amonio y nitrógeno orgánico.
- 2- Amonio
- 3- Nitrato y nitrito.

A continuación se describen detalles de cada uno de ellos

14.3. Medición de nitrógeno total

14.3.1 Introducción

El nitrógeno presente en compuestos orgánicos como aminoácidos, aminas, polipéptidos y proteínas puede considerarse nitrógeno orgánico. Éste junto con el amonio y el amoníaco constituyen el nitrógeno total, el cual es determinado por el método de Kjeldahl.

Según la Ley 11.220 de la provincia de Santa Fe (Normas de calidad de agua potable y efluentes cloacales) el límite máximo establecido para el nitrógeno total en agua de consumo es de 1 mg/L.

14.3.2 Fundamentación de la técnica

La presencia de amonio y amoníaco en el agua de consumo no tiene repercusiones inmediatas sobre la salud humana, aunque estos elementos pueden ser transformados a nitrato y posteriormente a nitrito, generando a través del consumo crónico de agua, con concentraciones que superen el límite establecido, una entidad clínica llamada metahemoglobinemia. Dicha enfermedad se origina

cuando el grado de oxidación del hierro contenido en el grupo hemo pasa al estado férrico, siendo incapaz de transportar oxígeno a los tejidos, limitando severamente la oxigenación tisular. Se puede manifestar clínicamente con cianosis, acidosis metabólica, arritmias cardíacas y síntomas neurológicos como alteración del nivel de conciencia y convulsiones generalizadas.

14.3.3 Técnica de Kjeldahl

Consiste en un proceso de digestión, durante el cual la materia orgánica presente en la muestra de agua, se descompone por acción del ácido sulfúrico concentrado a una temperatura elevada y en presencia de sustancias catalizadoras. Dichos catalizadores aceleran el proceso de digestión al aumentar el punto de ebullición del ácido sulfúrico. Estos elementos se encuentran presentes en el reactivo de Kjeldahl que será utilizado durante el procedimiento. El objetivo de dicha técnica consiste en romper los enlaces del nitrógeno con el carbono en la muestra, para obtener como resultado sales de amonio, dióxido de carbono y agua.

Para realizar la técnica de Kjeldahl se requieren de tres instrumentos: equipo de digestión microkjeldahl para el calentamiento, el dimmer para controlar la corriente del microkjeldahl y la pinza amperométrica para verificar el control realizado con el dimmer. Este es un dispositivo de diseño en el CUEM, pero existen equipos comerciales manuales y automatizados. El microkjeldahl es un equipo que contiene dos resistencias eléctricas, donde son colocados los tubos de ensayo para que se lleve a cabo el proceso de digestión de las muestras de agua. El microkjeldahl se encuentra conectado a un instrumento llamado dimmer, el cual le proporciona corriente eléctrica de manera controlada. Con el uso de una perilla presente en el mismo, se regula la intensidad de la corriente que le es entregada a la resistencia eléctrica. Para conocer la intensidad de la corriente eléctrica que le entrega el dimmer al microkjeldahl, se utiliza otro instrumento llamado pinza amperométrica, que arroja valores de corriente eléctrica en unidad Amper. El control del amperaje es clave en cada punto del trabajo. Normalmente la técnica se realiza con volúmenes de agua de cientos de mililitros, en el CUEM ha sido adaptada para trabajar con 10 ml.

14.3.4 Protocolo

- Colocar en los tubos de ensayo 10 ml de la muestra de agua y 1 ml del reactivo de Kjeldahl.
- Agitar las muestras en el vortex
- Colocar los tubos cargados en estufa a 95°C para realizar la evaporación de la muestra de agua. También pueden colocarse en el microkjeldahl y colocarlo en el punto 4.5 del dimmer a 1.6 amper si se encienden los dos calentadores o a 0.8 amper si es solo uno. El procedimiento que requiere calentamiento se realiza bajo

MEDICIÓN DE COMPUESTOS DEL NITRÓGENO

campana de extracción de gases. Es preferible la primer opción, ya que en el microkjeldahl pueden ocurrir proyecciones fuera del tubo, aun con control estricto del amperaje.

- Colocar el tubo seco de la estufa en el microkjeldahl y calentar durante 30 minutos a 2 amper si se usan los dos calentadores o a 1 amper si se utiliza solo uno.
- Calentar durante 60 minutos al máximo.
- Apagar el microkjeldahl y dejar enfriar las muestras durante 3 minutos (sin que se solidifique el contenido).
- Agregar 2.5 ml de agua destilada en cada tubo de ensayo para la dilución de las muestras.
- Retirar los tubos del microkjeldahl y pasarlos por el vortex.
- Trasvasar el contenido a unos tubos que tengan una capacidad mayor a 3 ml.
- Proceder a hacer la reacción de Nessler. Colocar en los tubos de Khan los reactivos indicados en la tabla siguiente. B, T1, T2, T3 y QC representan al blanco, testigo 1, 2 y 3 y QC, respectivamente.
-

Tubo	ul diluido muestra	Stock o	ul de agua destilada	ul Reactivo Nessler	mg N en cada tubo
B	0		1000	40	0
T1	5		995	40	0.0005
T2	15		985	40	0.0015
T3	30		970	40	3
QC	20		980	40	
MUESTR A	500		500	40	?

- Agitar las muestras en el vortex.
- Medir en el espectrofotómetro a 412 nm.

Los valores obtenidos en dicho instrumento son cargados finalmente en Atlantis 1.0, un software de diseño propio que realiza los cálculos de las concentraciones, control de calidad y auditoría de datos.

El reactivo de Nessler que se utiliza contiene yoduro de potasio y cloruro mercúrico. Es alcalino y le otorga a la solución una coloración amarillo-anaranjado. Al reaccionar el reactivo con las sales de amonio presentes en las muestras de agua, se produce un aumento del pH del medio, llevando a la

generación de amoniaco. A medida de que la concentración de amoniaco aumenta en las muestras, la coloración se vuelve más amarillo-anaranjado.

14.3.5 Curva de calibración

Es un procedimiento que nos permite hallar una ecuación matemática que relaciona dos variables, una que se mide en un instrumento (variable dependiente) y otra conocida como la concentración de patrones (variable independiente). Tiene como objetivo poder conocer el valor de una de ellas (que no la podemos medir directamente) midiendo la otra, a través de un proceso llamado interpolación. En el *eje horizontal* se encuentran las concentraciones en mg/L de nitrógeno conocidas de los patrones utilizados y en el *eje vertical* los valores de absorbancia correspondientes a dichos testigos. El valor cero corresponde al blanco. En la Figura 14.2 se puede observar la relación lineal que existe entre ambos ejes, donde a medida que la concentración de nitrógeno total aumenta, los valores de absorbancia también aumentan.

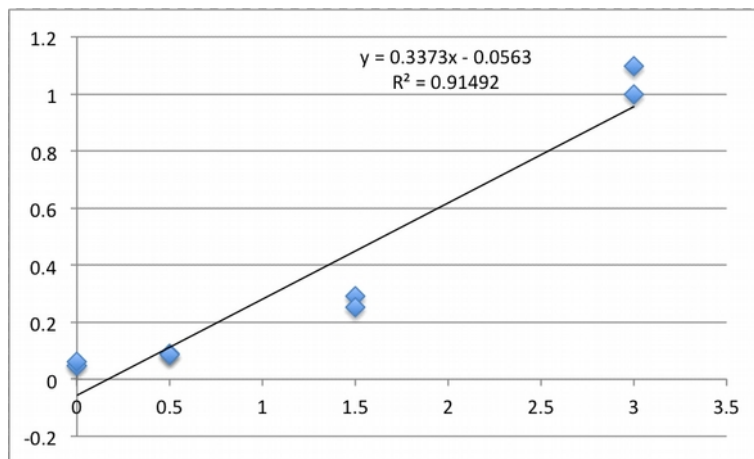


Figura 14.2

14.3.6 Resultados

En Figura 14.3 se pueden observar algunos datos estadísticos acerca de las concentraciones de nitrógeno total de las distintas muestras de agua (n=409). Rango: 0.00 - 2.45 mg/L, mediana: 0.89 mg/L, media: 0.8 mg/L. Menos de un 50% de las muestras se encuentran por encima del límite máximo.

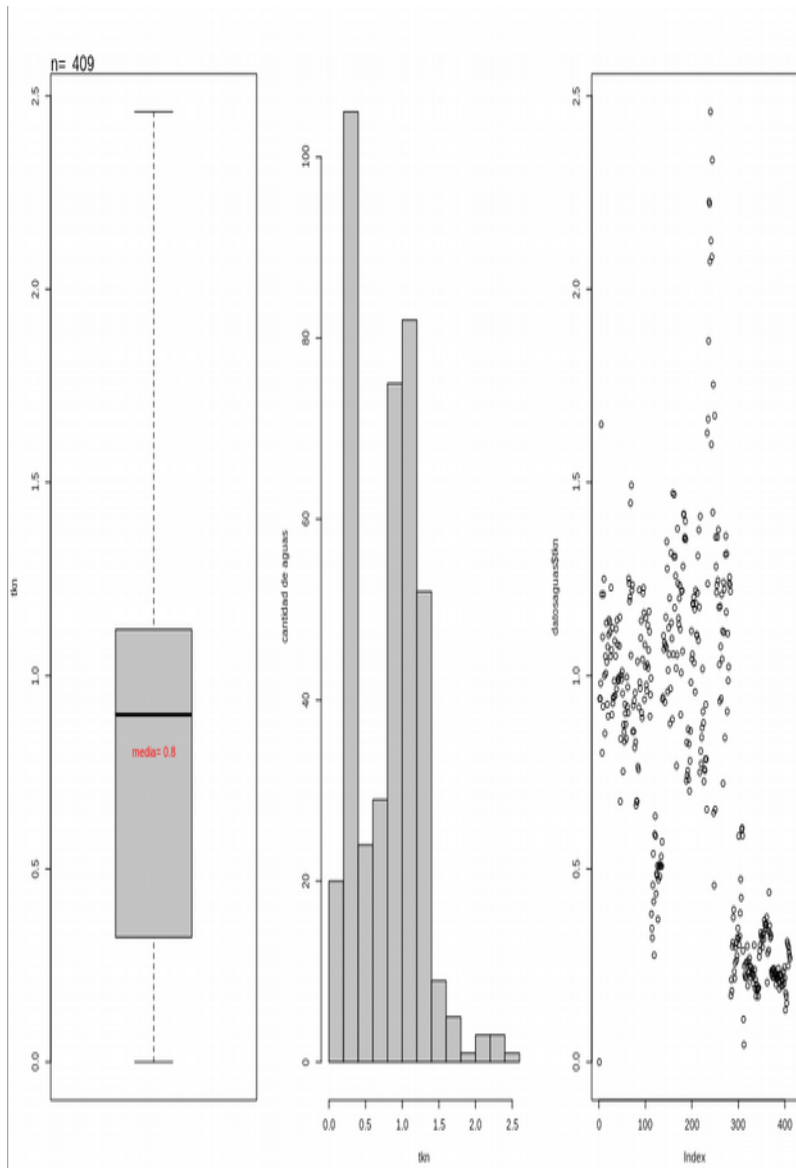


Figura 14.3

En la Figura 14.4 se observa la concentración de nitrógeno total en función de las distintas fuentes de origen de agua: pozo, red, ósmosis inversa, filtro y envasada. De las aguas provenientes de pozo, aproximadamente un 25 % se encontraron por encima del límite máximo, mientras que para las de red lo estaban un 50%. Las muestras originadas en plantas de ósmosis inversa y filtro aproximadamente entre

un 30 – 35 % superaron el límite máximo. Finalmente las aguas envasadas, solo un poco menos del 25% lo estaban.

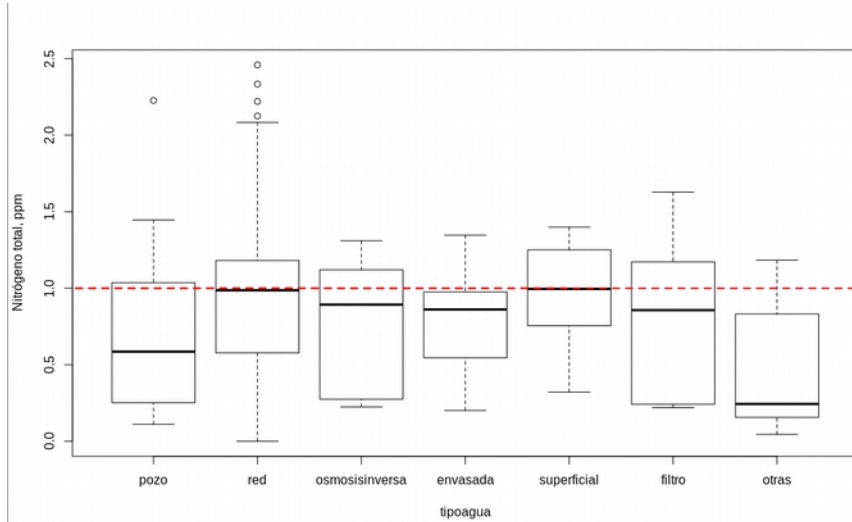


Figura 14.4

14.4. Medición de amonio

14.4.1 Introducción

El amonio (NH_4^+) es un ión que se forma en la tierra como resultado de el proceso de amonificación. Las sustancias nitrogenadas residuales que se encuentran en los suelos (proteínas, urea, purinas, etc) son degradadas, y parte de éstas van a ser fijadas al mismo mediante bacterias fijadoras de nitrógeno. Este proceso dará como resultado amoníaco (NH_3) y amonio (NH_4^+), siendo este último soluble en agua, y debido a esta propiedad no es raro encontrarlo en aguas de consumo.

Su ingesta no posee efectos dañinos conocidos sobre la salud humana, pero debemos recalcar que a concentraciones elevadas podemos vislumbrar un cambio en las propiedades organolépticas del agua, como la formación de un color verdoso, por la presencia de algas microscópicas y sabores desagradables debido a diferentes procesos metabólicos. En condiciones de aerobiosis y por acción de bacterias nitrificantes, el amonio se puede transformar en nitritos, los cuales sí poseen efectos perjudiciales sobre el organismo, como se explicó más arriba.

La ley 11.220 fija un límite máximo de 0.5 ppm y un límite recomendado de 0.05 ppm para el amonio disuelto en aguas de consumo humano.

14.4.2 Medición de amonio

En el Centro Universitario de Estudios Medioambientales, empleamos una técnica espectrofotométrica para medir la concentración de amonio. La relación entre la absorbancia y la concentración de amonio de una muestra es directamente proporcional.

La técnica consiste en hacer reaccionar el amonio de una muestra con reactivos con el fin de generar un color cuya intensidad sea proporcional a la concentración. Utilizamos la técnica de Fenato modificada para el uso en nuestros instrumentos de medición, en la cual reacciona el amonio que posee la muestra con el fenol y el hipoclorito de sodio, dando como resultado un compuesto llamado azul de indofenol, que va a tornar azulada la muestra analizada (y la magnitud de este color será proporcional a la concentración de amonio). Además de los reactivos anteriormente mencionados, se utiliza citrato alcalino con el objeto de disminuir las posibles interferencias (Ca y Mg), a la vez que le otorga alcalinidad al medio, fundamental para que se lleve a cabo la reacción, y nitroprusiato de sodio, que aumenta la sensibilidad de la técnica (recordemos que los límites óptimos y máximos que impone la ley son muy pequeños, por lo cual necesitamos una técnica extremadamente sensible para discriminar estos valores).

Esta técnica cuenta con un protocolo operativo que incluye una curva de calibración, con un blanco y tres soluciones testigos de concentración creciente, un control de calidad “QC” que posee una cantidad de Nitrógeno conocida y un análisis de adición-recuperación que se efectúa sobre una sola muestra. Todo esto se realiza en cada tanda de medición para certificar la calidad de la técnica y determinar los errores aleatorios y sistemáticos que se pueden presentar. La tabla siguiente muestra los volúmenes correspondientes según corresponda a cada tubo. La solución oxidante es una mezcla de hipoclorito de sodio, citrato alcalino y agua destilada que se prepara en el momento de la realización de la técnica, debido a su inestabilidad en el tiempo y es fundamental para llevar a cabo la reacción principal.

	ul Solución Stock	ul QC	ul H ₂ O destilada	ul Muestra	ul Fenol	ul Nitroprusiato de Na	ul Solución oxidante	mg N
Blanco	0	0	2600	0	110	110	270	0
T1	30	0	2550	0	110	110	270	0,00

								3
T2	90	0	2500	0	110	110	270	0,009
T3	180	0	2400	0	110	110	270	0.018
QC	0	120	2500	0	110	110	270	
Muestra	0	0	0	2600	110	110	270	
M(-)	0	0	50	2550	110	110	270	
M(+)	50	0	0	2550	110	110	270	

14.4.3 Realización de la técnica

Para comenzar a trabajar en la técnica, lo primero que tenemos que hacer es hacer uso de los elementos de protección, ya que como todo trabajo de laboratorio, no se encuentra exento de riesgos y debemos extremar medidas. En este caso debemos utilizar un guardapolvo, guantes y de ser posible, lentes antiparras o máscara facial.

Luego vamos a utilizar tubos de Khan, micropipetas, tips y gradillas, para adicionar los volúmenes de las distintas soluciones en los tubos según lo indica la tabla anterior. Todas las mediciones se realizan por duplicado, es decir, por cada muestra, control de calidad, testigo o recuperación, se utilizan 2 tubos y se coloca exactamente los mismos volúmenes en cada uno.

Utilizaremos un agitador (vortex) para homogeneizar las soluciones de cada tubo y luego dejaremos reposar estos por 60 minutos al abrigo de la luz. En éste tiempo se llevará a cabo la reacción principal con la formación de un color que varía desde prácticamente transparente a azul.

Transcurrido lo anterior, procedemos a medir cada tubo en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 640 nm. Anotamos los valores de transmitancia hallados. Finalmente llevamos esos valores a nuestro software estadístico para realizar el análisis y la auditoría de los datos.

14.4.4 Controles de calidad

Como mencionamos anteriormente, ésta técnica cuenta con diversos controles de calidad para poner en evidencia la calidad de nuestro trabajo.

Coefficiente de variación.

Este valor estima la calidad de nuestro trabajo en función de los posibles errores aleatorios que se dan en la medición. La Figura 14.5 muestra el coeficiente de variación de la solución QC durante la puesta a punto de la técnica y su escalado

para ajustar volúmenes de la medición. Como se puede observar en las últimas mediciones, éstas alcanzaron el valor deseado, menor al 10%. Cuando se realiza una medición si el valor del CV%QC supera el valor 10 se debe repetir todo el lote de determinaciones.

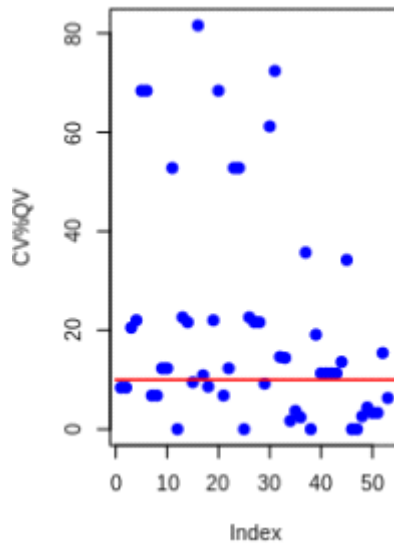


Figura 14.5

Unidad de desvío estándar (UDS).

Es fundamental para detectar errores sistemáticos, el rango aceptable para UDS es dentro del intervalo de valores [-2;2]. La Figura 14.6 muestra los valores de UDS para la técnica realizada en determinaciones del CUEM

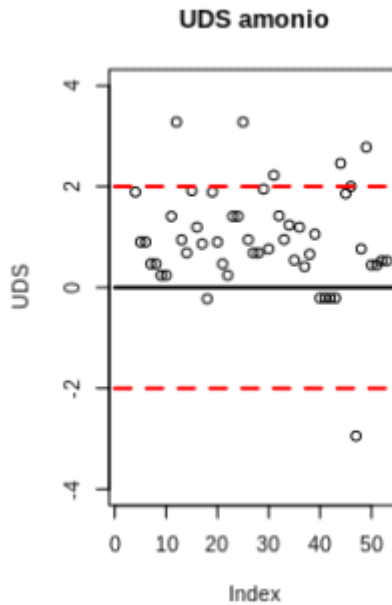


Figura 14.6

En este caso podemos afirmar que la mayoría de los exámenes realizados se encuentran dentro del rango aceptable.

R2

Indica la linealidad de la curva de calibración, esto quiere decir cómo se ajustan nuestros valores medidos de los estándares al modelo lineal. El ajuste es mejor cuando el R^2 se aproxima más al valor 1, por lo cual para valores de R^2 menores que 0.9 se repite el lote de muestras sometido a medición. En la Figura 14.7 se puede observar que un número importante de determinaciones supera el valor 0.9.

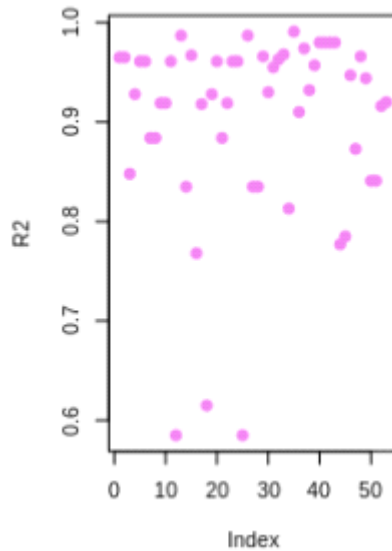


Figura 14.7

Ajuste no lineal de la curva de calibración: tras el análisis de los datos obtenidos en las sucesivas mediciones se llegó a la conclusión que la curva de calibración de amonio tiene en algunas determinaciones una relación no lineal. Se puede entonces seleccionar el mejor ajuste, apelando al valor de la suma de los cuadrados de los desvíos (SCD). Cuanto más pequeño este valor, mejor es el ajuste de los datos. Atlantis, analiza en cada caso los valores de la curva de calibración y automáticamente adopta el mejor ajuste teniendo como criterio la menor SCD.

Resultados.

Luego de la medición de más de 400 muestras, hallamos los resultados que se muestran en la Figura 14.8.

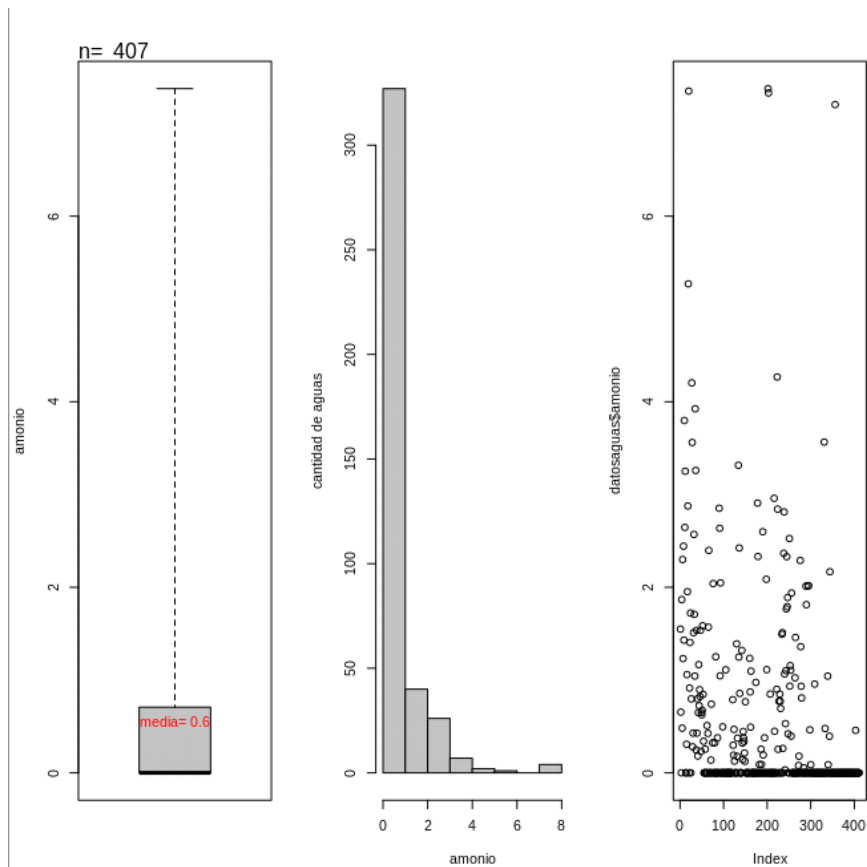


Figura 14.8

Las imágenes de la primer gráfica de la Figura 14.8 expresan las concentraciones de amonio de las muestras medidas en un diagrama de cajas y bigotes, teniendo como mediana un valor cercano a 0 ppm de amonio, lo que indica que mas de un 50% de las muestras se encuentran por debajo del límite permitido por la legislación vigente. La gráfica del medio es un histograma que posee en el eje de las abscisas, las ppm de amonio y en el de las ordenadas la cantidad de las muestras. Se puede apreciar que la mayoría posee entre 0 y 1 ppm de amonio. La imagen de la derecha es un diagrama discriminado de cada muestra y su concentración de amonio (a diferencia del diagrama anterior, este posee en el eje “x” el número de la muestra y en el eje ”y” las ppm de amonio). Puede notarse también en este gráfico que gran cantidad de muestras tienen valores muy cercanos a 0 ppm.

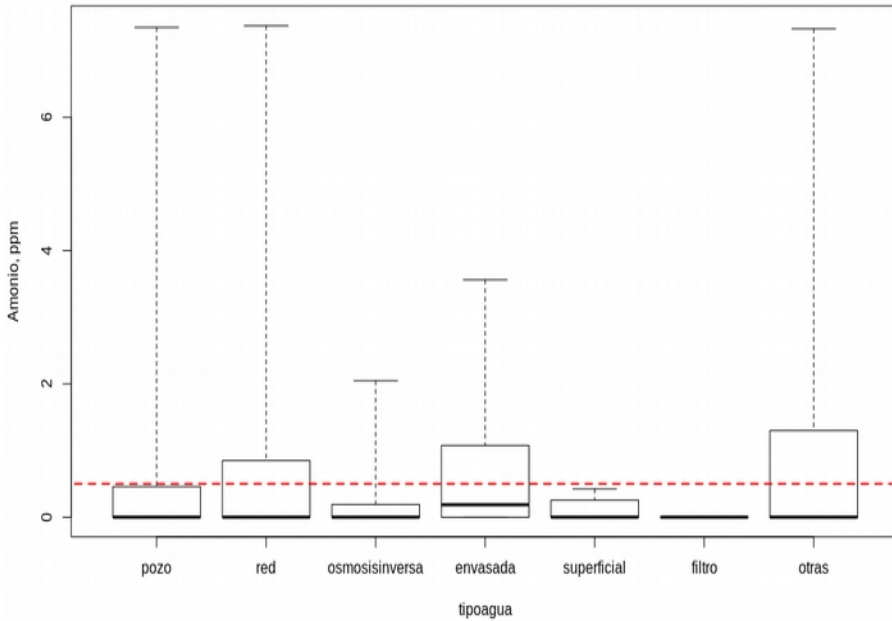


Figura 14.9

En la Figura 14.9 se muestra la concentración de amonio en muestras de agua de diferente origen. Se puede observar un mayor rango en las aguas provenientes de red domiciliaria y de pozo, siendo sus medianas similares. Esto podría deberse a que las tomas de aguas de ciertos lugares se encuentran en cercanía o “rio abajo” de rellenos sanitarios o efluentes de fábricas u explotaciones agropecuarias, en contraste, los pozos de agua se hacen generalmente en lugares alejados de los vertidos residuales. Por otro lado hay que tener en cuenta que en muchas ciudades el agua de red es extraída de pozos, sin mucho tratamiento, por lo cual puede tener valores similares a los obtenidos en el agua de pozo.

En relación a las aguas envasadas, de ósmosis inversa y filtro, que se supone tienen mayor tratamiento, observamos que la mediana es muy similar a la de red y pozo, pero su rango es mucho menor. Más específicamente en las provenientes de tratamiento por ósmosis inversa que como ya se ha visto en clases anteriores es el tratamiento más efectivo para la eliminación de contaminantes.

14.5. Medición nitrato y nitrito

14.5.1 Introducción

El nitrato (NO_3^-) y el nitrito (NO_2^-) son especies iónicas naturales que forman parte del ciclo del nitrógeno de la tierra. Las aguas superficiales o profundas pueden tener nitrato que rara vez superan 5-10 mg/L, la contaminación por fertilizantes, excretas de animales, descarga de desechos cloacales o industriales puede hacer aumentar este valor. Los nitritos también son formados biológicamente por la acción de bacterias nitrificantes (género *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*) que se encuentran en el suelo, oxidando el amoníaco a nitrito y otro grupo de bacterias lo oxida a nitrato.

14.5.2 Importancia biológica

El potencial problema del nitrato es la transformación a nitrito que puede ocurrir en el organismo, transformando la hemoglobina en metahemoglobina, causando metahemoglobinemia, una enfermedad que se caracteriza por la pérdida en la capacidad de transporte de oxígeno en sangre. Los bebés y niños de corta edad pueden contraer el denominado “síndrome del bebé azul”, que es una cianosis, manifestación del color azul en la piel y mucosas debido a la falta de oxígeno en sangre, Figura 14.10. La formación de nitritos además se pueden combinar con aminas y amidas (comúnmente derivadas de alimentos) para formar nitrosaminas, algunas de las cuales se consideran carcinógenas. Otra cuestión importante, es que la exposición a nitratos puede asociarse con la disfunción de la glándula tiroidea, provocando cambios patológicos en la misma, como su relación con la existencia de hipotiroidismo y posible cáncer de la glándula tiroidea. El nitrato competiría con el yoduro por el cotransporte sodio/yoduro, disminuyendo la disponibilidad de yoduro para la síntesis de las hormonas T3 y T4. En casos extremos puede producir la muerte.



Figura 14.10

14.5.3 Límites establecidos para el agua de consumo

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Código Alimentario Argentino capítulo XII, establecen un límite obligatorio, siendo para el nitrato de 45mg/L y para el nitrito de 0.1 mg/L, las aguas que superan los 45 mg/L se aconsejan no ser utilizadas para el consumo.

Según la Ley 11.220 que rige en la Provincia de Santa Fe, el límite recomendado para el nitrato es de 25mg/L y para el nitrito de 0.1 mg/L.

14.5.4 Protocolo

Para realizar el procedimiento de medición de nitrato se siguen los siguientes pasos

- Localizar el protocolo con el cual debo trabajar.
- Controlar en el software (ATLANTIS) la cantidad de muestras sin medir.
- Buscar las muestras de agua, que para el nitrato y nitrito se almacenan en la heladera.
- Controlar antes de realizar la medición el KIT de reactivos, de manera que el volumen de las soluciones sean el suficiente para realizar la técnica.
- Preparar y controlar el material a utilizar, como también el material de bioseguridad que necesitamos para protección y evitar accidentes, ya que trabajamos con reactivos volátiles y corrosivos, dentro de los cuales están: guardapolvo, guantes, lentes, barbijo y siempre se trabaja en una campana con extractor.
- Transcribir protocolo al cuaderno de registro de datos, se recomienda anotar el número de serie de cada micropipeta que se utiliza, para descartar errores sistemáticos de los instrumentos que estén descalibrados.
- Armar estación de trabajo.

14.5.5 Fundamentos de la técnica

En esta determinación se mide el nitrito y nitrato, en cada muestra vamos a medir el contenido de nitrito con los reactivos Griess I y Griess II, a otro volumen de la misma muestra le agregamos sulfato de hidracina que reduce el nitrato a nitrito, luego en esa misma muestra se determina el nitrito con los reactivos ya mencionados y por último la concentración de nitrato se obtiene por diferencia entre la segunda y primer medición, esto lo hace el software ATLANTIS.

14.5.6 Determinación

En primero lugar, lo que hacemos, es rotular por duplicado los tubos Khan para armar la curva de calibración, la cual consta del blanco, tres soluciones estándar y la solución QC, con concentraciones que conocemos. En el caso del armado de muestras, lo que hacemos es rotular los tubos Khan diferenciando los de nitrato y nitrito, (colocando el número de la muestra con un círculo y en otro tubo el

número de la muestra sin círculo), recordar que siempre hacemos todo por duplicado y en este caso van a quedar cuatro tubos por muestras (2 tubos Khan de nitrato y 2 tubos Khan de nitrito).

La curva de calibración es un procedimiento que nos permite hallar una función o ecuación matemática que relaciona dos variables, una que se mide en un instrumento, que en este caso es la transmitancia, y otra conocida, que en este caso es la concentración de los estándares (variable independiente), tiene como objetivo poder conocer el valor de una de ellas midiendo la otra.

Comenzamos a cargar la curva de calibración con los reactivos y volúmenes correspondientes, al testigo uno le adicionamos 50ul de solución de trabajo, al testigo dos 200ul de solución de trabajo, al testigo tres 400ul de solución de trabajo y por último al control de calidad, le agregamos 400ul del reactivo control de calidad.

14.5.7 Preparación de muestras: NITRATO/NITRITO

Como se mencionó más arriba, quedan 4 tubos por muestras. A los tubos para medir nitrito se le adicionan 1300ul de la muestra de agua y en el tubo de nitrato se le adiciona 200ul de la muestra de agua, continuamos con los pasos del protocolo y vamos a agregarle a todos los tubos que componen la gradilla (curva de calibración mas muestras) 400ul de reactivo de Griess I y 400ul de Griess II. En las muestras de nitrato vamos a colocar 100ul de solución buffer y 40ul de solución reductora para transformar el nitrato en nitrito. Por último vamos a llevar todos los tubos al volumen final 2100ul por el agregado de agua destilada. Los volúmenes de agua agregado dependen de cada tubo: al blanco le adicionamos 1300ul de agua destilada, testigo uno 1250ul de agua destilada, testigo dos 1100ul de agua destilada, testigo tres 900ul de agua destilada, QC 900ul de agua destilada y a las muestras de nitrato le adicionamos 1300ul de agua destilada. Llevamos al vortex todos los tubos de la gradilla para mezclar, luego dejamos reposando por 20 minutos a temperatura ambiente y continuamos haciendo la medición de la transmitancia en el espectrofotómetro.

14.5.8 Medición por espectrofotometría/Carga de datos

A continuación se detallan los pasos de calibración del espectrofotómetro utilizado en el CUEM. Cada equipo tendrá básicamente los mismos pasos, pero pueden variar nombres y orden de los procesos.

- Colocar el selector de longitudes de onda del Espectrofotómetro a 520 nm.
- Enchufar el equipo.
- Prender el espectrofotómetro con palanca on/off 5 min antes de usar.

- Colocar agua destilada en tubo Khan, colocar el tubo en el receptáculo de medida y tapar.
- Manteniendo oprimido el botón “Press for Zero set”, llevar la aguja del instrumento de medida a 0%T con la perilla “Zero”.
- Sin oprimir “Press for Zero set”, llevar a 100% T en el instrumento de medida con la perilla “100%T”.
- Colocar de a un tubo en el receptáculo del espectrofotómetro. Tapar el receptáculo y medir %T en el instrumento.
- Registrar el valor que nos proporciona el espectrofotómetro en el cuaderno de registro de datos.
- Cargar los datos de %T en ATLANTIS.

14.5.9 Controles de calidad

La Figura 14.11 muestra los controles de calidad de la medición nitrito-nitrato

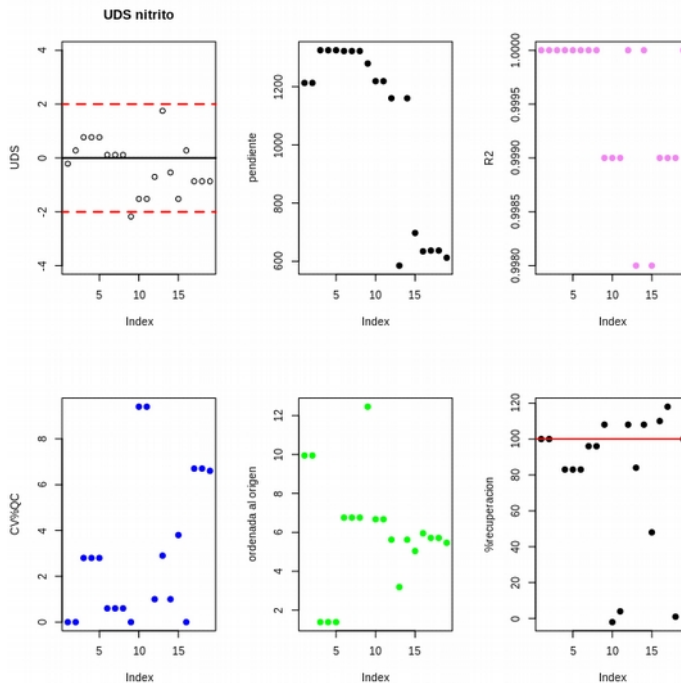


Figura 14.11

En el primer gráfico (superior a la izquierda) podemos observar el gráfico de las UDS de nitrito. Como ya se ha comentado este gráfico es útil para detectar la presencia de errores sistemáticos. En general aceptamos una medición si el UDS se halla en el intervalo de [-2,2] (marcado en líneas de punto de color rojo) y oscila aleatoriamente su valor alrededor de cero. Si el valor de UDS cae fuera del rango mencionado se debe repetir todo el lote de determinaciones y está indicando

presencia de un error sistemático. Como se puede observar solo un punto cae fuera del rango mencionado y me indica que hay un pequeño error sistemático por defecto porque la mayoría de los puntos de UDS caen debajo del cero.

El gráfico inferior izquierdo de la muestra el valor de CV%QC (coeficiente de variación del QC "quality control") podemos ver que todos los valores del CV %QC están debajo del 10%, que indica un bajo error aleatorio de la medición..

La segunda columna corresponde a un control de la pendiente y la ordenada al origen de la curva de calibración. Los valores deben mantenerse relativamente constante y, como en el caso de la pendiente en que se observa a partir de una dada determinación un cambio brusco, esto puede deberse a cambios en la sensibilidad de la técnica, estabilidad de reactivos o a cambio en la metodología.

La tercer columna es importante, ya que nos muestra el valor de R2, el cual tiene que ser cercano a uno y mide la linealidad y los ajustes de la curva de calibración, como se pueden ver los puntos (rosados) al ser mayores a 0.9980 el ajuste del modelo es altamente significativo y el porcentaje de recuperación (%recuperación) debe hallarse entre 80-120% dependiendo las exigencias impuestas en cada técnica, se puede observar que la mayoría de las determinaciones están entre ese rango, por ende son aceptadas, otras determinaciones caen por debajo del rango mencionado, lo cual hay que estar atentos para ver si hubo un error que haya afectado las muestras.

Resultados sobre nitrito

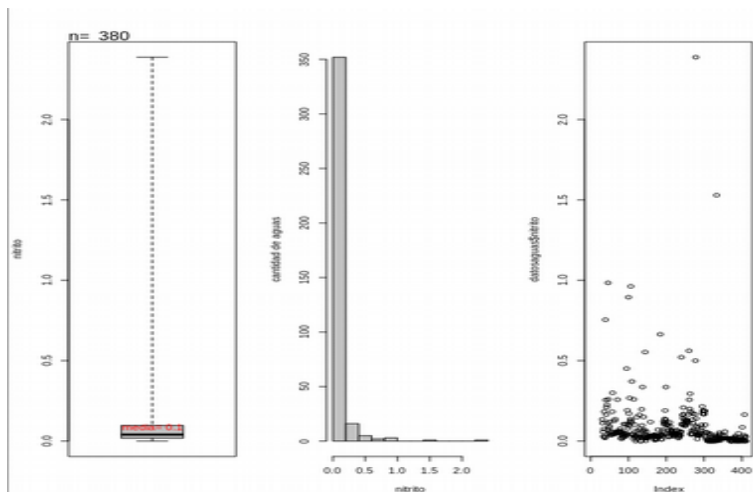


Figura 14.12

En la Figura 14.12 presentamos algunos de los resultados obtenidos, la primer columna es un gráfico de caja y bigote, que indica que el máximo de concentración de nitrato esta cerca de 25, el mínimo está cerca de 0 y la mediana me da alrededor de 0.1, por ende el 50% de las aguas analizadas tienen menos de 0.1ppm de nitrato que sería lo que exige la ley.

El siguiente gráfico es un histograma, en el eje horizontal se muestra la concentración de nitrato en ppm y en el eje vertical la cantidad de muestras de agua, la primer barra indica que 350 muestras de agua tuvieron un valor debajo de 0.25 ppm de nitrato, cerca de 20 muestras que sería la segunda barra, tienen un valor entre 0.25 y 0.5 ppm de nitrato, esto muestra que la mayor cantidad de aguas analizadas tiene un valor menor a 0.25 ppm de nitrato.

En la última columna se ve un gráfico de dispersión, donde nos muestra todo los valores medidos indicando que la mayor concentración de datos están por debajo de 0.5.

14.5.10 Resultados sobre nitrato

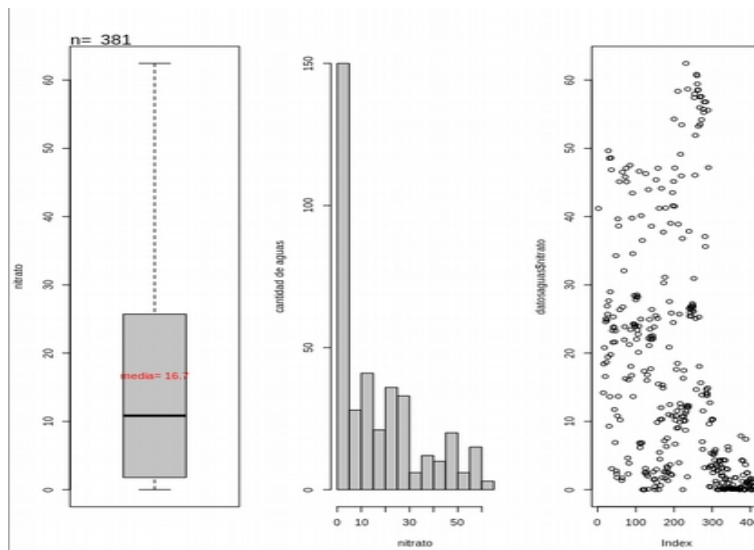


Figura 14.13

La Figura 14.13 muestra resultados de 381 muestras de agua analizadas, a la derecha podemos ver el gráfico de dispersión, donde están todas las mediciones realizadas. En el centro se presenta el histograma, vemos que la primer barra indica que 150 muestras tuvieron concentraciones de nitrato que están entre 0 y 5 ppm, si tomamos la segunda barra, vemos que aproximadamente 30 muestras de agua tienen una concentración entre 5 y 10 ppm de nitrato, esto muestra que la mayoría de las aguas analizadas, tienen un valor menor a 5 ppm. El gráfico de la

izquierda es un Box-plot, la mediana está a la altura de 10 ppm de nitrato. Los bordes de la caja nos dan los percentiles, el borde superior me marca el percentil 75 y el inferior el 25 esto indica que el 25% de aguas que analice tiene menos de 2 ppm de nitrato y el 75% de las muestras tuvieron menos de 25 ppm de nitrato.

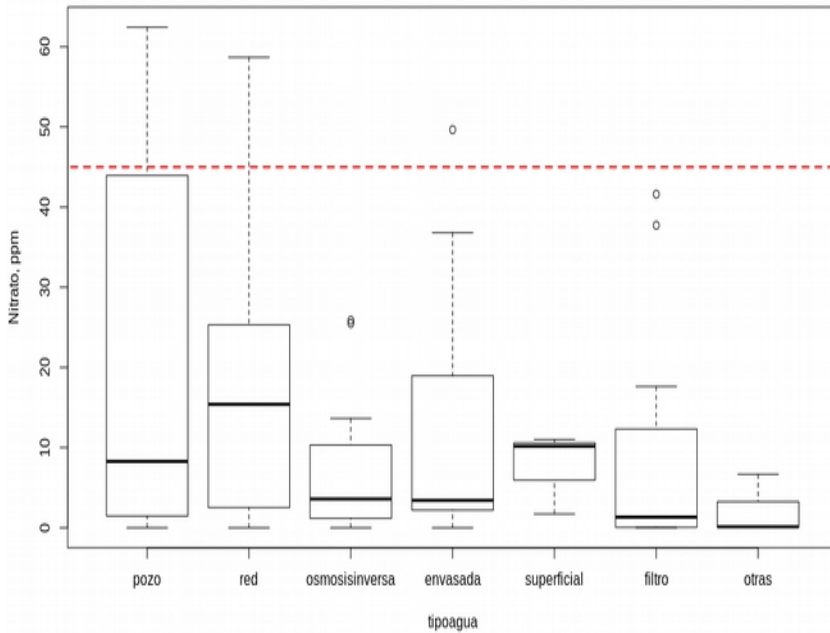


Figura 14.14

La Figura 14.14 muestra la concentración de nitrato para aguas de distintos orígenes, analizadas en el laboratorio. La línea roja marca el límite obligatorio del nitrato que es 45 ppm, entonces observamos que en las aguas de pozo menos del 25% superan ese límite, porque la línea roja está tocando casi el borde superior de la caja, que es el percentil 75. En las aguas de red son mucho menos las muestras que no cumplen el límite obligatorio, las aguas envasadas y de filtro están dentro del límite permitido, solo hay una muestra envasada que supera la concentración de 45 ppm (se puede observar el círculo fuera de la línea roja)

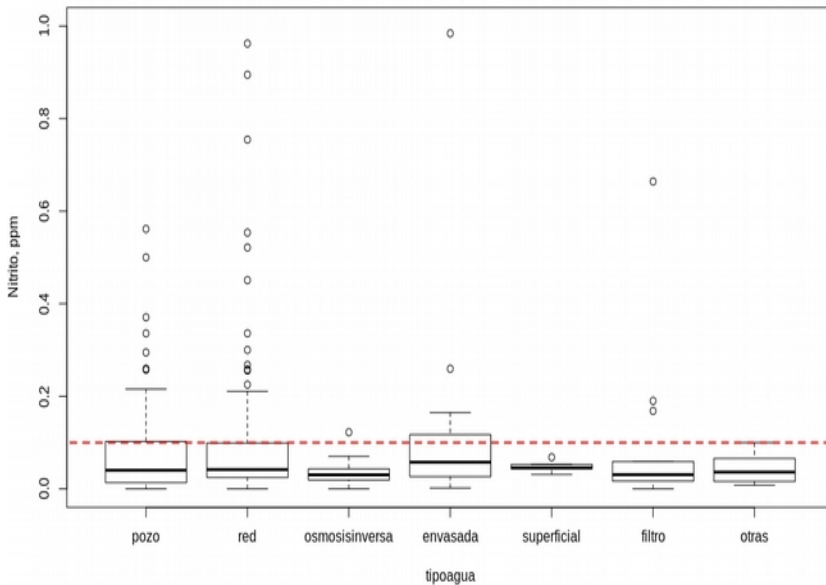


Figura 14.15

En la Figura 14.15, la línea roja marca el límite obligatorio para la concentración de nitrito que es 0.1 ppm, observamos que en las aguas de pozo el 75% están debajo del límite, en las aguas de red sucede exactamente lo mismo, el 75% están debajo del límite porque la línea roja toca el borde superior de la caja, en las aguas envasadas y de filtro podemos observar que algunas están por encima del límite obligatorio, es decir, tres muestras que provienen de filtro como se ven los círculos, tienen más nitrito que el recomendado y dos muestras de aguas envasadas reflejan lo mismo, incluso una tiene diez veces más que lo permitido. (el círculo que llega al valor 1)

14.5.11 Limpieza del material de trabajo

Al finalizar con la medición, se hace la limpieza del material de trabajo, la misma consta del lavado, enjuague y secado. El lavado se hace con un cepillo y detergente no iónico, el enjuague se realiza diez veces con agua corriente de canilla y diez veces con agua destilada. Por último colocamos el material para que se escurra en una cestilla y lo llevamos a la estufa de secado, recordar que el material volumétrico no es llevado a la estufa de secado.

15. MEDICIÓN DE FLÚOR

Casagrande MV

15.1. Flúor

El flúor es el elemento más electronegativo, por lo que en la naturaleza, existe reducido al estado de fluoruro. Se lo encuentra naturalmente formando parte de rocas y sales, constituyendo el 0.03% de la corteza terrestre. Se lo halla principalmente como espatoflúor: CaF_2 , criolita: Na_3AlF_6 y fluoruro de sodio: NaF , siendo este último el compuesto de flúor con mayor comercialización para uso humano.

El fluoruro ingresa al organismo de manera constante, ya sea en forma espontánea o como recurso terapéutico. La forma más común de ingestión de fluoruro es con el agua de bebida. La concentración recomendada en el agua de consumo humano según la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Código Alimentario Argentino (CAA) es de 1mg/L, con un límite de concentración máxima de 1.5mg/L. Estos niveles pueden modificarse en función de la temperatura ambiente, debido a que a mayores temperaturas el volumen de agua consumida aumenta y por ende se reduce la concentración recomendada.

La proporción de fluoruro en el aire es insignificante, aunque existen poblaciones de riesgo que se encuentran expuestas a ambientes con alta concentración de fluoruro como: trabajadores de industrias metalúrgicas, del aluminio, del vidrio o farmacéuticas.

15.2. Contenido de flúor en los alimentos

Los alimentos frescos o sin preparación contienen 0.01 a 1.0 ppm de flúor. Los alimentos preparados por adición de agua, como las pastas, leche reconstituida, etc, tendrán el contenido de flúor del agua empleada para su preparación, exceptuando a lo antedicho a los mariscos y pescados (salmón, sardina, camarón, etc.) que contienen entre 6 y 27 ppm y el té, que tiene concentraciones más elevadas, aunque variable. A diferencia del té, las hojas de yerba mate no concentran el flúor. La costumbre del consumo de mate aumenta la ingesta de flúor si el agua que se utiliza para su preparación lo contiene.

15.3. Efectos del fluoruro sobre el tejido óseo

Una vez ingresado al organismo, el destino más importante del fluoruro absorbido es el mineral óseo, donde reemplaza al hidroxilo en el cristal de hidroxiapatita transformándolo en fluorapatita (de menor tamaño y solubilidad que los anteriores). La deposición de fluoruro en el mineral óseo depende de la edad, cantidad de flúor de la dieta y período durante el cual se realizó la ingesta. La vida

media del fluoruro en hueso es de 8 a 9 años, por lo que una vez incorporado permanecerá gran parte de la vida de la persona.

Efecto sobre la arquitectura ósea: el hueso formado en presencia de grandes cantidades fluoruro está poco mineralizado y posee una mala organización histológica, con alto contenido de osteoide. El hueso formado es menos deformable y más frágil.

- Se sintetiza un colágeno que no es normal.
- Aumento del número de osteoblastos.
- Aumento de la actividad osteoclástica.
- El hueso es de menor porosidad.
- Presenta signos de inflamación y apoptosis

El efecto del fluoruro sobre el esqueleto es variable y no solo depende de la concentración en agua. Pero en general podríamos decir que concentraciones mayores a 3-4 ppm tendrán efecto negativo. Mientras que bajas concentraciones fueron reportadas en algunos trabajos por poseer efecto benéfico sobre el esqueleto.

Se ha observado que mujeres de poblaciones que se hallaron expuestas a aguas de bebida con concentraciones relativamente altas de fluoruro, presentan menor frecuencia de fracturas vertebrales que mujeres de poblaciones donde el contenido de fluoruro en agua es bajo. En poblaciones donde el agua de bebida contiene 1 ppm de fluoruro, la frecuencia de fracturas femorales fue significativamente menor que en poblaciones con aguas sin fluoruro, aunque estos efectos no pueden ser atribuidos exclusivamente al fluoruro. En dosis más elevadas, el fluoruro altera el funcionamiento de la cadena respiratoria, aumenta la producción de especies reactivas del oxígeno y la inflamación a nivel óseo. Lo expuesto explica el efecto deletéreo que tiene el fluoruro sobre el tejido óseo en dosis elevadas.

Todo lo expuesto indica la existencia de una acción del fluoruro sobre el tejido óseo, destacándose su actividad neoformadora, aunque con la formación de un hueso de características no deseables.

Las observaciones mencionadas más arriba motivaron a la medicina a intentar utilizarlo como una droga para el tratamiento de la osteoporosis. Pero luego de varios intentos se llegó a la conclusión que no tenía efectos beneficioso, al menos en las dosis estudiadas. Quizás otras dosis o formas de administración tengan el efecto deseado.

15.4. Uso del fluoruro en la prevención de caries dentales

Está demostrado que el fluoruro utilizado en forma tópica sobre el esmalte dental tiene efecto beneficioso en la prevención de caries dentales, según publicó la OMS en uno de sus informes “el agua potable con 1mg/L de flúor posee una notable acción preventiva contra la caries, sin que existan pruebas que en esa

concentración altere el estado general de la salud”. Además el fluoruro en las concentraciones utilizadas puede frenar procesos metabólicos en microorganismo de la boca, mostrando así efecto bactericida. Encontramos flúor en: dentífricos, estos contienen actualmente 1500 ppm de flúor. Como la dosis diaria de pasta dental es de aproximadamente 1 gramo, estaríamos expuestos a 1.5 mg de fluoruro, si el enjuague no es adecuado podría ingerirse parte del fluoruro, valor que dependerá de la magnitud del enjuague bucal luego del cepillado, pero nunca superaría 1.5 mg por día. Producen una concentración local de fluoruro elevada que favorece el intercambio del oxhidrilo por el fluoruro en el cristal de hidroxiapatita. Un efecto adicional es el efecto bactericida que se logra con las concentraciones halladas en estos materiales. Otros productos como los barnices que aportan fluoruro de manera permanente al esmalte dental pueden tener hasta 25000 ppm.

La mayor parte de las investigaciones realizadas sobre las enfermedades bucales, han demostrado que la caries dental forma parte de las patologías con mayor prevalencia en la población. Esta patología una vez instalada, genera dificultades en la alimentación, situaciones de dolor, serias limitaciones provocando muchas veces una barrera más al acceso del desarrollo social, generando situaciones de inequidad, dificultades de inserción laboral, social, días de trabajo perdidos, complicaciones asociadas a otras patologías, etc.

La fluoración artificial de aguas de consumo, con el objetivo de proteger la caries dental, ha sido durante años una práctica habitual. En la Argentina, la fluoración de las aguas está garantizada por la Ley Nacional 21.172 (Boletín Oficial del 7 de noviembre de 1975). Prevé la provisión de las sales fluoradas por parte del Estado Nacional para que las provincias que cuentan con plantas potabilizadoras, puedan poner en marcha esta política pública de prevención. Esta práctica a partir del año 2007 comenzó a ser dejada de lado, ya que al parecer no tendría ningún efecto beneficioso y la relación costo-beneficio no era óptima. El conocimiento actual permite afirmar que sería una práctica inapropiada que además expondría a la población a una dosis de fluoruro inadecuada.

15.5. Efectos tóxicos del flúor

- Fluorosis: cuadro clínico que puede presentar signos leves como el moteado de dientes hasta alteraciones graves del aparato locomotor, nervioso y endócrino.
- Distintos trabajos de investigación han descripto un cuadro de hiperparatiroidismo en seres humanos residentes en zonas endémicas de fluorosis, con gran contenido de fluoruro en agua de bebida.
- Produce alteraciones renales que han sido muy estudiadas como consecuencia del empleo de un anestésico, el metoxifluorano, que se

metaboliza dando fluoruro, identificado como responsable final de las alteraciones en la función renal.

- Se ha demostrado que el fluoruro ingerido en concentraciones compatibles con las halladas en personas que residen en áreas con agua de consumo con alto contenido de fluoruro o reciben sales con flúor por el tratamiento de osteoporosis, produce disminución de la secreción y del efecto de la insulina.
- Se ha reportado disminución de cociente intelectual de niños que consumen agua de bebida con concentraciones de 5-10 ppm. Sin embargo este efecto no fue observado en zonas con agua con fluoruro menor a 3 ppm

15.6. Determinación de fluoruro en agua

La determinación de fluoruro se realiza por potenciometría directa utilizando un electrodo de ion específico para fluoruro y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, aunque pueden utilizarse otros electrodos de referencia. Ambos se conectan a un conversor analógico digital. La técnica se basa en la relación lineal que existe entre el potencial eléctrico (habitualmente medido en mV) desarrollados por los electrodos y el logaritmo de la concentración de fluoruro de la muestra.

El electrodo de ion específico (en este caso para fluoruro) se conecta con el electrodo de referencia mediante un soporte construido en acrílico. Este soporte presenta un orificio donde se coloca el electrodo de referencia y una superficie plana donde se colocará la muestra y el electrodo de fluoruro. El electrodo de referencia y el de fluoruro están en contacto electrolítico a través de un puente salino, que se halla dentro de un tubo de polietileno en la parte inferior del soporte.

Esta técnica se aplica directamente a aquellos líquidos donde el fluoruro está libre y en concentraciones mayores al límite de detección del electrodo (la última medición de este límite en nuestro laboratorio arrojó un valor de $0.45 \mu\text{mol/l} = 0.01 \text{ ppm}$). El volumen de muestra debe ser superior a 20 ul. La muestra se coloca con micropipeta sobre la superficie del soporte de acrílico donde desemboca el puente salino y debajo de la superficie sensible del electrodo de fluoruro, Figura 15.1 A y B. Luego se baja el electrodo de manera que la solución quede en contacto con el puente salino y el electrodo, Figura 15.1, C. Luego de la medición que lleva unos segundos, se sube el electrodo y la muestra se elimina con papel absorbente, Figura 15.1, D.

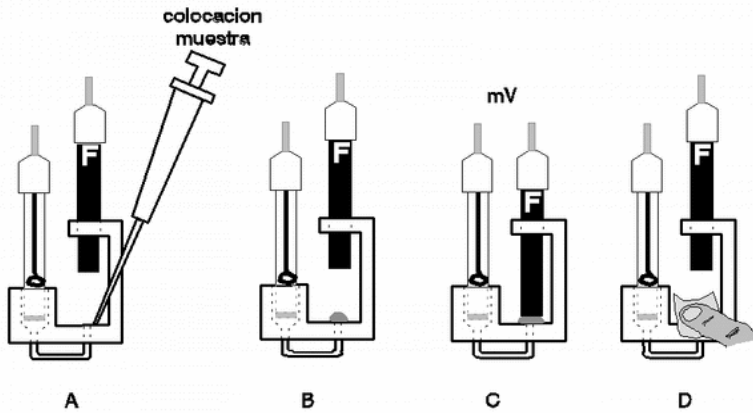


Figura 15.1

15.6.1 Procedimiento

La metodología de esta determinación está sujeta a controles de calidad, por lo tanto, todas las mediciones deben realizarse por duplicado.

Para comenzar, se debe contar con un kit de medición que contenga soluciones testigos (también conocidas como estándares o patrones), solución control de calidad (QC) y buffer de medición para el ajuste del pH y la fuerza iónica de las muestras. Todo el kit se conserva en 4-8°C.

Sacamos el soporte de acrílico y construimos el puente salino y una vez terminado volvemos a colocar el soporte en su lugar.

Colocamos el electrodo de referencia en su receptáculo y agregamos KCL saturado hasta la tercera parte del contenedor.

Preparación de curva, QC y muestras: antes de comenzar debemos tener tubos debidamente rotulados para colocar las soluciones estándar y las muestras de agua. Colocaremos 10 μl de buffer (ácido acético 2 mol/L - acetato de sodio 2 mol/L, pH 5.5) + 100 μl de cada muestra, de las soluciones testigo y de la solución QC.

Debemos comprobar que el conversor esté conectado a la computadora por el cable de serie y los electrodos estén conectados al conversor. Este último debe hallarse enchufado a una red eléctrica de 220 V.

Antes de comenzar con la medición se debe colocar una gota de solución estándar 0.019 ppm (o agua destilada) sobre la desembocadura del puente salino y bajar el electrodo de flúor para que logre el contacto entre el cristal del electrodo y la gota. Debe quedar una luz de 1 mm entre el electrodo y la superficie de acrílico. La

solución debe cubrir toda la superficie del electrodo. Dejar el electrodo en contacto con esta solución hasta el momento de leer.

Una vez organizado el software de la computadora que se encargará de medir las concentraciones de fluoruro en las soluciones que preparamos, colocar testigos, QC y las muestras de manera consecutiva en el sitio de medición utilizando la micropipeta correspondiente. Damos la orden para bajar el electrodo con una llave que se encuentra en el conversor que dice “medir”. Una vez finalizado el tiempo de medición de la primer muestra, colocamos la llave en “standby”, levantamos el electrodo y secamos con un papel absorbente y procedemos a colocar la siguiente solución. Este procedimiento lo realizamos de manera sucesiva hasta finalizar con todas nuestras muestras.

Finalizada la medición, colocar el electrodo de referencia en su recipiente y limpiamos el electrodo de fluoruro con papel absorbente embebido en agua destilada para sacarlo del soporte, secarlo bien y colocarle luego el protector.

Sacar el soporte de acrílico de su sitio y utilizar del kit de puente salino la jeringa con tapón para eliminar el puente y luego se vuelve a colocar el soporte de acrílico en su lugar y tapa con su funda.

Notas

- El electrodo de fluoruro es especialmente frágil en su parte inferior, debemos asegurarnos de extremos cuidados para evitar la rotura del cristal. El electrodo de referencia también es extremadamente frágil.
- Las sustancias utilizadas no tienen efectos tóxicos en las cantidades que se manejan.

15.6.2 Soluciones patrón para la medición de fluoruro en agua potable

Las muestras de agua rara vez exceden en nuestro país el valor 5 ppm, por esta razón cuando se realiza una medición de fluoruro en agua de consumo se utilizan los estándares: 8ppm, 1.9 ppm, 0.8 ppm y 0.19 ppm. Además, se procesa una solución QC con concentración conocida de 2 ppm y se realiza un análisis de recuperación.

A las soluciones patrón o testigos mencionadas se las procesa de la misma manera que a las muestras y con el valor de los mV se obtiene la curva de calibración. Por interpolación con esta curva, se obtiene el valor de la concentración de fluoruro para cada muestra.

Con los mV medidos en el QC se calcula la exactitud de la medición. Cuanto más cercano a 2 ppm sea el valor medido, más exacta será la medición. Esto se controla mediante las unidades de desvío estándar (UDS).

Todas las soluciones medidas se procesan por duplicado y con los valores de concentración se calcula el coeficiente de variación de la medición, aceptándose la misma si dicho coeficiente es menor al 10%.

La figura siguiente muestra los *controles de calidad* a lo largo del tiempo

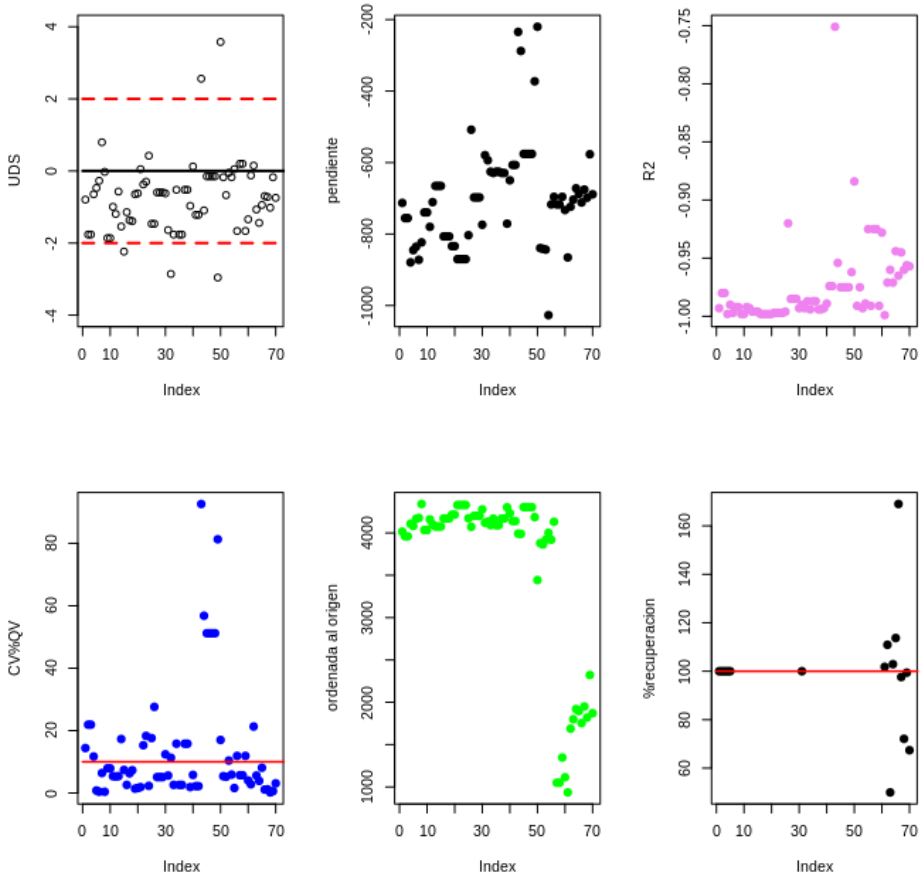


Figura 15.2

La primer figura muestra los valores de UDS, que como se observan caen en su mayoría en el intervalo $[-2,2]$, aunque existe una tendencia a ser valores menores a cero, indicando la presencia de algún error sistemático. El valor del coeficiente de correlacion (R) es siempre muy cercano a -1 indicando una buena linealidad de la curva de calibración. La gráfica CV%QC indica que en las últimas mediciones se logró bajar el error aleatorio a valores deseables menores al 10%. El porcentaje de recuperación deseable es entre 90 y 110. Se observan algunas mediciones en que no se alcanzó ese valor deseado, las cuales fueron desestimadas y la determinación se repitió. El valor deseable de pendiente es $-1000,-600$ en la gráfica se observa una serie de mediciones en que estuvo fuera de ese rango y motivó el cambio del electrodo por haber perdido sensibilidad.

La Figura 15.3 muestra las concentraciones de las muestras medidas en el CUEM:

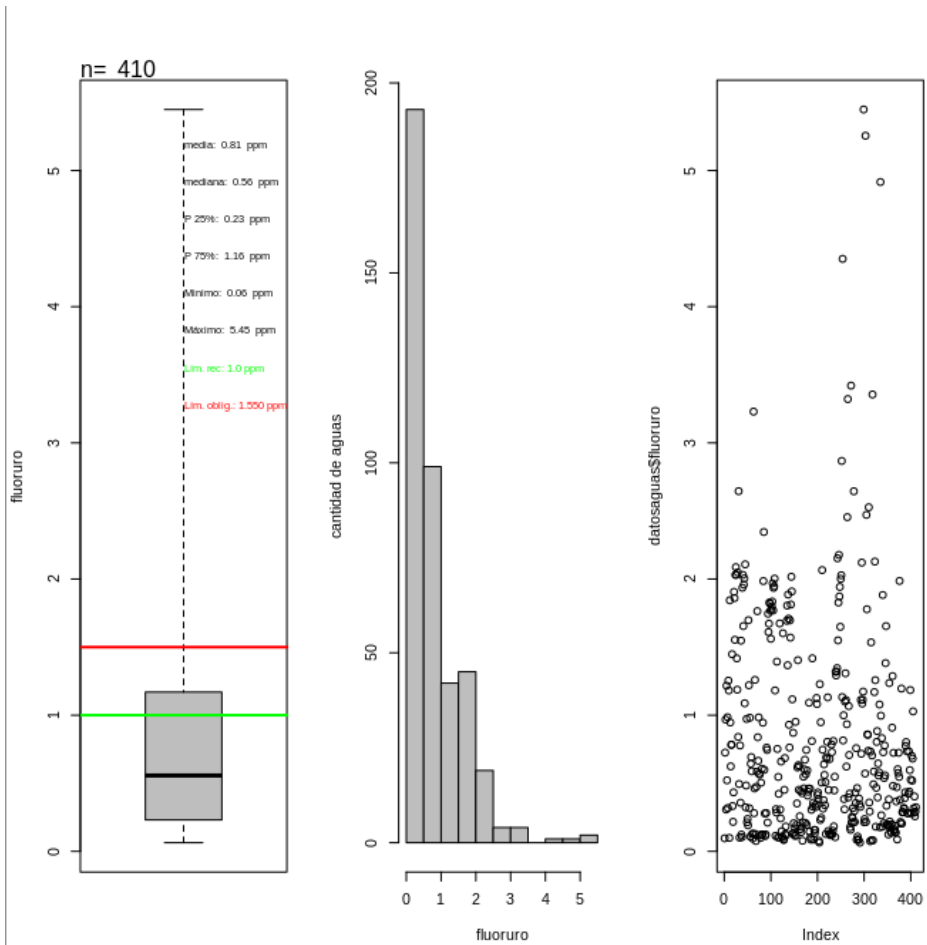


Figura 15.3

En la primera gráfica se muestran las mediciones en un diagrama de caja y bigotes. El límite superior de la caja indica el percentilo 75 y el inferior el percentilo 25. La línea negra del interior de la caja indica la mediana. Entonces podemos aproximar que el 75% de las muestras medida tiene menos de 1.2 ppm, el 50% tiene menos de 0.5 y un 25 % tiene menos de 0.2 ppm. El valor mínimo medido, indicado por la línea de trazos indica que es cercano a cero y el agua de mayor concentración superó 5ppm. Las líneas verdes y rojas indican el límite recomendado y el obligatorio, respectivamente. Se recomienda por ley que el agua de consumo tenga menos de 1ppm (línea verde) y no debe superar 1.5 ppm (línea roja).

La segunda gráfica muestra los mismos datos en forma de histograma. Como se puede observar casi 200 muestras tiene concentración menor a 0.5 ppm y pocas muestras superan 4 ppm. La última gráfica muestra los mismos datos en forma cronológica para cada medición. Los valores se concentran cercano a al valor cero y la distribución de los datos a lo largo del tiempo es uniforme.

15.6.3 Mediciones realizadas

En el CUEM se han medido aproximadamente 400 muestras de aguas de diversos orígenes, que discriminado por tipo se muestra en la siguiente tabla el número de muestras

Pozo: 147

Red: 208

Ósmosis inversa: 14

Envasada: 16

Superficial: 5

Filtro: 13

Otras: 8

En la Figura 15.4 se muestran en presentación boxplot las concentraciones de fluoruro, en ppm, halladas en cada tipo de agua

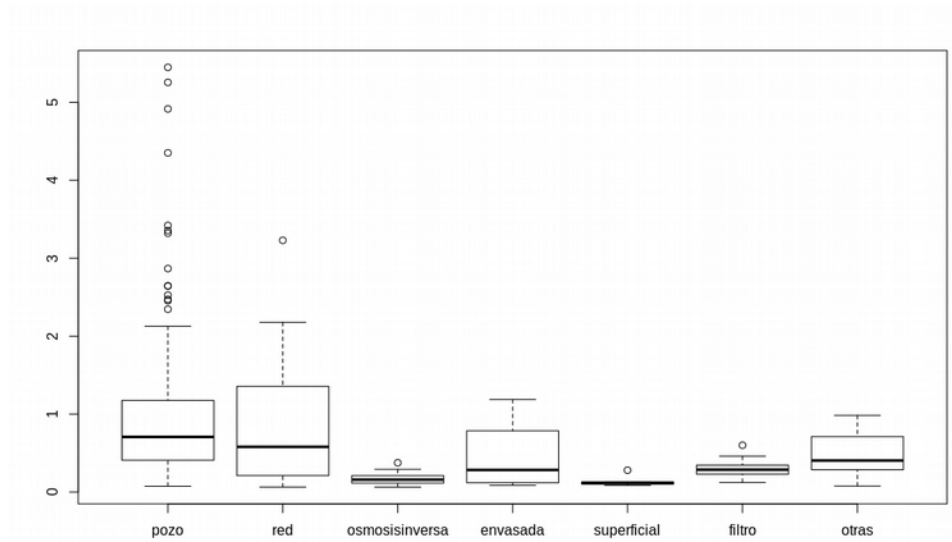


Figura 15.4

Como se puede observar no hay grandes diferencias entre las aguas de red y las de pozo. Sin embargo y como era de esperar, las aguas provenientes de plantas de ósmosis inversa están muy por debajo del límite de 1.5 ppm. Las envasadas si

bien tienen una mediana menor a las de pozo y red, en algunos casos alcanzan el límite recomendado.

Respecto de las aguas de filtro, la gráfica podrá inducir a pensar que los filtros eliminan el fluoruro. Sin embargo, los siguientes datos muestran la concentración de fluoruro en el agua potable antes y después de pasar por filtros y se evidencia de los datos que los filtros no eliminan el fluoruro, al menos en la concentración investigada. Antes de pasar por filtro 0.25 ± 0.07 ppm, luego del filtro: 0.27 ± 0.12 ppm, Wilcox.test. $P > 0.05$.

16. MEDICIÓN DE CLORURO

Badin J,

16.1. Cloro y cloruros: generalidades y algunos datos interesantes:

El cloro es el elemento número 17 de la tabla periódica, situado en el grupo de los halógenos. Su símbolo químico es “Cl”. En la naturaleza es un elemento muy abundante, pero nunca se encuentra en estado puro ya que es muy reactivo. Tiene 7 electrones en su último nivel energético y por ello con rapidez reacciona con otros compuestos químicos. Es así que puede combinarse con metales, no metales y materiales orgánicos para formar variedad de compuestos.

Cuando un compuesto lleva un átomo de cloro en estado de oxidación -1 (es decir, que ha ganado un electrón, completando su última capa de valencias) lo denominamos anión cloruro. Como hemos dicho, el cloro rara vez se encuentra sólo en la naturaleza, por eso podemos hallarlo combinado con sodio formando cloruro de sodio (sal de mesa), con hidrógeno formando cloruro de hidrógeno, etcétera.

En estado puro y a temperaturas elevadas, el cloro es un gas amarillo verdoso formado por dos átomos de cloro (Cl₂). Este compuesto es una sustancia más pesada que el aire, de olor desagradable. Por este último motivo si se libera en esta forma gaseosa no flota con facilidad y no se dispersa con el viento. Esto hizo que haya sido muy empleado como arma química en la primera guerra mundial. Este compuesto es irritante, molesto y no permitía ver correctamente a los soldados enemigos, motivo por el cual debían emprender retirada. Tiempo después se reemplazaron estos por gases más pesados y venenosos como el cloruro de carbonilo, que seguían manteniendo en su estructura átomos de cloro por sus cualidades pero agregando un componente que de ser inhalado profundamente provoca la muerte. El cloro se seguía agregando con el objetivo de que el gas siga “pesado” y no sea arrastrado por los vientos de los campos de batalla.

El cloro en estado puro ataca y daña las membranas celulares. Puede afectar ojos, nariz, garganta y pulmones. También elimina bacterias con alta eficacia, motivo por el cual (y más en estos tiempos) es nuestro aliado en la desinfección de todos los hogares. También para aprovechar sus cualidades bactericidas se utiliza en la potabilización del agua (cloración de las aguas) agregando al agua de consumo pequeñas cantidades de cloro. También es muy útil en piletas de natación para mantenerlas limpias.

El cloro es bastante soluble en agua. En medio litro de agua fría se pueden disolver 2 litros de gas cloro, formando lo que conocemos como “agua de cloro”: las moléculas de cloro se combinan con moléculas de agua formando

“hipocloritos”. Esta sustancia es la que conocemos popularmente como lavandina. Lo usamos entonces también como blanqueador de telas, en el proceso de fabricación de papel blanco, en la industria algodonera, entre otras.

Combinado con hidrógeno se puede formar en la atmósfera cloruro de hidrógeno. Este gas puede estar en solución, formando ácido clorhídrico. Este es uno de los ácidos más fuertes que existen.

El cloruro de sodio, mejor conocido como sal de mesa, es un componente vital para los seres vivos. La facilidad para el cloro de formar este compuesto (sal) hace que pertenezca al grupo de los halógenos, que significa “formador de sal”. Los océanos tienen un 3% de sal. Si parte de estos se evapora, la sal queda en estado sólido formando los salares.

Artificialmente el cloro puede reaccionar con otros elementos como el oxígeno y el carbono. El cloroformo es uno de estos compuestos, que contiene un átomo de carbono, uno de hidrógeno y tres de cloro. Este líquido se evapora rápidamente (es muy volátil) y se utilizó como anestésico y analgésico. También, como es de público conocimiento, se usó para fines delictivos.

Otro dato interesante sobre el cloro es que se utiliza para formar resinas de cloruro de polivinilo, conocido como PVC.

16.2. Efectos sobre la salud

Salvo personas que sufran una intoxicación por cloro por manipularlo en plantas industriales, el cloro no es nocivo para la salud. Esto es porque casi es imposible encontrarlo en la naturaleza en sus formas “agresivas”. En trabajadores industriales que manipulen gases o líquidos de cloro, pueden aparecer lesiones irritantes, quemaduras en piel, ojos y tracto respiratorio. La exposición prolongada puede generar bronquitis o erosiones dentales. Se sugiere emplear máscaras, guantes y lentes o antiparras de acrílico para evitar estos efectos.

El agua lavandina comercial (hipoclorito de sodio) contiene 25 gramos de cloro activo en 1 litro de solución. Dicha concentración neta puede verse afectada por la luz, las temperaturas altas y el paso del tiempo. Todo el que la utilice para la limpieza del hogar y tenga entre su ropa una prenda manchada por esta solución sabe de su olor irritante que no se va de las superficies y mucho menos de las manos de quien la manipula por un tiempo. Se recomienda siempre diluirla (1 taza de agua lavandina en medio balde de agua, que aproximadamente son 5 litros) manipularla con guantes y nunca mezclarla con otros ácidos o limpiadores ya que puede emanar vapores tóxicos. Puede ser utilizada para la cloración doméstica en áreas que no tengan agua potable utilizando de 4 a 8 gotas de agua lavandina por litro de agua.

El efecto de la cloración del agua es perceptible solo por el olor o sabor del agua pero tampoco ejerce efectos perjudiciales. Este es un método accesible,

económico, sencillo y eficaz, que como dijimos anteriormente puede ser empleado en pequeña o gran escala, es decir, en el domicilio o bien en plantas potabilizadoras. Con este método se logran eliminar microorganismos que producen patologías y se vehiculizan en el agua.

16.3. El cloruro en las aguas de consumo

Como hemos mencionado, el cloruro en sí en las aguas de consumo no remite prejuicios para la salud. Únicamente ejerce un efecto en el olor y el gusto del agua. Por ese motivo la OMS y posteriormente el código alimentario argentino (CAA) junto con la ley 11220 de la Provincia de Santa Fe han establecido límites máximos e ideales para las aguas de consumo humano. El límite recomendable es de 250 ppm de cloruro y el límite máximo es de 400 ppm para aguas de consumo. Sin embargo, al no ser un compuesto nocivo por sí mismo podríamos preguntarnos cuál es la finalidad de medirlo en nuestro laboratorio. El motivo es que analizamos las muestras con un análisis multivariado, y de encontrar correlaciones entre el cloruro y otros compuestos nos permitiría predecir el comportamiento de los distintos compuestos en aguas. De tal modo podemos ser más certeros en nuestras mediciones. También avalan su medición la inclusión de su valor en controles de calidad globales del agua que serán discutidos en clases venideras.

16.4. Medición de cloruro en aguas

Esta medición se realiza con una técnica volumétrica. En las volumetrías se mide la concentración de alguna sustancia en base al volumen gastado de un reactivo de concentración conocida. Por lo general son técnicas que no demandan demasiados equipos y tienen una buena precisión y exactitud.

16.4.1 Fundamento de la técnica

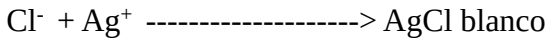
En este caso la determinación se basa en la reacción cuantitativa entre el catión plata y el cloruro para formar el cloruro de plata, que es un precipitado incoloro muy insoluble. Al formarse el cloruro de plata, un ligero exceso de plata dejará muy baja concentración de cloruro libre.

En la determinación se agrega nitrato de plata a la muestra hasta agotarse el cloruro. Este punto se detecta con un indicador, en este caso, cromato de potasio (K_2CrO_4). La plata agregada a la solución reacciona primero con los aniones cloruros presentes en la muestra formando un precipitado blanco. Cuando se haya terminado el cloruro con el cual reaccionar, la plata agregada en exceso reacciona con el cromato, para formar cromato de plata que es un precipitado de color rojizo. De esta manera se detecta el punto final de la titulación y se registra el volumen de la solución titulante de nitrato de plata utilizada. El volumen

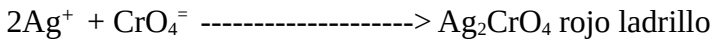
adicionado de nitrato de plata, cuya concentración es conocida, nos permitirá estimar la cantidad de cloruro presente en la muestra.

Resumiendo, las reacciones que ocurren en la solución son:

1. Al ir agregando nitrato de plata a nuestra muestra con concentración de cloruros desconocida se irá formando cloruro de plata:



2. Al consumirse totalmente el cloruro, que ahora se encuentra completamente unido a la plata, la plata en exceso comienza a interactuar con nuestro indicador, el cromato de potasio:



El cromato de potasio nos permite identificar cuando sucede la reacción entre este compuesto y la plata, ya que nos lo indica con un cambio de coloración. La Figura 16.1 esquematiza el proceso descrito

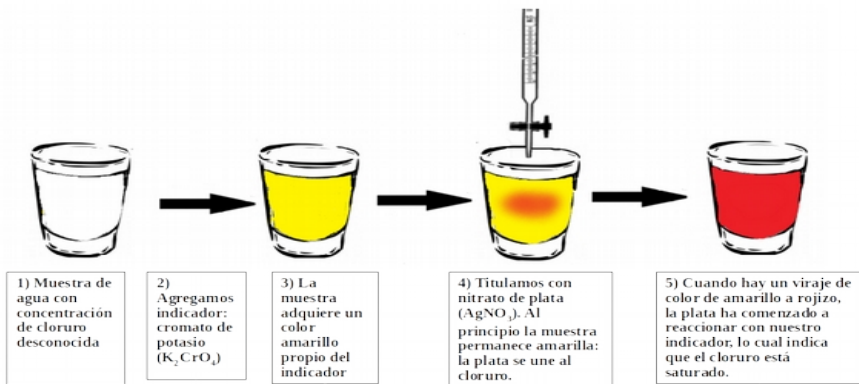


Figura 16.1

16.4.2 Procedimiento

Para llevar a cabo la determinación, utilizamos una bomba de infusión que nos permite añadir volúmenes de una solución con buena exactitud y precisión. Bien podríamos también realizar este proceso con una bureta, sin embargo la bomba aporta mayor rango de confianza en cuanto al error de la medición. En este caso, debemos realizar una titulación con nitrato de plata (AgNO_3).

16.4.3 Sobre la bomba de infusión

La bomba de infusión consta de una caja de operaciones y un soporte que sostiene a una jeringa donde colocamos la solución de titulación, Figura 16.2. En la caja de operaciones encontraremos un display que indicará distintos valores o leyendas y tres botones: uno de ellos para recargar el contenido de la jeringa (retroceso), otro

para que el mismo sea expulsado (avance) y un tercero para detener las operaciones anteriores (stop). En la jeringa encontramos un catéter de tres vías: una de ellas conectada a la jeringa, y luego, mediadas por una llave regulable que permitirá optar por utilizar una de las otras dos vías: la que nos permite cargar el contenido de la jeringa mediante el recipiente deseado y otra que nos permite descargar el contenido de la misma. Esta última posee un butterfly que nos facilitará la tarea.



Figura 16.2. Esquema e imagen de la bomba de infusión que describimos.

El procedimiento consiste de los siguientes pasos:

1. Se prepara la solución o sustancia a cargar en la bomba, en este caso el nitrato de plata. Se ajusta la jeringa en su soporte. La misma tendrá una llave de tres vías a la que se conecta un catéter.
2. Regulamos la llave del catéter de modo que nos permita cargar la solución de nitrato de plata. Colocamos dicha vía en el recipiente con la solución a cargar. Presionamos “retroceso”. La jeringa se llenará con solución de nitrato de plata. Al terminar de cargar el volumen deseado presionamos “stop”.
3. Luego regulamos nuevamente la llave, esta vez para que conecte con la vía de descarga del catéter. Si presionamos “avance” la bomba comenzará a descargar el contenido de la jeringa a una velocidad regulable mediante el mismo botón (cada vez que lo presionamos el botón, la cantidad de pasos dados por el motor de la bomba disminuye, por ende se elimina menos solución por el catéter).
4. La bomba nos indicará en el display la cantidad de pasos dados por el motor, con lo cual luego podremos conocer el valor de solución añadido con exactitud. La bomba nos permite sustituir a la bureta, pipeta o micropipeta en mediciones que necesiten volúmenes muy pequeños o mayores pero con una precisión inmejorable.

Otros materiales a utilizar

También emplearemos para la determinación:

- Vasitos plásticos de medida.
- Micropipeta de distintos volúmenes y puntas plásticas (TIPS)
- Agitador magnético y su correspondiente barra magnética, vulgarmente conocida como "mosquita", que nos permite agilizar los procesos de viraje de coloración.
- Como se ha mencionado, bomba de infusión. De no poseerla puede realizarse con pipeta o bureta.
- Balanza de precisión 0.001g

Reactivos a utilizar:

- Carbonato de sodio - Na_2CO_3 0.1M; Fenolftaleína 0.25% y Ácido sulfúrico - H_2SO_4 0.05M, para ajuste de pH.
- Cromato de potasio - K_2CrO_4 al 5%, como indicador.
- Nitrato de plata - AgNO_3 0.01M, como solución titulante.
- Cloruro de sodio - NaCl 0.01 M, para efectuar la estandarización del nitrato de plata (ver más adelante),
- Solución fisiológica para el control de calidad.
- Agua destilada.

Una vez descrito el material y reactivos a utilizar, continuamos con la medición propiamente dicha. La misma consta de cuatro pasos principales que hemos de seguir:

16.4.4 Primer paso: Estandarización de la solución de nitrato de plata

Este paso es de vital importancia para la técnica, ya que el nitrato de plata no es una solución estable y no es considerada un patrón primario. Esto significa que puede tener ciertas variaciones en su concentración a lo largo del tiempo. Para ello, previo a realizar la medición se debe comprobar cual es su molaridad. Esto se realiza mediante la titulación de una sustancia de concentración conocida, en este caso se utiliza cloruro de sodio 0.01M, que sí es una solución estable, a la que se la considera un patrón primario.

Se colocan 5ml de la solución de NaCl 0.01M en un vaso plástico de medida, agregar 3 gotas de K_2CrO_4 (indicador), Figura 16.3. La muestra adquiere un color amarillo. Se toma el peso con una balanza de apreciación 0.001g, a este valor se lo denomina: p1. Se titula utilizando la bomba de infusión, con solución de AgNO_3 hasta que la solución vire a color rojo ladrillo. Se registra el número de pasos del motor indicado por la bomba y se pesa el recipiente nuevamente. A este valor lo llamamos p2. Con los valores p1 y p2 calcular la molaridad del AgNO_3 con la siguiente fórmula:

Molaridad de $\text{AgNO}_3 = (\text{Molaridad de NaCl} * \text{volumen de NaCl utilizado}) / (p2 - p1)$

El término (p_2-p_1) es el volumen añadido de nitrato de plata para titular una muestra con 5 ml de NaCl 0.01M. Además, con la diferencia de pesos y el número de pasos marcado por la bomba, calculamos por única vez el volumen añadido en cada paso del motor de la bomba. Repetimos este procedimiento en cada medición ya que las jeringas pueden contener algo de aire. Este paso nos permite entonces disminuir el error.

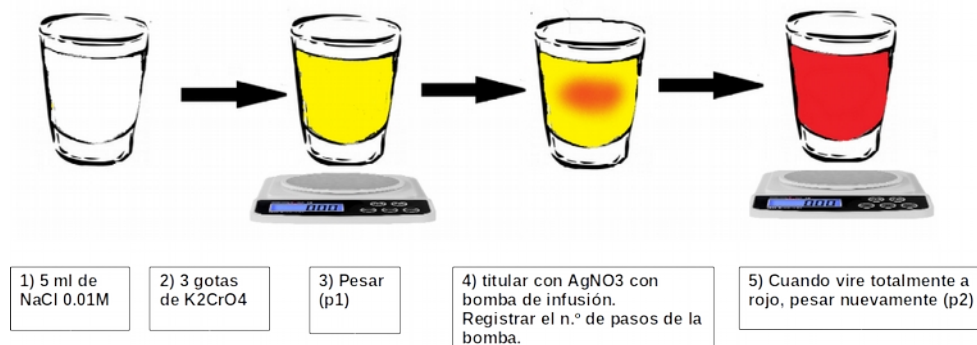


Figura 16.3

16.4.5 Segundo paso: Control de calidad

Como hemos mencionado en clases anteriores, la solución control de calidad (QC) nos permitirá detectar errores. Mediremos cuánto cloruro tiene una solución, cuya concentración ya conocemos, con el objetivo de comparar el valor real con el valor medido, estimando la exactitud de nuestra medición. En un vaso plástico de medida se agregan 0.05ml de solución fisiológica, cuya concentración de cloruro es 54mg/l y 5ml de agua destilada. Luego se colocan 3 gotas de K_2CrO_4 y la barra magnética para facilitar el mezclado y agilizar el proceso de cambio de coloración. Se titula con $AgNO_3$ utilizando bomba de infusión hasta viraje a color rojo ladrillo. Con la cantidad de pasos indicados por la bomba podemos estimar el volumen de nitrato de plata añadido.

16.4.6 Tercer paso: análisis de adición / recuperación:

Este análisis se realiza con el objetivo de detectar posibles interferencias en las mediciones, que podrían no expresarse en el control de calidad mencionado anteriormente. Para ello debemos seleccionar una muestra de agua al azar de la tanda que mediremos. A dicha muestra se le agrega un volumen conocido de una solución con concentración de cloruro perfectamente conocida. Se la procesa como cualquier otra muestra y posteriormente se la compara con la muestra

medida sin adición. Esto nos permitirá saber cuánto cloruro hemos recuperado en la medición, de la sustancia adicionada previamente.

Si existe alguna interferencia entre compuestos que ignoramos en nuestras muestras, que bien podrían no expresarse en al titular la solución, el análisis de adición/recuperación prende una alarma para que investiguemos qué está ocurriendo con nuestras muestras y encontremos el error para corregirlo en futuras determinaciones.

De más está aclarar que, tanto si el QC como el análisis de adición/recuperación o bien el coeficiente de variación de futuras mediciones caen fuera de los valores fijados por el laboratorio, la tanda de determinación debe ser repetida con la finalidad de efectuar un análisis con un error aceptable.

16.4.7 Cuarto paso: procesamiento de las muestras

Se colocan 5ml de la muestra de agua en un vaso plástico de medida. Se ajusta el pH entre 7.0 a 8.3. Para ello se añaden 2 gotas de Na₂CO₃ 0.1M y 2 gotas de fenolftaleína 0.25%, con lo que se obtendrá color rosa. Luego se añaden gotas de H₂SO₄ 0.05M hasta que vire a incoloro. De esta manera garantizamos que el pH esté en el valor adecuado para la determinación. Luego se agregan 3 gotas K₂CrO₄ al 5 % (indicador).

Se agrega la barra magnético para facilitar y agilizar el proceso de cambio de coloración. A continuación se agrega AgNO₃ 0.01M usando bomba de infusión hasta el viraje de amarillo a rojo ladrillo. Cuando el color rojo persiste, se detiene la bomba presionando “stop” y se registra la cantidad de pasos del motor mostrados en el display. Este nos permite conocer cuantos ml de nitrato de plata hemos colocado.

De esta manera, conocemos la concentración de Cloruro presente en la muestra a partir de la siguiente ecuación:

$$Cl \text{ (mEq/l)} = (\text{molaridad de AgNO}_3 * \text{volumen añadido con bomba}) * 100 / \text{ml de muestras}$$

La Figura 16.4 esquematiza el procedimiento descrito

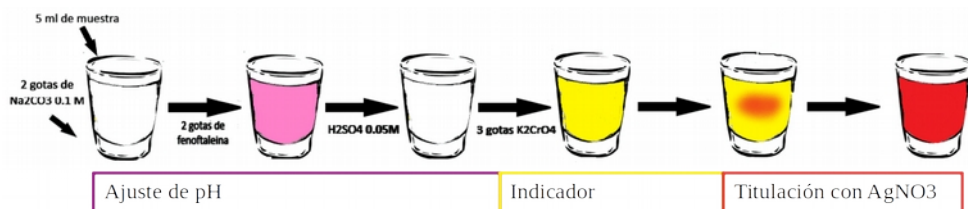


Figura 16.4

16.5. Análisis de resultados

Para realizar todo tipo de análisis y llevar un control de nuestras determinaciones, utilizamos un software de autoría propia del CUEM llamado Atlantis. Allí registramos todo lo referido a las determinaciones. Nos permite llevar un seguimiento de los valores medidos, detectar errores o identificar rápidamente una muestra con sus respectivos resultados. Atlantis permite además en cualquier momento tener un registro de trazabilidad de la muestra en el CUEM, identificando qué determinaciones se han realizado y con el error que se hizo.

A continuación analizaremos parcialmente los datos obtenidos hasta el momento. La determinación de cloruro lleva hasta el presente 403 muestras medidas.

Recordemos que el valor recomendado para la concentración de cloruro en aguas es de 250 ppm y el valor máximo admitido es de 400 ppm.

La Figura 16.5 muestra las estadísticas básicas de la determinación. El valor mínimo medido es cercano a 0 y el valor máximo supera las 400 ppm (es decir, supera los límites recomendados). Sin embargo, el 75% de nuestras muestras tienen una concentración de cloruro por debajo de los límites recomendados.

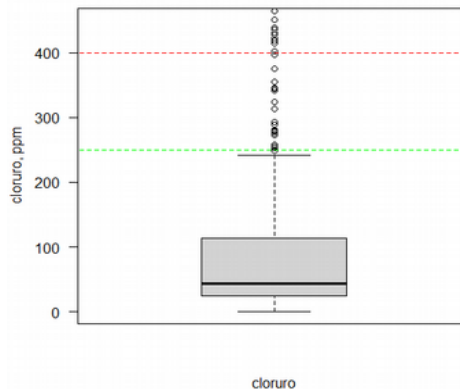


Figura 16.5

Resumimos los datos de la Figura 16.5: $n=403$, mínimo valor medido: 0.05 ppm, mediana: 44 ppm, media: 141 ppm y máximo valor medido: 1066 ppm (que se omitió en la Figura 16.5)

Si observamos nuestros datos en un gráfico tipo histograma (Figura 16.6), veremos claramente dos cosas: primero, que suponemos de solo verlo, que la distribución de la muestra no es normal, con una cantidad importante de aguas con concentración menor a 200 ppm. Por supuesto para asegurar nuestra suposición se debería realizar un test estadístico como el test de Shapiro Wilk. Segundo, la gran

mayoría de las muestras analizadas no superan los límites recomendados para consumo humano.

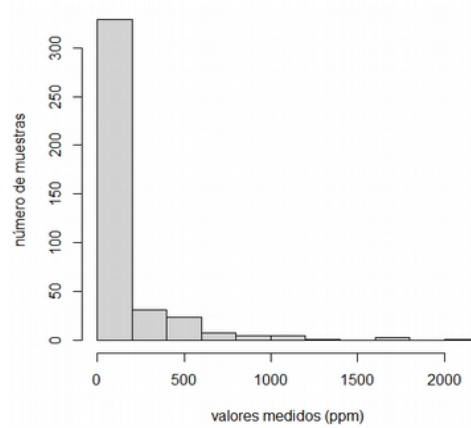


Figura 16.6

En el laboratorio recibimos aguas de distinta procedencia, por ejemplo envasada, de red, de pozo, etc. Nos interesa entonces conocer si existe diferencia de concentración de cloruro entre los distintos tipos de agua. Si observamos la Figura 16.7 vemos que las aguas de pozo tienen a simple vista mayor concentración de cloruro que por ejemplo un agua envasada. Al realizar un test de Kruskal Wallis para corroborar la observación, el test no indica que existen diferencias entre las concentraciones de cloruro de las aguas de diferente origen ($p < 0.05$). Se realizó a posteriori una comparación de a pares utilizando un test de comparaciones múltiples (pairwise.t.test con corrección de Bonferroni) el que indicó que las aguas de pozo tienen significativamente más cloruro que las aguas red, ósmosis inversa, filtro y envasadas. No hubo diferencias en la concentración de cloruro entre las aguas de red, ósmosis inversa, envasadas y filtro.

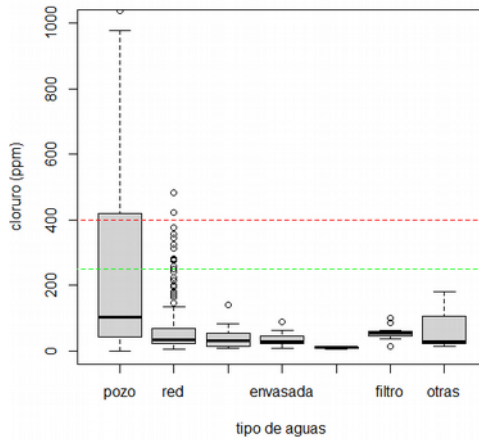


Figura 16.7

El coeficiente de variación aceptable para la medición de cloruro en las muestras es 10%. Como vemos en la Figura 16.8, la mayoría de las muestras medidas el coeficiente de variación estuvo debajo del valor deseado. Un coeficiente de variación superior al 10% puede ser aceptable, especialmente si la concentración de cloruro medida es muy baja, donde la precisión de la técnica decrece,

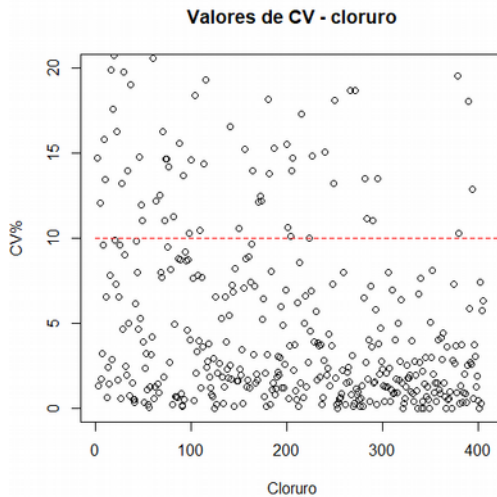


Figura 16.8

El CV% se calcula con los dos valores de concentración de cloruro de una muestra, ya que cada muestra se mide por duplicado. Si la diferencia entre el valor medido en la muestra y su duplicado difieren ampliamente, el coeficiente de variación será alto. Puede alertarnos sobre un error producido durante la determinación. Puede suceder que, como en este caso, el coeficiente de variación

así como otros métodos de control de calidad no da los resultados esperados. Sin embargo hay que considerar que, en una muestra con un valor pequeño de cloruro el error puede magnificarse porque la precisión de la técnica no llega a despreciar valores tan pequeños.

Cada resultado debe ser analizado individualmente. También debemos evaluar los demás controles de calidad realizados y los resultados de otras determinaciones. Por supuesto, cuando es oportuno, se debe repetir la determinación con la finalidad de entregar un resultado con el mínimo error posible.

El control de la calidad de medición de cada lote de muestras se realiza con las unidades de desvío estándar (UDS). Como se recordará en cada lote de determinaciones se calcula el valor de UDS, éste debe estar incluido en el intervalo $[-2,2]$ y oscilar a lo largo del tiempo alrededor del cero. La Figura 16.9 muestra la buena calidad de las determinaciones. Por otra parte a la solución QC se le calcula el coeficiente de variación (CV% QC). Éste debe ser menor al 10%, cosa que ocurre en la mayoría de las determinaciones, Figura 16.9.

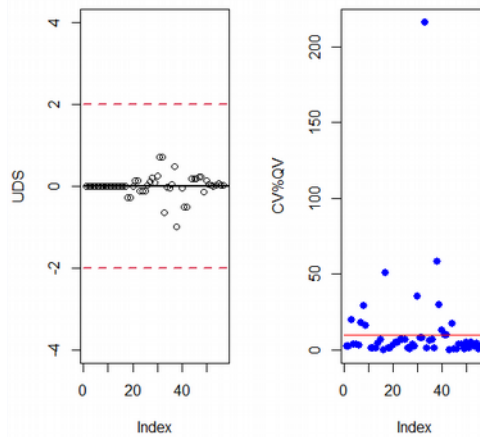


Figura 16.9

17. MEDICIÓN DE SODIO

Barroso S, Fenoglio I

17.1. Introducción

17.1.1 El sodio en la naturaleza

El sodio es un elemento químico de símbolo Na y número atómico 11. Forma parte de un grupo de elementos conocidos como metales alcalinos, junto con otros elementos: litio, potasio, cesio, rubidio y francio. Este grupo de elementos son muy reactivos y tienden a oxidarse formando cationes monovalentes. Esto se debe a su baja electronegatividad que determina la pérdida de un electrón de su capa de valencia. Por esta razón en la naturaleza se los hallará siempre al estado de sales y al estado metálico elemental solo se lo hallará si se ha realizado un proceso de obtención por reducción de los iones.

El sodio es muy abundante en la naturaleza, estimándose en aproximadamente un 3% de la corteza terrestre. Se lo puede hallar formando parte de muchísimos minerales, siendo el más común para nosotros el cloruro de sodio (NaCl). Los salares y los océanos son grandes reservorios de esta sal, de donde se lo obtiene para usos industriales y alimenticios.

17.1.2 El sodio y los alimentos

A nivel alimenticio se lo utiliza con el fin de elevar las propiedades organolépticas de los alimentos o bien como mecanismo de conservación. El sodio al estado de catión tiene gran afinidad por el agua y por ende al ser agregado a alimentos tenderá a deshidratarlos. Este proceso quita el agua de hidratación de las proteínas produciendo su desnaturalización. Este proceso que ocurre sobre las proteínas de los alimentos no le quita al alimento el valor nutricional, ya que la desnaturalización solo cambia la estructura de las proteínas pero no destruye sus componentes principales para nuestra alimentación, que son los aminoácidos. Su poder como conservante es que crea un ambiente de escasa cantidad de agua, quitando la capa de hidratación a las proteínas de microorganismos que pudieran degradar las estructuras de los alimentos y de esta manera no pueden proliferar.

Ejemplos comunes de conservación de alimentos por agregado de sal son los embutidos con carnes de diferentes orígenes, los quesos y algunos alimentos que se conservan en salmuera. La salmuera es una solución acuosa de cloruro de sodio con una concentración aproximada de 5-10%.

17.1.3 El uso y control de la concentración de sodio en nuestro organismo

Cumple diversas funciones en nuestro organismo, como participar en la producción del potencial de membrana y en la conducción del impulso nervioso. Como recordaremos, las células excitables como las neuronas mantienen un

potencial de reposo con el interior celular negativo, llamando a este potencial: potencial de reposo. En estas condiciones los canales de sodio, que son sistemas de transporte pasivo por difusión facilitada, se hallan parcialmente cerrados, permitiendo un flujo de sodio muy bajo. Cuando los canales de sodio se abren debido a un cambio en el potencial de la membrana, se produce un ingreso brusco de sodio a la célula que invierte la polaridad de la membrana y se llama a este proceso despolarización, Figura 17.1. Este cambio del potencial produce posteriormente el cierre de los canales de calcio y la apertura de los de potasio que repolarizan la membrana.

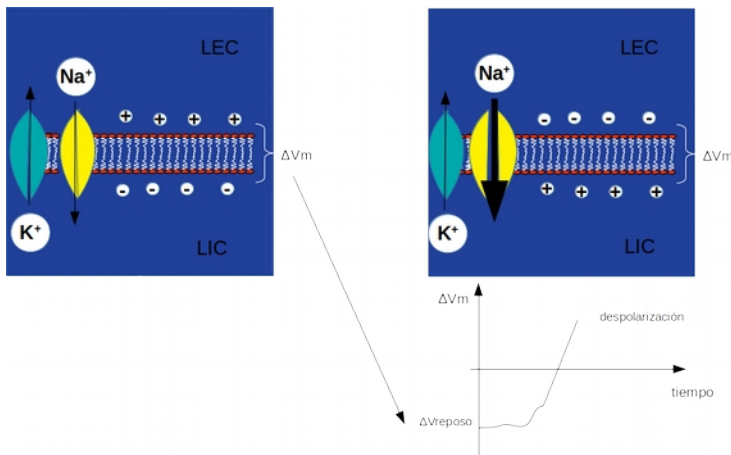


Figura 17.1

Sistemas de transporte: Muchos solutos son llevados en contra de un gradiente de concentración y para ello utilizan sistemas de transporte activo. Entre los sistemas de transporte activo se hallan los sistemas que obtienen la energía del pasaje de sodio a favor de un gradiente de concentración. Debemos recordar que cuando un soluto pasa una membrana a favor de un gradiente electroquímico libera energía. Entre estos sistemas tenemos el cotransporte que corresponde a un sistema en que el sodio pasa a favor de gradiente liberando energía y el soluto que pasa en contra de gradiente utiliza parte de esa energía. En este caso, ambos solutos pasan en igual dirección, Figura 17.2. Tal es el caso del transporte de glucosa y aminoácidos que ocurre a nivel de los enterocitos en el aparato digestivo

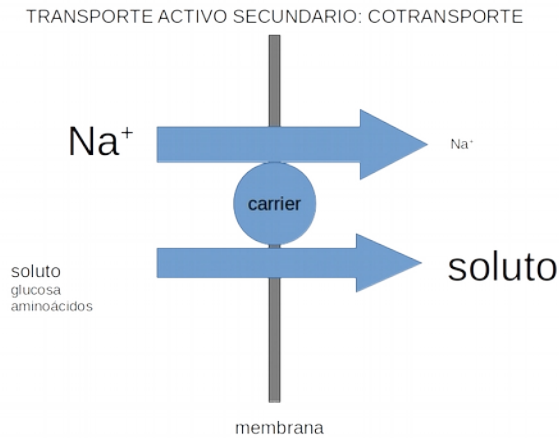


Figura 17.2

En otros casos conocidos como contratransporte se aprovecha igualmente la energía liberada por el pasaje de sodio a favor de un gradiente, pero el soluto que utiliza la energía se mueve en sentido contrario. Tal es el caso del contratransporte de calcio con sodio en las membranas basales de los enterocitos o en las células tubulares renales. Los protones también son contratrasportados con sodio.

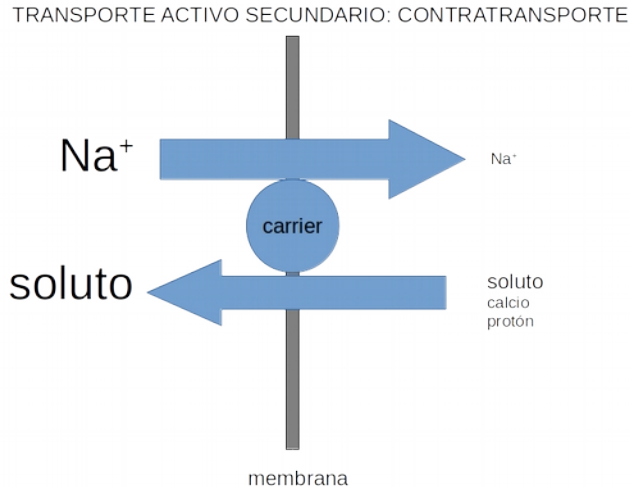


Figura 17.3

Hormonas que controlan el sodio en nuestro organismo: La concentración de sodio se halla muy regulada en nuestro organismo, pudiendo explicarse esta fina regulación por la importancia de los mecanismos en los que participa. La Figura 17.4 muestra el sistema renina angiotensina aldosterona (RAAS). La disminución

de la concentración de sodio plasmático, así como la disminución del volumen extracelular y la presión sanguínea aumentan la producción de la enzima renina por células del aparato yuxtaglomerular renal. La renina transforma el angiotensinógeno en angiotensina I. Ésta última se transforma en angiotensina II por acción de la enzima convertidora de angiotensina (ECA) pulmonar. La angiotensina II estimula receptores de angiotensina II tipo 1 (RATII-1) que por medio de la fosfolipasa C (FLC) y calcio estimulan la liberación de aldosterona por células de la zona glomerular de la corteza suprarrenal y aumenta la contracción del músculo liso vascular. Este último efecto producirá aumento de la presión sanguínea, oponiéndose al estímulo que desencadenó el sistema RAAS. La aldosterona por su parte actúa sobre el túbulo contorneado distal en riñón aumentando la reabsorción de sodio a través del aumento de la expresión de canales para este catión y el funcionamiento de la bomba Na-K-ATPasa. La reabsorción de sodio contrarresta la disminución del catión que había actuado como activador del sistema RAAS. La aldosterona también puede ser estimulada en su secreción por la hiperpotasemia, por ello su acción a nivel de riñón consistirá en aumentar la excreción de potasio por orina. La angiotensina II también actúa aumentando la liberación de hormona antidiurética/vasopresina (ADH/VP), que tiene acción a nivel de los túbulos renales aumentando la reabsorción de agua y oponiéndose a la disminución del volumen de líquido extracelular. Además, la VP actuará sobre receptores del músculo liso vascular aumentando su contracción, produciendo así vasoconstricción y como consecuencia elevará la presión arterial.

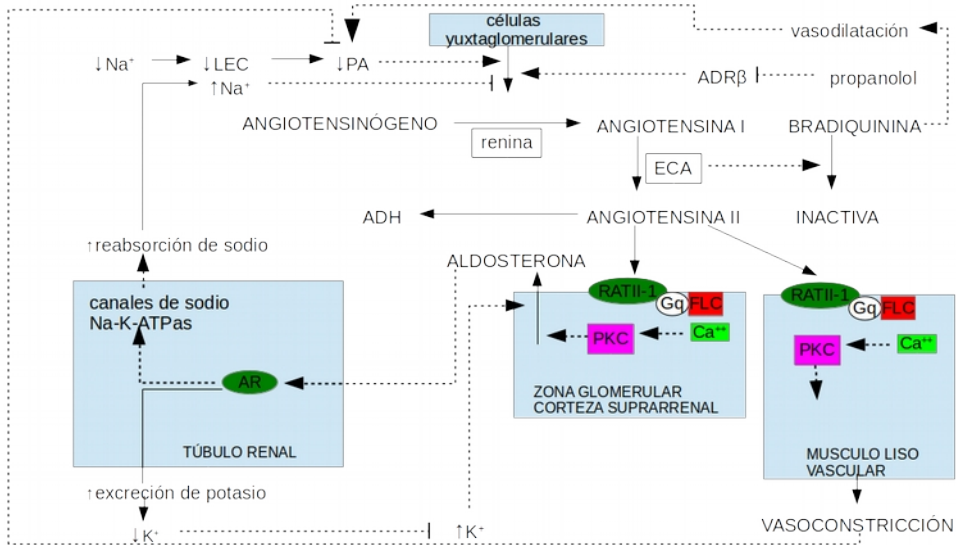


Figura 17.4

17.1.4 Valores de sodio en agua

Su concentración de sodio en agua recomendada por la ley 11200 de la provincia de Santa Fe es un valor menor a 100 mg/l y su límite obligatorio de 200 mg/l. Por otro lado, altas concentraciones de sodio puede proporcionar al agua sabor desagradable o convertirse en una fuente de sodio importante que se suma a la ingesta. Un consumo crónico por encima de estas concentraciones puede tener consecuencias en la salud como la hipertensión arterial y otras enfermedades cardiovasculares.

La Organización Mundial de la Salud recomienda una ingesta diaria de sodio menor a 2000 mg/día. Considerando una fuente de agua con el máximo permitido (200 mg/l) se deberían ingerir 20 litros para alcanzar dicho valor. Sin embargo se debe tener en cuenta que todos los alimentos preparados con dicha agua contendrán también sodio en esa proporción. La preparación de algunos alimentos lleva a la acumulación de sodio, como es el caso de preparaciones en que se pierde agua por evaporación y se repone la misma con más agua de la misma fuente. Tal es el caso de preparación de ciertas salsa y guisos que llevan varias horas de cocción.

17.2. Medición de sodio en agua

En el Centro Universitario de Estudios Medioambientales (CUEM), medimos el sodio del agua mediante fotometría de llama que es una técnica espectroscópica. Esta técnica es rápida que nos permite conocer la cantidad de sodio que existe en una solución mediante una medición indirecta, en la que se mide la emisión de luz de un dado color, el que es proporcional a la cantidad de sodio. Por esta razón debemos utilizar soluciones testigos de concentraciones conocidas de sodio a las que también se le medirá la emisión de luz y luego se utilizarán dichos valores para obtener la concentración de sodio de las muestras, por interpolación en una curva de calibración.

Las soluciones testigo de concentración conocida, las muestras y la solución control de calidad se ingresan al instrumento a través de un catéter que las aspira gracias al flujo de aire comprimido. Así, las soluciones son atomizadas y transformadas en un pequeñas gotitas que son arrastradas hasta una llama originada por gas natural y aire comprimido. En la llama los átomos de sodio son excitados, produciendo salto de electrones a niveles más elevados de energía y cuando regresan a su estado basal emiten luz de características propias del sodio. La intensidad de esta luz es proporcional a la concentración de sodio en la solución.

El fotómetro de llama se muestra en la Figura 17.5. Tiene diferentes partes que se describen a continuación. En la parte inferior derecha de la figura se observa un catéter por donde se aspira la muestra gracias al flujo de aire comprimido que

actuá nebulizando la muestra. La muestra es conducida hasta una chimenea en donde se genera una llama por la combustión de gas natural y el aire que arrastra a la muestra. La reacción química de la llama es una fuente que brinda energía al átomo el cual luego libera el exceso de la misma en forma de luz de un color o longitud de onda característico, que en el caso del sodio es amarillo y corresponde a una longitud de onda de 589 nm.



Figura 17.5:

Por otra parte, el fotómetro cuenta con un monocromador, que es un sistema óptico que actúa como filtro y solo deja pasar una determinada longitud de onda, la cual es específica para el sodio (589 nm). Como el equipo también puede medir potasio, tiene un filtro que permite seleccionar la luz característica de este catión: 405nm. De esta manera, logramos filtrar toda longitud de onda que no nos interesa medir y concentrarnos en aquella que es generada por el metal en cuestión, al pasar solo los fotones de energía de sodio son captados por una fotocélula que tiene la capacidad de medir la intensidad luminosa, la cual luego es convertida a energía eléctrica y hace mover la aguja del instrumento de medida. Como mencionamos, para medir la concentración de sodio en una muestra de agua debemos utilizar una curva de calibración preparada con soluciones testigo. Estas soluciones se preparan a partir de una solución centrada de cloruro de sodio a la que llamamos solución stock y tiene una concentración de NaCl 3.26 g/l. A

partir de la misma, preparamos las siguientes diluciones: 1/100 - 1/200 - 1/400 - 1/800.

Una vez preparados estos testigos los utilizamos para calibrar el fotómetro, junto con el QC y agua destilada (testigo 0). Para ello, colocamos cada testigo en el catéter del instrumento y calibramos midiendo los valores de emisión de luz para obtener la curva de calibración. Luego procedemos a la medición de las muestras, previamente diluidas según indique el software Atlantis (especifico de nuestro laboratorio), en tubos Kahn de 5ml. Tanto la curva de calibración como las muestras se miden por duplicado.

Por último, limpiamos y ordenamos los materiales utilizados y cargamos los valores en el software Atlantis. Allí, podemos (y debemos) observar los gráficos que arrojan los resultados cargados hasta el momento, lo que nos permite comparar la actual medición con otras anteriores, y además nos permite observar la evolución de las mismas en cuanto a precisión y exactitud, pudiendo detectar posibles problemas o errores y solucionarlos a tiempo.

17.3. Controles de calidad

Como toda medición, la correspondiente al sodio tiene controles de calidad que podemos ver en la Figura 17.6. La primer gráfica muestra las UDS, que como se puede observar se hallan en su mayoría entre -2 y 2 y además los valores oscilan en valores cercanos a cero. Esto indica que la medición es una técnica exacta y precisa. La segunda gráfica de la pendiente de la curva de calibración muestra un ascenso a lo largo de las diferentes determinaciones. Si bien se espera que este valor permanezca constante, un aumento está indicando una aumento de la sensibilidad, lo cual es beneficioso para la medición. Este aumento en la sensibilidad se ha ido ganando con sucesivos cambios en la composición de la llama y el control de la presión del aire, entre otros factores. El valor de R2 es superior a 0.9 indicando que la curva de calibración tiene buena linealidad, es decir que la curva de calibración es bien ajustada con una recta. Como se deduce de la gráfica de CV%QC, los valores son salvo en un caso muy inferiores al 10%, indicando que la medición es muy precisa con bajos errores aleatorios. La ordenada al origen y la recuperación no serán discutidas en este momento.

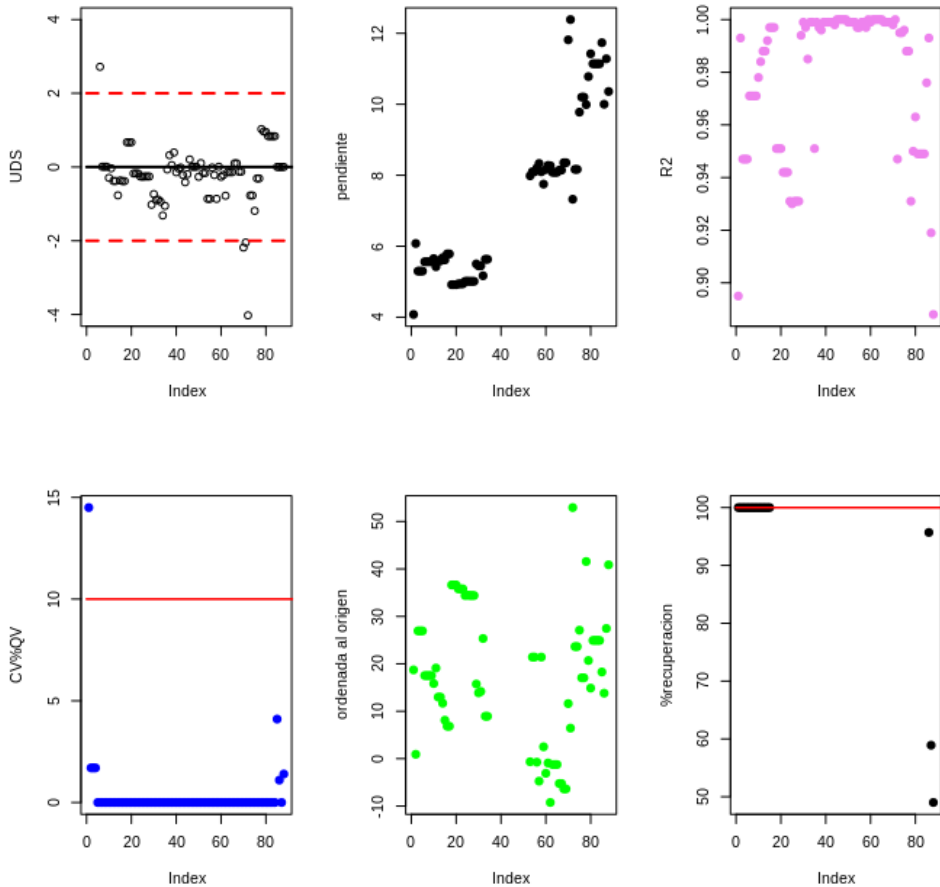


Figura 17.6

17.4. Estadísticas básica

en la Figura 17.7 se muestran representaciones de 407 mediciones realizadas en el CUEM durante años 2018-2019. La primera gráfica muestra rango, percentilos 25 y 75% así como la mediana. Con línea verde se muestra el límite recomendado de 100 ppm y con línea roja el límite obligatorio de 200 ppm. Se puede observar que más del 50 % de las aguas supera el límite recomendado por la ley 11220. En la gráfica histograma que divide a la concentración en rangos de 200 ppm. Se observa que la mayoría de las muestras se hallan debajo del valor 200 ppm. La última gráfica nos muestra las mediciones de todas las muestras de manera individual, donde vemos que un número importante de muestras supera el límite obligatorio.

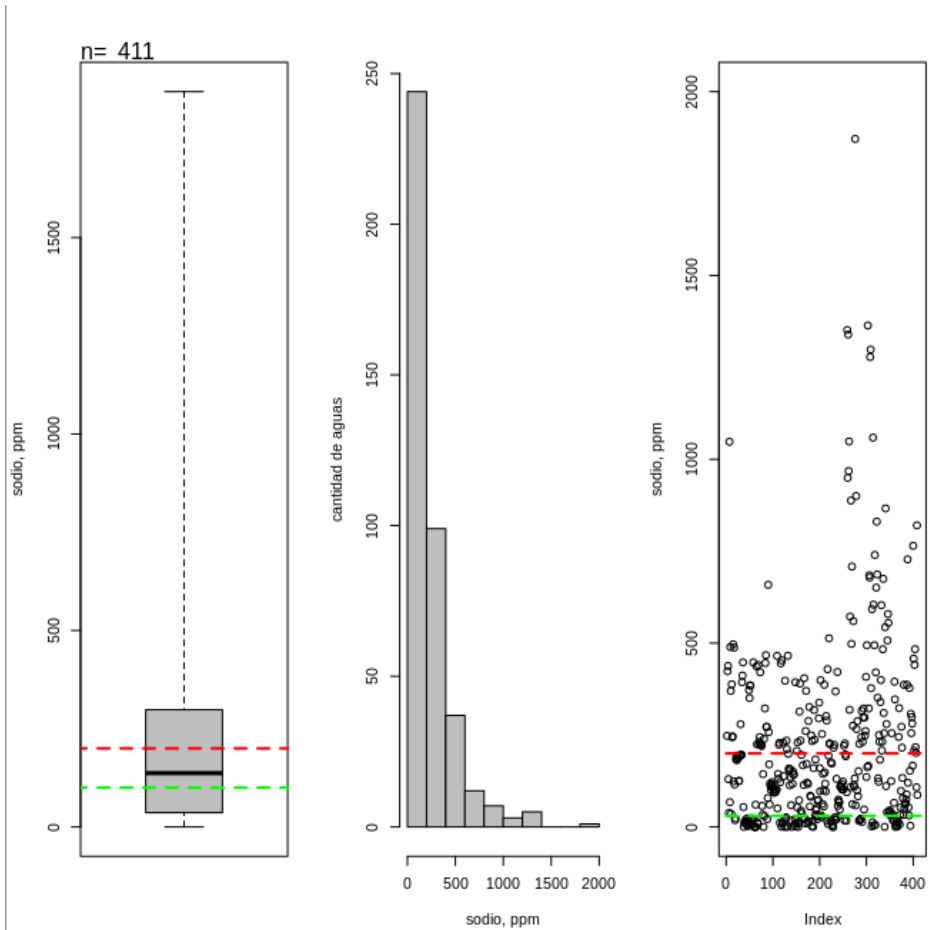


Figura 17.7

La Figura 17.8 muestra las concentraciones de sodio según el tipo de agua. Aproximadamente un 75% de las aguas de pozo supera el límite obligatorio. En cambio en las agua de red aproximadamente el 75% de las muestras está debajo del límite obligatorio. Con respecto a aguas envasadas, de ósmosis inversa y filtro, solo un pequeño número de ellas supera el límite obligatorio. En la figura se muestras aguas superficiales que corresponden a agua de algunos ríos y lagunas que no se discutirán en este curso.

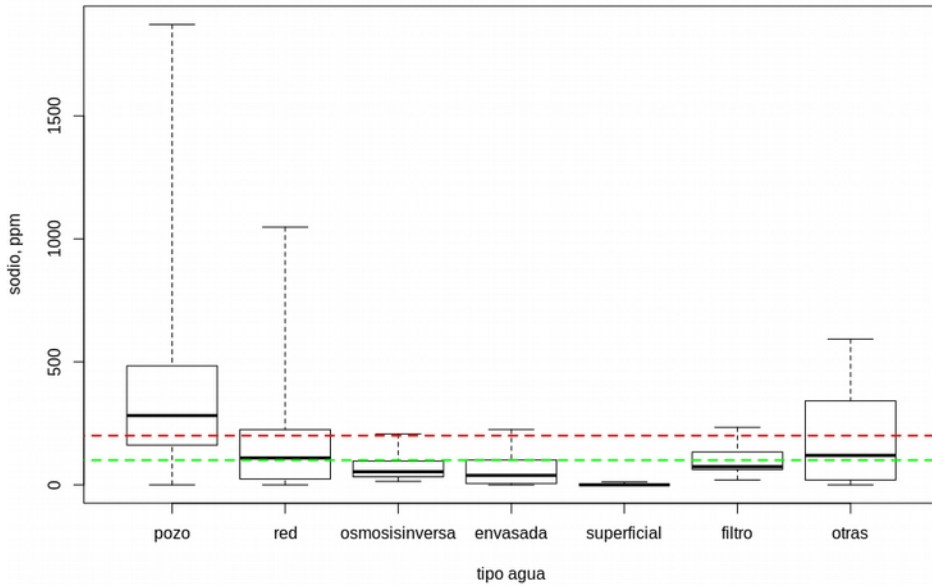


Figura 17.8

17.5. Riesgos

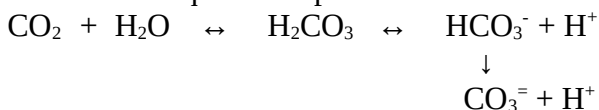
La técnica tiene sus riesgos dado que se trabaja con gas natural, llama y altas temperaturas. El principal riesgo se relaciona al funcionamiento de la llama y la utilización del gas y el aire comprimido. Evite quemaduras no colocando la cara sobre el equipo, trabaje de frente al equipo. En caso de incendio corte el suministro de gas y apague el compresor de aire. Esté informado del sitio en el que se halla el extintor de incendios. Asegúrese que no esté vencido y conozca su forma de utilización. En caso de quemadura consulte inmediatamente al médico.

18. MEDICIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL

Digiuni SN

18.1. Introducción

Es importante conocer la concentración de carbonato y bicarbonato en el agua de consumo humano porque de ellos depende su pH. Se sabe por ejemplo que a una elevada alcalinidad el agua adquiere un sabor amargo. Cuando las aguas tienen alcalinidades inferiores se vuelven muy sensibles a la contaminación, ya que no tienen capacidad para oponerse a las modificaciones que generen disminuciones del pH. Además la alcalinidad está relacionada con la posibilidad de formar precipitado de sales en instrumentos de uso de agua como cañerías e instrumentos de cocina. La alcalinidad del agua es causada usualmente por la presencia de carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) asociado a otros iones como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . A mayor concentración de carbonato y bicarbonato, mayor será la alcalinidad total del agua. Los carbonatos y bicarbonatos por sí solos no representan un problema para la salud. Habitualmente se mide la concentración de carbonato y de bicarbonato, pero lo que se informa es la alcalinidad total que se calcula a través de la suma de ambos componentes. La alcalinidad total incluye otras estructuras químicas de comportamiento básico, pero habitualmente son despreciables en el agua de consumo. Definimos la alcalinidad total como la capacidad del agua para neutralizar ácidos y representa la suma de las bases que pueden ser tituladas. Dado que la alcalinidad de aguas superficiales está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. Así la alcalinidad total se toma como un indicador de dichas especies iónicas. No sólo representa el principal sistema amortiguador del agua dulce, sino que también desempeña un rol principal en la productividad de cuerpos de agua naturales, sirviendo como una fuente de reserva de CO_2 para la fotosíntesis. Debemos recordar que CO_3^{2-} y HCO_3^- participan de un equilibrio químico con los protones y el CO_2 . El carbonato puede captar un protón dando bicarbonato y éste captar otro protón para dar ácido carbónico el que se puede deshidratar para dar dióxido de carbono. En aguas ácidas por el exceso de protones los equilibrios estarán desplazados hacia la derecha formando dióxido de carbono, y por ende tendrán poco carbonato y bicarbonato. Contrariamente, en aguas alcalinas el equilibrio se desplaza hacia la izquierda captando CO_2 del aire.



Internacionalmente es aceptada una alcalinidad mínima de 20 mg de CaCO_3 /litro para mantener la vida acuática.

Valores de referencia según ley 11220 de Santa Fe para la alcalinidad total: mayor que 30 ppm y menor que 200 ppm de CaCO_3 .

En el siguiente apartado comentaremos el fundamento de la técnica de medición de las concentraciones de carbonato y bicarbonato en aguas de consumo humano.

18.2. Fundamentos de la determinación

La volumetría es un tipo de técnica en que se mide la concentración de alguna sustancia en base al volumen gastado de un reactivo de concentración conocida. Estas técnicas son poco demandantes en equipamiento y bien concebidas tienen una precisión y exactitud excelente.

La determinación de carbonato y bicarbonato en nuestro laboratorio se realiza utilizando una técnica volumétrica, con una solución valorada de HCl, mediante dos puntos sucesivos de equivalencia indicados por medio del cambio de color utilizando dos indicadores ácido-base adecuados. Habitualmente las titulaciones se llevan a cabo en un material de laboratorio conocido como matraz Erlenmeyer. En el CUEM Hemos conseguido hacer esta técnica más efectiva, económica y ágil al utilizar recipientes de plástico reutilizables en las mediciones en lugar de un matraz Erlenmeyer que es de vidrio, frágil y costoso, Figura 18.1.

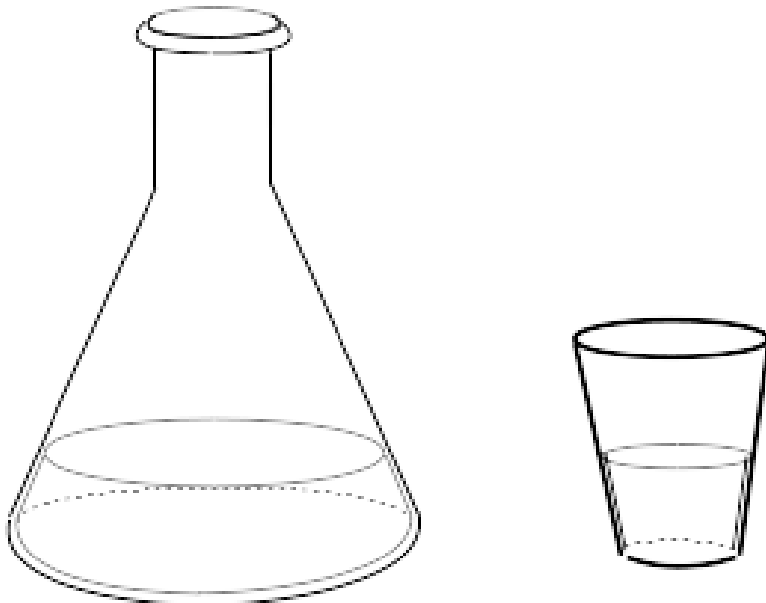


Figura 18.1. izquierda Erlenmeyer, derecha vaso reutilizable

Los indicadores son sustancias que cambian de color a un dado valor de pH y por ello permite estimar el pH de una solución. El valor de pH al que se produce el cambio de color se lo conoce como punto de equivalencia. Los indicadores utilizados son fenolftaleína 0.25% y el naranja de metilo 0.1%, aunque podrían ser otros indicadores.

La elección de un indicador se realiza en base a un parámetro de cada sustancia indicadora conocido como pKI. Cualquier indicador que tuviera pKI similar a la fenolftaleína y naranja de metilo, podría ser utilizado en esta técnica. La técnica consiste en ir agregando la solución valorada de HCl a la muestra de agua a la que se agregaron los indicadores mencionados y tomar el volumen del HCl en el momento el indicador cambia de color. En base a los volúmenes gastados de HCl hasta ambos puntos de equivalencia y la concentración de dicha solución se puede calcular la concentración de carbonato y bicarbonato. Este método, es aplicable para la determinación de la alcalinidad de carbonatos y bicarbonatos, en aguas naturales, domésticas, industriales y residuales. El volumen gastado de HCl hasta el punto de equivalencia de la fenolftaleína permite calcular la concentración de carbonato y, el volumen gastado de HCl hasta el punto de equivalencia del naranja de metilo permite calcular la concentración de bicarbonato de la muestra.

La adición de HCl se hace a través de una bomba de infusión la que controla el avance de una jeringa que aporta el HCl al vaso reutilizable con la muestra de agua. Ésta se halla sobre un agitador magnético que permite, mediante una barra magnética en su interior, agitar la solución durante el proceso de medición, Figura 18.2. La bomba tiene un botón de "avance" que permite agregar HCl a la muestra de agua a medir. Por otra parte otro botón "retroceso" permite cargar la jeringa con HCl a partir de un recipiente con este ácido, cambiando la posición de una llave de tres vías.

La bomba tiene un display donde mostrará la operación de la bomba y los pasos dados por el motor en cada uso. Los pasos dados por el motor son proporcionales al volumen y la relación pasos/volumen se calcula con valores conocidos como veremos más adelante.

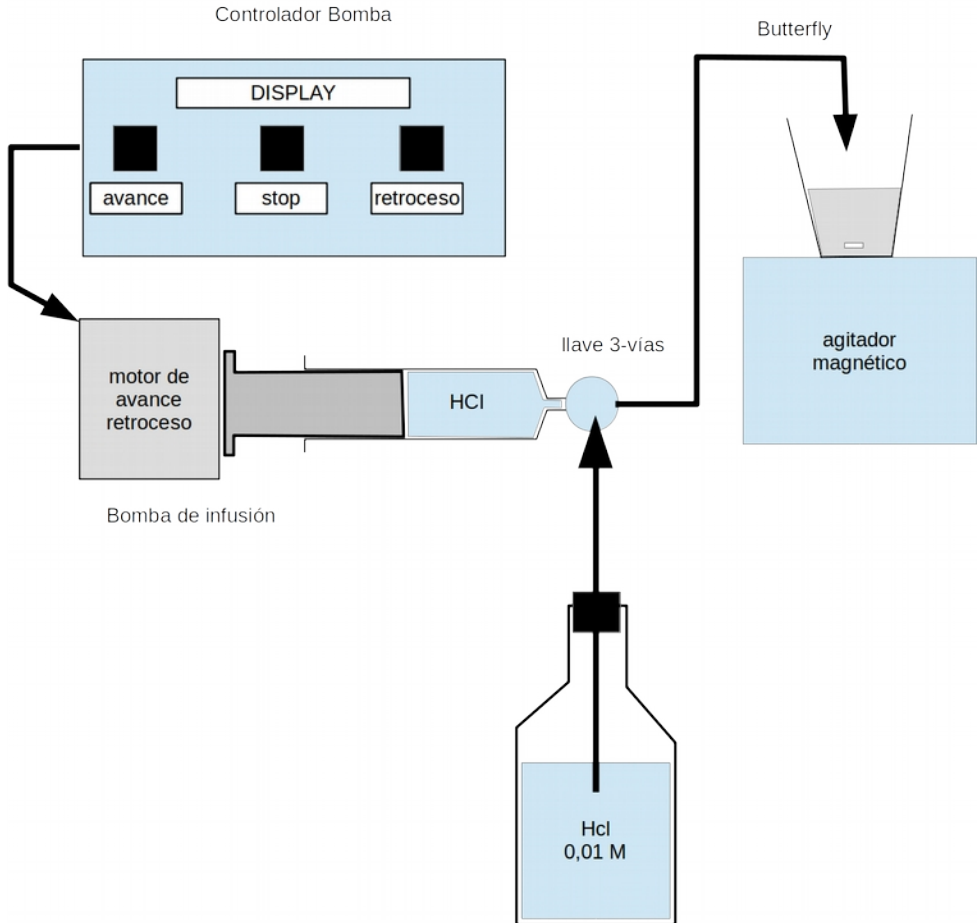


Figura 18.2

18.3.

18.4. Protocolo

La técnica tiene dos pasos básicos:

- 1- Estandarización de la solución titulante de HCl.
- 2- Medición de la concentración de carbonato y bicarbonato de las muestras.

En ambos procedimientos las determinaciones se realizan por duplicado de manera de poder instrumentar un control de calidad. A continuación se detallan los pasos mencionados.

18.4.1 Estandarización del HCl

Este procedimiento se lleva a cabo antes de comenzar las mediciones de las muestras y tiene como objetivo hallar la concentración real del HCl, ya que éste no es un patrón primario y su concentración puede variar. Para hallar la concentración del HCl se utiliza una solución de carbonato de sodio que sí es una sustancia estable y puede ser considerada un patrón primario.

Para llevar adelante el proceso:

- 1- Se coloca en vaso plástico 3ml de carbonato de sodio 0.005M.
- 2- Agregar 1 gota del indicador naranja de metilo tornándose de color naranja.
- 3- Se pesa el conjunto en una balanza de apreciación 0.001 g ya que los volúmenes se calcularán por diferencia de peso del recipiente después y antes del agregado de la solución de HCl. Llamamos a este peso p1. En el cálculo se asume que la densidad de la solución es 1 g/ml y la ventaja de utilizar el peso para el cálculo de volumen radica en que se puede medir con mayor precisión y exactitud un peso que un volumen.
- 4- A continuación, se coloca la barra magnética y se coloca el vaso sobre un agitador magnético comenzando el agregado de solución de HCl con la bomba de infusión. El agregado se realiza hasta que la solución vire de color amarillo a rojo.
- 5- Oprimir stop.
- 6- Retirar la barra magnética.
- 7- Pesar nuevamente el vaso reutilizable con la solución, peso que llamamos p2.
- 8- Tomar los pasos dado por el motor que son mostrados en el display de la bomba, a los que llamaremos B1.

Dado que la solución de carbonato de sodio 0.005M tiene concentración perfectamente conocida y estable, que se ha medido el volumen de esta solución de manera exacta y con la bomba se mide el volumen gastado de HCl, es posible calcular la concentración de éste último.

Los cálculos se basan en la reacción química entre el carbonato y el HCl, que se detalla a continuación



Para calcular la molaridad de la solución de HCl se utiliza la siguiente fórmula:

$$M_{\text{HCL}} = \frac{M_{\text{carbonato}} * \text{Volumen}_{\text{carbonato}} * 2}{p2 - p1}$$

Con los datos p1, p2 y B1, calculamos el volumen emitido por la bomba por cada paso del motor con la siguiente ecuación, variable que llamamos "un paso"

$$\text{un paso} = \frac{(p2 - p1)}{B1}$$

La ventaja de utilizar una bomba que en lugar de medir volúmenes mida pasos de un motor es que podemos utilizar a la bomba con diferentes jeringas y calibrarla así para cada técnica que requiera el instrumento. Si la bomba midiera volúmenes se debería utilizar siempre la misma jeringa y sería dificultoso el reemplazo.

18.4.2 Medición de las muestras de agua

El análisis se lleva a cabo en una serie de pasos, pero se nos presentaran dos escenarios al medir. Es importante reconocer lo que ocurre en cada escenario que se nos va a presentar al medir para saber cómo proseguir. Estos escenarios serán dos:

Escenario 1- A la muestra de 5ml de agua agregaremos 1 gota del indicador de fenolftaleína, y nos puede aparecer coloración rosa, indicando que la muestra tiene un pH mayor que 8.3. Este valor de pH es compatible con la presencia de carbonatos. Posteriormente, se procederá a titular con HCl, de manera cuidadosa utilizando la bomba de infusión con agitación permanente a través de un agitador magnético, hasta que el color rosa vire a incoloro. En este momento se toman los pasos del motor al que llamamos M1 que será proporcional al volumen gastado de HCl y con dicho valor se podrá calcular la concentración de $\text{CO}_3^{=}$. El volumen gastado de HCl corresponde a la transformación del carbonato en bicarbonato.

Este bicarbonato generado se sumará al bicarbonato de la muestra y se titulará nuevamente en el segundo paso con el indicador naranja de metilo. Inmediatamente agregar 1 gota de indicador naranja de metilo, apareciendo una coloración amarilla/naranja clara. Se continúa titulado con HCl hasta el indicador vira del amarillo al naranja indicando que se ha titulado todo el bicarbonato de la muestra. En este momento se toman los pasos del motor a los que llamamos M2 y es un valor proporcional a la concentración de bicarbonato de la muestras. El volumen gastado de HCl fue utilizado para transformar el bicarbonato HCO_3^- en ácido carbónico y otra parte para transformar el bicarbonato originado en el paso anterior a partir de los carbonatos de la muestra.

Escenario 2- El segundo escenario que se puede presentar es que la muestra no contenga carbonato. En este caso al agregar fenolftaleína a la muestra de 5ml de agua, la muestra permanecerá incolora, indicando la de ausencia de carbonatos y que la muestra de agua tiene un pH menor que 8.3. En este caso los pasos del motor, M1 tomarán el valor 0. A continuación, agregar 1 gota de indicador naranja de metilo, apareciendo una coloración amarilla. Luego comenzar a titular con solución de HCl hasta que la solución vire del color amarillo al naranja, indicando la titulación de todo el bicarbonato. Tanto los datos de la estandarización como los valores obtenidos al realizar la volumetría de las muestras se cargan en el

software Atlantis 1.0 que realizará los cálculos de carbonato, bicarbonato y alcalinidad total.

18.4.3 Soluciones utilizadas y preparación

A continuación se detalla la concentración y forma de preparación de las soluciones utilizadas en la estandarización y medición de las muestras.

Fenolftaleína 0.25%P/V. Disolver 0.25g de fenolftaleína en 100ml de etanol al 50% .

Naranja de metilo 0.1% P/V. Disolver 0.025g en 25ml de agua destilada.

HCl 0.01M. Diluir 0.083ml de HCl al 36%P/P, densidad: 1.18g/ml en un volumen final de 100ml con agua destilada. La solución tendrá una concentración aproximada de 0.01M y su concentración real se determina en el proceso de estandarización.

Carbonato de sodio 0.005 M: Elegir una droga de buena calidad y secarla a 110°C por 12h. Disolver 0.053g de Na₂CO₃ en agua destilada y aforar a 100ml. Es importante el proceso de secado a 110°C para eliminar cualquier contenido de agua que pueda afectar la concentración. Si el carbonato de sodio no es secado completamente, la solución tendrá una concentración real menor y por ende cuando se titule y estandarice el HCl, a esta solución se le asignará un valor mayor que el real, conduciendo a errores por exceso en la medición de carbonato, bicarbonato y alcalinidad

18.4.4 Cálculos de las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos

Los cálculos realizados para medir carbonato y bicarbonato se describen a continuación, los mismos pueden ser calculados por medio de un software. En el CUEM los cálculos los realiza Atlantis. Para calcular la concentración de carbonato y bicarbonato se utilizan los pasos del motor hasta el primero y el segundo punto de equivalencia: M1 y M2, el volumen de muestra utilizado que habitualmente es de 5 ml y la molaridad del ácido clorhídrico (M_{HCl}) que fue calculada en el proceso de estandarización y el volumen emitido por un paso de la bomba de infusión (unpaso)

$$\text{carbonato}(\text{mmol}) = \frac{\text{unpaso} * M_1 * M_{\text{HCl}} * 1000}{\text{volumen muestra}}$$

$$\text{bicarbonato}(\text{mmol/litro}) = \frac{\text{unpaso} * M_{\text{HCl}} * (M_2 - M_1) * 1000}{\text{volumen muestra}}$$

$$\text{alcalinidad total (ppm CaCO}_3\text{)} = \frac{\text{unpaso} * M_{\text{HCl}} * (M_1 + M_2) * 100000}{\text{volumen muestra} * 2}$$

18.5. Control de calidad

La medición de la alcalinidad de una muestra se considera como válida si el error aleatorio es bajo. Este error como en todas las técnicas se mide a través del coeficiente de variación porcentual: CV%. En la Figura 18.3 se muestra el error aleatorio de la medición de cada muestra, representado a través del coeficiente de variación porcentual (CV%). Como se puede observar los errores superan el 10% en un reducido número de determinaciones y cuando la alcalinidad total es baja.

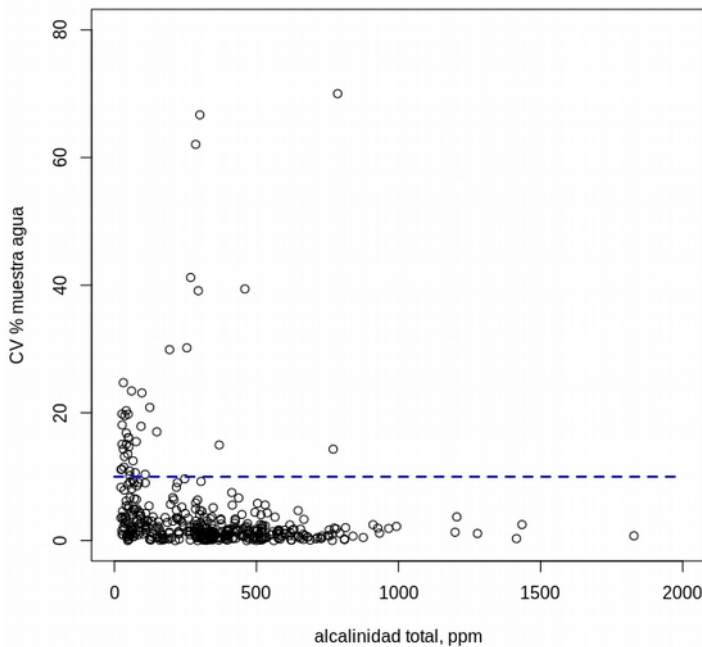


Figura 18.3

18.6. Alcalinidad total según origen de la muestra

La Figura 18.4 muestra la alcalinidad total en función del tipo de agua para todas las aguas analizadas que involucran muestras de diversas provincias de la República Argentina. En las aguas de pozo aproximadamente el 75% de las muestras superan el límite máximo recomendado, mientras que en las aguas de red

algo más del 50 % superan este límite. En las aguas de ósmosis inversa aproximadamente el 100% cumple con la exigencia de la ley, mientras que en las envasadas y de filtro aproximadamente el 25% de las aguas supera el límite recomendado.

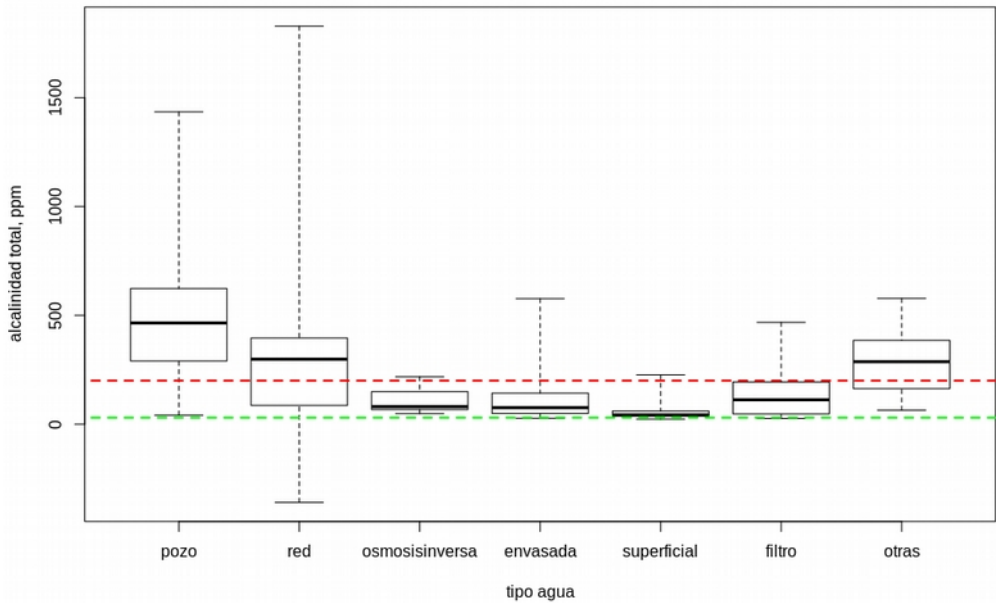


Figura 18.4

La Figura 18.5 muestra la alcalinidad total en 18 análisis de agua realizados sobre el agua de red de la ciudad de Rosario. Como se puede observar ningún valor superó el máximo impuesto por la ley provincial 11200 y solo el 25 % dieron menores que el límite inferior de 30 ppm.

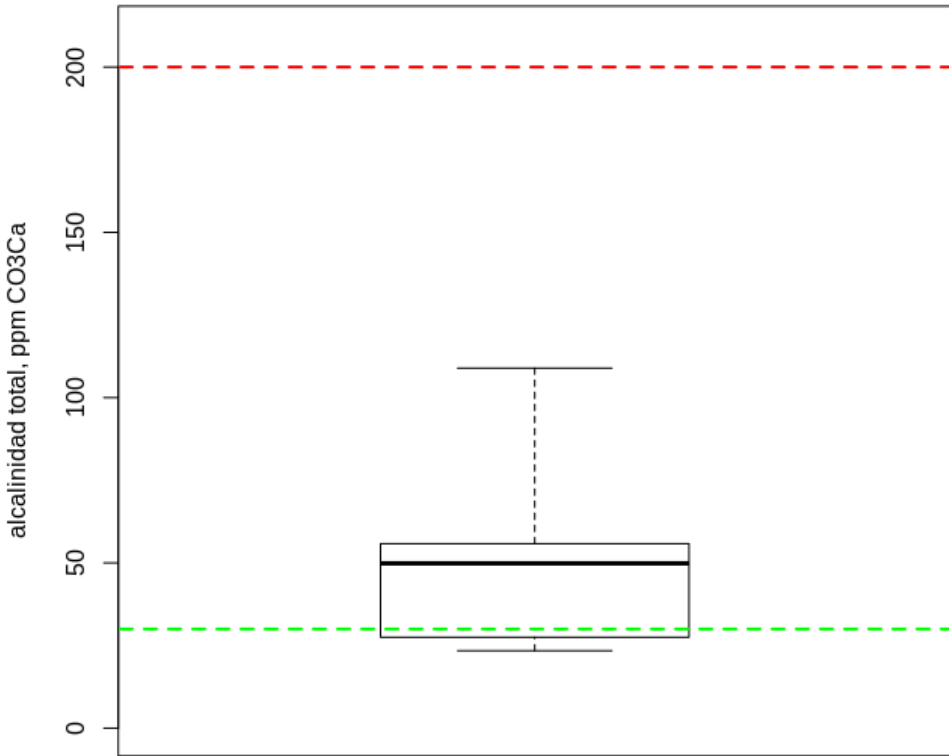


Figura 18.5

Precauciones durante la medición

Como en cualquier medición se debe utilizar guardapolvo, anteojos de protección y guantes. Algunas de las soluciones son corrosivas. Por lo tanto, es importante recordar las medidas de seguridad. Los residuos que resultan de la determinación se pueden descartar en desagüe cloacal.

19. MEDICIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA

Pesci A

19.1. Introducción

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 iones que causan dureza son:

Cationes: Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Fe^{++} , Mn^{++}

Aniones: HCO_3^- , SO_4^- , Cl^- , NO_3^- , SiO_3^-

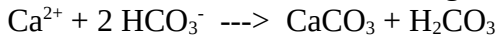
Como los cationes más comunes y abundantes son el calcio y magnesio, la dureza muchas veces coincide con la suma de las concentraciones de calcio y magnesio. Desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son tan satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas. Desde el punto de vista industrial el uso de aguas duras en calentadores eléctricos deposita costras de estos compuestos insolubles tanto en las paredes interiores del calentador como en la resistencia, esto produce una transferencia de calor poco eficiente y un mayor consumo. Las aguas duras y muy duras no forman espuma con el jabón, lo que requiere un mayor consumo de éste. Igualmente se forman sales insolubles que se depositan sobre los tejidos de la ropa, sobre la loza del baño, creando manchas que son difíciles de quitar. Esto sucede debido a que el calcio desplaza al sodio del jabón, formando un jabón de calcio insoluble. Un jabón típico es el estearato de sodio, (sal sódica del ácido esteárico), el cual reacciona con el calcio del agua. Por medio de esta reacción se pueden desperdiciar cantidades significativas de jabón (y detergente) ya que la reacción sigue hasta que todo el calcio y el magnesio se hayan agotado. De esta manera el jabón recupera sus propiedades limpiadoras.

Es importante conocer la concentración de los iones Ca y Mg ya que de ellos depende mayoritariamente la dureza del agua. La dureza se expresa en mg de CaCO_3 / litro y de acuerdo a su valores las aguas de pueden clasificar:

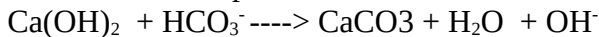
ppm CaCO_3	dureza
0-75	agua blanda
75-150	Agua poco dura
150-300	<i>Agua dura</i>
> 300	Agua muy dura

Las aguas naturales contienen diversas cantidades de sales de composición variada y tienen la particularidad que al utilizarlas para el lavado con jabones de elevado peso molecular se forman precipitados en forma de grumos, esto se debe más que nada a sales solubles de calcio y magnesio. La dureza puede ser temporal o permanente, en el primer caso, el agua puede contener bicarbonato de calcio y

de magnesio, hierro o magnesio. Se caracteriza por que su ablandamiento se logra con la ebullición, que consiste en que el bicarbonato se precipita desprendiendo dióxido de carbono y disminuyendo el valor del pH por las formaciones de ácido carbónico como se indica en las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, resulta más práctico y económico agregar cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en cantidades elevadas para reaccionar con los bicarbonatos, precipitándose los carbonatos correspondientes como indican las ecuaciones siguientes:



La dureza permanente es producida por sales más fijas como los cloruros, sulfatos; encontrando que la dureza total es la suma con la dureza temporal y que se acostumbra representarla en función de los bicarbonatos de calcio y de magnesio.

Como se mencionó anteriormente, la dureza es causada por iones metálicos divalentes que bien pueden ser calcio, magnesio, estroncio, hierro y aniones como bicarbonato, sulfatos, cloruros, nitratos y silicatos.

Las aguas que contienen mayor cantidad de bicarbonatos de calcio y de magnesio, representa la principal forma de alcalinidad, y en algunos casos, es equivalente a la dureza carbonatada o total, que es igual a la temporal, o que produce incrustaciones o almacenamientos leves que se pueden remover mediante inyecciones de aire o agua a presión.

También se tiene la dureza no carbonatada que se define como la diferencia entre la dureza total y la alcalinidad; que son compuestos carbonatados que se transforman a cristales del elemento correspondiente por la elevación de la temperatura, es un material duro y resistente que se almacena en las paredes internas de las tuberías y accesorios de calentadores y calderas, habiendo una pérdida en la transferencia de calor.

Según la ley 11220 de la provincia de Santa Fe la dureza debe tener un valor entre 100 y 500 ppm de CaCO_3 .

19.2. Fundamentos de la determinación

El método que se desarrolla a continuación es aplicable para la determinación de la dureza total en aguas naturales, domésticas, industriales y residuales.

La dureza total del agua se mide por una técnica volumétrica, por titulación de las muestras con la solución ácido etilendiamonotetraacético (EDTA), y se utilizará como indicador el negro de eriocromo T (NET).

El Ca^{++} y Mg^{++} forman con el indicador NET un complejo coloreado rojizo. Cuando se comienza a agregar EDTA, éste va formando un compuesto con ambos cationes, dado que tiene el EDTA más afinidad por los cationes que el NET.

Cuando todo el Mg^{++} y Ca^{++} pasaron a formar parte del compuesto con el EDTA, el NET queda libre y toma color azul. Por lo tanto al cambiar de color el indicador de rojizo a azul, se considera que se ha titulado todo el Ca^{++} y el Mg^{++} . Como se conoce el volumen de muestra analizada y el volumen de EDTA así como su concentración es posible calcular la dureza total.

La Figura 19.1 esquematiza el proceso. A la izquierda suponemos una muestra con 5 iones calcio. Uno de ellos está unido al NET y por ende éste tiene color lila. A priori, no sabríamos que la muestra tiene 5 calcio. Vamos agregando EDTA de forma controlada y conocida. En el primer paso agregamos 1 EDTA, que toma un calcio para formar un complejo incoloro. Como aun quedan 4 calcio el NET sigue de color lila. Ante un nuevo agregado de EDTA se repite el proceso, formándose un complejo Ca-EDTA incoloro, pero la solución sigue lila ya que aun hay calcio unido al NET. Siguiendo con el razonamiento, al agregar el quinto EDTA, se forma el complejo Ca-EDTA, pero el NET queda libre tomando coloración azul. Este cambio de color nos indica que finalizó la titulación. Como gastamos 5 EDTAs, entonces la muestra tenía 5 Calcio.

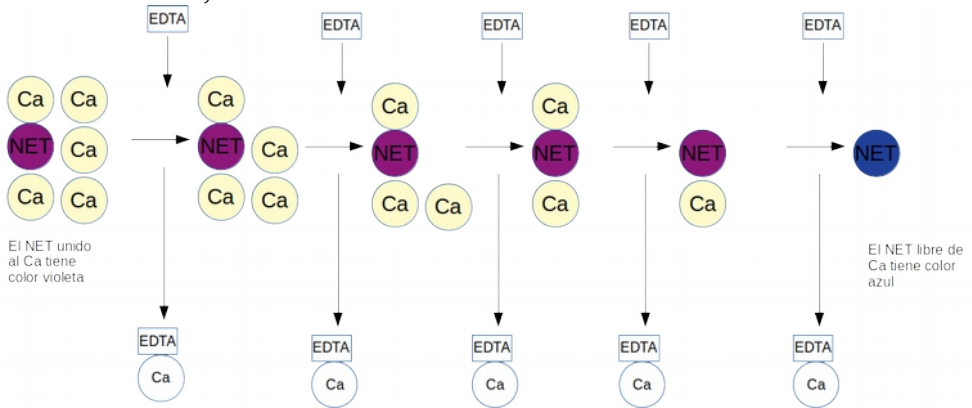


Figura 19.1

Esta reacción ocurre a un dado valor de pH, por esta razón la determinación se realiza en presencia de un buffer de pH=10.

19.3. Procedimiento

Hay 4 pasos fundamentales y secuenciales a seguir:

- Estandarización de la solución de titulación EDTA.
- Procesamiento de la solución control de calidad (QC)
- Prueba de recuperación y adición sobre una muestra.
- Medición de las muestras de agua propiamente dichas.

Todas las titulaciones se deben realizar por duplicado para poder calcular el error de cada determinación a través del CV%. Si el CV% fuera mayor que 10%

se repetirá la determinación, aunque como hemos visto anteriormente un CV% mayor a 10% pero para valores muy bajos de la variable medida pueden ser aceptados. El criterio del laboratorista será clave para interpretar los valores de CV%.

En los cuatro pasos mencionados, se agregará solución de EDTA. Este agregado puede hacerse con diferentes dispositivos como buretas o bombas. En nuestro caso utilizamos una bomba cuyo funcionamiento se explica brevemente a continuación. En todos los casos se agregará EDTA y se cortará el agregado cuando la solución vire de color lila al color azul, momento al que llamamos punto de equivalencia. El equipo utilizado: bomba - agitador magnético es un equipo clásico de medición por volumetría y no discrepa del utilizado para la medición de alcalinidad total, carbonato y bicarbonato, Figura 19.2. El equipo dispone de una bomba con un sencillo mecanismo de control de un motor que impulsa el movimiento de una jeringa por la cual se agrega la solución de EDTA.

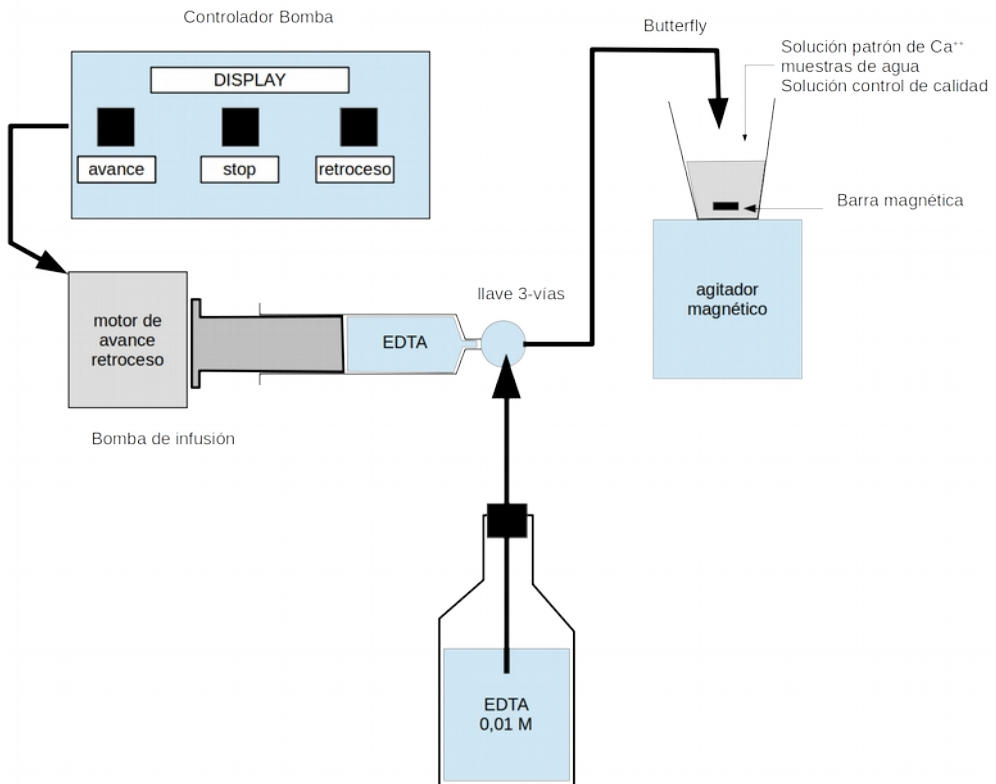


Figura 19.2

Esta jeringa está conectada a una llave de tres vías. Cuando la bomba está en el modo "avance", el motor empuja la jeringa, el catéter que sale de ella, lleva solución de EDTA al recipiente donde se realiza la titulación. Entonces, al iniciar la titulación la solución es de color lila, al ir agregando llegaremos al punto de equivalencia que detectamos visualmente por el cambio al color azul. En este momento se para el motor con la función "stop" y se toma en el display de la bomba el número de pasos dados por el motor. La bomba mide los pasos del motor, que si bien no lo son, podríamos interpretar como vueltas del motor. Esta cantidad de pasos es directamente proporcional al volumen agregado y dicha relación se calculará en el paso de estandarización de la solución. Cuando la solución de la jeringa se termina, se cambia la llave de tres vías a una posición en que la jeringa queda conectada con el recipiente que contiene EDTA 0.01 M, se oprime la función "retroceso de la bomba" y la jeringa comenzará a retroceder llenándose nuevamente con la solución de EDTA 0.01 M.

19.3.1 Estandarización del EDTA

El EDTA utilizado tiene una concentración nominal de 0.01M. Este valor se calcula y establece al momento de preparar la solución. Sin embargo, como el EDTA no es un patrón primario, esta concentración puede no ser exacta o mantenerse estable a lo largo del tiempo. Por lo tanto en el primer paso conocido como estandarización, la solución de EDTA se contrasta contra otra solución de calcio preparada a partir de calcio que es un patrón primario.

El proceso de estandarización se realiza en recipientes plásticos reutilizables. El proceso puede llevarse a cabo en matraces Erlenmeyer, pero como se mencionó anteriormente, éstos son frágiles, costosos y voluminosos, dificultando el trabajo. Por esa razón se comenzaron a utilizar recipientes menores de plástico y menor costo, Figura 19.3.

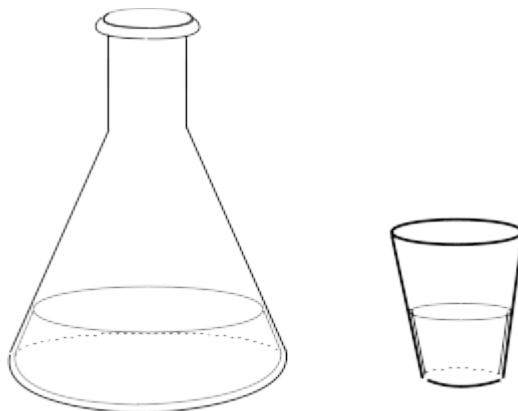


Figura 19.3

La estandarización es básicamente el mismo proceso que se seguirá con las muestras y que se explicó en la Figura 1, salvo que en esta situación la concentración conocida es la de calcio y se calculará la concentración de la solución EDTA. Se procede con los siguientes pasos

- Colocar 200µl de solución Stock de Calcio 1000ppm, que es el patrón primario.
- Agregar 4.8ml de agua destilada.
- Agregar 25 ul de buffer pH=10.
- Agregar 20µl de NET tornándose de color lila.
- pesar el recipiente preparado en una balanza de apreciación 0.001 g. Registrar valor al que llamamos: **p1**
- Colocar la barra magnética y colocar el recipiente sobre el agitador magnético.
- Adicionar desde la bomba la solución de EDTA 0.01 M, oprimiendo la función "avance"
- Continuar la titulación hasta que el color de la solución cambie de rojo a azul. En este momento oprimir la función "stop".
- Sacar la barra magnética del recipiente
- pesar el recipiente con balanza de apreciación 0.001 g. Registrar valor como: **p2**
- Tomar el valor de los pasos de la bomba registrar como: **Pe**

Con los valores p1, p2 y Pe se calcula la relación entre pasos del motor y volumen emitido, que será utilizada luego en las siguientes titulaciones. Llamamos "unpaso" a la variable que indica cuanto volumen emite la bomba por cada paso del motor, con la jeringa utilizada. El valor de unpaso se obtiene con la siguiente fórmula



Como se explicó en técnicas anteriores, la ventaja de tener una bomba que mida pasos es que se puede calibrar para cualquier jeringa. Como las jeringas que se encuentran en el mercado no son siempre iguales, este recurso hace al equipo muy versátil y adaptable a cambios.

Con los valores de volumen de solución stock, concentración de solución stock, Pe y unpaso, se calcula la concentración de la solución de EDTA, la que será utilizada en los pasos anteriores.

19.3.2 Realización de QC

En este paso se procesa una solución control de calidad de concentración conocida, preparada a partir de un patron primario. El procedimiento es igual que el de estandarización o el de medición de una muestra. Con los datos que se obtengan se calculará la dureza de la solución QC y el valor hallado deberá ser

muy próximo al valor nominal conocido de la solución. Un alejamiento del valor medido respecto del valor nominal conocido indicará algún desperfecto en la medición. Si el valor medido es siempre menor o mayor que el valor nominal, nos estará indicando la presencia de algún error sistemático en la medición. Mientras que si los valores alternan entre mayores o menores, pero son muy alejados del valor nominal, nos estará indicando la presencia de errores aleatorios. Como veremos sacaremos estas conclusiones de observar los el control de calidad realizado por ATLANTIS 1.0, que es el software que administra el funcionamiento del laboratorio.

Para esta etapa de la medición entonces se siguen los pasos descritos a continuación.

1. Agregar 5 ml de la solución QC de concentración conocida 50ppm en el recipiente plástico reutilizable
2. Agregar 25ul buffer de pH=10
3. Agregar 20 ul de NET
4. Colocar la barra magnética y colocar el conjunto sobre agitador magnético
5. Adicionar lentamente desde la bomba la solución de EDTA 0.01 M.
6. Continuar la titulación hasta que el color de la solución cambie de rojo a azul.
7. Cuando se produzca el cambio de color registrar el valor de los pasos de la bomba, valor que llamamos: **P**
8. Retirar la barra magnética del recipiente

Con los datos del proceso: volumen de QC, concentración de QC y P se calcula la concentración real de la solución QC y con el valor nominal de la solución QC se calcularán las unidades de desvío estándar (UDS), que como ya se conoce debe tomar un valor entre -2 y 2. Además como todas las mediciones se realizan por duplicado se calculará el valor del CV% el que debe ser menor al 10%. Si UDS o CV% no cumple con lo especificado, se debe repetir el lote de determinaciones.

19.3.3 Ensayo de adición - recuperación

La recuperación se realiza con una de las muestras que se procesan en el lote de mediciones. Se medirá dureza en una muestra y luego se medirá dureza en la misma muestra pero luego de adicionarle una cantidad conocida de calcio, por esta razón el proceso se repite dos veces y como siempre por duplicado

Primer etapa: medición sin adición

- Rotular 2 vasos plásticos de medida con el número de la muestra
- Colocar 5 ml de dicha muestra en cada vaso plástico
- Agregar 25 ul de buffer
- Agregar 20 ul de NET

- Agregar barra magnética y colocar sobre el agitador magnético
- Adicionar lentamente desde la bomba la solución de EDTA 0.01 M
- Continuar la titulación hasta que el color de la solución cambie de rojo a azul.
- Registrar los pasos de la bomba: **P**

Segunda etapa: medición con adición

1. Rotular 2 vasos plásticos con el número de la muestra + la letra “R” de recuperación
2. Colocar 5 ml de dicha muestra en cada vaso plástico
3. Añadirle a la misma 50 ul de stock Ca
4. Agregar 25 ul de buffer
5. Agregar 20 ul de NET
6. Agregar barra magnética y colocar sobre el agitador magnético
7. Adicionar lentamente desde la bomba la solución de EDTA 0.01 M.
8. Continuar la titulación hasta que el color de la solución cambie de rojo a azul.
9. Registrar los pasos de la bomba: **PR**

Con los datos del proceso: volumen de muestra, volumen y concentración de stock adicionado, P, PR y un paso, se calculará el calcio adicionado. Como la solución adicionada se prepara a partir de un patrón primario, se tiene certeza de cuanto se agregó. Por cálculo entre lo que realmente se agregó y el agregado que se calculo, se puede calcular la recuperación del ensayo. Este valor es deseable que se halle entre 90 y 110 %. Valores fuera de este intervalo nos estarán indicando presencia de sustancias en la muestra que interfieren con la medición.

Medición de una muestra

Básicamente la medición de una muestra es igual que la primer etapa de la prueba de adición recuperación. Se detallan los pasos a seguir.

3. Agregar 5 ml de muestra de agua
4. Agregar 25 ul de buffer pH 10
5. Agregar 20 ul de NET
6. Agregar agitador magnético
7. Adicionar lentamente desde la bomba la solución de EDTA 0.01 M.
8. Continuar la titulación hasta que el color de la solución cambie de rojo a azul.
9. Registrar los pasos de la bomba: **P**

Con los valores del volumen de muestra, concentración de EDTA y P se calcula la dureza de la muestra,

A continuación se hace un resumen de los instrumentos y soluciones utilizadas
Soluciones necesarias y su preparación

NET: Indicador: negro de eriocromo T: sal sódica del ácido 1-(1- hidroxí-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfónico . Disolver 0.05 g NET en 10 ml de etanol.

EDTA 0,01 M: pese 3.723 g de etilendiaminotetracetato disódico dihidrato, grado de reactivo analítico, también llamado sal disódica del ácido tetraacético (EDTA). Y disolverlo en agua destilada hasta 1000 mL.

Buffer pH 10: 6,56 g de NH₄Cl. disolver en 57 mL de amoníaco concentrado. csp 100 mL.

Stock Calcio: Ca 1000 mg/l preparado a partir de CaCO₃ de pureza elevada y conocida.

QC dureza: Calcio 50 ppm a partir de la dilucion del Stock Calcio.

19.3.4 Instrumentos necesarios

Balanza 0.001 g precisión

Bomba de infusión o Bureta

Micropipetas

Recipientes plásticos reutilizables

Barra y agitador magnético

19.4. Resultados obtenidos y análisis de errores

La Figura 4 muestra la medición de dureza en el CUEM durante los años 2018 y 2019. La información es desplegada en tres gráficos con los mismos datos pero de diferente presentación. La línea de puntos verde indica el mínimo recomendado y la línea de puntos rojo el máximo permitido por ley. La primer gráfica en un diseño de cajas y bigotes muestra mediana, rango de datos y percentilos 25 y 75%. Un 25% de las muestras no alcanzan el valor mínimo recomendado por ley y mucho más del 75% de los valores medidos no superan el máximo recomendado por la ley. En el histograma vemos los mismos datos. Nos muestra que aproximadamente 120 muestras de las 392 tienen menos de 100 ppm que el límite inferior. Entre los límites permitidos se hallan aproximadamente una 250 muestras. El resto supera el límite superior. La última gráfica muestra los valores de dureza representados de manera individual, si bien la información es la misma, se rescata de esta una muestra de agua cuya dureza supera 1500 ppm, sobre la que haremos un breve comentario.

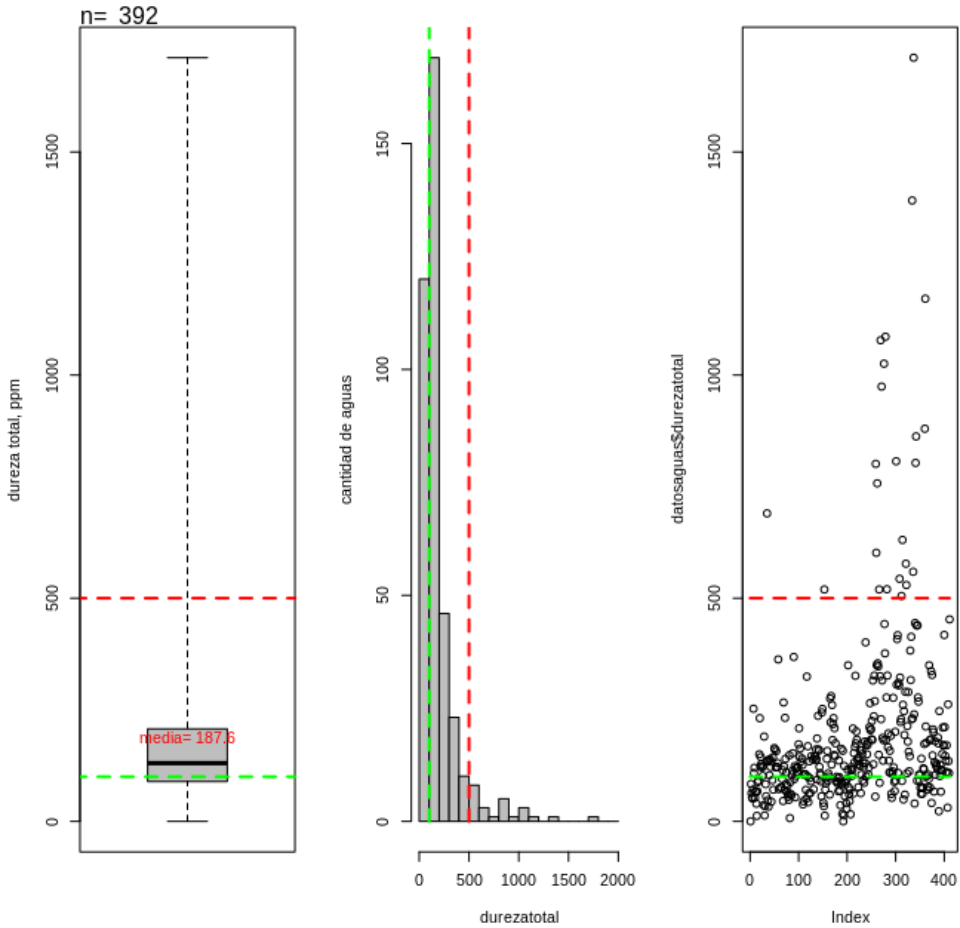


Figura 19.4

19.5. Microvariación espacial de la dureza en agua de pozo

A continuación se muestra el análisis de dureza total en aguas pertenecientes a la localidad de Santa Regina, provincia de Buenos Aires. Este sitio fue visitado por personal del laboratorio y se hizo un análisis exhaustivo de muestras, recolectando aguas de prácticamente todos los pobladores. La población no tiene servicio de red de agua y la población utiliza agua de pozo, en algunos casos envasadas y en otros de ósmosis inversa. El agua en cuestión es de pozo. En la Figura 19.5 se muestran todas muestras analizadas en el CUEM durante los años 2018 y 2018 y en color rojo los valores de durezas de las aguas de pozo de Santa Regina. Como se puede observa aun en aguas del mismo origen, en una localidad donde los pozos son muy cercanos uno de otro, la variación de una de las variables es sorprendente. Este fenómeno ha sido descripto por nuestro laboratorio en otros

componentes como el fluoruro. Hemos denominado a esto microvariación espacial de la concentración. Estos resultados, que como dijimos son extrapolables a los otros componentes, indican que la composición del agua debe ser analizada para cada pozo y cada fuente que se utilice, no siendo suficiente la medición de un solo sitio para establecer la calidad del agua de una población o región.

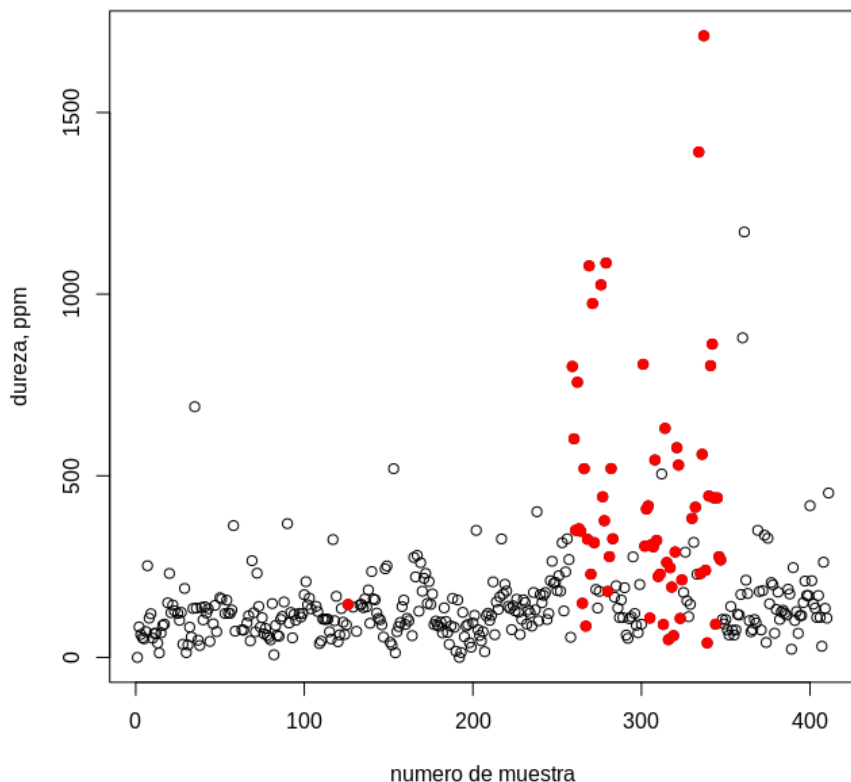


Figura 19.5

19.6. Dureza total en función del tipo de agua

La Figura 19.6 muestra la dureza total en aguas provenientes de diferentes orígenes. Como se puede observar solo en las aguas de pozo, un porcentaje menor al 25% supera el límite máximo de 500 ppm. Para las aguas de red, más del 75% están dentro del rango exigido de 100-500 ppm. No ocurre así con las aguas de ósmosis inversa en las cuales casi el 100% está debajo del límite de 100 ppm, mientras que para las aguas envasadas casi el 75% no alcanza el límite mínimo

recomendado. Debemos recordar que la dureza no tiene efectos nocivos para el ser humano. Sin embargo debemos recordar que la misma está compuesta básicamente por calcio y magnesio, por lo tanto el consumo continuo de aguas de ósmosis inversa, está determinando un menor consumo de cationes como es calcio, que de una u otra manera deberá ser aportado de otra fuente.

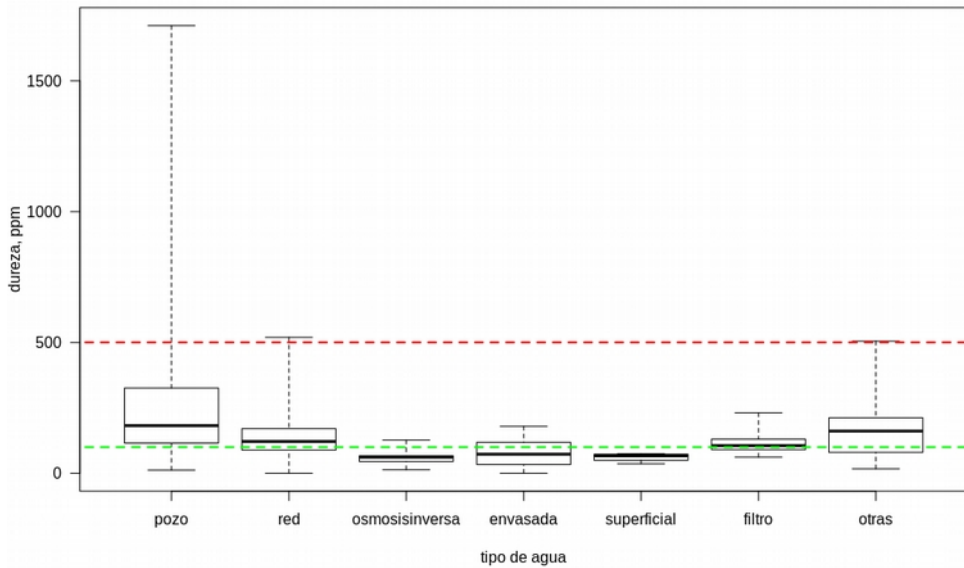


Figura 19.6

19.7. Control de calidad de las mediciones

19.7.1 Unidades de desvío estándar

Como se explicó anteriormente, las unidades de desvío estándar se calculan con las mediciones de dureza realizadas en una solución conocida como control de calidad o QC. La Figura 7 muestra los valores de UDS para los diferentes lotes de mediciones. La gráfica indica que la mayoría de las mediciones salvo una cumplió con los estándares de calidad para la medida de dureza, ya que los valores estuvieron siempre en el intervalo $[-2,2]$

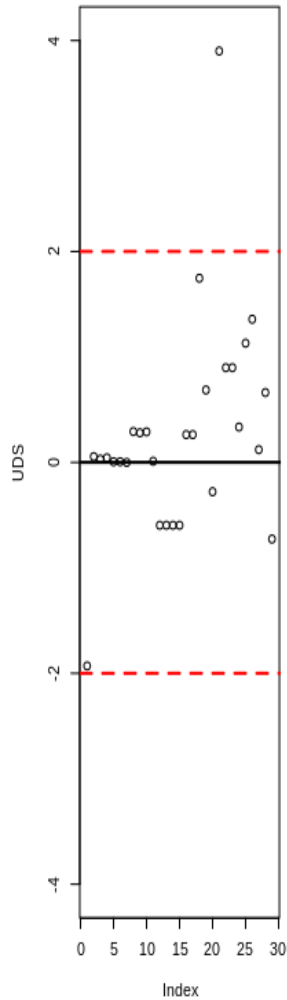


Figura 19.7

19.7.2 Coeficiente de variación del QC

El coeficiente de variación del QC, CVQC% nos permite estimar los errores aleatorios que pueden presentarse en una medición. La Figura 8 muestra los valores del CVQC% de cada lote de medición. Salvo unas pocas situaciones, las mediciones tuvieron un CVQC% menor al 10%. En los casos que el CV% supera al 10% se repiten la determinaciones.

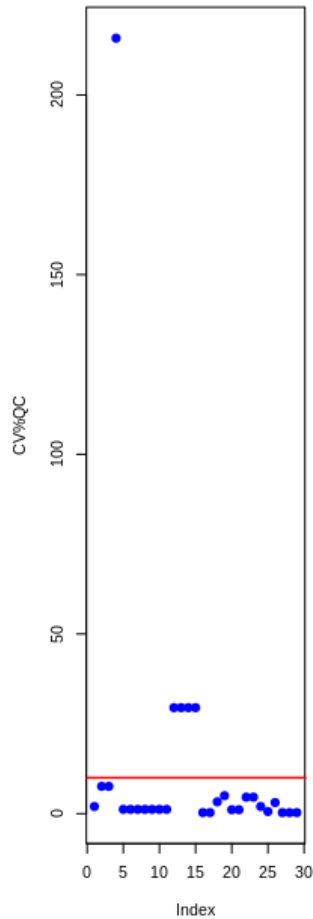


Figura 19.8

19.8. Cálculos a realizar

Si bien todos los cálculos están incluidos en Atlantis 1.0 y el software los realiza automáticamente, a continuación se muestran las fórmulas necesarias. Cálculo de la molaridad del EDTA.

$$M_{EDTA} = \frac{V_{CaCO_3} * M_{CaCO_3}}{V_{EDTA}}$$

Dónde:

M_{EDTA} es la molaridad del EDTA en mol/l.

M_{CaCO_3} es la molaridad del $CaCO_3$, 0.01mol/l.

V_{CaCO_3} es el volumen de solución patrón de $CaCO_3$ utilizado, 0,2ml).

V_{EDTA} es el volumen de EDTA gastado en la estandarización

Para realizar los cálculos: la dureza total, cálcica y magnésica se expresan en mg $CaCO_3/l$.

Para el cálculo de la dureza en una solución, expresado como carbonato de calcio, se

aplica la siguiente fórmula:



Dónde:

V_{EDTA} es el volumen de EDTA utilizado en ml.

M_{EDTA} es la concentración de EDTA, en mol/l, valor que surge del proceso de estandarización.

$V_{muestra}$ es el volumen de muestra utilizada, habitualmente 5ml.

100.091 es el peso molecular del carbonato de calcio, que se multiplica por 1000 para expresar el resultado en mg.

20. MEDICIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO

Neira MV,

20.1. Medición de calcio

20.1.1 Generalidades sobre el calcio

El calcio es un elemento químico, representado con el símbolo Ca y de número atómico 20. Forma parte del grupo de los metales alcalinotérreos. Es el quinto elemento y el tercer metal más abundante en la corteza terrestre. Su color es blanco plateado, pero cambia a un color levemente amarillo expuesto al aire, y gris o blanco por la formación de hidróxido al reaccionar con la humedad ambiental.

La palabra "calcio" deriva del latín "calx", que significaba "cal". Fue descubierto en 1808 por Humphry Davy mediante electrólisis de una amalgama de mercurio y cal.

El calcio es ampliamente utilizado para la actividad industrial y la construcción. Como reductor se lo utiliza para la obtención de otros metales (uranio, circonio, etc.). La caliza (carbonato de calcio) junto con arcilla originan el cemento. Calentando la caliza se obtiene "cal viva" (óxido de calcio) y al añadirle agua se transforma en "cal apagada" (hidróxido de calcio). El sulfato de calcio dihidratado es el yeso; y además se utiliza en la industria de productos lácteos y de medicamentos como suplemento dietario.

20.1.2 Función biológica

El calcio es el mineral más abundante que se encuentra en el cuerpo humano. Se presenta en huesos bajo la forma de hidroxapatita. Mientras que el calcio sérico puede encontrarse como calcio libre o ionizado, calcio unido a fosfatos y calcio unido a proteínas, principalmente albúmina o globulina. El calcio ionizado es el que realiza la mayoría de funciones metabólicas. Su concentración está controlada principalmente por la paratohormona, la calcitonina y la vitamina D. El calcio es un micronutriente esencial que participa en diversos procesos biológicos: formación y mantenimiento de huesos y dientes, contracción muscular, mantenimiento de un ritmo cardíaco normal, conducción nerviosa, transducción de señales, actúa como cofactor enzimático, secreción hormonal, coagulación sanguínea, entre otros.

La ingesta de Ca recomendada es de 1000 mg/día en adultos. Las fuentes más importantes de Ca en la dieta son los productos lácteos. También podemos incorporar calcio mediante el consumo de pescados pequeños, que se acostumbra a consumir enteros, como sardinas; algunas legumbres, principalmente soja; y vegetales de hoja verde oscura. Aunque la biodisponibilidad del calcio suele ser

menor en estos alimentos que la de los lácteos. También lo podemos incorporar a través de alimentos enriquecidos con calcio, y suplementos dietarios. El calcio además, es un componente habitual en aguas de consumo, en bajas concentraciones.

20.1.3 El calcio en el ambiente

La distribución del calcio es muy amplia; se encuentra en casi todas las áreas terrestres del mundo. Pero como todo metal alcalinotérreo no se lo encuentra solo, sino formando compuestos, se encuentran con relativa abundancia sus carbonatos y sulfatos. El carbonato de calcio (CaCO_3) se presenta en múltiples formas: piedra caliza, cáscara de huevo, conchas, perlas, corales, mármol, estalactitas, estalagmitas. El calcio se encuentra también como sulfato dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el yeso. Otros minerales que lo contienen son la fluorita; la fluorapatita, un mineral que se forma en huesos y dientes por reemplazo del oxhidrilo en la hidroxiapatita; y la hidroxiapatita, principal mineral de los huesos.

20.1.4 El calcio en el agua

La presencia de sales de calcio en el agua depende fundamentalmente de las formaciones geológicas atravesadas por la misma, de forma previa a su captación. A la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio, se la denomina dureza del agua. El agua denominada comúnmente como “dura” tiene una elevada concentración de dichas sales. Las concentraciones de calcio en aguas varían mucho, pero en general, las aguas subterráneas presentan contenido mayores a las superficiales correspondientes, y las concentraciones en aguas de consumo suelen ser bajas. Las aguas subterráneas que atraviesan acuíferos carbonatados, formados por carbonatos de calcio y magnesio (calizas) son las que presentan mayor dureza.

El efecto de aguas con elevadas cantidades de calcio y magnesio, es decir aguas duras, está vinculado a un mayor deterioro de cañerías y electrodomésticos, por la formación de incrustaciones calcáreas. Además, en presencia de la misma cantidad de jabón, la aparición de espuma es mucho menor si se trata del agua “dura”, ya que el calcio y el magnesio reaccionan con los compuestos que forman el jabón y dejan de ser efectivos, con la consiguiente necesidad de añadir más cantidad de jabón si nos encontramos en este extremo.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) no propone ningún valor de referencia basado en efectos sobre la salud para la dureza del agua de consumo. Pero la presencia de elevadas cantidad de calcio puede modificar el gusto de la misma, afectando la aceptabilidad del agua por algunos consumidores. El valor del umbral gustativo del ión calcio según lo indicado por la OMS se encuentra entre 100 y 300 ppm, dependiendo del anión asociado.

Como vimos en clases anteriores, en nuestro país existen diversas regulaciones para el agua de consumo. En la provincia de Santa Fe, la ley 11.220, establece como límite recomendado para el calcio 100 ppm, y como máximo permitido de 250 ppm.

20.1.5 Determinación de calcio en agua

La medición de calcio en agua se puede realizar por diversas técnicas como la volumetría con EDTA como titulante, la fotometría de llama o la espectroscopía de absorción atómica. En nuestro laboratorio utilizamos esta última técnica, que se basa en que cada muestra acuosa que contiene el catión calcio en solución, es introducida por aspiración dentro del equipo donde es atomizada y transformada luego en gas al introducirse en la llama. Una lámpara que emite una radiación con longitud de onda específica para el catión calcio se hace incidir sobre la llama y esta radiación es absorbida por los átomos de calcio en estado gaseoso. Se mide la cantidad de radiación absorbida, la cual es proporcional a la concentración de calcio de la solución. Se procesan simultáneamente con las muestras soluciones patrón, que nos permitirán obtener la concentración de calcio en cada muestra.

Control de calidad

Como todas las determinaciones que se realizan en nuestro laboratorio la medición de calcio en aguas cuenta con diferentes controles de calidad, a través de los cuales podemos obtener valores estadísticos que nos permiten controlar el trabajo realizado. Uno de los mecanismos de control lo obtenemos gracias al QC (*Quality Control*) que se procesa junto a cada tanda de muestras a medir. Además, todas las mediciones se realizan por duplicado. Para evitar sesgos se trabaja a ciegas, sin conocer la procedencia del agua, y solo utilizando un código que la identifica. El ingreso de la muestra, la generación del código, y el procesamiento y análisis estadísticos se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

Equipos, materiales y soluciones utilizadas

Esta técnica se realiza utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, Figura 20.1, que requiere además de un tubo de acetileno y un compresor de aire. Para la preparación de las muestras se utiliza una solución de SrCl_2 2% (cloruro de estroncio) para eliminar interferentes que se unen al calcio como el fosfato. Es estroncio al tener más afinidad por el fosfato, se une a él y libera el calcio. Para la curva de calibración se utilizan 7 estándares de concentración de calcio de: 1, 3, 5, 10, 25, 36 y 50 ppm, y agua destilada. Los testigos se preparan utilizando una solución stock de Calcio 1 M, preparada a partir de CaCO_3 sólido. También utilizamos una solución de recuperación de 100 ppm y un QC de 25ppm.

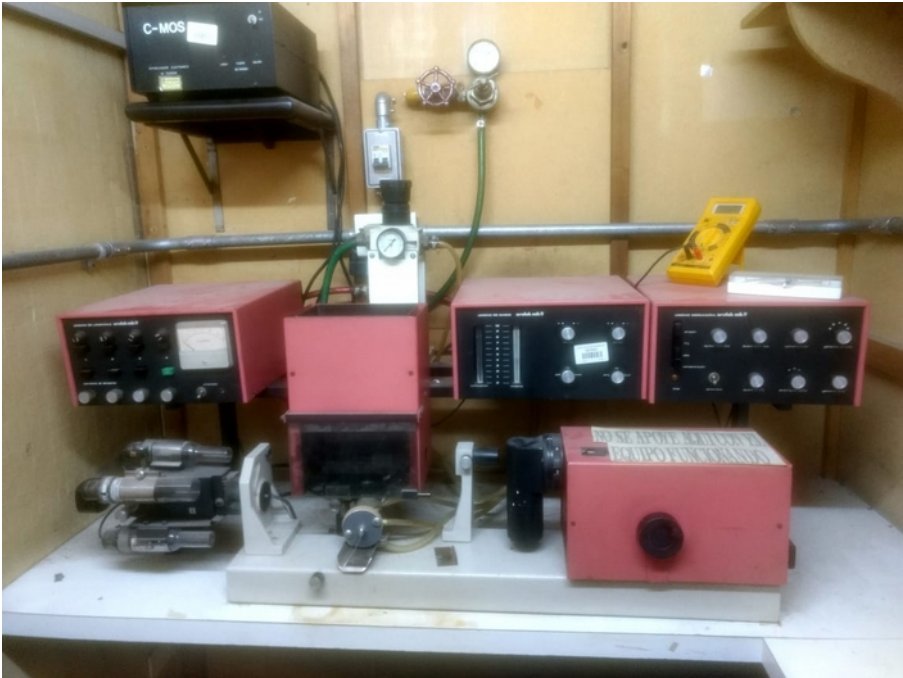


Figura 20.1

Protocolo de medición

Como en todas las determinaciones que realizamos en el laboratorio, utilizamos un protocolo, que nos brinda la información sobre la técnica, protección necesaria, y los pasos a seguir metódicamente para evitar equivocaciones y estandarizar los procedimientos.

Para iniciar, debemos rotular los tubos de Khan con el código de cada muestra de agua, recordando que las determinaciones se realizan por duplicado. También se rotulan tubos correspondientes al QC y a la recuperación.

Esta técnica, utiliza una curva de calibración, que permite interpolar los valores obtenidos de las determinaciones realizadas, para finalmente conocer la concentración de calcio que tiene el agua a evaluar. Los testigos de la curva ya presentan en su composición el SrCl₂ 2%, por lo cual no será necesario agregarlo. Antes de comenzar la medición se deberán preparar la curva de calibración, QC, recuperación y muestras. Para ello se colocará en los tubos de Khan las cantidades y soluciones que se presentan en la siguiente tabla:

Estándar (ppm)	Solución utilizada	Volumen añadido	Solución SrCl ₂ 2%
----------------	--------------------	-----------------	-------------------------------

		(ml)	(ml)
0	H ₂ O destilada	2	-
1	Testigo 1	2	-
3	Testigo 2	2	-
5	Testigo 3	2	-
10	Testigo 4	2	-
25	Testigo 5	2	-
36	Testigo 6	2	-
50	Testigo 7	2	-
QC	Solución QC	1.8	0.2
MUESTRA	Muestras aguas	2 (o según dilución)	0.2

Como vimos el QC es uno de los métodos de control de calidad que utilizamos. Pero además realizamos una prueba de adición-recuperación, para la cual agregamos “Solución Recuperación” a una muestra al azar, y, conociendo el valor nominal de la solución -en nuestra técnica es 100ppm- Se calcula la recuperación que debe tener un valor entre 90 y 110%. La muestra sobre la que se realiza la prueba de adición-recuperación se medirá cuatro veces: dos sin el agregado de la solución (muestra y duplicado) y dos con el agregado de la solución (recuperación: muestra y duplicado).

Una vez finalizada la carga de los tubos, los taparemos y homogeneizamos en vortex 3 segundos aproximadamente.

Luego, llegó el momento de calibrar el equipo. Primero se encenderá el equipo, y se seleccionará la lámpara específica para Calcio. Luego se deberán seleccionar los parámetros de medición específicos para el calcio: corriente de la lámpara, atenuación, ganancia del equipo, longitud de onda óptima, presión de aire y acetileno.

Finalizado este proceso, comenzará la medición, *Figura 20.2*. Se colocarán los testigos uno a continuación del otro en el catéter de aspiración y se registrará el valor de transmitancia que nos muestra el tester. Luego colocaremos QC, recuperación y cada una de las muestras registrando los valores obtenidos al igual que se procedió con los testigos.



Figura 20.2. Volatilización de la muestra en la llama del espectrofotómetro de absorción atómica. El color rosa intenso se debe al SrCl_2 agregado para evitar interferencias de algunos iones.

Al finalizar las mediciones seguiremos las instrucciones para apagado y limpieza del equipo.

Los datos obtenidos por la medición espectrofotométrica son finalmente cargados en el Software Atlantis 1.0. Cuando todas las determinaciones fueron realizadas, este software emite un informe que se envía a quien remitió el agua para su análisis.

Precauciones de la técnica

La metodología incluye el uso de una mezcla de acetileno y aire comprimido la que es extremadamente explosiva.

Se deberá seguir la metodología de uso de las perillas de control de flujo de los gases de manera adecuada según el protocolo.

Mantener la puerta abierta del recinto de medida de manera de evitar la acumulación de gases.

Asegurarse de conocer el funcionamiento del equipo y de los procedimientos que se deberán realizar en caso de accidentes.

Quitar la traba de seguridad del extintor de incendios y activar la válvula de control de acetileno antes de comenzar con el procedimiento.

Mantener el pelo recogido, y en lo posible evitar la utilización de guantes al momento de trabajar con la llama encendida.

Resultados

A continuación se muestran resultados de valores de calcio en agua, obtenidos en nuestro trabajo. La *Figura 3* nos permite evaluar las concentraciones de calcio halladas en las aguas medidas hasta el momento (n=410).

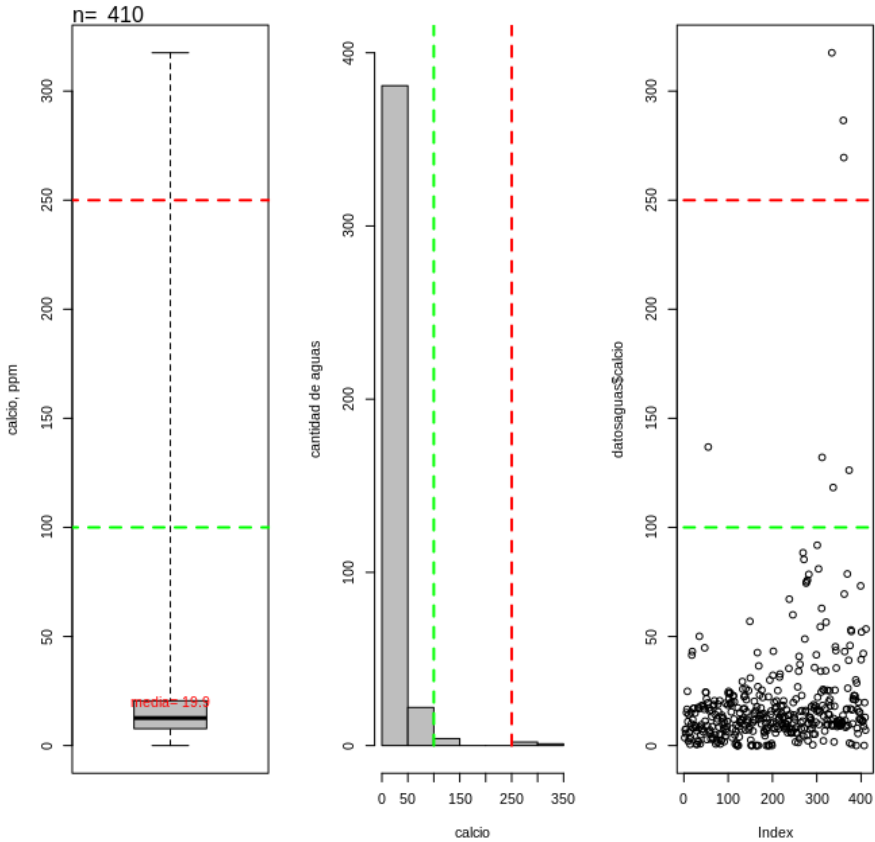


Figura 20.3

En la figura de la izquierda se muestra un boxplot que nos ofrece una mirada global, sobre la concentración de calcio de todas las muestras medidas. Las líneas verdes y roja indican los límites recomendados y obligatorios, respectivamente, establecidos por la ley 11220 de la provincia de Santa Fe. Como podemos observar el percentilo 75 está debajo de 50 ppm y la mediana, representada por la línea negra más gruesa, tiene un valor cercano a 13ppm. La gráfica nos indica que es muy bajo el número de muestras que supera 50 ppm. El histograma que se halla al medio muestra los mismos datos agrupando los

datos en barras cuya base representa 50 ppm. Como se puede observar casi 400 muestras tienen calcio entre 0 y 50 ppm. La segunda barra indica que aproximadamente 20 muestras tienen entre 50 y 100 ppm y un reducido número más de 100 ppm. La última gráfica nos muestra que solo 3 muestras de agua superaron el límite obligatorio de 250 ppm y 4 superaron el límite recomendado. El resto de las muestras estuvieron debajo del límite recomendado.

En la Figura 20.4 podemos observar, las concentraciones de calcio obtenidas, clasificadas de acuerdo a los distintos tipos de agua. Los cuatro tipos de aguas analizadas presentan concentraciones inferiores al límite recomendado por la ley que regula las aguas de consumo en la provincia de Santa Fe. Luego de realizar Kruskal-Wallis Test, obtuvimos un p-value < 0.05, que nos indica que existen diferencias en la concentración de calcio en los diferentes tipos de aguas. De observar el gráfico podemos notar que las concentraciones de calcio para aguas de ósmosis inversa son las más bajas, con valores muy cercanos o iguales a 0.

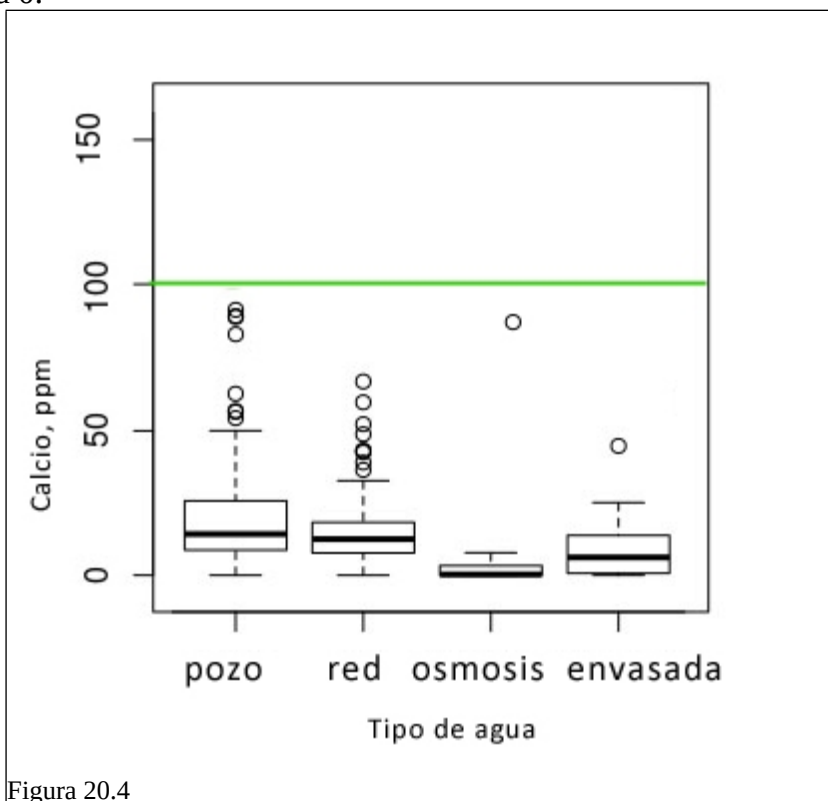


Figura 20.4

Finalmente, como hemos visto para otras determinaciones, Atlantis 1.0 también permite realizar un análisis de control de calidad. En esta oportunidad analizaremos los gráficos correspondiente a la UDS, el R^2 y el CV% del QC, *Figura 5*.

Recordemos que las UDS, Unidades de Desvío Estándar, nos dan una idea de la diferencia que existe entre el valor de referencia (QC) y el valor medido promedio y que se acepta como valor apropiado una variación entre -2 y 2. Como se aprecia en la imagen, los valores siempre caen dentro de los límites, aunque no lo hacen con la oscilación adecuada, cayendo casi en la totalidad de las mediciones en valores negativos. De seguir esta tendencia nos obligará a revisar los procedimientos de la técnica y estabilidad de las soluciones.

El

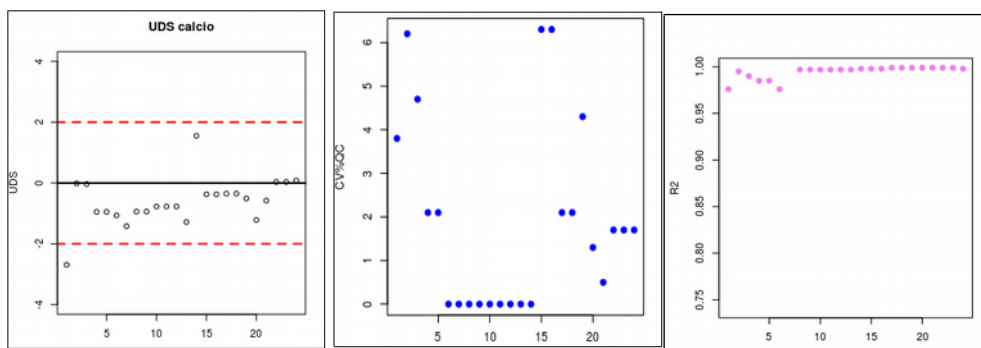


Figura 5. Control de calidad calcio.

CV% del QC es el Coeficiente de Variación porcentual del QC. Esta variable considera la variación que arroja la medición y su duplicado, y debería ser menor al 10%. Como se aprecia en la imagen, los valores obtenidos son muy buenos, ya que nunca se superó dicho valor.

Finalmente, el R^2 es una medida de la linealidad de la curva de calibración, nos permite evaluar que tan bueno es el ajuste de nuestra curva de calibración al modelo elegido. De esta manera el valor esperable es el que se acerque a 1, por lo cual se consideran aceptables las mediciones con R^2 mayor a 0.9, de no ser así, se deberá repetir la medición. Como se observa en la gráfica las mediciones siempre tuvieron R^2 mayor a 0.95, por lo cual tenemos un muy buen ajuste.

20.2. Medición de magnesio

20.2.1 Generalidades sobre el magnesio

El magnesio es un elemento químico de símbolo Mg y de número atómico 12. Su comportamiento químico es semejante al del calcio, ya que ambos forman parte del grupo de los metales alcalinotérreo. Presenta un color blanco plateado.

La palabra "magnesio" deriva del latín "magnesium", y del nombre de una región de la Antigua Grecia. Fue reconocido como un elemento químico en 1755, por el químico y médico inglés Joseph Black.

Los compuestos de magnesio, principalmente su óxido, se utilizan en la agricultura e industrias químicas y de construcción. Se utiliza como aleación aluminio-magnesio en envases de bebidas, componentes de automóviles, aeronaves y en maquinarias. Se utiliza como agente reductor en la obtención de uranio y otros metales a partir de sus sales. El polvo de carbonato de magnesio ($MgCO_3$) es utilizado por gimnastas y levantadores de peso para mejorar el agarre de los objetos. Otros usos incluyen flashes fotográficos, pirotecnia, debido a la luz que desprende su combustión. En la industria farmacéutica, el hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, es comúnmente utilizado como antiácido o como laxante. El hidróxido de magnesio se obtiene al mezclar óxido de magnesio con agua.

20.2.2 Función biológica

El magnesio es un elemento químico de gran importancia para el ser humano. Forma parte de huesos y dientes, actúa como activador de numerosas coenzimas, participa en la síntesis de proteínas, interviene en la transmisión del impulso nervioso y en la relajación muscular, es necesario para el mantenimiento del equilibrio ácido-base, entre otras funciones.

La cantidad diaria recomendada es de 300-400 mg, cantidad que puede obtenerse fácilmente ya que se encuentra en la mayoría de los alimentos, siendo las semillas las más ricas en magnesio como el cacao, frutos secos, legumbres, y también hojas verdes de hortalizas. También lo podemos incorporar a través de suplementos dietarios. El magnesio además, es un componente habitual en aguas de consumo, en bajas concentraciones.

20.2.3 El magnesio en el ambiente

El magnesio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre, sin embargo al igual que el calcio, no se encuentra libre. Se halla en cantidades importantes en muchos minerales rocosos, como la dolomita, magnesita, olivina y serpentina, y en el agua de mar.

20.2.4 El magnesio en el agua

La presencia de sales de magnesio en el agua, al igual que ocurre con el calcio, depende fundamentalmente de las formaciones geológicas atravesadas por la misma previa a su captación. Las concentraciones de magnesio en aguas varían mucho, pero en general, son bajas para las aguas de consumo.

Como vimos, el magnesio junto al calcio constituyen lo que se llama "dureza" del agua. Las aguas duras, está vinculado a un mayor deterioro de cañerías y electrodomésticos, y con la necesidad de añadir más cantidad de jabón que con agua blandas. Pero por ser los valores generalmente bajos en aguas de consumo, y no presentar toxicidad para los seres humanos en dichos valores, la Organización Mundial de la Salud (OMS) tampoco propone ningún valor de referencia para el magnesio.

En la provincia de Santa Fe, la ley 11.220, establece como límite recomendado para el magnesio 30 ppm, y como máximo permitido de 50 ppm.

20.2.5 Determinación de magnesio en agua

La medición de magnesio en agua se puede realizar por espectroscopia de absorción atómica. Se basa en que cada muestra acuosa conteniendo el catión magnesio en solución, es introducida por aspiración dentro del equipo donde es atomizada y transformada luego en gas al introducirse en la llama. Una lámpara que emite una radiación con longitud de onda específica para el catión se hace incidir sobre la llama y esta radiación es absorbida por los átomos de calcio en estado gaseoso. Se mide la cantidad de radiación absorbida, la cual es proporcional a la concentración de magnesio de la solución. Se procesan simultáneamente con las muestras soluciones patrón y controles de calidad.

Control de calidad

Al igual que en todas las determinaciones que se realizan en nuestro laboratorio, la medición de magnesio en aguas cuenta con diferentes controles de calidad: QC, medición por duplicado, trabajo a ciegas. El ingreso de la muestra, la generación del código, y el procesamiento y análisis estadísticos se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

Equipos, materiales y soluciones utilizadas

Esta técnica, al igual que con el calcio, se realiza utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, que requiere además de un tubo de acetileno y un compresor de aire. No se utiliza ningún reactivo para la preparación de las muestras. Para la curva de calibración se utilizan 3 estándares de concentración de

magnesio de: 1, 5 y 10 ppm, y agua destilada. También utilizamos un QC de 5ppm.

Protocolo

Para iniciar, debemos rotular los tubos de Khan con el código de cada muestra de agua, recordando que las determinaciones se realizan por duplicado. También se rotulan tubos correspondientes al QC y a la recuperación.

Esta técnica, también utiliza una curva de calibración. Antes de comenzar la medición se deberán cargar los tubos Khan con los testigos de la curva de calibración, el QC y las muestras a medir. Se colocará en cada tubo las cantidades y soluciones que se presentan en la siguiente tabla:

Estándar (ppm)	Solución utilizada	Volumen añadido (ml)
0	H ₂ O destilada	2
1	Testigo 1	2
5	Testigo 2	2
10	Testigo 3	2
QC 5 ppm	Solución QC	2
MUESTRA	Muestras aguas	2 (o según dilución)

Como no se le añade ningún reactivo, en general, no es necesario tapar los tubos ni homogeneizar las muestras.

Una vez preparados todos los tubos a medir, se calibrará el equipo, realizando los mismos pasos indicados en el protocolo de calcio. Primero se encenderá el equipo, y se seleccionará la lámpara específica para Magnesio. Luego se deberán seleccionar los parámetros de medición específicos: corriente de la lámpara, atenuación, ganancia del equipo, longitud de onda óptima, presión de aire y acetileno.

Finalizado este proceso, comenzará la medición. Se colocarán los testigos uno a continuación del otro en el catéter de aspiración y se registrará el valor de

transmitancia. Luego colocaremos el QC y cada una de las muestras registrando los valores obtenidos al igual que se procedió con los testigos.

Al finalizar las mediciones seguiremos las instrucciones para apagado y limpieza del equipo.

Los datos obtenidos por la medición espectrofotométrica son finalmente cargados en el Software Atlantis 1.0.

Cuando todas las determinaciones fueron realizadas, este software emite un informe que se envía a quien remitió el agua para su análisis.

Precauciones de la técnica

Las indicadas en el protocolo de calcio, ya que el equipo utilizado es el mismo.

Resultados

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos en nuestro trabajo.

La *Figura 20.5* muestra una serie de boxplot según el tipo de agua que se analizó. La línea roja punteada representa el límite máximo indicado por la ley 11.220 de 50 ppm, y la línea verde representa el límite recomendado de 30 ppm.

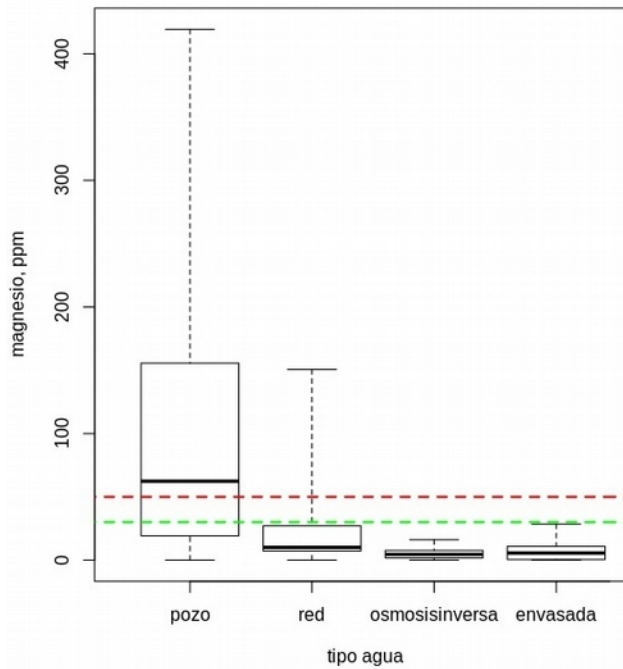


Figura 20.5

Como podemos observar, 50% aproximadamente de las aguas de pozo analizadas supera el límite máximo. Mientras que la mayor parte de las aguas de red, y la totalidad de envasadas y ósmosis se encuentra por debajo de dicho límite.

La *Figura 20.6* nos permite evaluar las concentraciones de magnesio halladas en las aguas medidas hasta el momento (n=161) y clasificarlas según su concentración.

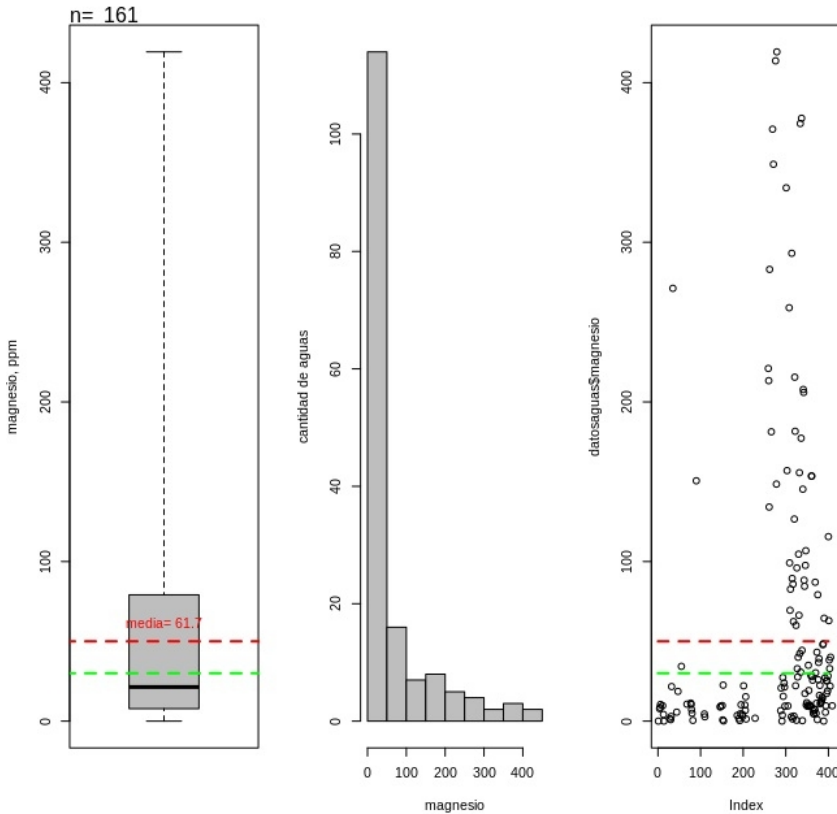


Figura 20.6

A diferencia del gráfico anterior, aquí no se tienen en cuenta los tipos de agua o la fuente de la cual se tomó, sino que ofrece una mirada global, integradora, de todas las muestras estudiadas. En estas gráficas, veremos dos líneas horizontales: la línea verde representa el límite recomendado por la ley 11220 de 30 ppm, mientras que la línea roja establece el límite de 50 ppm, que es el límite obligatorio. Analizando el boxplot de la izquierda, vemos que la mediana se encuentra por debajo de ambos límites, es decir, 50 % de las aguas se encuentran por debajo del límite recomendado, mientras que el otro 50 % lo supera. El gráfico central, un histograma de frecuencia, donde el eje vertical representa la cantidad de muestras y el eje horizontal la concentración de magnesio, es otra forma de mostrar los datos. El alto del rectángulo es una medida de la cantidad de muestras para un determinado rango de concentración de magnesio. Como se puede ver algo más de 100 muestras analizadas tuvieron concentraciones de magnesio inferior a 50ppm. En la gráfica de la derecha, cada punto es una muestra de agua; en el eje de las

ordenadas se encuentra la concentración de magnesio y en las abscisas, el número de agua analizada.

Finalmente, Atlantis 1.0 también permite realizar un análisis de control de calidad. En la *Figura 20.7* se muestran los gráficos arrojados por Atlantis.

Las UDS, como se aprecia en la imagen, se encuentra en los límites adecuados y con muy poca oscilación, indicando muy bajo error aleatorio y ausencia casi total de errores sistemáticos.

La pendiente de la recta indica cuántas unidades de transmitancia cambia por cada ppm que aumenta la concentración de magnesio, y es una medida de la sensibilidad de la técnica. Cuanto mayor sea la pendiente, más sensible será la técnica a las variaciones en la concentración del elemento a estudiar.

El R^2 es una medida de la linealidad de la curva de calibración, nos permite evaluar que tan bueno es el ajuste de nuestra curva de calibración al modelo elegido. De esta manera el valor esperable es el que se acerque a 1, por lo cual se consideran aceptables las mediciones con R^2 mayor a 0.9, sino se debe repetir la medición. Como se observa en la gráfica la mayoría de las mediciones tuvieron R^2 mayor a 0.98.

El CV% del QC debería ser menor a 10%, como se aprecia en la imagen, dio siempre valores muy bajos, indicando poco efecto de los errores aleatorios.

En la gráfica de puntos verdes, ordenada al origen, se observa el valor de la transmitancia a concentración de magnesio 0 ppm, nos indica la estabilidad de los reactivos. Se espera que su valor sea relativamente constante con el transcurrir del tiempo, con algunas oscilaciones que no tengan una tendencia a la suba o a la baja. Como podemos observar en el gráfico, este control de calidad muestra la progresión esperada en la técnica.

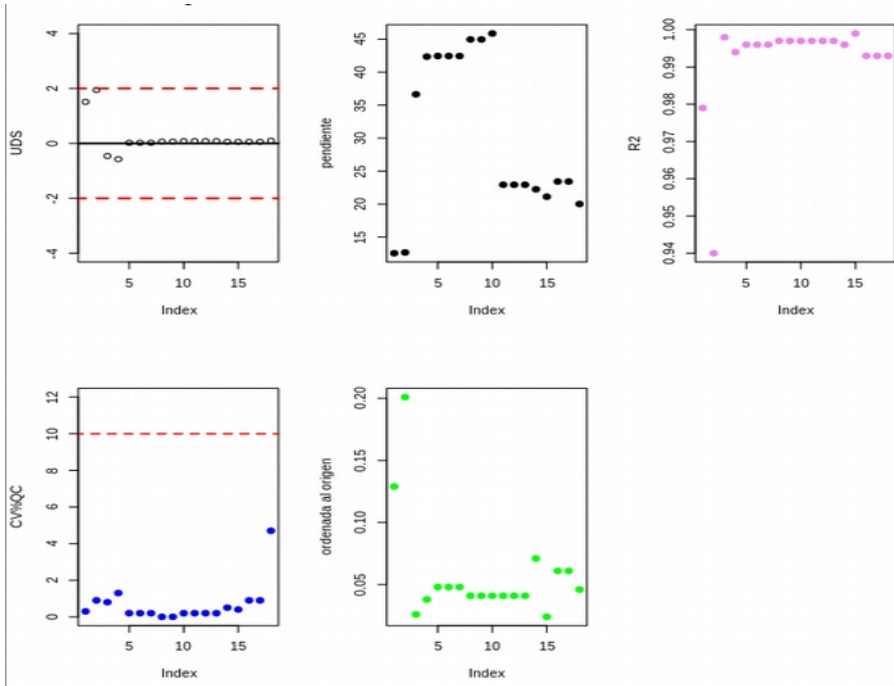


Figura 20.7

21. MEDICIÓN DE SULFATO

Neira MV, Vaquero SP

21.1. Generalidades sobre el sulfato

Los sulfatos son las sales o ésteres del ácido sulfúrico. Su estructura básica es un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno, por lo que su fórmula química es SO_4^{2-} , Figura 21.1.

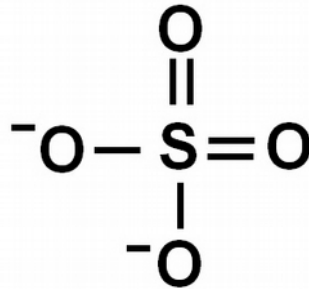


Figura 21.1. Estructura del sulfato

Conociendo su estructura, conozcamos un poco más de sus elementos constituyentes.

El azufre es un elemento químico que se ubica la posición 16 en la tabla periódica. Su símbolo químico es S a raíz de su nombre proveniente del latín *sulphur*. Es un no metal, de color amarillo-anaranjado, con un fuerte olor característico, muy común en zonas con actividad volcánica.

El azufre es utilizado en la producción de ácido sulfúrico para baterías, como fertilizante, en la fabricación de cerillas e insecticidas, además de tener propiedades fungicidas. Es conocido desde la antigüedad, aunque no existen precisiones sobre el momento exacto en que se descubrió. Sobre la salud, los compuestos que contienen azufre suelen ser tóxicos cuando se lo consume en grandes cantidades, con posibilidad de causar efectos neurológicos, daño en las funciones hepática y renal, efectos dermatológicos, entre otros. Sin embargo, varios estudios han demostrado que puede aliviar algunos dolores, como el producido por la artritis y la fibromialgia. Es por esto que se recomiendan los baños termales a personas con estas afecciones, ya que las aguas termales, al provenir de fuentes volcánicas, contienen azufre. Además, este es un elemento

químico esencial, dado que forma parte constituyente de dos aminoácidos: cisteína y metionina.

El oxígeno, por su parte, es un elemento químico que ocupa el lugar 8 en la tabla periódica, con símbolo químico O. Fue descubierto por químico inglés Joseph Priestly en 1774, pero fue nombrado por el químico francés Antoine Laurent Lavoisier, quien utilizó un neologismo del griego formado a partir de *oxys* que significa ácido y el sufijo *gono*, origen o productor; ya que él creía que el oxígeno era necesario para la formación de ácidos. Es un elemento no metálico, altamente reactivo, lo que favorece que forme compuestos con la mayoría de los elementos. Es el tercer elemento más abundante del universo (luego del hidrógeno -H- y helio -He-) y, además, es uno de los átomos constituyentes del agua. La vida, como la conocemos, no sería posible en su ausencia.

Ahora volvamos a nuestro compuesto de interés: el sulfato. Sabemos que las propiedades químicas de los átomos pueden modificarse al formar moléculas y este caso no es la excepción. Como vimos, al sulfato se le pueden unir diferentes átomos. Pudiendo hallarse como sulfato de sodio utilizado en la fabricación del vidrio y como aditivo de algunos detergentes por su poder desinfectante; sulfato de cobre empleado en la industria de la goma y como fertilizante; sulfato de calcio dihidratado que es el yeso; o baritina que es el sulfato de bario vinculado con la industria del caucho y en la fabricación de ciertos pigmentos a los que le imprime un color blanco característico. El sulfato de magnesio es muy utilizado en medicina por su efecto antiinflamatorio y miorrelajante, además se emplea en la prevención de convulsiones en una complicación grave del embarazo: la eclampsia.

El sulfato ocupa un papel importante en los organismos vivos, relacionado a reacciones de sulfatación y desulfatación. Estas reacciones son catalizadas por enzimas conocidas como sulfotransferasa (SULT) y sulfatasas, respectivamente. En las reacciones de sulfatación se agrega un grupo sulfato a una molécula que contiene un grupo oxhidrilo y con quien forma un enlace éster. Las reacciones de sulfatación están relacionadas a la fase II de los procesos de detoxificación, en que el agregado de sulfato aumenta la solubilidad del compuesto posibilitando así su eliminación en forma soluble por bilis y orina. La Figura 21.2 muestra el proceso de sulfatación de la hormona T4 transformándose en sulfato de T4, de mayor solubilidad en agua.

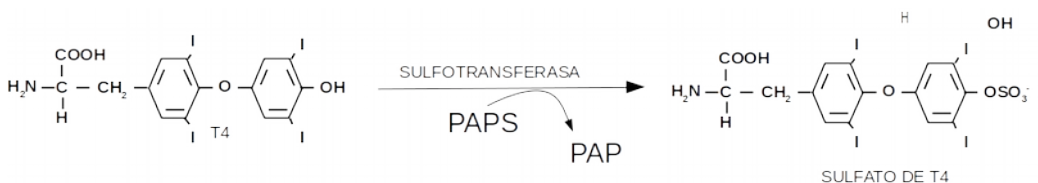


Figura 21.2

Las reacciones de sulfatación utilizan como donador de grupos sulfato a la molécula fosfoadenosil fosfosulfato (PAPS), que al entregar su grupo sulfato se transforma en fosfoadenosil fosfato (PAP). El PAPS se sintetiza en una serie de pasos a partir del ATP por agregado de sulfato.

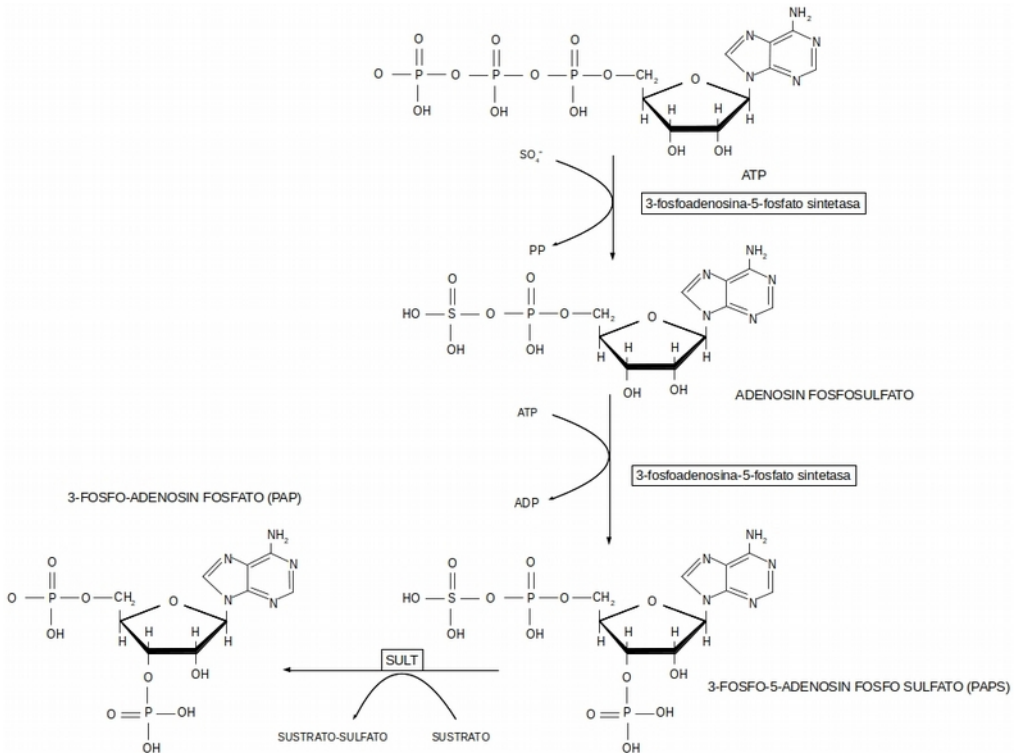


Figura 21.3. Síntesis del fosfoadenosil fosfosulfato, donador de grupos sulfato.

Están descrito más de una docena de isoenzimas de la sulfotransferasas que se diferencian en expresión tisular y estructura primaria, pero todos tienen como función el agregado de grupos sulfato a moléculas propias como hormonas, xenobióticos, fármacos y tóxicos.

21.2. El sulfato en el agua

El sulfato se puede encontrar en casi todas las aguas naturales, a las que arriba como consecuencia de lluvias por arrastre de gases con azufre, o por la actividad industrial. Las concentraciones más elevadas suelen encontrarse en aguas subterráneas. El sulfato de aluminio se incorpora a las aguas como parte de la potabilización en un proceso denominado floculación.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que los valores que se presentan en el agua de consumo humano no producen efectos perjudiciales sobre la salud. Razón por la cual, no establece límites recomendados. Pero sí considera que puede afectar la aceptabilidad del agua de consumo humano, por modificar su sabor. La presencia de sulfato puede generar un sabor perceptible en niveles muy altos y podría provocar un efecto laxante en consumidores no habituados. El deterioro del sabor varía en función de la naturaleza del catión asociado; se han determinado umbrales gustativos que van de 250 ppm para el sulfato de sodio a 1000 ppm para el sulfato de calcio. Niveles mayores a 1000 ppm se han correlacionado con la aparición de efectos catárticos.

La ley 11220 que regula las aguas de consumo de la Provincia de Santa Fe, y el Código Alimentario Argentino, recomiendan valores menores a 200 ppm, con un límite máximo obligatorio de 400 ppm.

21.3. Determinación de sulfato en agua

Si bien existe una técnica turbidimétrica, la utilizada en nuestro laboratorio para la determinación de sulfato en agua es una técnica radiométrica que utiliza un isótopo radiactivo del bario, el ^{133}Ba . Este isótopo es un emisor gamma con fotones de alta energía, por lo que requiere cuidados especiales para su utilización. Si bien la dosis anual permitida no alcanza a la que se emplea en nuestro laboratorio, al ser material radiactivo son necesarios ciertos cuidados de protección medioambiental y del personal.

La técnica se fundamenta en la precipitación del sulfato de una solución en presencia de cloruro de bario (BaCl_2) en solución que contiene trazas de ^{133}Ba . La radiactividad en el precipitado es proporcional a la cantidad de sulfato en la muestra de agua a medir.

Es importante aclarar que para poder trabajar con isótopos radiactivos se debe contar con un cuarto especial, que -cumpliendo una serie de requisitos- debe ser autorizado por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) de la República Argentina. Debe existir, además, una persona responsable de la seguridad radiológica con la autorización correspondiente emitida por la mencionada entidad, permisos sin los cuales no es posible trabajar con radiactividad.

El ^{133}Ba debe guardarse en un bunker de plástico dentro de otro bunker de plomo, necesarios ambos para el bloqueo de la emisión de radiactividad. La emisión radiactiva es de tipo gama y es detenida por un espesor de plomo de varios milímetros. Como es de esperar, estos bunkers se encuentran en el cuarto de radioisótopos que, además, cuenta con micropipetas, tips y todo el material necesario para las determinaciones que emplean radiactividad, ya que no es

correcto mezclar elementos de laboratorio que estén en contacto con radiactivos con otros que no lo estén, requisito necesario para mantener la seguridad de los trabajadores.

La Figura 21.4 muestra parte de la ficha técnica del Ba¹³³. Este isótopo debe ser manejado cuidadosamente siguiendo estrictas reglas de protección. Como se puede ver en la ficha, parte de la radiación emitida tiene una energía de 356 KeV, la cual puede rápidamente acumular daños en el organismo sin los cuidados necesarios. Este isótopo pertenece a los isótopos de riesgo 3, por ello la ARN autoriza solo la compra y manejo de una baja cantidad del mismo.

RADIONUCLIDE AND RADIATION PROTECTION DATA HANDBOOK (2002)

Barium - 133

Half life: 10.5 years
 Specific activity: 9.47E+12 Bq.g⁻¹

¹³³Ba₅₆

Risk group: 3
 Risk colour: Yellow

Main emissions (keV)								
	Gamma or X		Beta (E _{max})		Electrons		Alpha	
	E	%	E	%	E	%	E	%
E1	31	99			45	46		
E2	81	34			75	7		
E3	356	62			320	1		
% omitted		63				34		

Exemption levels	
Quantity (Bq)	-
Concentration (Bq.g ⁻¹)	-

Transport (TBq)	
IAEA ST1 A ₁ value	3E+0
IAEA ST1 A ₂ value	3E+0

Figura 21.4

En la puerta del cuarto de trabajo debe figurar el mensaje de la Figura 21.5 y es prohibida la entrada a personas no autorizadas

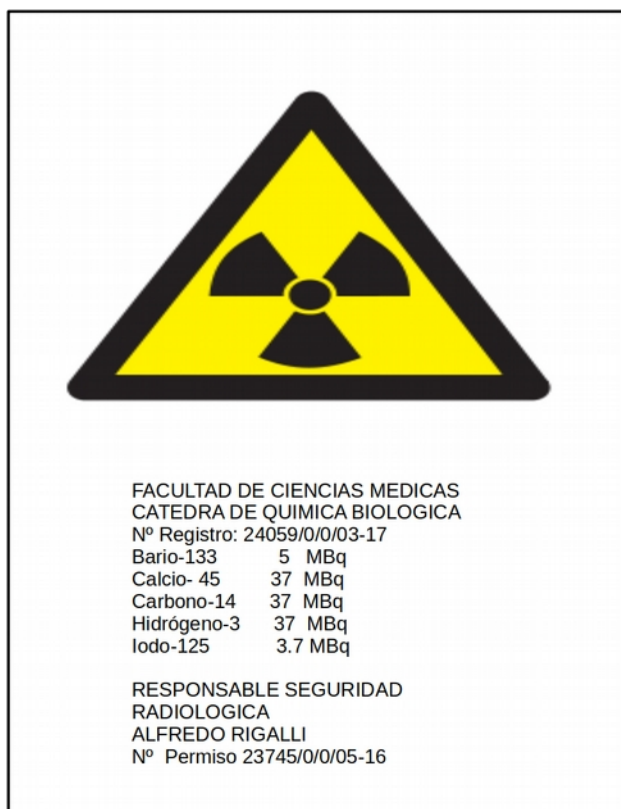


Figura 21.5. Cartel obligatorio en el cuarto de radioisótopos

21.3.1 Control de calidad

Esta técnica posee controles de calidad que se llevan a cabo en todas las mediciones: se realiza por duplicado, se trabaja a ciegas, se procesa junto con las muestras una solución control de calidad (QC) de concentración conocida y se realiza la prueba de adición-recuperación.

El ingreso de la muestra, la generación del código, y el procesamiento y análisis estadísticos se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

21.3.2 Equipos, materiales y soluciones utilizadas

Esta técnica se realiza utilizando un contador de centelleo sólido, Figura 21.6. También se requiere de un equipo de aspiración y una centrifuga. Los materiales que se emplean son tubos Eppendorf y micropipetas con tips descartables. Como

medidas de seguridad se trabaja con guantes descartables y guardapolvo. Está terminantemente prohibido el trabajo de mujeres embarazadas con esta técnica y en caso de ser una mujer quien opera estos equipos debe ser muy cuidadosa, ya que la radiación ejerce mayor efecto sobre células en activa mitosis, como ocurre en el embrión en las primeras semanas del embarazo. Ante la duda de embarazo, no se debe hacer cargo la persona del trabajo con radioactividad.

Se utiliza una Solución de Trabajo compuesta por $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de Bario dihidratado), HCl 0.6M y ^{133}Ba de 1000000 cpm (material radiactivo). Para la curva de calibración se utilizan tres estándares de concentración de sulfato de: 100, 500 y 1000 ppm, y agua destilada. Los testigos se preparan utilizando una Solución Stock SO_4^{2-} 9600 ppm. También utilizamos un QC de 400 ppm.



Figura 21.6

21.3.3 Protocolo

Los tubos Eppendorf se rotulan con el código del agua a analizar. Es necesario preparar todo el material a utilizar en el laboratorio y cargar las muestras de agua antes de ir al cuarto de radioisótopos, ya que, no se recomienda sacar material de allí por el riesgo de contaminación radiactiva.

Cada tubo Eppendorf se carga según la tabla siguiente:

	H ₂ O	Testigos (ul)	QC (ul)	Muestra (ul)
Blanco [0 ppm]	500	-	-	
Testigo 1 [100 ppm]	400	100	-	
Testigo 2 [500 ppm]	400	100	-	

Testigo 3 [1000]	400	100	-	
Solución QC [400]	400	-	100	
M (-)	100	-	-	400
M (+)	-	100 (Testigo	-	400
Muestra	Según			500 (o según

Los testigos y la solución *quality control* (QC) son diluciones que se realizan a partir de una solución stock que tiene una concentración de SO_4^{2-} de 9600 ppm. M (+) es la muestra a la cual se añade el testigo 1 para realizar la prueba de adición-recuperación. M (-) es la misma muestra sin el agregado del testigo 1.

Terminada la carga en los tubos Eppendorf de las muestras y los testigos, que se realiza en el CUEM, se deja el laboratorio para ir al cuarto de radioisótopos. A partir de este momento todo lo que utilicemos debe quedar en el mismo como medida de protección. Allí se carga en todos los tubos 100 μl de la solución de trabajo con ^{133}Ba . La solución se retira del bunker solo al momento de ser utilizada, y luego se guarda de manera inmediata, para estar expuestos al material radiactivo el menor tiempo posible.

Los tubos deben taparse, pasar por el vortex para homogeneizar y dejar reposar por una hora, al término de la cual se pasará por la centrífuga a 10500 rpm durante 15 minutos, *Figura 21.7*.



Figura 21.7. Izquierda: centrifuga para tubos Eppendorf. Derecha: vista superior de la centrifuga

Luego se dejan reposar por 3 días, transcurridos los cuales se cortan las tapas de los tubos Eppendorf con un alicate *ad hoc*.

A continuación, se aspira el sobrenadante, evitando la pérdida del precipitado (que se ve de color blanco), sobre una pileta sin sifón utilizando una lupa con iluminación, *Figura 21.8*. Para aspirar se emplea una aguja 0,8x40 mm.

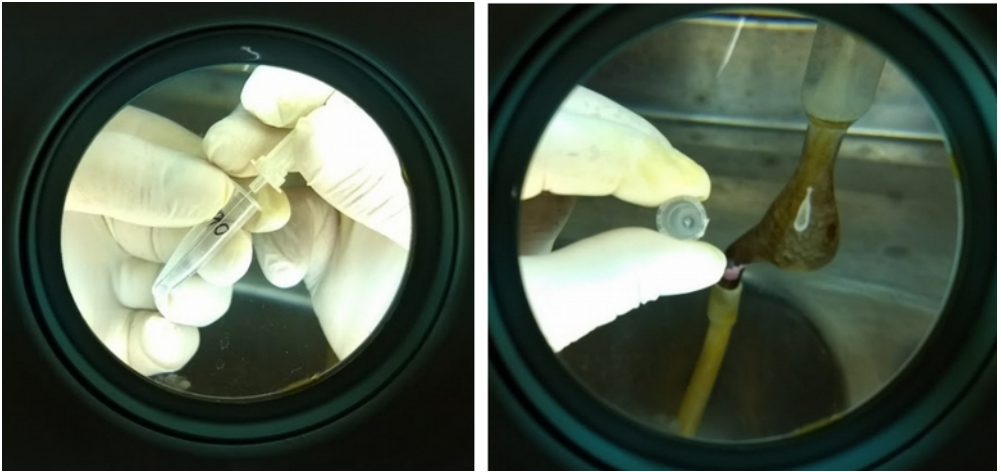


Figura 21.8. Izquierda: proceso de aspiración del sobrenadante, realizado bajo lupa con iluminación. Derecha: tubo luego de eliminar el sobrenadante. En el medio del tubo se observa un pequeño punto blanco que es el precipitado de BaSO_4

Ahora los tubos Eppendorf están listos para ser medidos. Para ello se emplea un contador de centelleo sólido, *Figura 21.9*. El tubo con el sulfato de bario radiactivo se introduce en una parte del aparato conocida como "pozo", que posee un grueso blindaje de plomo para evita la interferencia con radiaciones externas. Este aparato permite determinar la radiactividad presente en el tubo, lo que es equiparable a la concentración de sulfato en la muestra.



Figura 21.9

El contador de centelleo debe encenderse y programarse, para lo cual se fija el número máximo de cuentas por minuto en 100000. Luego se fija el tiempo de lectura en 1 minuto. Finalmente, y antes de comenzar las mediciones, se debe medir el fondo, lo que significa la radiactividad que existe en el ambiente, a fin de no sobreestimar las mediciones. Para esto, se pone a contar sin colocar ningún tubo Eppendorf. Luego se coloca un tubo por vez y se mide durante un minuto. El contador arroja un valor de cuentas por minuto (cpm) que será el valor que cargaremos en el software Atlantis 1.0, que informará la concentración de sulfato en el agua analizada. Además todos los valores obtenidos se registran en un cuaderno.

21.3.4 Desecho de residuos radiactivos

Una vez finalizada la medición, los tubos Eppendorf se deben desechar en una bolsa roja especial de residuos patogénicos, junto con los tips utilizados para la carga del isótopo, las tapas de los tubos Eppendorf, los guantes y el papel absorbente que hayamos utilizado. Esta bolsa luego será recogida por una empresa especializada en la recolección de residuos de este tipo.

El residuo líquido del sobrenadante absorbido de los tubos Eppendorf se desecha en la pileta, mientras se deja correr abundante agua para lavar, dejando abierta la canilla y evitando salpicaduras. Contrariamente a lo que pudiera pensarse, esta forma de descartar el residuo líquido no agrega radiactividad al medio ambiente, dado que la cantidad de material radiactivo volcado al ambiente no es mayor que la existente naturalmente como consecuencia de la presencia de isótopos del Radón y el Potasio. Esta forma de disposición de los residuos es aprobada por la ARN luego de evaluar una minuciosa descripción de la técnica utilizada y la cantidad de residuos a descartar. Además la ARN aprueba el cuarto utilizado que debe tener mesadas de acero inoxidable para evitar acumulación de material radiactivo por absorción y la pileta de desagüe no tiene que tener sifón para evitar el depósito del material descartado.

Cuando se puso a punto esta técnica en el laboratorio, se realizaron diversos cálculos que permitieron asegurar que su realización es segura, sin producir contaminación ambiental ni peligros en su desecho. Además, fue necesario determinar qué nivel de radiación resulta de su realización, para demostrar que es seguro trabajar con las dosis utilizadas.

Todos los procedimientos se realizan de acuerdo a las normas establecidas por los entes reguladores. En las condiciones actuales de trabajo ningún operario del laboratorio alcanza la dosis biológica máxima permitida por la legislación, cuyo valor es 20 mSv/año. En las condiciones descriptas un laboratorista del CUEM recibe una dosis biológica de 0,002 mSv/año, 10000 veces menor que lo máximo permitido, por lo que se considera una técnica de baja irradiación.

21.3.5 Accidentes

Como existe riesgo de derrame de material radiactivo, se debe trabajar sobre una mesada de metal lisa, preferentemente acero inoxidable. Si sucediera, se debe secar con papel absorbente, que será desechado en la bolsa roja de residuos patogénicos junto con el resto del material utilizado para la determinación. Al mismo tiempo se debe encender el contador de centelleo sólido y seguir limpiando hasta que la medida arrojada por el contador no discrepe del fondo. Es importante recordar que cada elemento radiactivo tiene una vida media característica, tiempo

necesario para que la concentración disminuya a la mitad. En el caso del bario, esta es del 10 años, lo que significa que se requieren 10 años para que la concentración disminuya a la mitad. Es por esta razón que los elementos utilizados se desechan en una bolsa especial, y no se espera que transcurra el tiempo necesario para el decaimiento del isótopo como si ocurre con otro tipo de materiales radiactivos. Para que se considere seguro se deben esperar 8 vidas medias, y en el caso del bario, esperar 80 años no sería posible.

21.3.6 Resultados

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos en nuestro trabajo.

En la *Figura 21.10*, en el boxplot de la izquierda se puede observar una línea verde con el límite recomendado de concentración de sulfato en agua de 200 ppm y una línea roja con el límite máximo de 400 ppm, según la ley 11220. Como se puede apreciar, más del 75 % de las aguas analizadas se encuentran por debajo del límite de 200 ppm, pero existen algunas muestras que superan incluso el límite obligatorio. En la abscisa del histograma central se encuentra la concentración de sulfato, mientras que en la ordenada, la cantidad de aguas. Nuevamente se puede apreciar que la mayoría de las aguas poseen concentraciones bajas del elemento estudiado. En el gráfico de la derecha cada punto representa una muestra, siendo la abscisa el número de la muestra, y la ordenada, la concentración de sulfato obtenida. Se nota la escasa cantidad de muestras que superan el límite obligatorio.

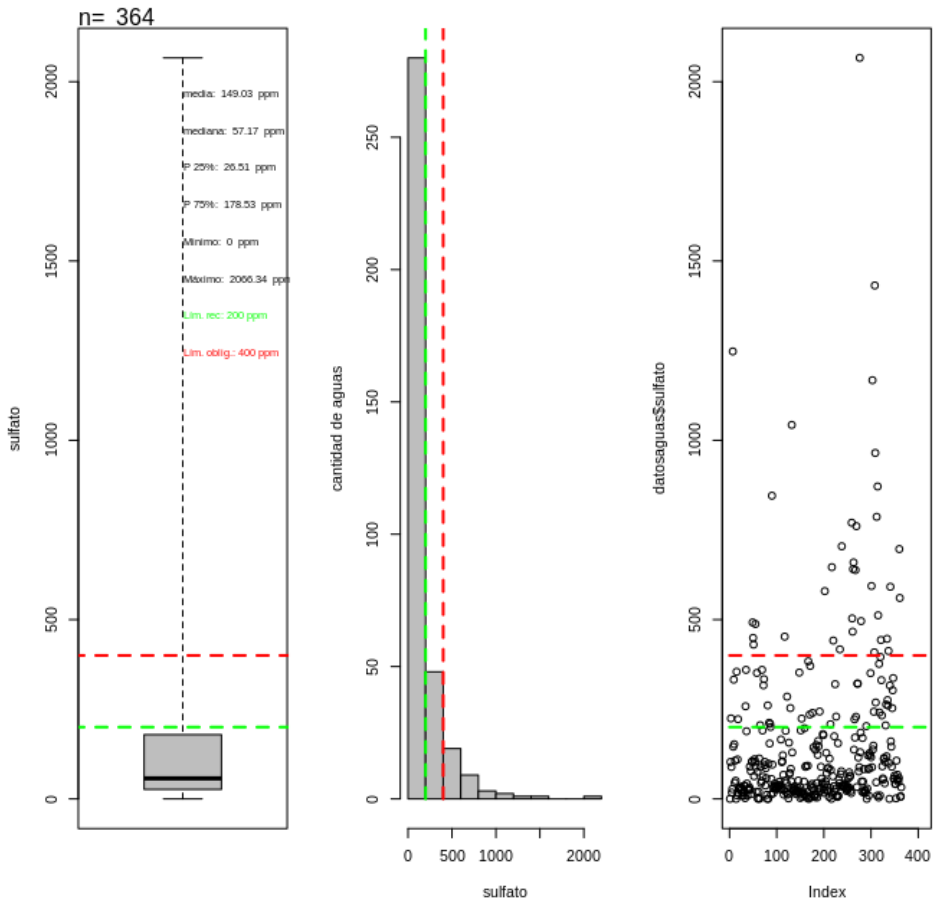


Figura 21.10. La línea verde de guiones representa el límite recomendado por la ley 11220 (200 ppm) y la línea roja de puntos el límite obligatorio (400 ppm)

La *Figura 21.11* corresponde a la concentración de sulfato en función del tipo de agua analizada. Nuevamente, la línea verde representa el límite recomendado y la línea roja, el límite obligatorio. Como se puede observar, más del 75 % de todos los tipos de agua analizada se encuentran por debajo del límite obligatorio de 400 ppm. La totalidad de las aguas de ósmosis inversa, envasada, superficial y de filtro se encuentra por debajo del límite recomendado de 200 ppm. Además, la línea negra gruesa que se encuentra dentro de la caja de cada boxplot representa la mediana que en todos los casos se ubica por debajo del límite recomendado de 200 ppm. Finalmente, las aguas que presentan mayor variación entre el valor máximo y mínimo son las aguas de pozo, seguidas por las aguas de red y, en tercer lugar,

otras aguas. Cabe aclarar que por agua superficial se entiende aquella obtenida de ríos, y en la categoría “otras” se incluyeron aquellas aguas que no son de consumo pero fueron analizadas, tales como aguas de tanques comunitarios, arroyos, etc.

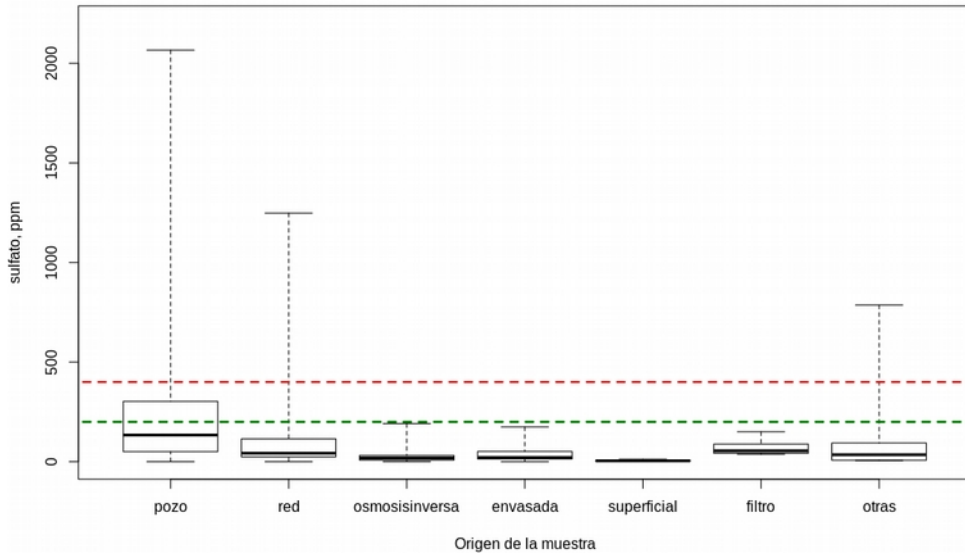


Figura 21.11

Para concluir, analizaremos los gráficos de algunos controles de calidad que realizamos en nuestro laboratorio, *Figura 21.12*. Cada punto de los gráficos siguientes representa una medición.

El gráfico de UDS marca las unidades de desvío estándar que deben fluctuar entre -2 y 2, de esta manera obtenemos información sobre la diferencia que existe entre el valor de referencia (QC) y el valor promedio medido.

En la siguiente gráfica, con puntos negros se representan los valores de la pendiente de la curva de calibración que se obtuvo en cada medición. La pendiente es una medida de cuántas unidades de absorbancia cambia por cada ppm que aumenta la concentración de sulfato. Por lo tanto, mide la sensibilidad de la técnica. Los dos lotes de puntos que se pueden observar se deben a un cambio en la metodología y unidades de medición.

El tercer gráfico, R^2 , marcado con puntos de color rosado, se evalúa la linealidad de la curva de calibración, que posibilita evaluar qué tan bueno es el ajuste de la

curva de calibración al modelo elegido. Se esperan resultados lo más cercanos a 1 posibles, tomando como aceptables aquellos que superen 0.95. Podemos observar que el ajuste de la técnica es muy bueno porque siempre supera dicho valor.

El cuarto gráfico, con puntos azules, muestra el CV% QC, que es el coeficiente de variación porcentual del QC. En este caso, se analiza la variación que arroja la determinación y su duplicado. Recordemos que considera como apropiado cuando se obtienen valores inferiores a 10 %. Podemos observar que en algunas mediciones superó dicho valor, causado por distintas dificultades que atravesamos en el desarrollo de la técnica. En su mayoría obtuvimos valores inferiores o cercanos al 10 %, pero lo deberemos seguir evaluando en las mediciones futuras.

En el quinto gráfico se aprecia la ordenada al origen, parámetro que muestra las cpm medidas por el contador de centelleo cuando la concentración de sulfato es de 0 ppm, brindando información sobre la estabilidad de los reactivos y el funcionamiento del equipo.

La última gráfica muestra el porcentaje de recuperación. Este valor se vincula con la técnica de adición-recuperación, esperando valores comprendidos entre 90 y 100%. Podemos notar que los valores en un comienzo no fueron los esperados, pero con el correr del tiempo pareciera dar valores cada vez más cercanos al rango correspondiente.

MEDICIÓN DE SULFATO

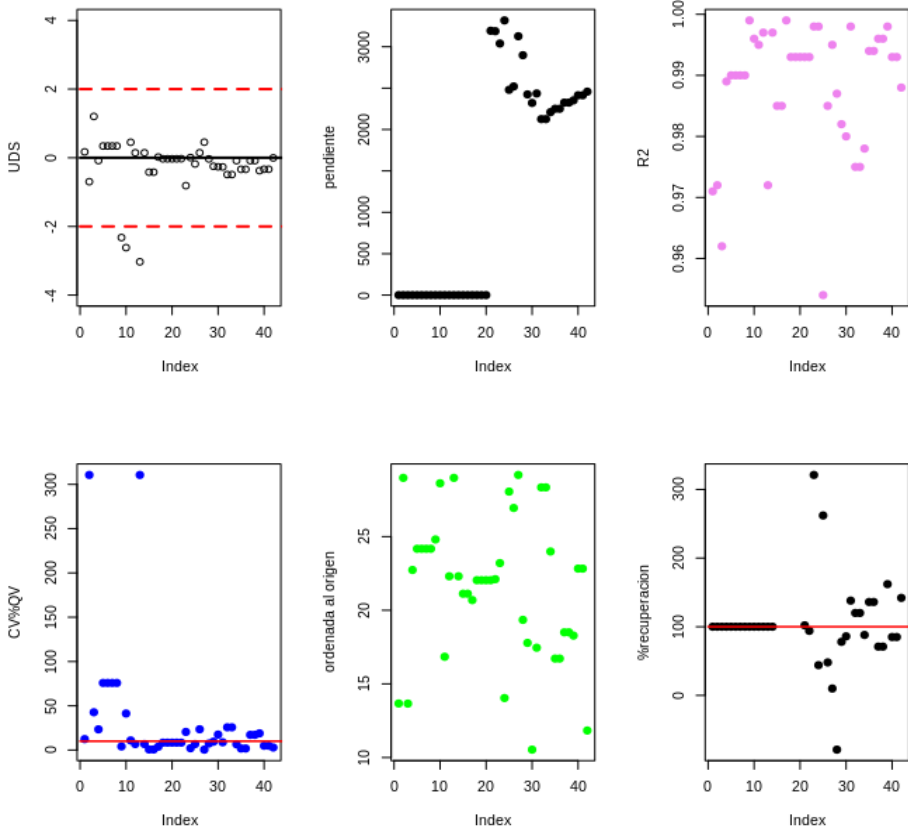


Figura 21.12

MEDICIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN EL AGUA

Generalidades sobre Materia Orgánica

La materia orgánica disuelta (MOD) es una compleja mezcla heterogénea de macromoléculas, cuyos principales componentes en las aguas dulces son sustancias húmicas, carbohidratos y aminoácidos. Puede ser originada por la descomposición del material biológico procedente de animales, plantas y microorganismos.

La materia orgánica consiste en millares de componentes, como partículas macroscópicas, coloides o macromoléculas disueltas que pueden causar color, olor, sabor, el desarrollo de microorganismos patógenos o implicar la presencia de materia no biodegradable. Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son proteínas (40-60%), carbohidratos (25-50 %), aceites y grasas (10%).

Clasificación de contaminantes de aguas residuales

Los suministros de agua se clasifican en tres categorías: aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas meteorológicas.

Los contaminantes del agua en función a la calidad o las características del agua se clasifican en: físicos, químicos y biológicos. Estas impurezas por el lado de las características químicas deben su origen a contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Los contaminantes orgánicos dan como resultado la disminución del oxígeno, producto de la degradación biológica de estos compuestos por los organismos vivos. En el caso de los contaminantes inorgánicos, el resultado es su posible efecto tóxico.

Químicos	Químicos Corrientes	Metales tóxicos (hierro, manganeso, plomo, mercurio, arsénico, cadmio, cobre, etc.)
		Compuestos nitrogenados (amoníaco, nitrato, nitrito, carbonato o bicarbonato de calcio y magnesio)
		Aniones (fluoruro, sulfato y silicatos)
		Sustancias orgánicas
	Carácter antropogénica	Cianuros y fenoles
Biológicos	Bacteria	<i>Salmonella typhi</i> , <i>Leptospira</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Yersinia</i> , <i>Vibrio cholerae</i> , <i>Shigella</i> .
	Virus	Adenovirus, rotavirus
	Hongos	<i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Candida albicans</i> .
	Helminetos	<i>Ascaris lumbricoides</i> , <i>Fasciola hepática</i> , <i>Taenia saginata</i> , tricocéfalos.

Características bacteriológicas de las aguas naturales y potables

El agua contiene organismos vivos que reaccionan con sus elementos físicos y químicos. Los microorganismos causantes de enfermedades que se transmiten por el agua la hacen peligrosa para el consumo humano.

De acuerdo al uso que se le dará al agua, son los requisitos de calidad de la misma. Por lo común la calidad se juzga como el grado en el cual se ajusta a los estándares físicos, químicos y biológicos fijados por normas nacionales e internacionales. Es importante conocer los requisitos de calidad para casa uso a fin de determinar si se requiere tratamiento y qué procesos se deben aplicar para alcanzar la calidad deseada. Los estándares de calidad también se usan para vigilar los procesos de tratamiento y corregirlos de ser necesario.

Las aguas poseen en su constitución una gran variedad de elementos biológicos desde microorganismos hasta peces. El origen de los microorganismos puede ser natural, pero también provenir de contaminación por vertidos cloacales y/o industriales, como asimismo por arrastre de los existentes en el suelo por acción de la lluvia. La calidad y cantidad de microorganismos va acompañando las características físicas y químicas del agua, ya que cuando el agua tiene temperaturas templadas y materia orgánica disponible, la población crece y se diversifica.

Del reino vegetal, las que adquieren significación en la Ingeniería Sanitaria y en la potabilización de aguas son las algas y bacterias aunque la presencia de hongos, mohos y levaduras es un índice de la existencia de materia orgánica en descomposición.

Algas: contienen clorofila necesaria para la actividad fotosintética y por lo tanto necesitan la luz solar para vivir y reproducirse. La mayor concentración se da en los lagos, lagunas, embalses, remansos de agua y con menor abundancia en las corrientes de agua superficiales. Las algas a menudo tienen pigmentos de colores que nos permite agruparlas en familias:

- Clorofíceas: son de color verde. En grandes concentraciones, algunas de ellas generan olores ícticos (de pescado o pasto) al agua y toma una coloración verdosa.
- Cianofíceas: son las algas azul verdosas. Algunas de ellas comunican al agua olores muy desagradables y suelen desarrollarse con tal abundancia que cubre los embalses.
- Diatomeas: son de color amarillo verdoso y a menudo dan olores aromáticos o ícticos.

Bacterias: las bacterias que se pueden encontrar en el agua son de géneros muy numerosos, se verán aquí las que son patógenas para el hombre. Las bacterias coliformes y los estreptococos que se utilizan como índice de contaminación fecal. Recordemos que según necesiten o no oxígeno libre para vivir se las llama aerobias o anaerobias, existe un tercer tipo que se desarrolla mejor en presencia de oxígeno pero pueden vivir en medios desprovistos del mismo y se las denomina anaerobias facultativas.

- Bacterias propias del agua: son frecuentes las de género *Pseudomonas*, *Serratia*, *Flavobacterium* y *Chromobacterium*, en general dan coloración al agua (rojo, amarillo anaranjado, violeta, etc.)
- Bacterias del suelo: son arrastradas por el agua de lluvia a los cursos superficiales en gran mayoría son aerobias, pertenecientes al género *Bacillus* y

otras que tienen un papel preponderante en la oxidación de materia orgánica y sales minerales.

- Bacterias intestinales: los organismos más comunes que se encuentran en el tracto intestinal son de los géneros Clostridium, Estreptococos, Salmonella, Espirilos, Bacteriófagos, Shigella y también merecen citarse las Vibrio cholerae y la Leptospira.

Hongos, mohos y levaduras: en general son incoloras. Todos estos organismos son heterótrofos y en consecuencia dependen de la materia orgánica para su nutrición.

Del reino animal nos encontramos los siguientes, que tienen importancia significativa:

Protozoarios: de todos los que pueden encontrarse en el agua, el más importante por su toxicidad es la Entamoeba histolytica que produce la disentería amebiana.

Moluscos: son importantes ya que son huéspedes intermedios de los gusanos de la clase Trematodos del grupo Platelminetos.

Platelminetos: el más importante es el Echinococcus granulosus que produce la enfermedad llamada hidatidosis.

Helmintos: se incluyen los anélidos y los Troquelminetos que comprenden los rotíferos y los Nematelminetos entre los cuales hay varias especies patógenas para el hombre: Dracunculus medinensis, Ascaris lumbricoides, Trichuris trichiura, Enterobius vermicularis, Necator americanus y Ancylostoma duodenale.

Por último un gran número de animales o vegetales microscópicos que flotan libremente en el agua y reciben el nombre genérico de plancton, el cual tiene importancia para juzgar la calidad sanitaria del agua.

Determinación Industrial de Materia Orgánica en agua

Los métodos de medición de la contaminación orgánica en el agua son diversos según el parámetro que estudiemos. Los más importantes son los siguientes:

1. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO): Es la cantidad de oxígeno necesaria para que los microorganismos aerobios oxiden la materia orgánica presente en el agua. Se determina por diferencia entre el oxígeno disuelto en un inicio y pasado un determinado tiempo.
2. Demanda química de oxígeno (DQO): evalúa el oxígeno necesario para oxidar la materia presente en el agua a través de un oxidante químico. Se verá en profundidad más adelante.

3. **Carbono orgánico total (COT):** El carbono orgánico total es la cantidad de carbono que contienen los compuestos orgánicos no volátiles. Es el material derivado de la descomposición de las plantas, el crecimiento bacteriano y las actividades metabólicas de los organismos vivos, o de compuestos químicos. Para su determinación se introduce la muestra en una cámara de combustión en presencia de un catalizador. Se puede calcular el carbono orgánico total a partir del análisis infrarrojo del dióxido de carbono producido en la combustión.
4. **Carbono orgánico disuelto (COD):** El COD es la fracción del COT que pasa a través de un filtro con diámetro de poro de $0.7 \mu\text{m}$ y a la cual se le elimina el carbono inorgánico por acidificación y aireación.

Carbono orgánico total

El interés en el análisis y cuantificación del COT, radica en que este parámetro se utiliza comúnmente como indicador de la calidad del agua cruda destinada al tratamiento de potabilización y como indicador de la materia orgánica que permanece remanente después de los procesos destinados a su eliminación durante el proceso de potabilización.

Entre los métodos habituales de oxidación se encuentran los agentes químicos (como el persulfato), la combustión (normalmente ayudada por un catalizador), la exposición a radiación ionizante (como la luz ultravioleta), la exposición a calor o alguna combinación de estos métodos.

Catalizador

La muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción, a 680°C , rellena con un catalizador oxidante. El agua se vaporiza y el carbono (orgánico e inorgánico) se oxida a CO_2 . Este CO_2 se transporta, en corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo.

Dado que con el procedimiento anteriormente descrito se determina carbono total (TC), se debe medir también el carbono inorgánico (IC), para obtener el TOC por diferencia.

El IC se mide inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido fosfórico. Bajo condiciones ácidas todo el IC se convierte en CO_2 , que se mide en el analizador de infrarrojos. En estas condiciones el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el IC.

En la mayoría de las muestras de agua, la fracción de IC es muy superior a la fracción de TOC, por lo que, en numerosas ocasiones, se elimina previamente el IC.

Para ello se acidifican las muestras a $\text{pH} \leq 2$ (a fin de convertir el IC en CO_2) y a continuación se purga la muestra con un gas puro (para eliminar el CO_2), esta determinación se denomina carbono orgánico no purgable (NPOC). Es de señalar que en los análisis de NPOC, se produce la pérdida de sustancias orgánicas volátiles.

Monitoreo de la conductividad

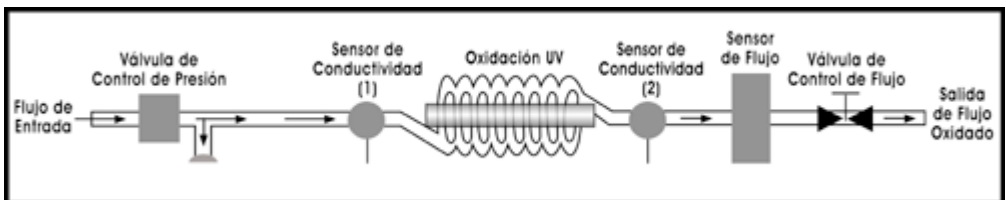
La cual es más económica y común para la detección de contaminantes iónicos (usualmente minerales). La conductividad detectará la presencia de ácidos y bases orgánicas, pero no es sensible a la mayoría de los otros contaminantes orgánicos. Por esta razón, los analizadores de TOC oxidan la materia orgánica mediante una luz UV (185nm) que rompe los enlaces de carbono-carbono mediante la generación de hidroxilos para producir agua y dióxido de carbono que puede ser detectado.

En su forma iónica, el ácido carbónico es fácilmente detectado por la conductividad en agua pura. El aumento de la conductividad después de la oxidación, entrega una medida de la cantidad de ácido carbónico producido. Con una adecuada calibración y correlación proporcionará una lectura en ppb (partes por billón) de TOC.

Radiación ionizante

Los compuestos orgánicos son oxidados con dióxido de carbono, y las mediciones de conductividad son hechas tanto aguas arriba como aguas abajo de la radiación ultravioleta (UV) que genera la lámpara. La primera medición entrega la conductividad de los contaminantes en la muestra, mientras que la segunda detecta el incremento de la conductividad debido al dióxido de carbono producido.

Esta tecnología es usada sólo en agua pura con conductividad menor o igual a 2 microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y con un TOC de 0.05 a 1000 partes por billón (ppb). La alcalinidad también debería ser mucho menor que la concentración de TOC, ya que neutraliza la oxidación y el esperado aumento de la conductividad. Por esta razón, esta tecnología es recomendada al final del sistema de tratamiento de agua.



En los sistemas de tratamiento de agua, el monitoreo de TOC después de la última desionización es el más importante punto de control de los compuestos orgánicos, permitiendo dar la alarma antes de entrar al tanque de almacenamiento.

Determinación de Materia Orgánica en agua

En el Centro Universitario de Estudios Medioambientales (CUEM), medimos la materia orgánica en agua mediante una técnica colorimétrica. Esta técnica es rápida y nos permite realizar una filtración de muestras: solo si da un resultado positivo, se continuará el proceso realizando la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La colorimetría es la ciencia que estudia la medida de colores y desarrolla métodos para la cuantificación del color. Esta técnica suministra información cualitativa y cuantitativa sobre sustancias en disolución.

La presencia de materia orgánica se determinará por tratamiento de agua con ácido sulfúrico concentrado a ebullición y el agregado de permanganato de potasio. La ausencia de materia orgánica se evidencia por la persistencia del color rosado luego de 10 minutos de ebullición. Este cambio se debe a que el permanganato en medio ácido reacciona oxidando la materia orgánica (si existe) y como consecuencia de su oxidación, el manganeso (V) del permanganato se reduce a manganeso (II) que es incoloro.

Materiales, reactivos y elementos de protección

Para llevar a cabo la determinación utilizamos los siguientes materiales: tubos de ensayo, micropipetas de distintos volúmenes y puntas plásticas (TIPS), gradilla para tubos de ensayo, mechero Bunsen.

También utilizaremos agua destilada, y como reactivos una solución de H_2SO_4 (ácido sulfúrico), y KMnO_4 (Permanganato de potasio).

Preparación de reactivos: para la Solución de Ácido Sulfúrico colocaremos 6 ml de ácido sulfúrico concentrado proanálisis en 100 ml de agua destilada. Agregaremos el ácido concentrado sobre el agua de manera muy lenta. La reacción de disolución del ácido sulfúrico concentrado es muy exotérmica y solo el agregado lento permite que el calor liberado se disipe lentamente. Nunca se debe agregar el agua sobre el ácido sulfúrico, ya que en este procedimiento la liberación de calor es mucho mayor pudiendo hacer hervir el agua y proyectarse produciendo quemaduras por las altas temperaturas y por la presencia del ácido sulfúrico.

Para preparar la Solución de Permanganato de Potasio 0.1 N, pesaremos 0.1585 g de KMnO_4 y disolveremos en 50 ml de agua destilada. Luego prepararemos una Solución de KMnO_4 0.004 N, colocando 4 ml de KMnO_4 0.1 N y agregando agua destilada csp 100 ml.

Protocolo

Como en todas las determinaciones que realizamos en el laboratorio, utilizamos un protocolo, que para la medición de materia orgánica consta de cuatro pasos a seguir:

1. Colocar 4 ml del agua a investigar en tubo de ensayo
2. Agregar 0.4 ml de solución de ácido sulfúrico
3. Calentar a la llama con mechero, hasta llegar a ebullición
4. Agregar 0.05 ml de solución de KMnO_4 0.008 N

La ausencia de materia orgánica se demuestra por permanencia del color rosado por 10 minutos.

Control negativo

1. Colocar 4 ml de agua destilada
2. Agregar 0.4 ml de ácido sulfúrico
3. Calentar a la llama con mechero, hasta llegar a ebullición
4. Agregar 0.05 ml de solución de KMnO_4 0.008 N
5. Debe permanecer el color por 10 minutos

Control positivo

1. Colocar 4 ml de KHP (Biftalato de potasio) 0.085 ppm
2. Agregar 0.4 ml de ácido sulfúrico
3. Calentar ala llama con mechero, hasta llegar a ebullición
4. Agregar 0,05 ml de solución de KMnO_4 0.008 N
5. Debe desaparecer el color antes de los 10 minutos

Accidentes

En caso de quemaduras, dirigirse a la guardia del hospital o sanatorio más cercano. En caso de contacto con soluciones, enjuagar con abundante agua de canilla.

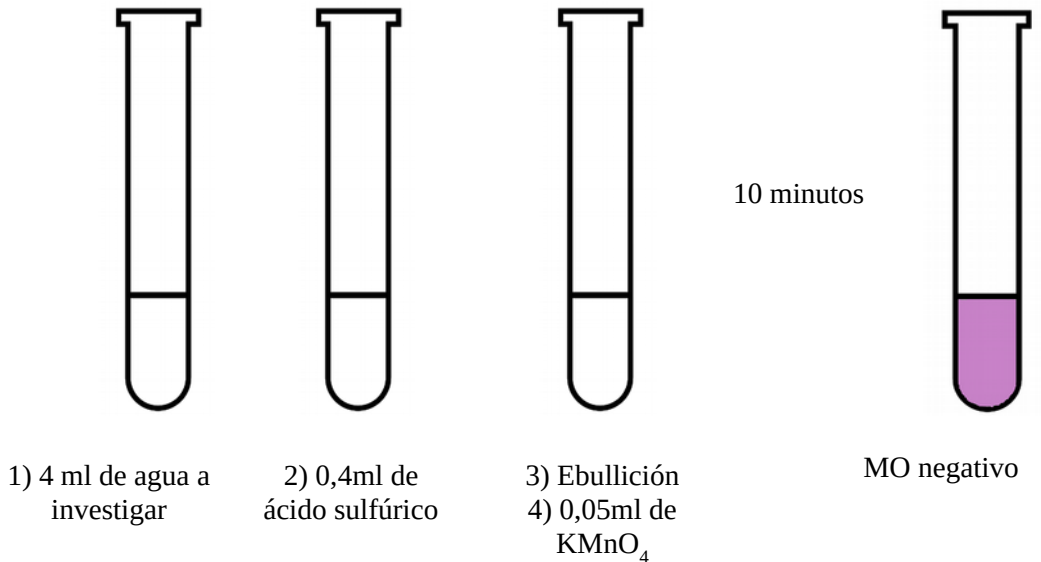


Figura 1. Pasos a seguir para la determinación de materia orgánica.

Los datos obtenidos por la medición son finalmente cargados en el Software Atlantis 1.0. Solo si la muestra da un resultado positivo se continuará con la medición de Demanda Química de Oxígeno (DQO)

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

Generalidades sobre la DQO

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno disuelto consumido por un agua durante la oxidación por vía química provocada por un agente químico fuertemente oxidante. Se expresa en ppm de O_2 . La técnica es usada como índice de contaminación del agua, debido a que elevadas cantidades de DQO indicarían presencia de materia orgánica, uno de los posibles contaminantes del agua de consumo. La presencia de sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas como sulfuros, sulfitos, yoduros, también se reflejan en la medición.

Existe otra técnica que cuantifica la materia orgánica, la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), la cual utiliza microorganismos que rompen el material orgánico de la muestra mediante respiración aeróbica durante un periodo de incubación de 5 días aproximadamente. La DQO y la DBO suelen tener correlación en todas las muestras, pero DBO siempre es inferior que DQO, porque no tiene en cuenta la oxidación de sustancias inorgánicas.

DQO en el agua

Como mencionamos anteriormente, la presencia de DQO en el agua esta principalmente vinculada a elevadas concentraciones de materia orgánica. Por lo tanto su efecto sobre la salud dependerá del tipo de elemento biológico que presente la misma.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) no señala valores de referencia para la DQO. Tampoco lo hace la ley 11220, que solo indica valores de referencia para aguas residuales: límite recomendado 75 ppm, y límite máximo 125ppm.

Determinación de DQO en agua

La medición de DQO se puede realizar por titulación utilizando dicromato y sulfato de amonio ferroso, o por técnica espectrofotométrica, que es la que usamos en nuestro laboratorio. La técnica de medición se basa en la oxidación de la materia orgánica con dicromato de potasio a reflujo a 150 °C. A manera de resumen, se coloca la muestra con solución de digestión en un termostato a 150°C, luego de 2 h se mide la transmitancia a 605nm en un espectrofotómetro.

Control de calidad

Como todas las determinaciones que se realizan en nuestro laboratorio la determinación de DQO cuenta con diferentes controles de calidad, a través de los cuales podemos obtener valores estadísticos que nos permiten controlar el trabajo realizado. Uno de los mecanismos de control lo obtenemos gracias al QC (Quality Control) que se procesa junto a cada tanda de muestras a medir. Además, todas las mediciones se realizan por duplicado. Para evitar sesgos se trabaja a ciegas, sin conocer la procedencia del agua, y solo utilizando un código que la identifica. El ingreso de la muestra, la generación del código, y el procesamiento y análisis estadísticos se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

Equipo, materiales y reactivos

Esta técnica se realiza utilizando un espectrofotómetro, también se requiere de una platina de calentamiento a 150°C, y una centrifuga apta para los tubos utilizados, *Figura 2*. Los materiales que se emplean son tubos con tapa a rosca hermética y apta para el calentamiento, micropipetas de los volúmenes adecuados y tips descartables. Como medidas de seguridad se trabaja con guantes descartables, guardapolvo y elementos para la manipulación de objetos calientes.



Figura 2. A la izquierda espectrofotómetro Turner, en la imagen central la platina de calentamiento, y a la derecha una centrifuga.

En esta técnica se utilizan 2 reactivos: Solución de Digestión y Reactivo de Ácido Sulfúrico. La curva de calibración se realiza en cada determinación utilizando $C_8H_5O_4$ (ftalato ácido de potasio).

La Solución de digestión se prepara utilizando $K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potasio), $Hg(NO_3)_2$ (nitrato mercúrico), y H_2SO_4 (ácido sulfúrico) concentrado, y H_2O destilada.

El Reactivo de ácido sulfúrico se prepara utilizando $AgNO_3$ (nitrato de plata) y H_2SO_4 concentrado.

La solución ftalato ácido de potasio (KHP) se realiza utilizando ftalato ácido de potasio previamente secado y agua destilada. Tiene un contenido teórico de DQO de 500ppm y es estable por 3 meses mientras se mantenga refrigerada. Los estándares para la curva de calibración se realizan cada vez que se mide, mediante 3 diluciones diferentes. Obteniendo 3 testigos de una concentración de 100ppm, 200ppm y 300ppm.

También se utiliza un QC de 250ppm, preparado a partir de la Solución de KHP.

Protocolo

Como en todas las determinaciones que realizamos en el laboratorio, utilizamos un protocolo que detalla los pasos a seguir, las precauciones y los riesgos.

Para iniciar, se prenderá la platina a 150°C, para que comience a subir la temperatura. Mientras tanto se procederá a rotular los tubos y preparar los materiales.

El paso siguiente será cargar los tubos siguiendo la siguiente tabla:

Solución [ppm]	H ₂ O dest. (ul)	KHP (ul)	QC (ul)	Muestra (ul)	Solución Digestión (ul)	F
Blanco [0]	500	-	-	-	300	
Testigo 1 [100]	400	100	-	-	300	
Testigo 2 [200]	300	200	-	-	300	
Testigo 3 [300]	200	300	-	-	300	
QC [250]	-	-	500	-	300	
M (-)	100	-	-	400	300	
M (+)	-	100	-	400	300	
Muestras	-	-	-	500	300	

Como vimos el QC es uno de los métodos de control de calidad que utilizamos. Pero además realizamos una prueba de adición-recuperación, para la cual agregamos KHP a una muestra al azar, y, conociendo el valor nominal de la solución -en nuestra técnica es 500ppm- observamos qué valor arroja al medirla. El valor obtenido debería ser cercano a 500ppm. La muestra sobre la que se realiza la prueba de adición-recuperación se medirá cuatro veces: dos sin el agregado de la solución (muestra y duplicado) y dos con el agregado de la solución (recuperación: muestra y duplicado).

Una vez finalizada la carga de los tubos, los taparemos y homogeneizamos en vortex 3 segundos aproximadamente. Si es necesario se le puede colocar teflón en la tapa para asegurar un cierre hermético.

Luego colocaremos los tubos en el bloque de aluminio y calentamos en platina 2 h a 150°C.

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

Finalizado ese tiempo se dejan enfriar, y se centrifugan a 6000rpm durante 10min, con el fin de que precipiten partículas que pueden interferir en la medición porque le otorgan turbidez a la solución, *Figura 3* *Error: Reference source not found*. Para realizar este paso colocamos unos canastos de algodón como medida de seguridad ante posibles derrames, ya que las soluciones son muy corrosivas

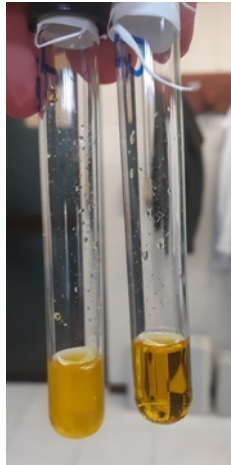


Figura 3. A la izquierda, muestra antes de pasar por la centrifuga. A la derecha muestra luego de pasar por la centrífuga.

Finalmente se mide la transmitancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 605nm.

La solución toma color verde en presencia de DQO, *Figura 4*.

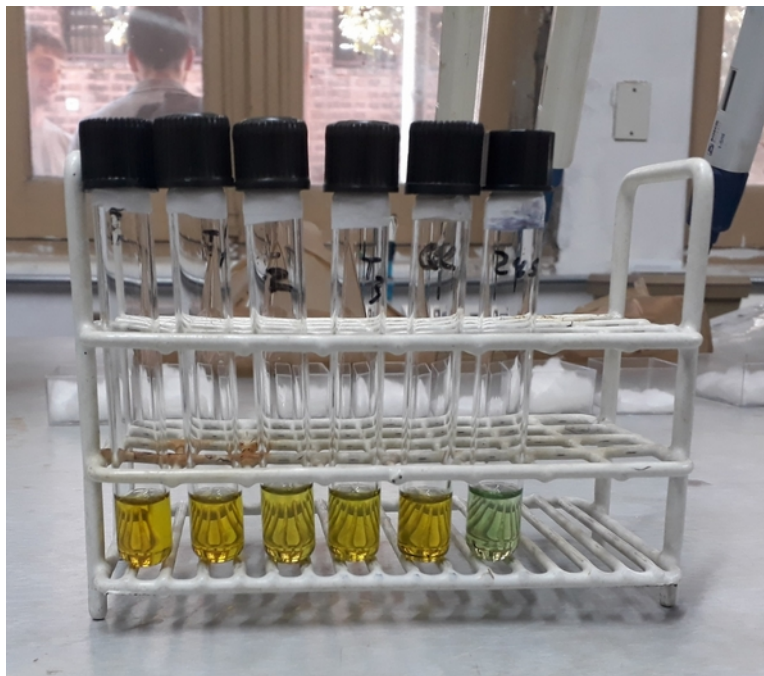


Figura 4. Curva de calibración, y una muestra con alta DQO.

Los datos obtenidos por la medición espectrofotométrica son finalmente cargados en el Software Atlantis 1.0.

Cuando todas las determinaciones fueron realizadas, este software emite un informe que se envía a quien remitió el agua para su análisis.

Accidentes

Los reactivos son corrosivos, por lo cual se debe tener precaución al manejarlos. En caso de derrame limpiar la superficie de inmediato con papel absorbente. Si se derrama sobre la piel enjuagar la zona dejando correr abundante agua. Es necesario el uso de guantes y guardapolvo.

Se utiliza platina a 150°C, tener precaución por posibles quemaduras. Utilizar guante para altas temperaturas de ser necesario.

Al preparar la solución de digestión colocar primero agua y luego el ácido sulfúrico gota a gota. No invertir el orden ni agregar el ácido sulfúrico de golpe.

Resultados

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos en nuestro trabajo.

La *Figura 5* muestra una serie de boxplot según el tipo de agua que se analizó. Como podemos observar la mediana de los cuatro tipo de aguas son inferiores a 50ppm. Las menores concentraciones las presentan las aguas de ósmosis inversa, con valores iguales o muy cercanos a 0. Y las aguas que presentan mayor variabilidad son las de pozo, con un rango que se extiende desde 0 hasta valores

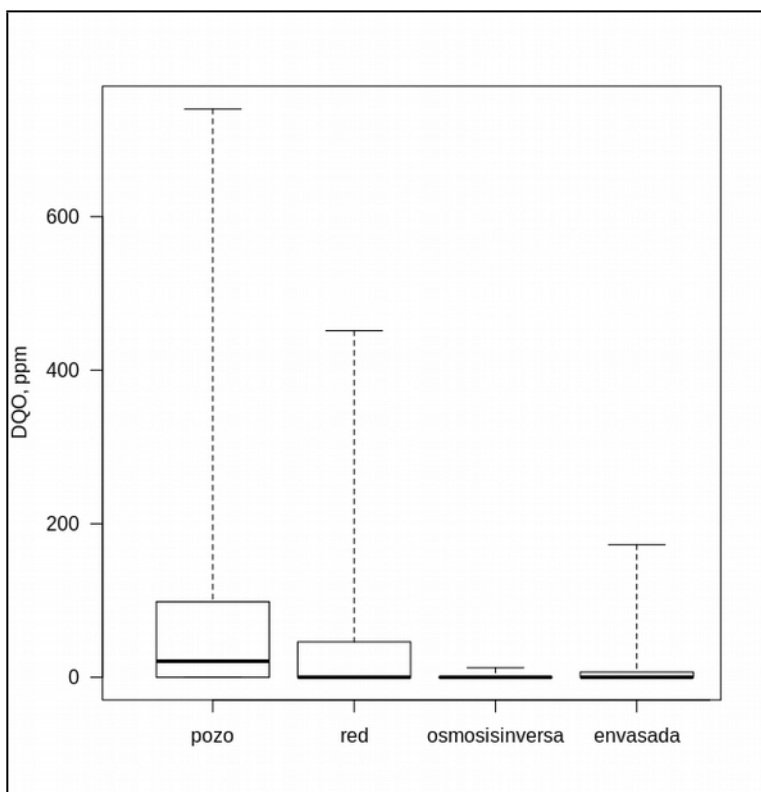


Figura 5. Boxplot de DQO según tipo de agua. superiores a 600ppm.

La *Figura 6* nos permite evaluar las concentraciones de DQO halladas en las aguas medidas hasta el momento (n=402). A diferencia del gráfico anterior, aquí no se tienen en cuenta los tipos de agua, sino que ofrece una mirada global de todas las muestras estudiadas. Analizando el boxplot de la izquierda, vemos que la totalidad de aguas medidas presentan una mediana inferior a 50ppm. Sin embargo,

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

el rango es muy amplio, desde 0 hasta valores superiores a 600ppm. El gráfico central, un histograma de frecuencia, como ya hemos visto, el eje vertical representa la cantidad de muestras y el eje horizontal la concentración de DQO. Es otra forma de mostrar los datos. El alto de la primera barra nos muestra que la mayoría de las muestras, más de 300, tienen concentraciones inferiores a 50ppm. Podemos observar lo mismo en el gráfica de la derecha, pero teniendo en cuenta cada muestra analizada, representada por un punto negro. En el eje de las ordenadas se encuentra la concentración de DQO y en las abscisas, el número de agua analizada.

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

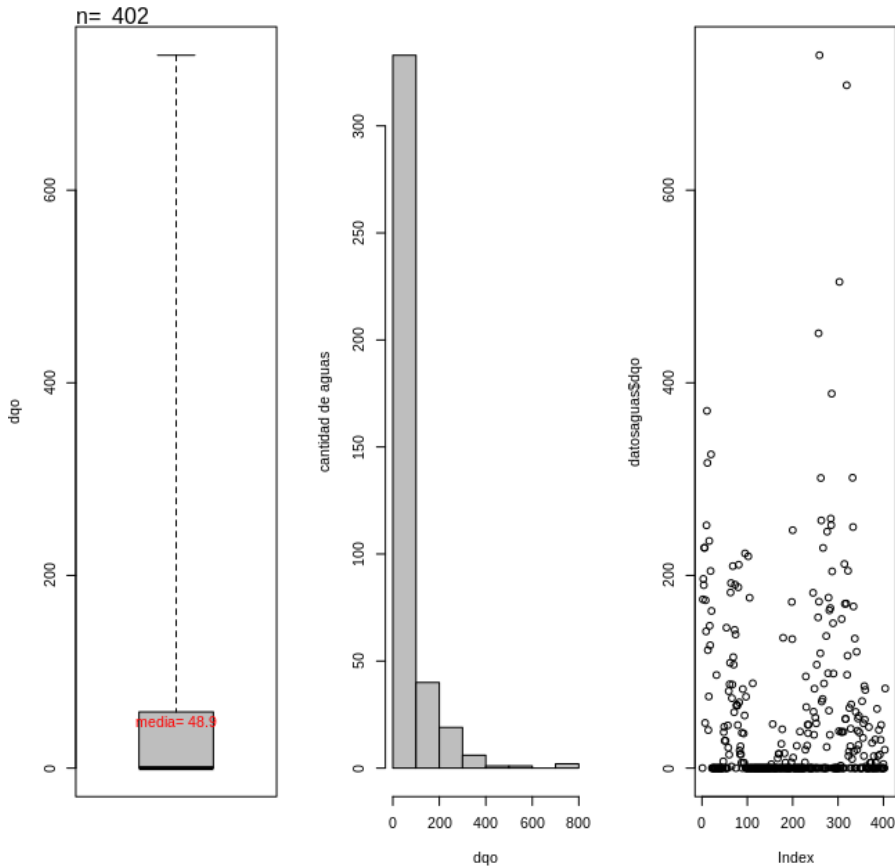


Figura 7

Finalmente, en la *Figura 8* se muestran los gráficos de control de calidad arrojados por Atlantis.

Las UDS, unidades de desvío estándar, recordemos nos dan una idea de la diferencia que existe entre el valor de referencia (QC) y el valor medido promedio. Aceptando como valor apropiado una variación entre -2 y 2, tal cual los valores obtenidos.

En la segunda gráfica analizamos la pendiente de la recta, que nos indica cuántas unidades de transmitancia cambia por cada ppm que aumenta la concentración de DQO, y es una medida de la sensibilidad de la técnica. Cuanto mayor sea la pendiente, más sensible será la técnica a las variaciones en la concentración del

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

elemento a estudiar. Es esperable que no muestre una tendencia al descenso, por lo que nuestra técnica es sensible para la determinación de este compuesto.

El R^2 recordemos es una medida de la linealidad de la curva de calibración, nos permite evaluar que tan bueno es el ajuste de nuestra curva de calibración al modelo elegido. De esta manera el valor esperable es el que se acerque a 1, por lo cual se consideran aceptables las mediciones con R^2 mayor a 0.9. Como se observa en la gráfica los valores en un comienzo no eran los esperados, pero con el correr del tiempo se obtuvieron valores cada vez más cercanos a 1.

El CV% del QC es el coeficiente de variación porcentual del QC que recordemos debería ser menor al 10%. Esta variable considera la variación que arroja la medición y su duplicado. Como se aprecia en la imagen, no siempre obtuvimos los valores esperados, lo que podría indicar presencia de errores del tipo aleatorio.

En la gráfica de puntos verdes, ordenada al origen, se observa el valor de la transmitancia a concentración de DQO=0 ppm, y nos indica la estabilidad de los reactivos. Se espera que su valor sea

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

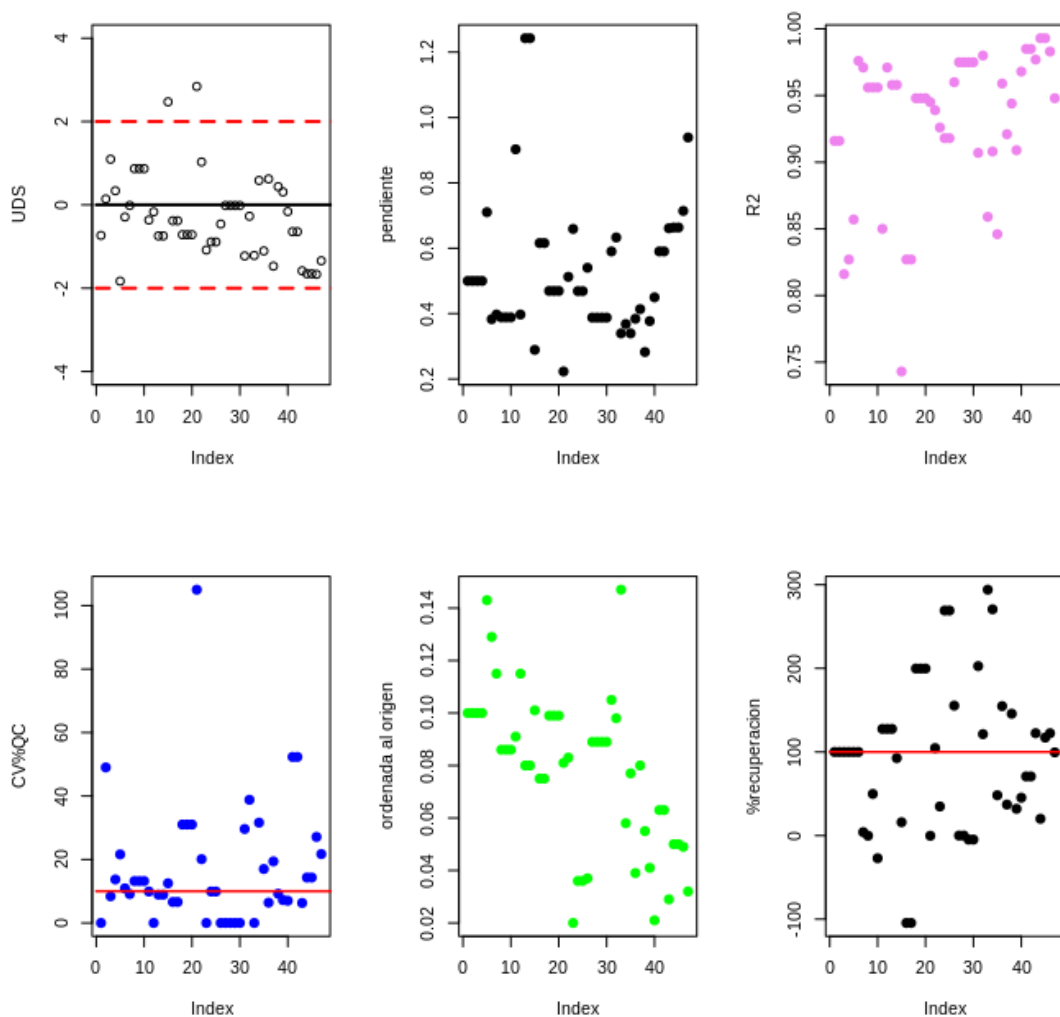


Figura 7

relativamente constante con el transcurrir del tiempo, con algunas oscilaciones que no tengan una tendencia a la suba o a la baja. Como podemos observar en el gráfico, hay una tendencia a disminuir a lo largo del tiempo. De continuar esta tendencia deberíamos evaluar la efectividad de los reactivos utilizados.

Finalmente, se evalúa el porcentaje de recuperación, vinculado a la técnica de adición-recuperación. Como se observa, los valores se fueron ajustando con el correr del tiempo, obteniendo valores cada vez más cercanos a los esperados (entre 90 y 110%).

MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EL AGUA

22. MEDICIÓN DE PH

Badin J,

22.1. Introducción: ¿Qué es el pH?

El pH o potencial de hidrogeniones es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución. Se calcula como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno (H^+)

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

A los iones hidrógeno también los podemos llamar protones, hidrogeniones o hidronios, y se representan a través de las fórmulas H^+ o H_3O^+ . Esta magnitud es cuantitativa porque adopta un valor que se asocia a una escala. A su vez es una magnitud adimensional que permite describir una característica física sin dimensión ni unidad de expresión: no tiene unidad de medida. Esto no quiere decir que el pH no tenga valor, sino que indica una relación con respecto a otros valores de pH. La concentración de hidrogeniones está relacionado de manera inversa con la concentración de oxhidrilos a través de la siguiente ecuación

$$10^{-14} = [H^+] * [OH^-]$$

La ecuación anterior nos indica que si los hidrogeniones aumentan, los oxhidrilos deberán bajar manteniendo el valor de producto.

Para poder hablar del pH de una solución, debemos saber que este está encasillado en una escala que va del 0 al 14. El valor $pH=7$ indica neutralidad, que indica que la $[H^+]$ es igual a la $[OH^-]$. Cuando los valores de pH están por debajo de 7, decimos que una solución tiene pH ácido y en estas condiciones es más grande la concentración de hidrogeniones que la de oxhidrilos. Cuando por el contrario encontramos valores por encima de 7, decimos que esa solución tiene pH alcalino (o básico) y la concentración de protones es menor que la concentración de oxhidrilos.

Mientras más ácido sea el pH de una solución (es decir, mientras más cercano a 0, y siempre por debajo de 7) más protones (iones hidrógeno) tendrá dicha disolución. Por otro lado, mientras más alcalino sea el pH de una solución (más cercano a 14, siempre por encima de 7) menos hidrogeniones habrá en disolución.

22.2. Ácidos

Un ácido es un compuesto que al disolverlo en agua genera un valor de pH menor a 7, como consecuencia que la sustancia es capaz de donar un catión hidrógeno (H^+) a otro compuesto denominado base, que en este caso es el agua.

Por lo general los ácidos:

- Tienen sabores agrios (ejemplo: ácido cítrico del limón)
- Sus disoluciones acuosas conducen corriente eléctrica

- Son corrosivos.
- Reaccionan con bases para formar sal y agua.

A modo de ejemplo, veamos algunas sustancias con pH ácido:

Vinagre (pH=2)

Jugo de limón (pH=2.4)

Bebidas gaseosas (pH=3)

Ácido acetil salicílico (aspirina)

Secreción gástrica (pH=1 a 3,5)

Piel y sudor humanos (pueden variar según situaciones fisiológicas).

22.3. Bases o álcalis

Una base es una sustancia que al disolverla en agua tiene un pH mayor a 7 y que es capaz de aceptar un protón (H^+). Otro modo de definirla es decir que es aquella que en solución acuosa es capaz de ceder iones OH^- al medio. Estos OH^- pueden aceptar un protón. Una base es entonces una sustancia que puede donar oxhidrilos para neutralizar protones (H^+).

Por lo general una base:

- Tiene sabor amargo.
- Sus disoluciones acuosas conducen corriente eléctrica
- La mayoría son irritantes para la piel y otros tejidos (cáusticos).
- Reaccionan con ácidos formando sal y agua.

A modo de ejemplo veamos algunas sustancias alcalinas:

Plasma humano (pH=7.34 a 7.45, como vemos es levemente alcalina)

Bicarbonato de sodio (pH=9)

Soda caustica (13.5)

Secreción pancreática (8 a 8.3)

Secreción biliar (pH= 7.8)

22.4. Sustancias neutras

Son aquellas sustancias con pH=7 que no poseen hidrógenos para ceder ni aceptar.

En ellas existe un equilibrio. Ejemplos de sustancias neutras son:

agua destilada.

glucosa

urea

cloruro de sodio o sal de cocina

22.5. El pH en la sangre

Como vimos en algunos de los ejemplos, muchas sustancias en nuestro organismos son ácidos o bases.

En la sangre, el pH es determinante para la vida. Variaciones mínimas en su valor pueden ser letales. Esto se debe en gran medida a que las proteínas de nuestro organismo se desnaturalizan con la variación del pH, así como también por supuesto las enzimas. Por esta última razón la velocidad de muchas reacciones metabólicas dependen del pH. Los valores de pH plasmáticos compatibles con la vida oscilan de 6.8 a 7.8. Sin embargo existen en el organismo sistemas reguladores de pH que se conocen como buffers. Estos mantienen valores de pH entre 7.35 y 7.45 (que son los valores normales de esta variable en plasma). Cuando nos salimos de este rango, los buffers inician su acción para volver a llevar al pH a valores que se encuentren dentro de esta estrecha placa homeostática. En fisiología humana llamamos a esta regulación como “equilibrio del estado ácido base”.

Los sistemas reguladores son también llamados sistemas tampón o amortiguadores. Estos reaccionan rápidamente para contrarrestar cambios mínimos en la concentración de hidrogeniones. Definimos a un amortiguador como cualquier sustancia capaz de unirse de manera reversible a los protones, por lo cual, el amortiguador puede captar o ceder hidrogeniones como lo muestra la siguiente reacción:



Como vemos, el amortiguador puede captar un protón y formar una sustancia compuesta, para luego, cuando sea necesario, liberar nuevamente este protón permitiendo regular el pH. Son entonces sustancias presentes en nuestro organismo que no tienen la capacidad de impedir variaciones de pH pero si pueden amortiguarlas lo más posible. Consideramos a una amortiguador tanto a la sustancia que puede captar el protón a la que llamamos base y la que puede liberarlo a la que llamamos ácido. Estos son los primeros en actuar ante desequilibrios del estado ácido base (EAB).

Dentro de los sistemas amortiguadores contamos con:

- Bicarbonato-ácido carbónico: es el buffer mas importante en la sangre.
- Proteínas-proteinatos: muy importante en los glóbulos rojos (Hemoglobina) y en el Líquido intracelular.
- Fosfatos: muy importante en orina y en Líquido intracelular.

Cuando los sistemas de amortiguadores sean superados, el organismo regulará el pH mediante los sistemas pulmonar y renal.

Existen patologías donde se altera el estado ácido base causando acidosis (aumento de la concentración de hidrogeniones con la consecuente caída del pH) o alcalosis (disminución de concentración de hidrogeniones con consecuente aumento de pH.). Las mismas pueden tener origen metabólico o renal y su manejo clínico es sofisticado.

22.6. El pH en orina

El pH de la orina puede oscilar entre 4.5 y 8 dependiendo del estado ácido base del líquido extracelular. Estas amplias variaciones se deben a que los riñones desempeñan una función fundamental en la corrección de los hidrogeniones en el organismo, pudiendo retener o excretarlos de una manera controlada.

22.7. El pH en el tubo digestivo

Dentro del tubo digestivo en toda su longitud se secretan sustancias que hacen posible la digestión adecuada de los alimentos incorporados por la dieta. Las mismas tienen pH variable.

Saliva

pH= 6 a 7.4.

El pH salival puede ser levemente ácido, lo cual contribuye favoreciendo la acción de una de sus principales enzimas, la ptialina que degrada almidones. Sin embargo en algunas situaciones clínicas puede ser alcalina y secretar importantes cantidades de bicarbonato. Esto es favorable por ejemplo en paciente con enfermedad de reflujo gastroesofágico, hernia de hiato o esofagitis. En estas patologías la mucosa esofágica sufre por que el jugo gástrico ácido asciende superando el esfínter esofágico inferior y genera lesión del tejido. El bicarbonato de la saliva, al ser deglutido, permite en alguna medida amortiguar este pH ácido.

Secreción gástrica

pH= 1 a 3.5.

Las células oxínticas o parietales de la mucosa gástrica son las encargadas de las secreción de ácido clorhídrico. Por otra parte, las células principales secretan pepsinógeno, factor intrínseco y moco. El pH tan bajo que encontramos en el estómago favorece la acción de las enzimas gástricas, que se activan a pH ácido. Además, si el ácido no existiera no se podría asimilar la vitamina B12, fundamental para la generación de eritrocitos en la médula ósea, causando en consecuencia anemia.

La mucosa gástrica, para no ser dañada por este pH tan ácido ni tampoco por la gran cantidad de enzimas que hay en la luz gástrica, secreta grandes cantidades de mucus alcalino que constituyen una barrera gástrica con fuertes uniones intercelulares. Si esta barrera resultara dañada, por ejemplo como sucede con el consumo excesivo de antiinflamatorios como la aspirina, se provoca daño en la mucosa estomacal.

El ácido, además de todo lo antedicho, proporciona defensa inmunitaria al aparato gastrointestinal. No permite el crecimiento prácticamente de ninguna bacteria y se evitan así infecciones. Una excepción a esto es la infección por *Helicobacter pylori* que tiene una enzima (ureasa) que le permite hidrolizar la urea en dióxido

de carbono y amoníaco, alcalinizando su propio medio para poder crecer. Es una causa importante de gastritis en nuestro medio.

Secreción pancreática

pH= 8-8.3.

La composición del jugo pancreático contiene además de múltiples enzimas, gran cantidad de bicarbonato. Esta cantidad puede superar cinco veces el valor de bicarbonato en el plasma. El mismo se secreta para neutralizar el ácido clorhídrico vertido hacia el duodeno desde el estómago y así defender a la mucosa intestinal de las acciones del ácido.

Bilis (pH= 7.8) y secreciones del intestino delgado y grueso (pH= 7.5-8): Su pH levemente alcalino favorece al igual que la secreción pancreática la defensa de la mucosa intestinal hacia el ácido clorhídrico.

22.8. El papel del pH en la inmunidad innata

Dentro de nuestra primera barrera de defensa tenemos a la piel. La misma tiene un pH levemente ácido de 5 a 6 aproximadamente. Este valor es logrado gracias a las glándulas sudoríparas y ácidos grasos secretados por glándulas sebáceas. Este pH permite inhibir el crecimiento de algunas bacterias que podrían infectarnos. De igual manera ocurre en el tubo digestivo, en donde las secreciones ácidas impiden la colonización del estómago por bacterias patógenas.

22.9. El pH en el agua potable

De acuerdo a la ley 11220 el límite obligatorio del pH en aguas de consumo es pHs +/- 0.05 y el límite recomendado 7 +/- 0.02, sin embargo, no existen evidencias de que variaciones de pH mayores tengan influencias negativas sobre la salud humana. pHs es una variable que se calcula en función de otras mediciones del agua y se verá más adelante. Tal como hemos visto nuestro organismo puede soportar gran variabilidad de compuestos ácidos y básicos. Existen tendencias que prometen que una dieta alcalina tendría beneficios para la salud, sin embargo, no existe evidencia científica de que esto sea una realidad.

22.10. Determinación de pH

Existe un método colorimétrico para medir el pH de una manera sencilla y rápida. No nos brinda un valor exacto pero si una estimación. Para ello se utiliza papel indicador que contiene un colorante cuyo color está relacionado al pH del agua. Se sumerge el mismo en la solución a medir y el color de la cinta de papel adoptará un color según sea el pH de la solución. Se compara el color de la cinta con una escala colorimétrica con referencias a los valores de pH correspondientes estimados.

Sin embargo, en nuestro laboratorio utilizamos una técnica potenciométrica para medir el pH. Recordemos que una técnica potenciométrica es aquella que utiliza

un electrodo para medir la concentración de hidrogeniones presentes en solución. Los electrodos para este fin se conocen como electrodos de pH y los instrumentos utilizados como pH-metros.

Dentro de los materiales y reactivos que necesitamos encontramos:

- pH-metro, en nuestro caso, un equipo desarrollado por el departamento de investigación del CUEM, denominado pHmetro NyN.
- Piseta con agua destilada.
- Solución de calibración. Se pueden utilizar dos o tres soluciones de pH 6, 7 y 8. Estas soluciones no deben tener más de un mes de uso. Podrían utilizarse soluciones con otros valores según los valores a medir en el laboratorio.
- Solución acuosa de KCl saturado para la conservación del electrodo mientras no se esté utilizando.
- Solución control de calidad (QC) de pH 7.
- Recipientes de aproximadamente 30ml para colocar las muestras.

Procedimiento:

- Enchufar el pH-metro y encenderlo. A continuación se encenderá una pantalla, la cual nos permitirá elegir entre 3 opciones: medición, calibración o configuración.
- Para iniciar seleccionamos calibración. La calibración del instrumento previa a cada medición es muy importante. Para ello debemos indicarle al pH-metro el valor que tiene un estándar de pH conocido y sumergir el electrodo en él: el pHmetro se calibrará de acuerdo al pH de la solución administrada por nosotros, por lo cual, confundirse en este paso determina el fracaso de toda la medición. El instrumento nos permitirá elegir con cuantos valores deseo calibrarlo. Generalmente elegimos utilizar 3 valores: pH 6, 7 y 8.
- Recordar siempre lavar el electrodo con agua destilada posterior a que una sustancia toma contacto con él.
- El próximo paso a elegir será “medición”. Aquí debemos sumergir la muestra a medir, a la espera de que el instrumento nos brinde el valor de pH que ha medido. Cada muestra se procesa por duplicado.
- En el apartado de configuración podemos modificar el tiempo de medida de cada muestra, entre otros factores.
- Los valores de pH de las muestras y la solución QC se carga en el software que determinará la aceptación o rechazo de la medición según los valores del CV% y las UDS del QC.

Precauciones El electrodo del pHmetro es sumamente frágil y costo, por lo cual debemos ser cuidadosos en su manipulación. Mientras no se utiliza debe sumergirse en solución de KCl 3M. Siempre que lavemos el electrodo con agua

destilada, cuidar que ésta solo moje al electrodo y no a otras partes del aparato. Los estándares deben ser reemplazados cada 1 mes.

22.10.1 Análisis de resultados

Para realizar todo tipo de análisis y llevar un control de nuestras determinaciones, utilizamos un software de autoría propia del CUEM llamado Atlantis. Allí registramos todo lo referido a las determinaciones. Nos permite llevar un seguimiento de los valores medidos, detectar errores o identificar rápidamente una muestra con sus respectivos resultados. Atlantis permite además en cualquier momento tener un registro de trazabilidad de la muestra en el CUEM, identificando qué determinaciones se han realizado y con el error que se hizo.

A continuación analizaremos parcialmente los datos obtenidos hasta el momento. La determinación de pH lleva hasta el presente 409 muestras medidas.

La Figura 22.1 muestra las estadística básica de la determinación de pH. En el gráfico de la izquierda de la pantalla podemos observar un boxplot o gráfico de cajas y bigotes que marca un valor máximo que supera el pH 10 y un valor mínimo cercano a pH 5. La mediana se encuentra aproximadamente en un pH 7.5.

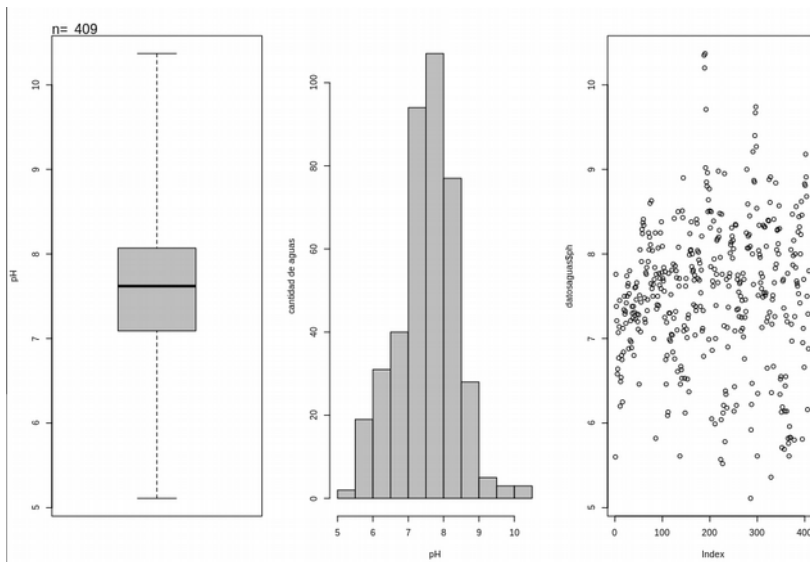


Figura 22.1

En el gráfico central vemos un histograma que grafica en el eje x los valores de pH medidos y en el y la cantidad de muestras. Vemos que la mayor cantidad de nuestras muestras se encuentran entre un pH 7 y 9.

En el tercer y último gráfico de esta imagen observamos un diagrama de dispersión. En el eje y expresa los valores de pH medidos y en el eje x las

muestras procesadas. Se observa una amplia distribución entre los valores de pH 5 y 10.

En el el laboratorio recibimos aguas de distinta procedencia, por ejemplo envasada, de red, de pozo, etc. Nos interesa entonces conocer si existe diferencia de pH entre los distintos tipos de agua. En la Figura 22.2 se aprecian box plot según tipos de agua. A simple vista no existen diferencias significativas entre aguas de distinta procedencia. Tampoco se pudo demostrar diferencias a través de ensayos estadísticos.

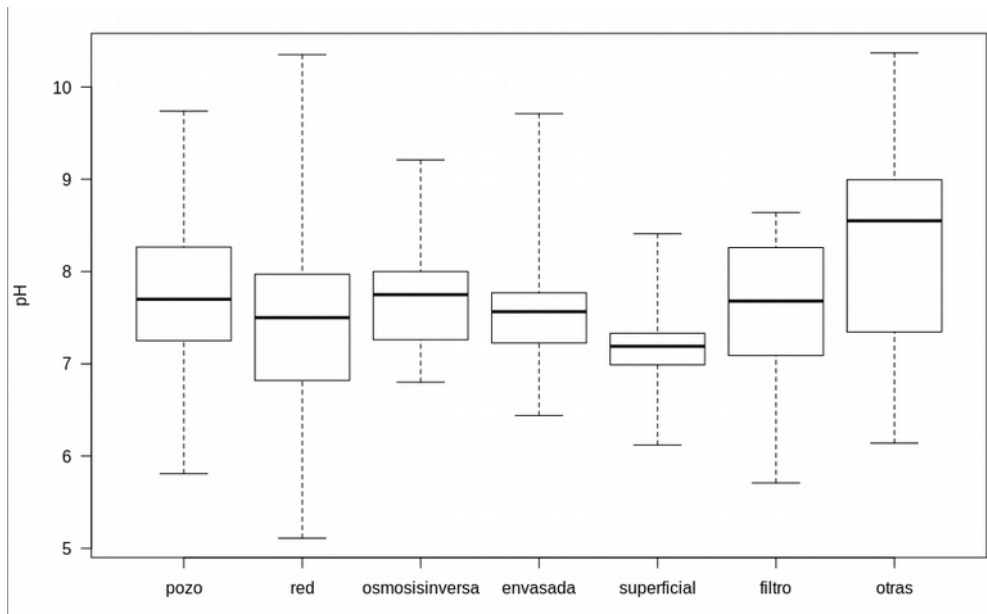


Figura 22.2

En lo que respecta al control de calidad de esta determinación, observamos en la Figura 22.3 que a la derecha de la pantalla ilustra las unidades de desvío estándar de nuestra determinación. Como vemos nos encontramos actualmente por fuera de los valores deseados (-2 y +2). Esto se debe a que comenzamos a poner a punto nuevos estándares para el instrumento de medición que optimizarán nuestro trabajo. En cuando al CV% que se observa en la imagen de la derecha podemos apreciar que todos los valores se encuentran por debajo de un 10%.

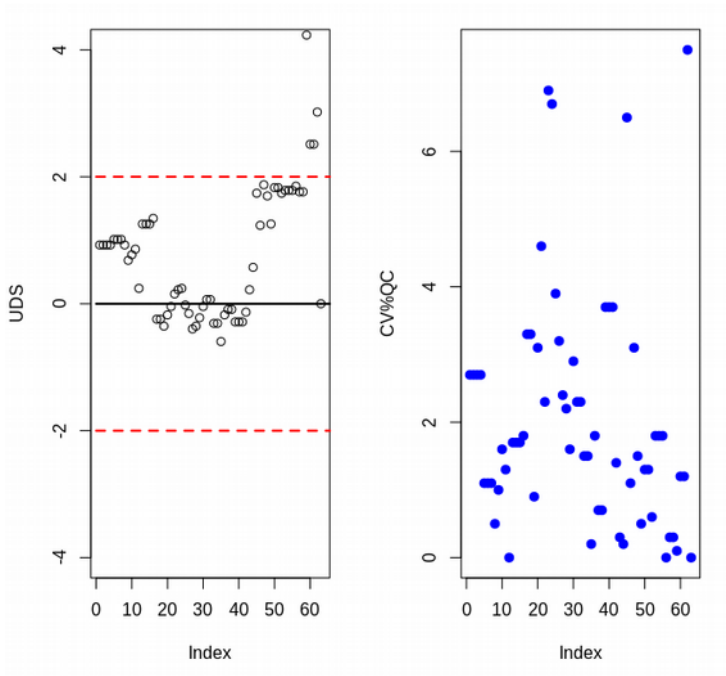


Figura 22.3

23. MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD

Badin J,

23.1. Conductividad eléctrica

La conductimetría es una técnica que mide la capacidad que tiene una muestra para conducir la corriente eléctrica y la variable medida lleva el nombre de conductividad. Esta guarda una estrecha relación con la concentración de sustancias que poseen cargas.

La conductividad depende directamente de dos factores: la concentración de iones presentes en la solución y de la viscosidad de la misma. Hay que considerar además que si hablamos de soluciones acuosas, la viscosidad varía con la temperatura, por lo cual este es otro factor a tener en cuenta a la hora de realizar mediciones. En el laboratorio, efectuamos mediciones de conductividad en tierras y agua, siguiendo un procedimiento basado en los mismos fundamentos. Este tipo de técnicas se basan en la interacción de un electrodo y la carga eléctrica presente en una solución. Utilizamos en esta medición un instrumento llamado conductímetro, que consta de un electrodo capaz de medir el flujo de iones de la solución.

La unidad de medida para la conductividad eléctrica es el Siemens (Sm). El instrumento utilizado mide la conductividad en mSm/cm.

Una alta conductividad del agua potable estará relacionada con una alta concentración de aniones y cationes. Si sumamos las concentraciones de todos los cationes y aniones y a cada una la multiplicamos por su carga obtenemos una variable a la que llamamos "sumatoria". Como lo muestra la Figura 23.1, la correlación entre la sumatoria y la conductividad es positiva y muy ajustada a un comportamiento lineal. La gráfica corresponde a datos de conductividad y concentraciones iónicas realizadas en el CUEM. La escasa discrepancia que existe entre los valores medidos y la recta predictiva se debe en parte a los errores aleatorios de las mediciones y a que no todos los iones son medidos en un laboratorio e incluidos en "sumatoria"

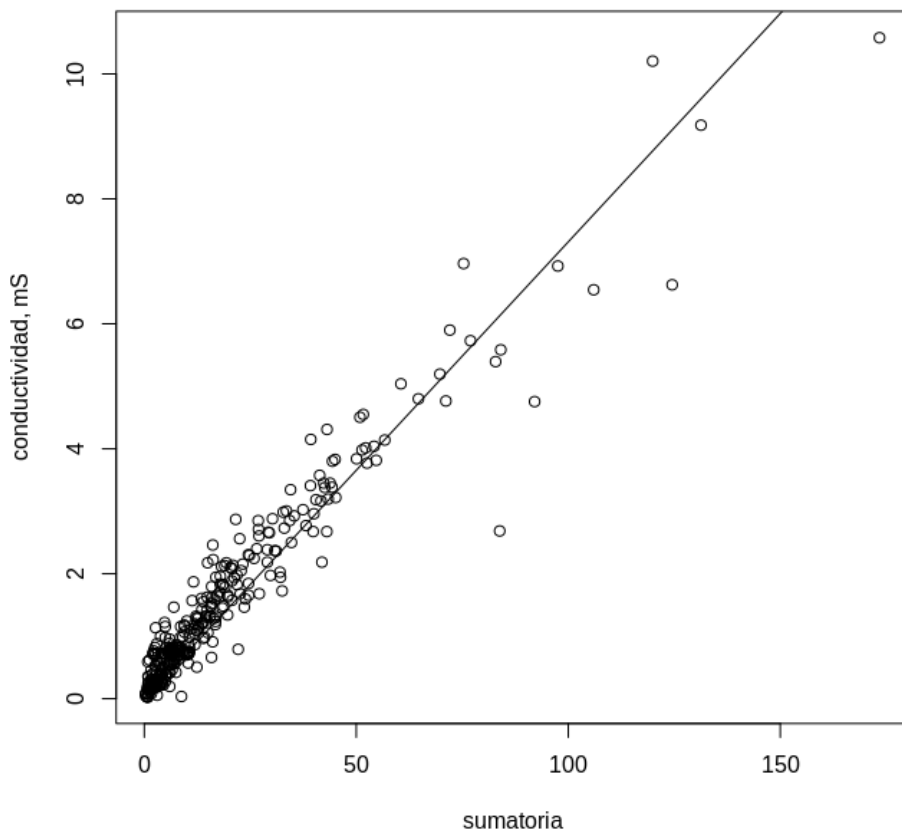


Figura 23.1

23.2. Medición de la conductividad

23.2.1 Materiales y reactivos

- Conductímetro Hanna 98304. Precauciones El conductímetro es un instrumento muy costoso. Debemos cuidar que ninguna solución acuosa sobrepase el límite máximo indicado en el instrumento.
- Vasos plásticos para colocar la muestra (de aproximadamente 30ml de volumen total)
- Agua destilada
- Termómetro
- QC conductividad.

23.2.2 Procedimiento

1. Previo a realizar las mediciones medir la temperatura ambiente con el termómetro y registrarla con el objetivo de detectar posibles alteraciones en la viscosidad de las muestras.
2. En un recipiente plástico colocar agua destilada. Encender el conductímetro con el botón superior y sumergirlo en ella. El valor indicado en el conductímetro debe ser de 0.0mSm/cm , ya que el agua destilada no posee iones. Si no fuese de 0.0mSm/cm , puede ocurrir que no se hayan utilizados recipientes completamente limpios o el equipo esté descalibrado. Es conveniente lavar bien el conductímetro y recipiente con agua destilada y medir nuevamente. Si el valor perdura aun diferente de 0.0mSm/cm será conveniente calibrar el instrumento.
3. En un vaso plástico colocar el estándar de conductividad, una solución de KCl preparada con los cuidados que demanda la preparación de patrón de medición.
4. Medir la solución por duplicado.
5. Anotar estos valores para posteriormente contrastar la conductividad medida y la conductividad teórica del QC y cálculo de las UDS. Un cambio en la concentración medida del QC o valores de UDS fuera del intervalo $[-2,2]$ debe despertar alguna sospecha.
6. Enjuagar el electrodo del conductímetro y vasos plásticos con agua destilada.
7. Es conveniente sumergir el conductímetro en agua destilada entre muestra y muestra: siempre que sea distinto de cero, debemos lavar mejor el instrumento.
8. Colocar una de las muestras en un vaso plástico de medida y sumergir el conductímetro, tomando la medición de conductividad. Repetir la medición dos veces.
9. Anotar el valor obtenido y su duplicado, dejándolo registrado.
10. Lavar el electrodo del conductímetro y vaso con agua destilada luego de la medición de cada muestra. Es conveniente sumergir el conductímetro en agua destilada entre muestra y muestra: siempre que sea distinto de cero, debemos lavar mejor el instrumento.
11. Repetir el procedimiento para la cantidad de muestras a medir.

12. Al finalizar la medición de las muestras, lavar correctamente los vasos de medida y el electrodo del conductímetro.
13. Apagar el conductímetro y proceder al lavado y guardado de los materiales utilizados.

23.3. Conductividad eléctrica en suelos

No es posible medir la conductividad eléctrica así como el pH de los suelos directamente sobre la muestra de suelo seco. Ambos procedimientos requieren de la preparación de una suspensión con agua destilada. Procedimiento para preparar la suspensión:

1. Pesar 5g de suelo seco a 40°C en un tubo de centrifuga de 50ml
2. Agregar agua destilada a temperatura ambiente hasta 25ml.
3. Agitar 5min y dejar reposar entre 40min de manera de obtener un sobrenadante límpido. Si es necesario puede realizarse una centrifugación para acelerar el proceso.
4. Una vez obtenido el sobrenadante, se mide la conductividad siguiendo el mismo protocolo que para la medición de conductividad en agua.

La medida de conductividad en suelos puede ser útil para estudios agronómicos o bien para poder interpretar los valores de conductividad del agua, ya sea de cauces de agua o de pozo. La conductividad nos está indicando la concentración de sales solubles, por lo que un suelo con alta conductividad, seguramente aportará muchas sales al agua que entre en contacto con ella.

23.4. Uso práctico de la determinación en el laboratorio

No existen implicancias directas entre aguas de gran conductividad y efectos nocivos para la salud. Pero, si analizamos los componentes de las aguas en un PCA, podemos observar que aquellas muestras que tienen gran cantidad de conductividad son las que también tienen mayores concentraciones de iones disueltos. Entre estos, pueden existir algunos perjudiciales para la salud como el arsénico o el flúor. Es decir, que la conductividad, es una medida indirecta de la concentración de solutos que hay en solución, dentro de los cuales muchos pueden ser nocivos. De tal manera, podríamos estimar que, a ciertos valores de conductividad, las aguas podrían ser más o menos tóxicas para la salud humana, tomando en cuenta las sustancias que se encuentran en disolución.

También la conductividad puede servirnos para evidenciar errores en algunas de las mediciones, que pudieran escapar a los controles de calidad. En nuestro laboratorio, este dato es de gran importancia. Hemos realizado un trabajo de investigación, en donde se desarrolló un método de control de calidad para las determinaciones químicas de componentes iónicos del agua de consumo. En este, desarrollamos un método que nos permita correlacionar la concentración medida de cloruro, calcio, sodio, nitratos, nitritos, amonio, fosfato, carbonato y bicarbonato con la conductividad del agua. Esta correlación fue ampliamente positiva y significativa como lo muestra la imagen. De este modo, podemos observar la gráfica para detectar errores en la medición, que se encuentran fuera de las líneas punteadas. En la Figura 23.2 se observan puntos en rojo, que estarían cumpliendo con la relación, que nos indica coincidencia y bajo error. En cambio los puntos azules son muestras donde la muestra sale de la relación aceptable y sería pertinente revisar los resultados de las mediciones.

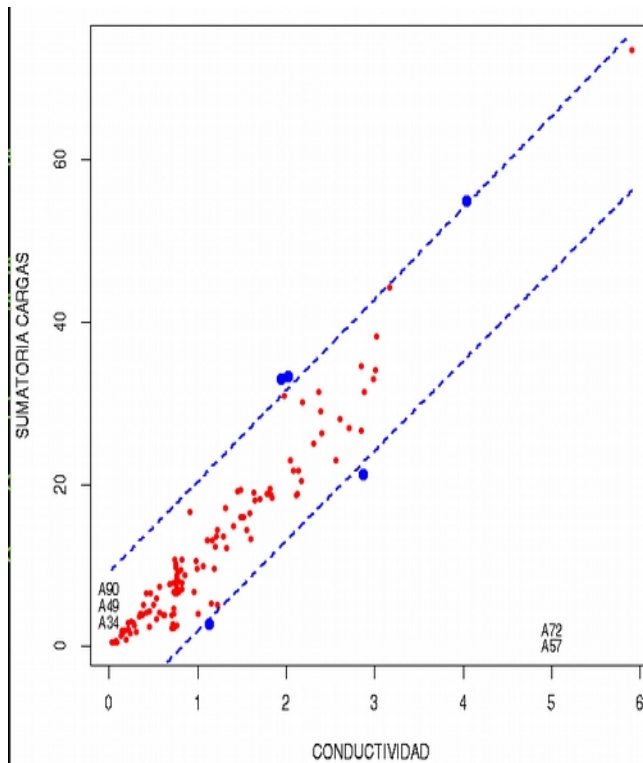


Figura 23.2:

Además la conductividad se ha utilizado para predecir los valores de otras determinaciones y así facilitar nuestro trabajo y disminuir los costos de los análisis. Por ejemplo en la determinación de cloruro, que es una técnica volumétrica que ya hemos visto, es necesario agregar una sustancia titulable para llevar a cabo una reacción. Esta solución de titulación se agrega en gran cantidad si la muestra tiene grandes cantidades de cloruro, lo que lleva a gastar un gran volumen de la misma. Recordando que medimos las muestras por duplicado, si existe una tanda de determinaciones de agua con gran cantidad de cloruro, conlleva a gastar mucha solución titulante y así aumentan los costos. Sumado a esto, el preparar una sustancia demanda un tiempo para nada despreciable. Por este motivo, realizamos una correlación entre la conductividad y el cloruro (Figura 23.3), y observamos que niveles altos de conductividad, se asociaron a niveles altos de cloruro (como es predecible). Establecimos entonces un punto de corte en los valores de conductividad y cargamos esta variable en el software. En la actualidad, cuando medimos cloruro y necesitamos saber que muestras hay que medir, el software estima si la muestra puede tener mucho cloruro basándose en la conductividad. Si la misma es alta, indica realizar una dilución (de 1 parte de muestra en 5 partes de agua o de 1 parte de muestra en 10 partes de agua). De esta manera la muestra queda diluida y nos permite utilizar menos reactivos, ahorrando tiempo y recursos. En general si la conductividad es alta es muy probable que el agua en estudio tenga alta concentración de cloruro y de sodio, aunque podría haber casos excepcionales que sean otros los iones elevados.

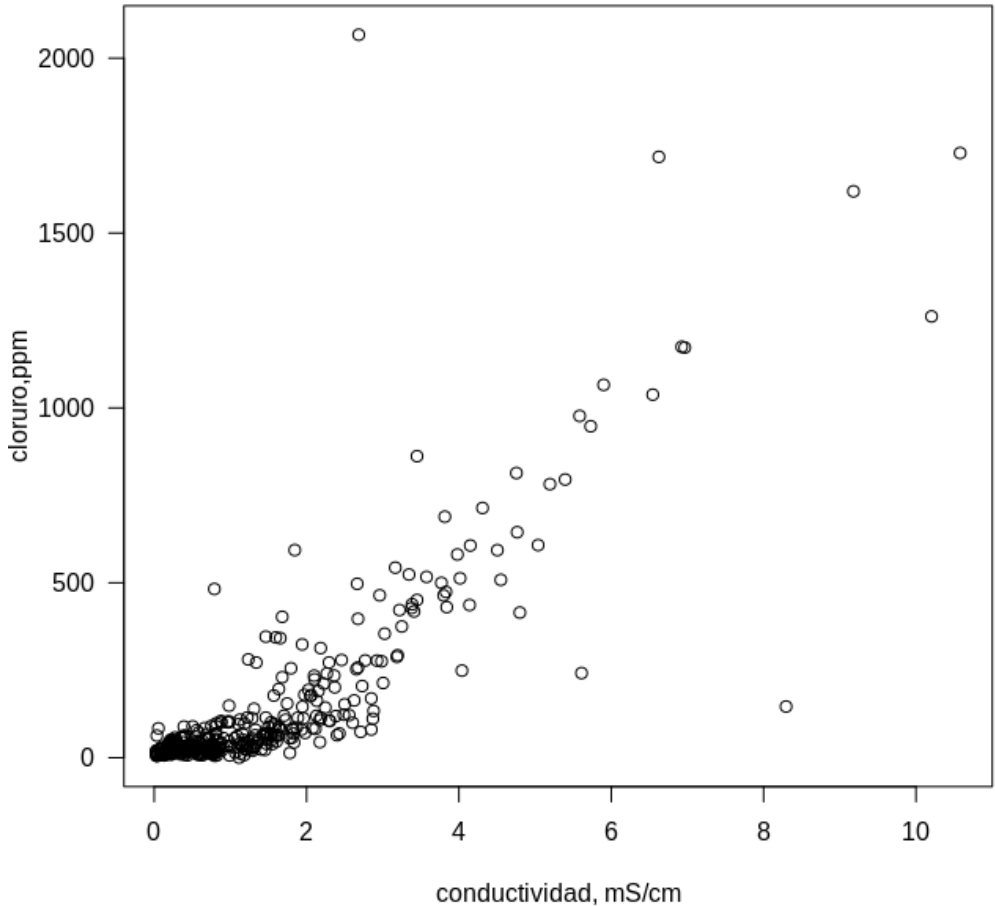


Figura 23.3

23.5. Análisis de resultados

Para realizar todo tipo de análisis y llevar un control de nuestras determinaciones, utilizamos un software de autoría propia del CUEM llamado Atlantis. Allí registramos todo lo referido a las determinaciones. Nos permite llevar un seguimiento de los valores medidos, detectar errores o identificar rápidamente una muestra con sus respectivos resultados. Atlantis permite además en cualquier momento tener un registro de trazabilidad de la muestra en el CUEM, identificando qué determinaciones se han realizado y con el error que se hizo.

A continuación analizaremos parcialmente los datos obtenidos hasta el momento. La determinación de conductividad eléctrica lleva hasta el presente 411 muestras medidas.

La Figura 23.4 muestra las estadística básica de la determinación de conductividad. En el gráfico de la izquierda de la pantalla podemos observar un boxplot o gráfico de cajas y bigotes que marca un valor máximo que supera los 10 mSm/cm, un valor mínimo de 0 mSm/cm. La mediana es aproximadamente de 1 mSm/cm.

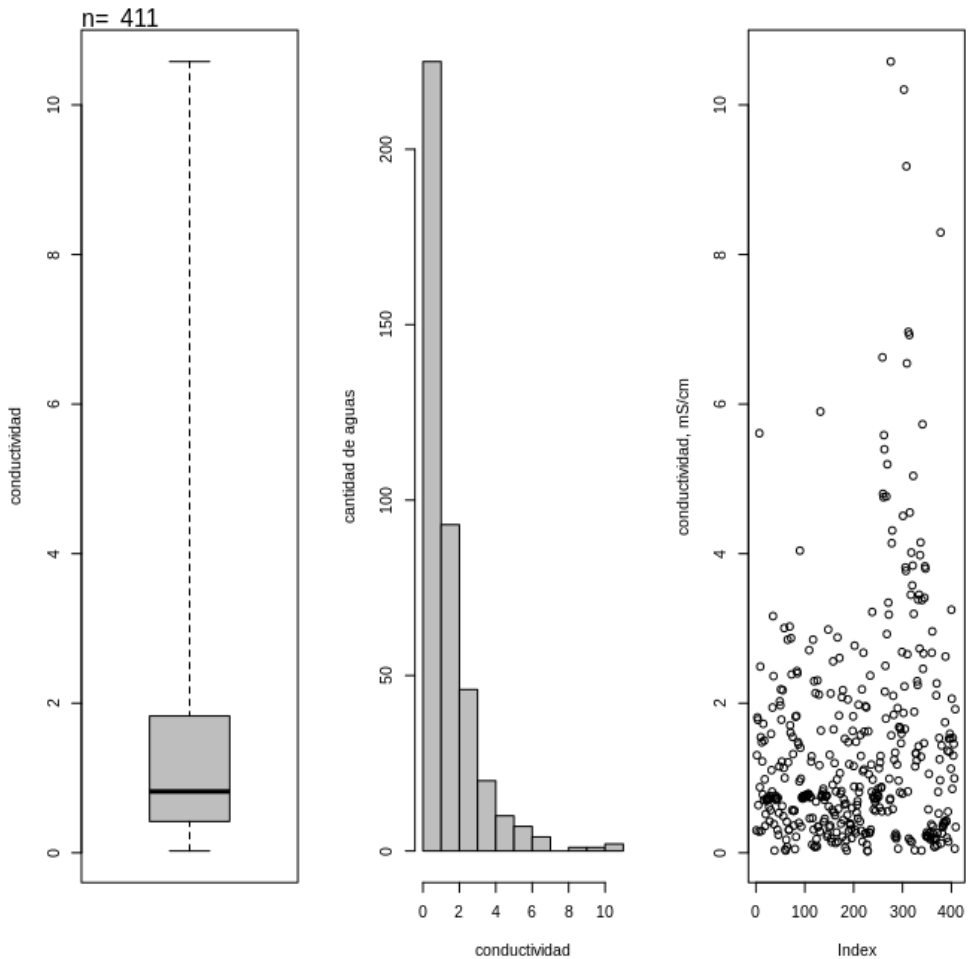


Figura 23.4

En el gráfico central vemos un histograma que grafica en el eje x los valores medidos de conductividad y en el eje vertical, la cantidad de muestras. Vemos que la mayor cantidad de nuestras muestras se encuentran en un valor menor a 2 mSm/cm.

En el tercer y último gráfico de esta imagen observamos un diagrama de dispersión. En el eje y expresa los valores medidos y en el eje x las muestras procesadas. Se observa que la mayor cantidad de las muestras medidas tuvieron valores de conductividad menor a 3 mSm/cm.

En el laboratorio recibimos aguas de distinta procedencia, por ejemplo envasada, de red, de pozo, etc. Nos interesa entonces conocer si existe diferencia de conductividad entre los distintos tipos de agua. En la Figura 23.5 se aprecian boxplot según tipos de agua. Como se observa, el agua de pozo parece tener una conductividad mucho mayor que las aguas de otras fuentes. Su mediana se encuentra casi en 2 mSm/cm y sus valores máximos son mucho mayores que los de las demás fuentes. Esto puede estar directamente relacionado a la mayor cantidad de iones que contiene el agua de pozo.

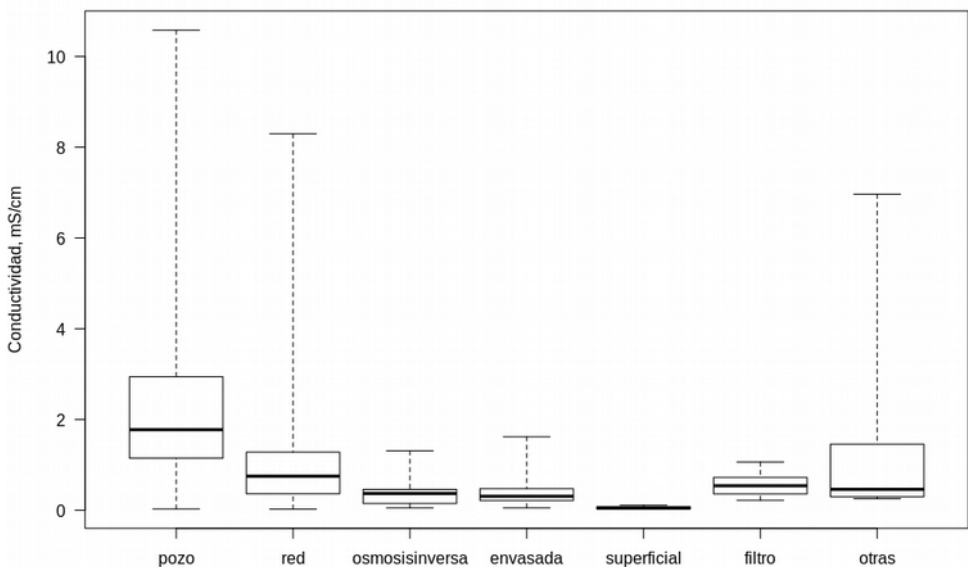


Figura 23.5

En lo que respecta al control de calidad de esta determinación, observamos en la Figura 23.6 que a la derecha de la pantalla ilustra las unidades de desvío estándar de nuestra determinación. La misma no parece tener ningún tipo de tendencias y salvo 2 casos, todas las determinaciones se encuentran por dentro de los valores aceptados. En la segunda gráfica vemos el CV%. Podemos observar que todas las determinaciones tienen valores inferiores al 3%.

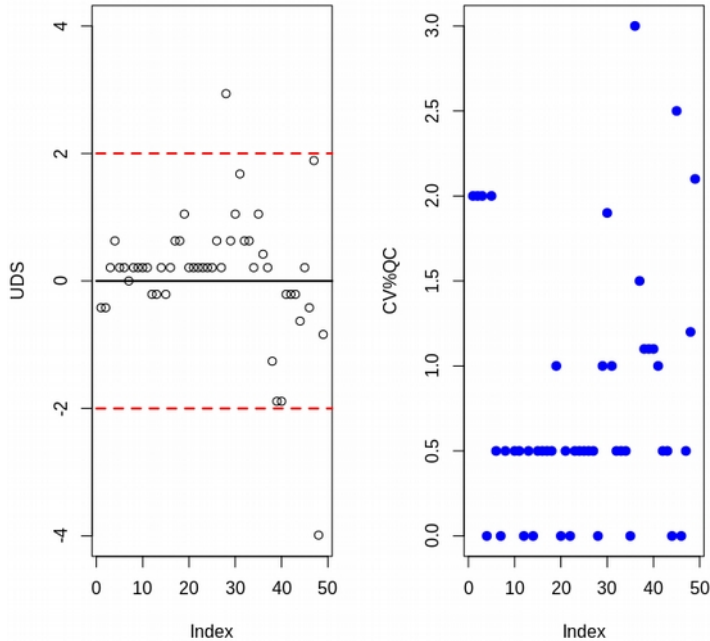


Figura 23.6

24. MEDICIÓN DE ORP

Badin J,

24.1. Introducción: conceptos generales.

En el material de esta clase desarrollaremos la determinación del potencial de oxido reducción (ORP) en nuestro laboratorio. Esta es una técnica que se ha puesto a punto hace relativamente poco tiempo y aún sigue perfeccionandose. Confiamos en que la utilidad de la misma hará una contribución valiosa en el análisis multivariado que llevamos a cabo de distintos componentes del agua. Sin embargo, hasta el día de la fecha la determinación se practica sin conocer profundamente como esta variable puede producir efectos positivos o negativos sobre la salud humana.

Una reacción rédox o reacción de oxido reducción es aquella en la cual se intercambian electrones modificando así el estado de oxidación de los compuestos en solución. Se entiende como oxidación a la reacción química donde un compuesto pierde electrones, y a la reducción cuando un compuesto los gana. El potencial rédox es entonces la medida de la actividad de estos electrones que se intercambian.

Para que las reacciones de oxido reducción se lleven a cabo, deben existir compuestos que sean capaces de ceder electrones y que existan otros que los acepten, es decir, un agente reductor y otro oxidante. El agente oxidante será quien capte los electrones, modificando su estado de oxidación que ahora es inferior del que tenía, es decir: ha sido reducido. El agente reductor es aquel que suministra los electrones al medio, para que el antedicho los acepte. De este modo, el agente reductor aumenta su estado de oxidación, es decir: ha sido oxidado. Existen sustancias que son capaces de oxidarse y reducirse.

Como podemos ver, los términos se entremezclan en los párrafos anteriores. Esto denota el carácter dinámico de las reacciones rédox. En ellas los elementos interaccionan permanentemente intercambiando electrones basándose en el principio de electroneutralidad.

24.2. Uso del ORP en situaciones de la vida diaria

Un uso cotidiano que se le da al ORP es el mantenimiento y control de aguas en piscinas, sobre todo en aquellas de lugares muy concurridos (clubes, gimnasios, natatorios). Se utiliza el ORP en combinación con el pH, la turbidez, la temperatura y la transparencia del agua para determinar si el agua de una piscina es apta o no para que sea utilizada para bañarse.

Ciertas bacterias patógenas como por ejemplo *E. coli* tienen una sobrevivencia muy limitada cuando el ORP es el adecuado. Si el ORP está por debajo del valor

óptimo, el tiempo de sobrevida se multiplica. El ORP debe encontrarse entonces entre 650 y 700 mV. Estos valores se logran cuando la desinfección de las aguas es correcta. En caso de no tener un valor adecuado, se procede a realizar ciertas técnicas de tratamiento. Existen incluso sistemas automatizados que miden constantemente algunas de estas variables e indican que es lo que necesita ser colocado en el agua para corregirlas, evitando el sobrecrecimiento bacteriano y velando por la salud de todos los usuarios de la piscina.

24.3. Determinación de ORP

La técnica que se describirá es una técnica potenciométrica. Recordemos que para ellas es necesario contar con un electrodo que sea capaz de medir el intercambio de electrones en solución.

Para dicha determinación utilizamos:

- Un electrodo de ORP que debe estar conectado a una computadora que disponga su software controlador. Este software nos permitirá no solo comandar al electrodo durante la medición sino también el registro de los datos medidos. Los mismos quedan almacenados en un archivo de texto para su posterior análisis si fuese necesario.
Para el cuidado de dicho electrodo, el mismo se encuentra sumergido en una solución de mantenimiento mientras no se lo utilice.
Vale aclarar que el instrumento mide el valor de ORP en milivoltios (mV).
- Un aireador (burbujeador), que se utiliza para fijar la cantidad de oxígeno en un valor constante y agitar la solución.
- Agua destilada.
- Reactivos: solución QC ORP, Solución Light y Solución Zobell, utilizadas como control de calidad.

24.3.1 Procedimiento

1. Se enciende la computadora y se abre el software de ORP. El electrodo debe estar conectado al puerto USB que indicaremos previamente. Dicho software nos permite elegir:
 - a) El tiempo a medir.
 - b) Cantidad de muestras a promediar.
 - c) Nombre de la muestra (para escribir un archivo que registra los valores medidos).
 - d) Nombre del puerto USB donde se conecta el electrodo.
2. Para comenzar debemos medir la solución QC ORP, Light y Zobell como controles de calidad. Para ello enjuagamos correctamente el electrodo que ha estado sumergido en la solución de mantenimiento con agua destilada. Posteriormente sumergimos el electrodo en la solución a medir y

colocamos “medir” en el software de la PC. El mismo medirá el tiempo indicado previamente.

3. Entre cada solución y luego entre cada muestra debemos enjuagar el electrodo correctamente con agua destilada.
4. Luego procedemos a medir de la misma manera las muestras pero colocando un aireador/burbujeador que permite estandarizar o unificar el contenido de oxígeno. El oxígeno actúa activamente como un agente oxidante, entonces, supongamos que para iniciar la determinación buscamos una muestra llamada A25 en la Acuoteca. Destapamos la misma en el minuto 0 de la determinación y la sumergimos en el electrodo por 60 segundos para que el software me indique su valor. Luego tapamos la muestra mientras anoto los valores arrojados. Como se debe medir por duplicado la volvemos a destapar y durante otros 60 segundos realizamos la segunda determinación: como vemos, en el duplicado, la muestra estuvo destapada más de 2 minutos. En este tiempo, gana y pierde oxígeno por estar en contacto con el aire, cosa que sucede en menor medida (o no sucede) si el frasco está tapado. Es decir, en la segunda determinación estamos midiendo un ORP distinto que el que medimos en la primera. Para unificar este criterio, colocamos el burbujeador, que nos permite mantener a todas las muestras con la misma cantidad de oxígeno en todo momento de la determinación.
5. Realizamos las determinaciones por duplicado.
6. Al finalizar se guardará el archivo .txt con las mediciones realizadas y si lo deseamos un gráfico de las mismas.
7. Debemos colocar al electrodo en su solución de mantenimiento, apagar la computadora y guardar todos los instrumentos utilizados.

24.4. Utilidad de la determinación en el laboratorio

En la actualidad, el CUEM se encuentra realizando un estudio de investigación titulado “Identificación de la toxicidad del agua de bebida por el arsénico en función de su pH y potencial de reducción”. Se describirá brevemente el proyecto a modo de ejemplo, para que noten la utilidad que podría tener esta determinación en nuestra labor diaria.

Sabemos que el Arsénico (As) es un compuesto nocivo para la salud humana que puede causar una entidad endémica conocida como HACRE (Hidro arsenicismo crónico regional endémico) que se asocia con algunos tipos de cáncer, entre ellos el cutáneo. El As puede hallarse en distintos estados de oxidación en el medio ambiente. En el agua podemos encontrar básicamente 2 estados: As(III) y As(V), siendo el primero de ellos, el que posee mayor toxicidad. Es decir: la toxicidad de una muestra que posea As(III) es mayor que otra que posea mayor proporción de

As(V). Es estado de oxidación del As y sus diferentes formas químicas se representan en la Figura 24.1. Las especies H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} son especies con número de oxidación (V). Por otra parte, H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} , son especies con número de oxidación (III). De la observación de la figura se deduce que al disminuir el valor de ORP (Eh) en la figura aumenta la probabilidad de hallar As(III).

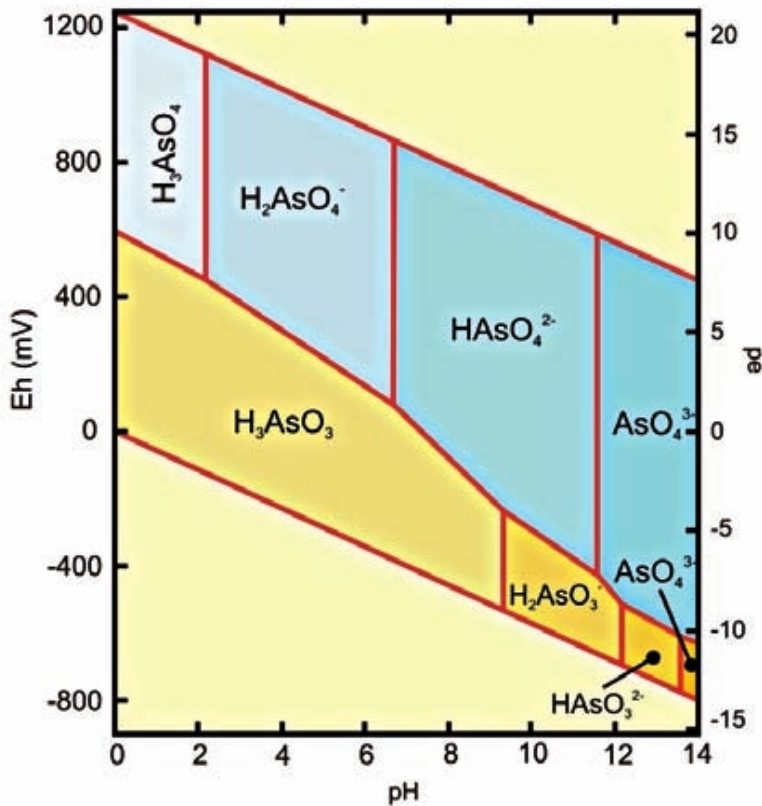


Figura 24.1. Obtenido de Iberoarsen. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Ed M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías. 2009. ISBN: 978-84-96023-71-0

En nuestro laboratorio el As se mide por espectrofotometría, no indicando si el As es III o V. La finalidad del proyecto es generar un modelo sencillo que, en base al pH y al ORP (potencial de hidrogeniones y potencial de oxido reducción respectivamente) pueda identificar qué estado de As posee la muestra medida y en base a ello estimar su mayor o menor toxicidad. Esto sería de gran utilidad ya que como hemos visto, la determinación de ORP y de pH son sencillas de realizar.

Esto podría extrapolarse a determinaciones de campo y rápidamente identificar aguas perjudiciales para la salud.

Para dicho proyecto se procesarán 400 muestras disponibles en nuestra acueducto. A éstas se les medirá As por espectrofotometría y pH y ORP por potenciometría con el objetivo de realizar un análisis de las tres variables individualmente y en combinación, para encontrar el modelo que se ajuste a nuestras necesidades.

Al día de hoy la determinación de As es realizada por un equipo independiente en el CUEM. La determinación de pH ha sido realizada y ajustada en estos últimos meses agregando patrones de calibración y control de calidad más cercanos a los valores medidos en las muestras.

La determinación de ORP es una técnica de reciente incorporación al laboratorio. La misma está siendo puesta a punto desde mediados del año 2019. En el proceso se han medido cerca de 250 muestras de agua de consumo disponibles en nuestra Acueducto, se ha desarrollado el script necesario para la carga y el manejo de datos en Atlantis y se han incorporado algunos controles de calidad.

En el futuro posiblemente tengamos resultados para exponer y encontraremos utilidad a esta determinación.

El valor de ORP se halla relacionado a la presencia de especies de cloro adicionadas con el fin de eliminar contaminación bacteriana, Figura 24.3. Cuanto mayor es la concentración de cloro mayor es el valor de ORP. La OMS ha establecido que un valor de ORP de 650 mV que se mantenga durante 30 minutos es adecuado para garantizar una adecuada desinfección. Además el valor de ORP también depende del pH para un dado valor de cloro, Figura 24.3.

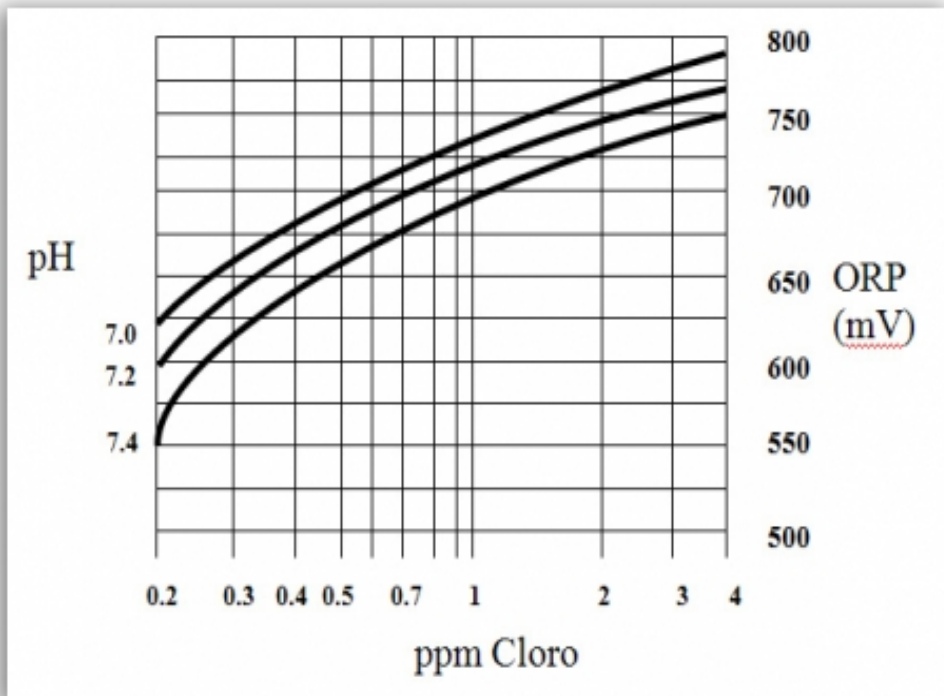


Figura 24.2. Figura de Safe Water: <http://safewatersas.com/> 24.5.

24.6. Análisis de resultados

Los valores de ORP que se muestran en la Figura 24.3 corresponden a mediciones realizadas en agua potable. Como se verá los valores son inferiores al valor recomendado por la OMS. Esto no se debe a que las aguas evaluadas no cumplen con las normas de OMS sino a que las mediciones no se realizaron inmediatamente de llegadas las muestras y además las mismas son estabilizadas con un flujo de aire, de manera de normalizar la presión parcial de oxígeno disuelto en agua que condiciona el valor de ORP. La figura muestra los datos medidos en el CUEM. La figura de la izquierda muestra una media y mediana cercana a 200 mV con un rango de 100 a 500 mV. La mayor cantidad de muestras se hallan entre 200 y 250 mV como lo muestra el gráfico histograma de la Figura 24.3

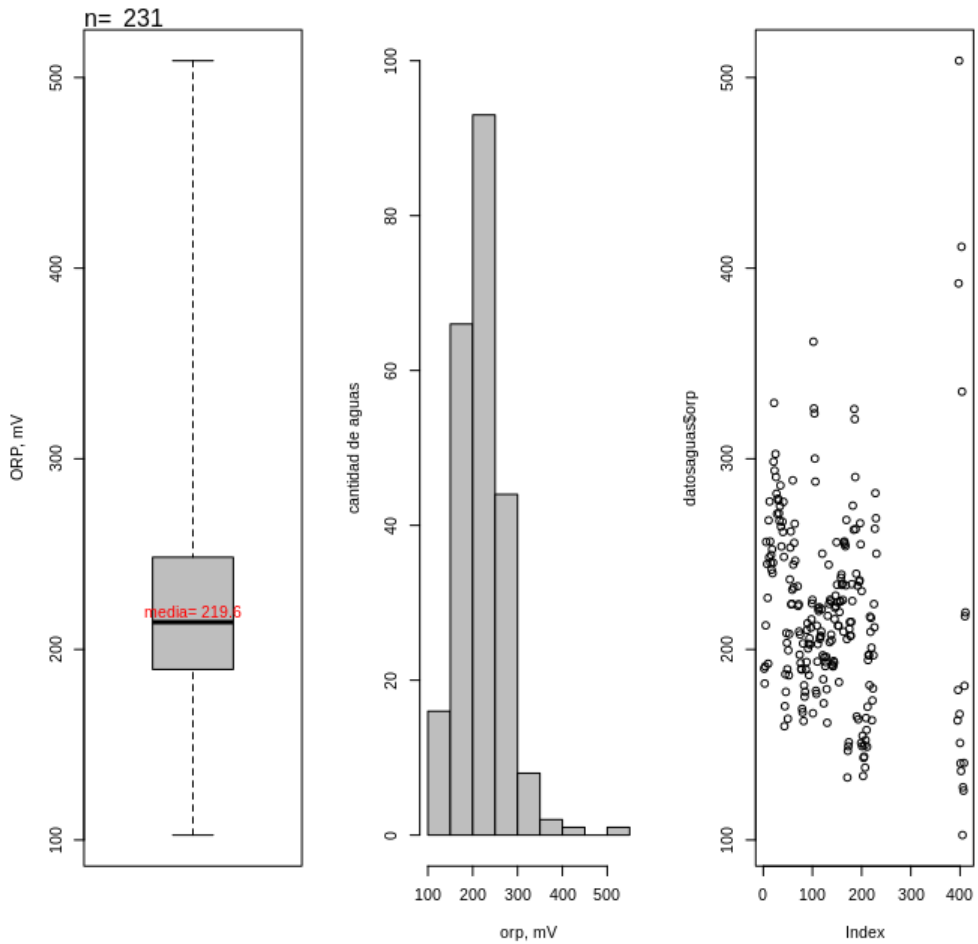


Figura 24.3

La tercer gráfica muestra los valores individuales de cada muestra.

25. MEDICIÓN DE SÓLIDOS TOTALES

Badin J,

25.1. Introducción

Los sólidos solubles totales se definen como la materia que permanece como residuo después de la evaporación y secado de una muestra de agua a 105 °C. Equivale a la sumatoria de todas las sustancias en solución, que habitualmente son cercanas al 100% en las aguas de consumo. Empleando la gravimetría podemos medir cuantos sólidos están disueltos en una muestra de agua.

Recordemos que una técnica gravimétrica es aquella que, utilizando la diferencia de pesos entre un peso final y uno inicial, permite estimar la variable medida.

25.2. Determinación de sólidos solubles

Materiales a utilizar:

- Cristalizadores
- Balanza Ohaus de 0.001 g
- Micropipeta
- Estufa de secado a 105 °C

25.2.1 Procedimiento

1. Secar todos los cristalizadores vacíos en la estufa a 105°C durante 4 horas para eliminar la humedad. Luego bajar la temperatura a 40°C. A esta temperatura es posible manipularlos sin quemarse y además pueden ser introducidos en una balanza sin dañar el equipo. Nunca debe pesarse el cristalizador a la temperatura de 105°C.
2. Rotularlos según corresponda y pesarlos en la balanza Ohaus uno a uno (*Peso 1, en gramos*).
3. Colocar aproximadamente 20 ml de la solución a medir.
4. Pesar el recipiente lleno en la misma balanza (*Peso 2, en gramos*).
5. Colocar el cristalizador con la muestra de agua en la estufa a 105 °C. Dejarlos hasta que toda el agua se haya evaporado (4 horas).
6. Bajar la temperatura a 40°C.
7. Pesar nuevamente los cristalizadores (*Peso 3, en gramos*).

Todas las muestras se realizan por duplicado, lo que permitirá calcular el coeficiente de variación porcentual (CV%) de cada muestra. Si el CV% es mayor al 10% se deberán repetir las determinaciones.

8. Cálculo y registro de datos: Con los pesos 1 , 2 y 3 obtenidos se calcula el contenido de sólidos solubles, utilizando la siguiente fórmula

$$\text{sólidos solubles, ppm} = \frac{\text{Peso 3} - \text{Peso 1}}{\text{Peso 2} - \text{Peso 1}} * 1000000$$

25.2.2 Control de calidad

Los controles de calidad permiten detectar errores sistemáticos y aleatorios y así actuar en consecuencia para reducirlos o al menos identificar su origen. En la determinación de sólidos solubles totales se utilizan los siguientes controles de calidad:

- a) Medición por duplicado: permite calcular el coeficiente de variación porcentual (CV%).
- b) Solución control de calidad o quality control (QC): el QC o quality control (control de calidad) es una solución de concentración conocida que se procesa de la misma manera que las muestras, siendo un indicador de exactitud. Si la medición tiene buena exactitud, su valor nominal debe ser cercano (o idealmente igual) al valor medido. La sustancia que utilizamos como QC en la determinación de sólidos solubles totales es solución fisiológica, cuyo valor nominal es de 9 g/l. Estas soluciones disponibles a nivel comercial para uso médico son de alta calidad y tiene grandes controles que habilitan su utilización con este fin.

Procedimiento

1. Pesar cristalizador vacío (previamente secado en la estufa). (*Peso 1, en gramos*).
2. Agregar 2 ml de solución fisiológica utilizando una micropipeta.
3. Colocar el cristalizador con agua en una estufa a 105 °C. Dejarlos hasta que toda el agua se haya evaporado (4 horas).
4. Bajar la temperatura a 40°C.
5. Pesar nuevamente los cristalizadores (*Peso 2, en gramos*).
Realizar por duplicado.

6. Cálculo y registro de UDS. Se utiliza la siguiente fórmula

$$UDS = \frac{(Peso\ 2 - Peso\ 1) - 0,018}{SD}$$

- a) Análisis de recuperación – adición: el análisis de recuperación – adición consiste en adicionar a una muestra de agua una sustancia de concentración conocida. La muestra con la adición se procesará igual que las otras muestras de agua. Al procesar la muestra calcularemos cuanto hemos “recuperado” de la sustancia adicionada, siendo lo ideal una recuperación comprendida entre 90 y 110%. Para la determinación de sólidos solubles totales la sustancia que se adiciona es solución fisiológica.

Procedimiento

1. Secar todos los cristalizadores vacíos en la estufa a 105°C durante 4 horas para eliminar la humedad. Luego bajar la temperatura a 40°C (temperatura en la cual ya es posible manipularlos sin quemarse).
2. Rotularlos con letra “R” seguida del número de muestra a la que se realizará la adición. Ejemplo: RA219, RA219’.
3. Pesarlos en la balanza Ohaus (*Peso 1*).
4. Colocar aproximadamente 20 ml de muestra de agua en cada cristalizador. Pesarlo y registrar ese valor (*Peso 2*).
5. Utilizando la micropipeta se adicionará 0,5 ml de solución fisiológica.
6. Colocar el cristalizador con agua en una estufa a 105 °C hasta que toda el agua se haya evaporado (4 horas).
7. Bajar la temperatura a 40 °C.
8. Pesar nuevamente los cristalizadores (*Peso 3*).
Realizar por duplicado.

25.3. Uso de solidos totales para el control de calidad de mediciones en agua

Durante el año 2018 trabajamos en un proyecto con el objetivo de desarrollar un índice que permita realizar un control de las concentraciones de los componentes individuales solubles del agua basado en la concentración de sólidos solubles totales.

La hipótesis establecía que la sumatoria de las sustancias en solución en las aguas de consumo darían una correlación positiva con los sólidos solubles totales (recordar que los solubles totales se definen como la materia que permanece como residuo después de la evaporación y secado de una muestra de agua a 105 °C y equivalen a la sumatoria de todas las sustancias en solución), permitiendo realizar un control de calidad y detección de errores.

Para esto, se lanzó una convocatoria para la obtención de las muestras de agua de consumo. Las mismas fueron remitidas al laboratorio por voluntarios, indicando procedencia (red, pozo, envasada u ósmosis inversa) y dirección del lugar de donde se obtuvo la muestra, entre otros datos de contacto.

Luego, las muestras fueron sometidas a un análisis multivariado de sus componentes; se realizaron determinaciones de sodio, cloruro, sulfato, nitrato, fosfato, bicarbonato y fluoruro con sus respectivas técnicas, así como también se determinaron los sólidos solubles totales con el procedimiento descripto anteriormente, Figura 25.1.

Una vez obtenido los resultados, se procedió a la sumatoria de las masas: con el fin de evaluar la correlación entre la medición de sólidos solubles y la sumatoria de las masas (Σm) se seleccionaron para cada muestra los valores de las concentraciones de los componentes solubles que se indican más abajo, se expresaron en mg/L y se sumaron. Dicho valor se correlacionó positivamente con el contenido de sólidos solubles.

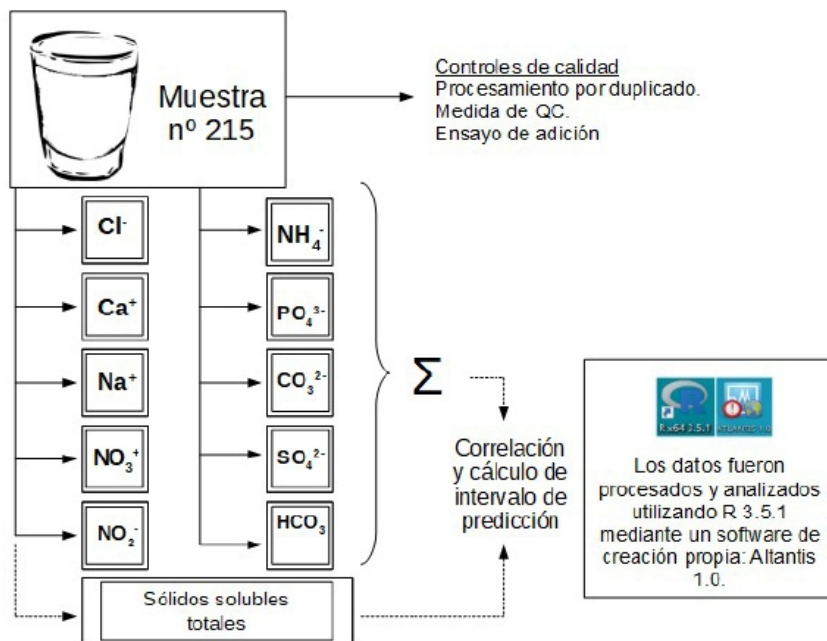


Figura 25.1

La ecuación utilizada para obtener Σm fue:

$\Sigma m = \text{sodio} + \text{cloruro} + \text{sulfato} + \text{nitrato} + \text{fosfato} + \text{bicarbonato} + \text{fluoruro}$.

Los sólidos solubles totales se expresaron en mg/L. Aquellos componentes que forman parte del análisis multivariado cuyos valores habituales se hallan debajo de 1 mg/L fueron excluidos por contribuir muy poco al modelo planteado.

Utilizando el software Atlantis 1.0 se analizó la distribución de sólidos solubles totales según su procedencia (red, pozo, envasada u ósmosis inversa) así como también el tipo de distribución. Este último ítem permite establecer qué tipo de test se utilizará para el estudio de correlación.

Teniendo en cuenta que los sólidos totales equivalen a la sumatoria de la masa de todos los componentes presentes en la solución (en este caso, agua de consumo), se aplicó un test de correlación entre la sumatoria de los valores de los demás componentes que forman parte del análisis multivariado de cada muestra y el

valor de sólidos solubles totales obtenido mediante gravimetría, obteniendo una correlación positiva. La misma se visualiza mediante un gráfico donde también fue establecido un intervalo de predicción, Figura 25.2.

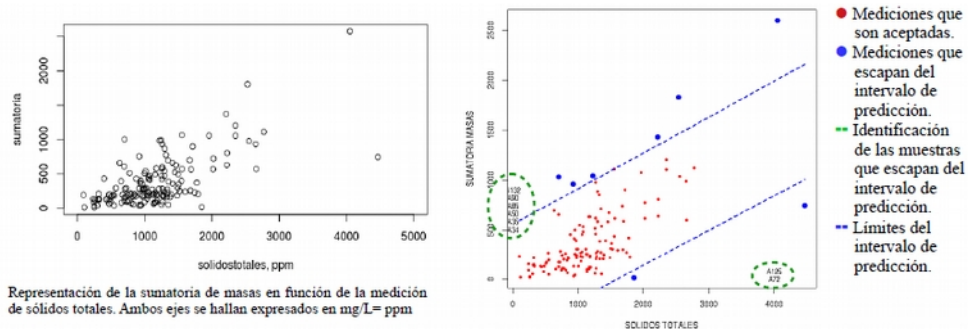


Figura 25.2

Las muestras que se encuentran por fuera de dicho intervalo pueden ser identificadas con facilidad para la detección de errores en alguna determinación
 Conclusión: la metodología propuesta permite obtener una ecuación matemática y una visualización gráfica para identificar muestras de aguas que escapan de la correlación y focalizar sobre ellas la búsqueda de errores aleatorios o sistemáticos que pudieran afectar algunas de las determinaciones.

25.4. Análisis de resultados

Para realizar todo tipo de análisis y llevar un control de nuestras determinaciones, utilizamos un software de autoría propia del CUEM llamado Atlantis. Allí registramos todo lo referido a las determinaciones. Nos permite llevar un seguimiento de los valores medidos, detectar errores o identificar rápidamente una muestra con sus respectivos resultados. Atlantis permite además en cualquier momento tener un registro de trazabilidad de la muestra en el CUEM, identificando qué determinaciones se han realizado y con el error que se hizo.

A continuación, analizaremos parcialmente los datos obtenidos hasta el momento. La determinación de sólidos solubles totales lleva hasta el presente 409 muestras medidas.

Según el Código Alimentario Argentino (CAA) el valor máximo para sólidos solubles totales en aguas es de 1500 mg/l. Por su parte la ley 11220 de la provincia de Santa Fe establece un límite recomendado menor a 1000 ppm y un límite superior obligatorio de 1500 ppm.

La Figura 3 muestra las estadísticas básicas de la determinación. El valor mínimo medido es cercano a 0 y el valor máximo supera las 6000 mg/l (es decir, supera los límites recomendados). Sin embargo, el 75% de nuestras muestras tienen una

concentración de sólidos por debajo del límite obligatorio. El 50% de las muestras superan el límite recomendado por la ley 11220.

De la misma manera, el histograma, del medio de la Figura 3, indica que aproximadamente 220 muestras tiene concentración menor al límite recomendado y un número reducido de muestras supera el límite obligatorio de 1500 ppm. La gráfica de la derecha de la Figura 3 muestra el valor de cada una de las mediciones de sólidos solubles totales, representando los mismos datos de las otras dos gráficas.

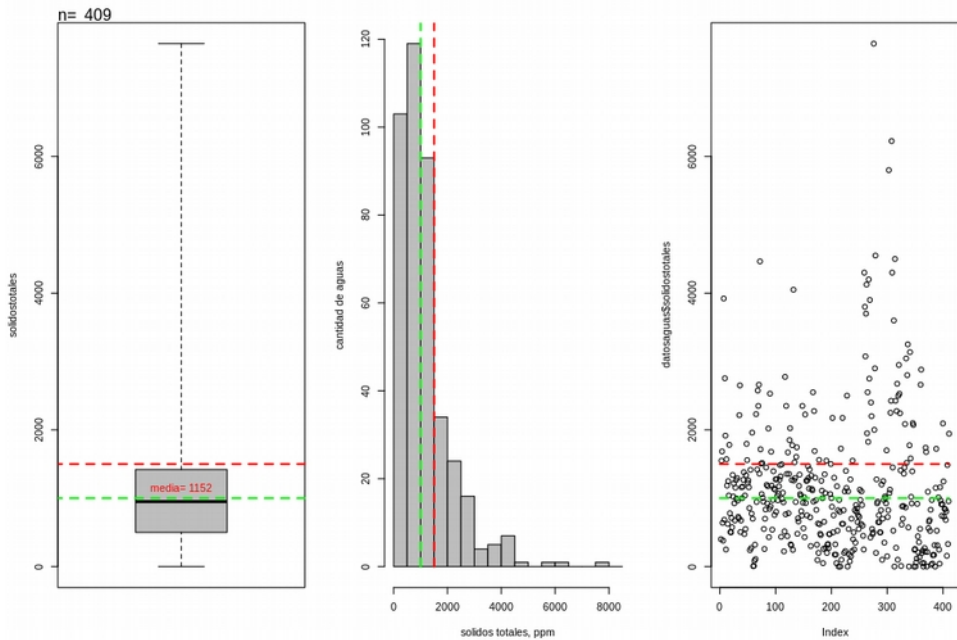


Figura 25.3

En el laboratorio recibimos aguas de distinta procedencia, por ejemplo envasada, de red, de pozo, etc. Nos interesa entonces conocer si existe diferencia de sólidos solubles totales entre los distintos tipos de agua. Si observamos la Figura 25.4 vemos que las aguas de pozo tienen a simple vista mayor cantidad de sólidos solubles totales que por ejemplo un agua envasada. El rango de las aguas de pozo también es mucho mayor que las aguas de otras procedencias. Un dato interesante es que más del 75% de las muestras de aguas de plantas de ósmosis inversa y envasadas tienen sólidos totales menores a los valores máximos establecidos por la ley.

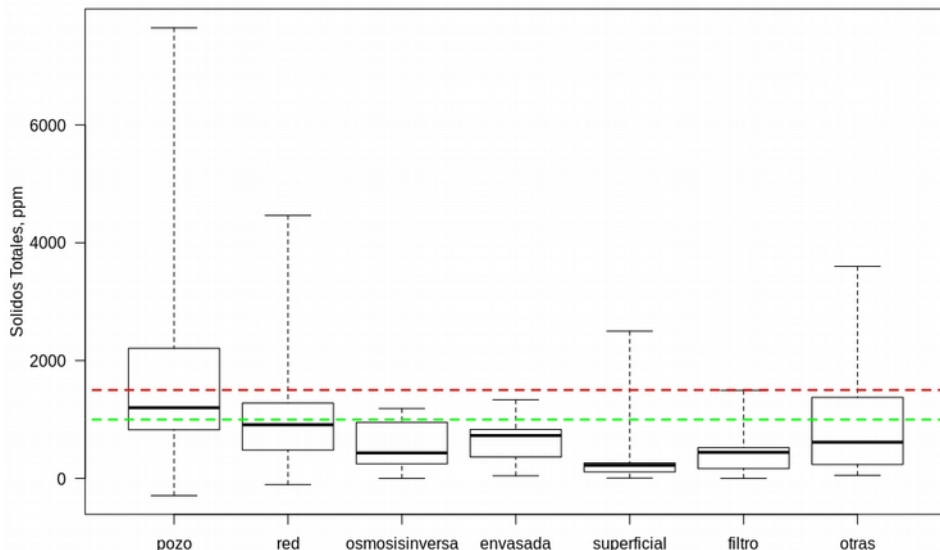


Figura 25.4

En la La Figura 25.5 muestra el control de calidad de esta técnica. En la gráfica a la izquierda encontramos las unidades de desvió estándar que deben encontrarse en valores de 2 a -2, preferentemente oscilando sin una tendencia al rededor de 0. Como vemos sólo un punto se escapa de lo antedicho. En cuanto al CV% podemos observar que muchos puntos superan el 10% aceptado. Este resultado indica que debe aumentarse la precisión, lo que se logrará con la incorporación de una balanza de mayor precisión. En la gráfica de la derecha observamos la adición recuperación de esta técnica. Se puede observar que las primeras mediciones tenían valores muy alejados del valor deseable entre 90 y 110%. Sin embargo en las últimas mediciones, se ha comenzado a cumplir con el requerimiento, fruto del ajuste en el protocolo de medición.

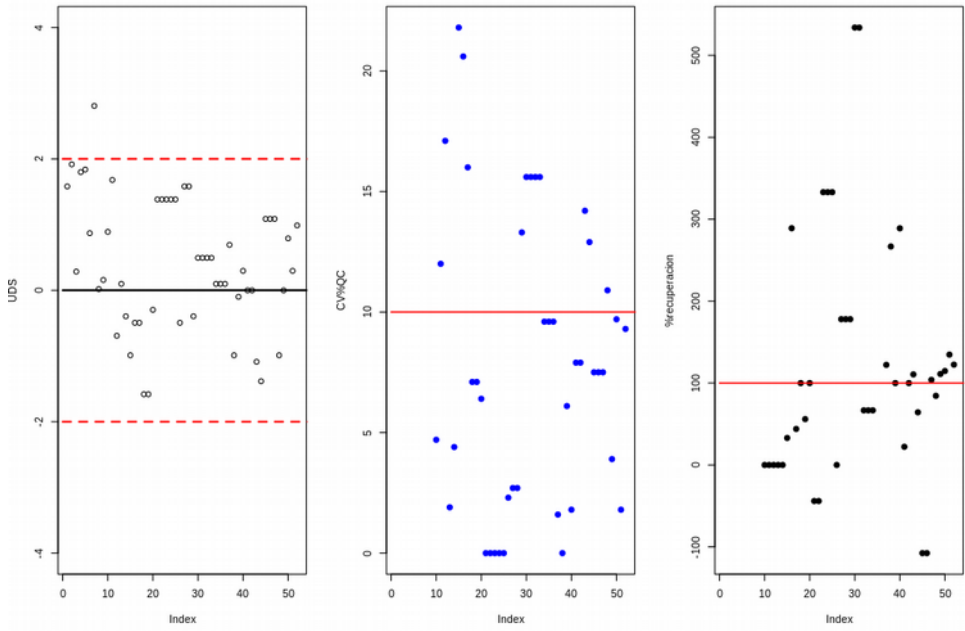


Figura 25.5

26. MEDICIÓN DE FOSFATO

Neira MV, Trajtenberg I,

26.1. Generalidades sobre el fosfato

Los fosfatos son las sales o ésteres del ácido fosfórico. Su estructura básica es un átomo de fósforo en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno, por lo que su fórmula química es PO_4^{3-} , *Figura 1*.

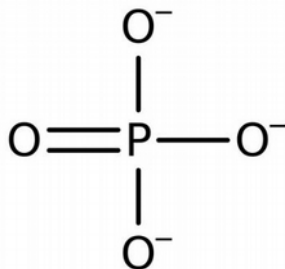


Figura 1. Estructura Fosfato

Conociendo su estructura, conozcamos un poco más de sus elementos constituyentes.

El fósforo se simboliza con el signo P, su número atómico es 15, y su peso atómico 30.9738. Es un no metal. Su nombre proviene del latín *phosphōrus*, portador de luz. Fue descubierto por el alquimista alemán Hennig Brand en 1669 en Hamburgo al destilar una mezcla de orina y arena. Al evaporar la urea obtuvo un material blanco que brillaba en la oscuridad y ardía con una llama brillante. Motivo por el cual, desde entonces, las sustancias que brillan en la oscuridad sin emitir calor se las llama fosforescentes.

El oxígeno, por su parte, es un elemento químico que ocupa el lugar 8 en la tabla periódica, con símbolo químico O. Fue descubierto por químico inglés Joseph Priestly en 1774. Es un elemento no metálico, altamente reactivo, lo que favorece que forme compuestos con la mayoría de los elementos. Es el tercer elemento más abundante del universo (luego del hidrógeno: H y helio: He) y, además, es uno de los átomos constituyentes del agua. La vida, como la conocemos, no sería posible en su ausencia.

Ahora volvamos a nuestro compuesto de interés: el fosfato.

Como vimos, los fosfatos son sales que tienen en común la presencia del grupo fosfato (PO_4^{3-}). Algunas sales habituales que lo contienen son: AlPO_4 (fosfato de aluminio), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfato de calcio), Na_3PO_4 (fosfato de sodio), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (mineral apatita), que según el elemento X, tiene diferentes nombres.

Es conocida la hidroxiapatita que forma el mineral óseo que puede escribirse: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ o $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Los fosfatos pueden existir en su forma más simple como ortofosfato (PO_4^{3-}) o en moléculas de mayor tamaño en forma de fosfatos condensados, o de fosfatos orgánicos.

Los fosfatos se utilizan en la industria como agente en la saponificación de grasas, decapante de pinturas, para limpiar metales, en la fabricación de fertilizantes, venenos, ablandadores de agua, en la fabricación de quesos y panes, pastas dentales y en detergentes. También se utilizan en suplementos alimenticios y aditivos para fármacos y alimentos.

26.2. Función biológica

Los fosfatos forman parte de moléculas de gran importancia en los seres vivos. Cerca del 85% del fosfato presente en el organismo se encuentra en huesos y dientes como fosfato de calcio (hidroxiapatita). El resto se encuentra principalmente en el interior de las células, donde participa en diversas funciones. Se los encuentra formando parte de los ácidos nucleicos (ADN y ARN), en moléculas vinculadas a la función energética (ATP y ADP), en la membrana celular como forfosfolípidos, en la glucosa-6-fosfato, entre otras.

El fosfato interviene en la formación y mantenimiento de la estructura de huesos y dientes.

Participan en el control de la actividad enzimática, mediante la fosforilación llevada a cabo por enzimas quinasas. Actúa facilitando su activación o inhibición a través de un proceso llamado fosforilación, que es simplemente la adición de un grupo fosfato.

Además, cumplen un papel esencial en los procesos de transferencia de energía, en la fotosíntesis, la función nerviosa y la acción muscular, entre otras funciones.

El fosfato es incorporado al organismo a través de los alimentos, principalmente productos lácteos, cereales, frutos secos, legumbres y carnes. También se encuentra en el agua de consumo, generalmente, en bajas concentraciones.

26.3. El fosfato en el ambiente

El fósforo no se encuentra en estado libre en la naturaleza debido a su gran afinidad por el oxígeno, con el que forma un gran número de compuestos, entre ellos el fosfato.

En la corteza terrestre el fósforo primario se encuentra en forma de apatito en las rocas magmáticas, en filones pegmatíticos, y secundariamente en yacimientos metálicos como productos de oxidación de minerales primarios.

Además, la acumulación de los restos y los excrementos de los seres vivos da lugar a yacimientos de fosfatos.

26.4. El fosfato en el agua

El fósforo se encuentra en aguas naturales y en aguas residuales casi exclusivamente como fosfatos: ortofosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, metafosfatos y fosfatos ligados orgánicamente.

Los compuestos de fosfatos se encuentran en las aguas residuales o se vierten directamente a las aguas superficiales provenientes de: fertilizantes eliminados del suelo por el agua o el viento; excreciones humanas y de otros animales; detergentes y productos de limpieza.

El ortofosfato es el principal constituyente de muchos productos de limpieza, agregándose el agua cuando se los utiliza. El ortofosfato se aplica a tierras de cultivo agrícola o residencial como fertilizantes, y son arrastrados luego por las aguas de lluvia hacia los cursos de aguas superficiales o profundas. Los fosfatos orgánicos se forman principalmente por procesos biológicos, y se aportan a las aguas con los desechos corporales y residuos de alimentos.

Elevadas concentraciones de fosfato en el agua, si bien no son perjudiciales en sí mismo para la salud, favorecen el crecimiento de microorganismos como algas.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) no señala valores de referencia para el fosfato. La ley 11.220 que regula las aguas de consumo en la Provincia de Santa Fe si establece como límite recomendado 0.53ppm de fosfato y como límite obligatorio: 6.89ppm.

26.5. Determinación de fosfato en agua

La determinación de fosfato en agua en nuestro laboratorio se realiza por una técnica colorimétrica, aunque también existen técnicas espectrofotométricas que miden en el rango ultravioleta.

La técnica colorimétrica utiliza dos reactivos que llamaremos reactivo I y reactivo II. El reactivo I contiene molibdato de amonio que reacciona con el fosfato para formar ácido molibdofosfórico. Luego éste se reduce a azul de molibdeno con cloruro de estañoso, el que se halla en el reactivo II. La concentración del compuesto formado es proporcional a la transmitancia medida a 690nm. Construyendo una curva de calibración con soluciones de fosfato de concentración conocida se puede calcular la concentración de fosfato en muestras de agua.

26.5.1 Control de calidad

Como todas las determinaciones que se realizan en nuestro laboratorio la determinación de fosfato cuenta con diferentes controles de calidad, a través de los cuales podemos obtener valores estadísticos que nos permiten controlar el trabajo realizado. Uno de los mecanismos de control lo obtenemos gracias a la solución "Control de Calidad: Quality control" o simplemente QC que se procesa

junto a cada tanda de muestras a medir. Además, todas las mediciones se realizan por duplicado. Para evitar sesgos se trabaja a ciegas, sin conocer la procedencia del agua, y solo utilizando un código que la identifica. El ingreso de la muestra, la generación del código, y el procesamiento y análisis estadísticos se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

26.5.2 Equipos, materiales y soluciones utilizadas

Esta técnica se realiza utilizando un espectrofotómetro, *Figura 2*.



Figura 2. Espectrofotómetro Turner.

Los materiales que se emplean son tubos de Khan, micropipetas de los volúmenes adecuados y tips descartables. Se trabaja con guantes descartables, guardapolvo y pelo recogido.

En esta técnica se utilizan 2 reactivos: Reactivo I y II. El reactivo I se prepara utilizando $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (molibdato de amonio), H_2SO_4 (ácido sulfúrico), y H_2O destilada, evitando el calentamiento excesivo de la solución. El Reactivo II, utilizando $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de estañoso) y glicerol.

La curva de calibración se construye utilizando una Solución Stock de 240ppm de PO_4^{3-} , preparada a partir de KH_2PO_4 (fosfato monopotásico o fosfato diácido de potasio) y agua destilada. Utilizando esta solución se prepararan 4 testigos, por dilución con agua destilada, con una concentración final de fosfato de 0,5 ppm, 1ppm, 2ppm y 5ppm.

También utilizaremos una Solución QC de 2.4ppm.

26.5.3 Protocolo

Como en todas las determinaciones que realizamos en el laboratorio, utilizamos un protocolo que detalla los pasos a seguir, las precauciones y posibles riesgos de la técnica.

Toda muestra recibida, si no se determina inmediatamente, debe conservarse refrigerada.

Antes de iniciar con la determinación, se debe sacar el “kit de fosfato” de la heladera, para que los reactivos tomen temperatura. Luego de que organizamos los materiales, aguas destilada, testigos, solución control de calidad, reactivos y muestras

Para comenzar se deberán rotular los tubos de Khan, teniendo en cuenta que se medirá todo por duplicado. Luego cargaremos los tubos según la siguiente tabla:

	[PO4] (mg/l =ppm)	Agua destilada (ml)	Testigos, o QC (ml)	Muestra (ml)	Reactivo I (ul)	Reactivo II diluido 1/10 (ul)
Blanco	0	2	-	-	80	100
T1	0,5	-	2	-	80	100
T2	1	-	2	-	80	100
T3	2	-	2	-	80	100
T4	5	-	2	-	80	100
QC	2.4	-	-	-	80	100
M+T4	??	-	0.15	1.85	80	100
Muestra	??	-	-		80	100

Como vimos el QC es uno de los métodos de control de calidad que utilizamos. Pero además realizamos una prueba de adición-recuperación, para la cual agregamos Testigo 4 a una muestra al azar, y, conociendo el valor nominal de la solución -en nuestra técnica es 5ppm- observamos qué valor arroja al medirla. El valor obtenido debería ser cercano a 5ppm. La muestra sobre la que se realiza la prueba de adición-recuperación se medirá cuatro veces: dos sin el agregado de la solución (muestra y duplicado) y dos con el agregado de la solución (recuperación: muestra y duplicado).

Luego de cargar los tubos, se tapan y se pasarán por el vórtex para homogeneizar la muestra. Luego se dejarán reposar 10min a temperatura ambiente.

Posteriormente, proseguiremos con la medición de transmitancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 690nm. La muestra toma un color azul más intenso a mayor presencia de fosfato, *Figura 3*.

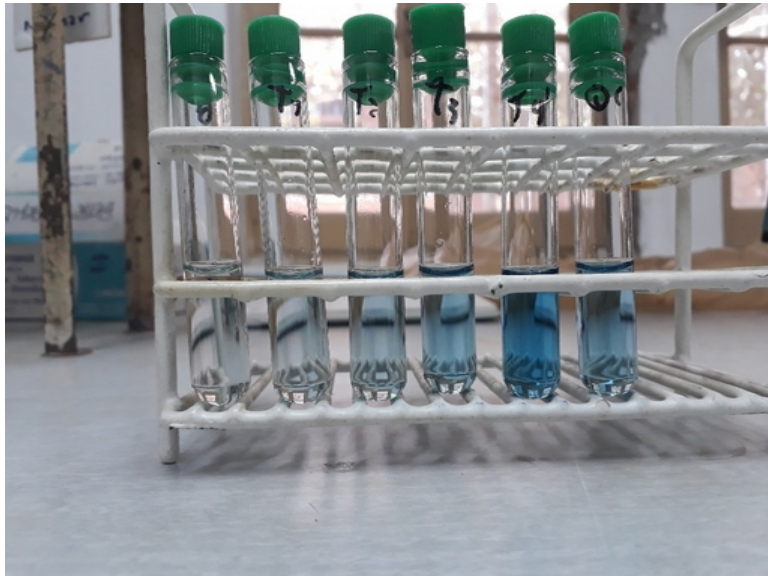


Figura 3. Curva de calibración de fosfato y QC.

Los datos obtenidos por la medición espectrofotométrica son finalmente cargados en el Software Atlantis 1.0.

Cuando todas las determinaciones fueron realizadas, este software emite un informe que se envía a quien remitió el agua para su análisis.

26.5.4 Precauciones de la técnica y limpieza del material

Como en toda determinación, se debe utilizar un equipo de protección adecuado: guantes, gafas protectoras, barbijo, y guardapolvo. En esta técnica es especialmente importante porque cualquier contaminación de la muestra con material biológico afectaría los resultados obtenidos.

Antes de comenzar con la determinación, asegurarse que los equipos (en este caso, el espectrofotómetro y micropipetas) estén en condiciones de ser utilizados.

La limpieza del material utilizado para esta técnica requiere un tratamiento especial, con el fin de evitar la contaminación de las muestras para mediciones futuras. Cada vez que se finalice la determinación de fosfato se deberán colocar los tubos de Khan y tapas utilizadas en HCl diluido. Los tubos deben permanecer en esta solución por 24h aproximadamente. Luego, se enjuagarán al menos 10 veces con agua destilada.

26.6. Resultados

A continuación, se muestran algunos de los resultados obtenidos en nuestro trabajo.

La *Figura 4* muestra una serie de boxplot de concentración de fosfato según el tipo de agua que se analizó. Como podemos observar, la totalidad de las muestras medidas se encuentran por debajo del límite obligatorio de 6.89 ppm representado por la línea roja, y la mediana de los cuatro tipos de aguas se encuentran igual o por debajo del límite recomendado de 0.53 ppm, representado por la línea verde. Las menores concentraciones las presentan las aguas de ósmosis inversa y envasadas.

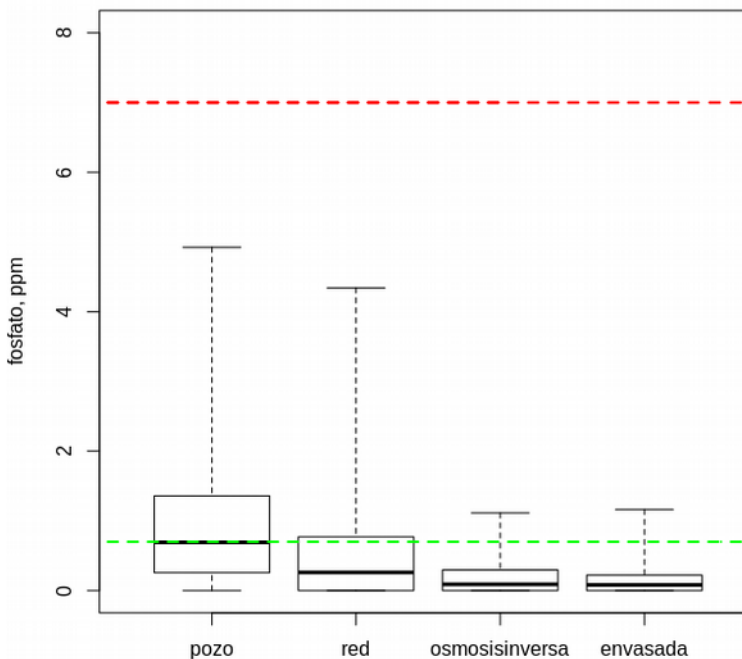
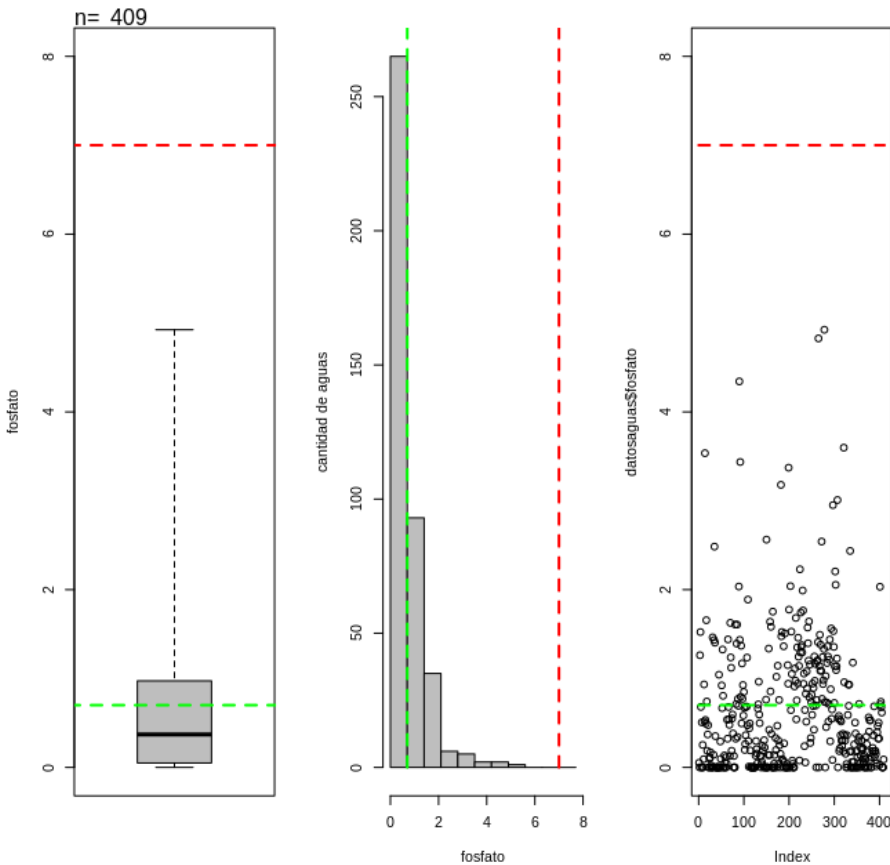


Figura 4. Boxplot de fosfato según tipo de agua.

La *Figura 5* nos permite evaluar las concentraciones de fosfato halladas en las aguas medidas hasta el momento ($n=409$). A diferencia del gráfico anterior, aquí no se tienen en cuenta los tipos de agua, sino que ofrece una mirada global de todas las muestras estudiadas. Analizando el boxplot de la izquierda, vemos que la

totalidad de aguas medidas presentan una mediana inferior al límite recomendado de 0.53ppm. Y, aunque el rango es amplio, todas las muestras caen debajo del límite obligatorio. El gráfico central, es un histograma de frecuencia, que como ya hemos visto, tiene un eje vertical que representa la cantidad de muestras y un eje horizontal que representa las concentraciones de fosfato obtenidas. Es otra forma de mostrar los datos. El alto de la primera barra nos muestra que la mayoría de las muestras, más de 250, tienen concentraciones inferiores a 0.53ppm. Podemos observar lo mismo en la gráfica de la derecha, pero teniendo en cuenta cada muestra analizada, representada por un punto negro. En el eje de las ordenadas se encuentra la concentración de fosfato y en las abscisas, la cantidad de muestras analizadas.



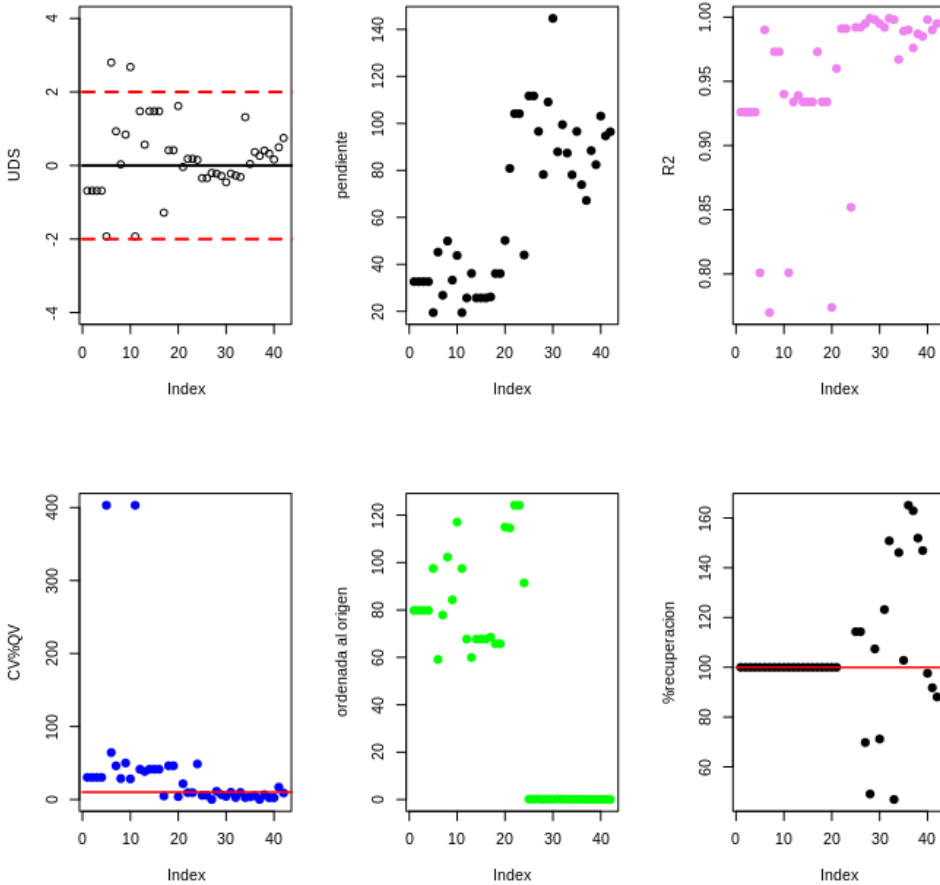
Finalmente, en la *Figura 6* se muestran los gráficos de control de calidad arrojados por Atlantis.

Las UDS, unidades de desvío estándar, recordemos nos dan una idea de la diferencia que existe entre el valor de referencia (QC) y el valor medido promedio. Aceptando como valor apropiado una variación entre -2 y 2, tal cual los valores obtenidos.

En la segunda gráfica analizamos la pendiente de la recta, que nos indica cuántas unidades de transmitancia cambia por cada ppm que aumenta la concentración de fosfato, y es una medida de la sensibilidad de la técnica. Cuanto mayor sea la pendiente, más sensible será la técnica a las variaciones en la concentración del elemento a estudiar. Es esperable que no muestre una tendencia al descenso, por lo que nuestra técnica es sensible para la determinación de este compuesto.

El R^2 recordemos es una medida de la linealidad de la curva de calibración, nos permite evaluar qué tan bueno es el ajuste de nuestra curva de calibración al modelo elegido. De esta manera el valor esperable es el que se acerque a 1, por lo cual se consideran aceptables las mediciones con R^2 mayor a 0.9. Como se observa en la gráfica los valores en un comienzo no eran los esperados, pero con el correr del tiempo se obtuvieron valores cada vez más cercanos a 1.

El CV% del QC es el coeficiente de variación porcentual del QC que recordemos debería ser menor al 10%. Esta variable considera la variación que arroja la medición y su duplicado. Como se aprecia en la imagen, no siempre obtuvimos los valores esperados, pero también muestra una tendencia a disminuir su valor al esperado con el correr del tiempo.



En la gráfica de puntos verdes, ordenada al origen, se observa el valor de la transmitancia a concentración de fosfato = 0 ppm, y nos indica la estabilidad de los reactivos. Se espera que su valor sea relativamente constante con el transcurrir del tiempo, con algunas oscilaciones que no tengan una tendencia a la suba o a la baja. Como podemos observar en el gráfico, hay una baja repentina en los valores, que probablemente se asocie un cambio que se realizó en la técnica: se aumentaron a más del doble los volúmenes trabajados.

Finalmente, se evalúa el porcentaje de recuperación, vinculado a la técnica de adición-recuperación. Como se observa, los valores se fueron ajustando con el correr del tiempo, obteniendo valores cada vez más cercanos a los esperados (entre 90 y 110%).

27. MEDICIÓN DE CLORO LIBRE

Baron CM, Lupo M

27.1. Propiedades químicas del cloro

El cloro es un elemento químico perteneciente a la familia de los halógenos o “formadores de sales”. Se halla en el grupo VII A de la tabla periódica, junto con el flúor, el yodo y el bromo. Su número atómico es 17, símbolo Cl y peso atómico 35,453.

En la naturaleza no se encuentra en estado puro, ya que reacciona con rapidez con metales, no metales y materiales orgánicos. Se combina principalmente con el sodio (cloruro de sodio o sal común de mesa, NaCl); con el potasio (cloruro de potasio o Silvita, KCl); o con el potasio y el magnesio (cloruro doble de potasio y de magnesio o Carnalita, KMgCl_3). Estas sales se encuentran en la naturaleza en las minas de sal o salares, en el agua de mar y lagos, sal de roca y fumarolas volcánicas. Con los metales forma, por ejemplo, cloruro de hafnio (HfCl_4) y cloruro de plata (AgCl).

En condiciones normales de presión y temperatura, se encuentra como cloro diatómico o dicloro (Cl_2), que es un gas muy tóxico de color amarillo-verdoso, más pesado que el aire y fuerte olor sofocante y penetrante. Este gas tiene un carácter asfixiante y fue utilizado como arma química en la 1° Guerra Mundial, como uno de los componentes del “gas mostaza”, por su característico olor. Es un agente vesicante que al entrar en contacto con la piel y mucosas causa ampollas e importantes quemaduras. Elevadas concentraciones son fatales después de algunas respiraciones profundas.

27.2. Aplicaciones del cloro

27.2.1 Desinfección del agua

La aplicación más importante del cloro es la potabilización del agua, constituyendo un significativo avance para la salud, evitando muchas muertes al prevenir infecciones, pandemias y modificando la calidad de vida de las personas. El suministro de agua potable es fundamental para la población, y un ejemplo de su efectividad ha sido en el control de enfermedades transmitidas por el agua, como el cólera y la fiebre tifoidea.

La desinfección del agua es la adición de cloro elemental o sus derivados al agua de consumo humano. Este proceso se llama “cloración”, y como hemos visto en clases anteriores, se realiza en las plantas potabilizadoras posteriormente a la filtración del agua. Consiste en la reducción de microorganismos patógenos hasta alcanzar un nivel que no represente peligro para la salud.

La cloración tiene como funciones:

- ❖ destruir y desactivar a la mayoría de los microorganismos que producen enfermedades (bacterias, virus y protozoos), y
- ❖ mejorar la calidad del agua al reaccionar con el amonio, hierro, manganeso, sulfuros y algunas sustancias orgánicas, ayudando a eliminarlas.

27.2.2 Productos de limpieza y desinfección

El agua lavandina o hipoclorito de sodio (NaClO) es uno de los mejores desinfectantes que existen, ampliamente utilizado en hogares, ambientes de trabajo e instituciones sanitarias. Es un oxidante fuerte y económico, que contiene cloro en estado de oxidación +1. Se emplea para la cloración doméstica de agua en áreas donde no llega la red de agua potable, para sanitización de frutas y verduras, desinfección de superficies, mobiliarios y para el blanqueo de la ropa. En hospitales y entornos sanitarios se utiliza para esterilizar instalaciones, equipos médicos y de laboratorio.

Los compuestos de cloro se utilizan en la elaboración de muchos productos de uso cotidiano: pastillas para piscinas, sales para lavavajillas, desinfectantes y antisépticos de heridas (clorhexidina), desodorantes ambientales, etc. Los desengrasantes y quitasarros contienen ácido clorhídrico, conocido como ácido muriático.

La lavandina se comercializa en presentaciones con diferentes concentraciones de cloro activo por litro. Se debe tener especial cuidado al utilizar y siempre seguir las indicaciones de los rótulos del envase. No debe mezclarse con detergentes, amoníaco u otras sustancias, ya que desprenden cloro y cloraminas en forma gaseosa, que son gases ácidos muy irritantes. Las soluciones de cloro deben mantenerse en recipientes opacos ya que se afectan por la luz y el calor, y herméticamente sellados para evitar la vaporización y/o descomposición del gas.

Para desinfectar agua: Agregar por cada litro de agua 2 gotas (presentación de 55g de Cl/l); o 4 gotas (presentación de 25g de Cl/l). Esperar 30 minutos y utilizar para beber o preparar alimentos.

Para desinfección de superficies: Diluir 240 ml de lavandina en 5 litros de agua. Dejar actuar 10 minutos como mínimo y enjuagar.

27.2.3 Otras aplicaciones interesantes

Disoluciones de cloro o de hipoclorito de sodio se utilizan como agentes para blanquear y decolorar, tanto fibras textiles como pasta de celulosa para la fabricación del papel. Este uso es aún más antiguo que la cloración del agua.

Otro de los usos más comunes es para la fabricación de PVC (cloruro de polivinilo), un tipo de plástico comúnmente utilizado en construcción, tuberías, tapicería de autos, cortinas de baño, botellas y embalajes, entre otras.

También se utiliza para la elaboración de plaguicidas organoclorados (insecticidas, herbicidas y fungicidas), que destruyen a los insectos que se comen las hojas y semillas, matan a las malas hierbas y eliminan hongos que pudren las cosechas. Un insecticida muy conocido es el DDT (dicloro-difenil tricloroetano) muy efectivo, pero que actualmente está prohibido por su toxicidad. Puede permanecer en el medio ambiente durante muchos años y concentrarse en la grasa corporal.

Los compuestos de cloro son empleados, además, como intermediarios para la fabricación de otras sustancias y materiales que no contienen cloro en su estructura: el poliuretano, los fluidos refrigerantes de los aires acondicionados, el policarbonato y el Kevlar, material de los chalecos antibalas.

En medicina se utiliza para elaborar medicamentos, instrumental médico, prótesis, lentes de contacto, envoltorios farmacéuticos para pastillas, etc.

Son múltiples sus usos en la industria aeroespacial, las telecomunicaciones e informática y mucho más.

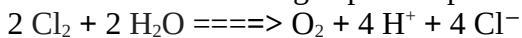
27.3. Reacciones del cloro en el agua

El cloro molecular disuelto en agua ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) sufre una reacción de auto-oxidoreducción o dismutación, para formar inicialmente ácido hipocloroso (HClO) y ácido clorhídrico (HCl). Esta reacción se completa en pocos segundos, y está muy condicionada al valor del pH y la temperatura. A valores mayores a 4, el equilibrio se desplaza hacia la formación de ácido clorhídrico e hipocloroso.

A su vez, el ácido hipocloroso resultante, al contacto con el agua ($\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$) se ioniza casi inmediatamente, formando los iones hidronio (H_3O^+) e hipoclorito (ClO^-).

El poder oxidante del cloro es una medida de energía de la desinfección del cloro en el agua.

Al adicionar cloro al agua pura se produce una reacción de óxido-reducción:



Pero cuando se adiciona cloro al agua que contiene microorganismos, la reacción es diferente, el cloro se reduce completamente consumiendo su poder oxidante.

Dicho de otra manera, los productos clorados son agentes oxidantes que liberan oxígeno y producen así la desinfección. Este oxígeno es el que puede blanquear sustancias coloreadas, destruir bacterias y otros microorganismos, lesionando los tejidos vivos.

27.4. Especies del cloro en el agua

El cloro puede reaccionar con el agua dando diferentes productos:

Cloro libre: es el cloro presente en forma de ácido hipocloroso, hipoclorito y cloro molecular disuelto. Posee el mayor poder desinfectante y oxidante.

Cloro combinado: es el cloro libre que reacciona con el amoníaco y ciertos compuestos nitrogenados en el agua.

Las cloraminas son derivados de amoníaco que sustituyen átomos de hidrógeno por cloro (monocloraminas, dicloraminas y tricloruro de nitrógeno). Son tóxicas en grandes cantidades y responsables del mal olor y coloración en las aguas.

Tanto el cloro libre como el combinado pueden estar presentes simultáneamente.

La presencia y las concentraciones en el agua de estas formas combinadas, dependen principalmente del pH, la temperatura, la relación inicial del cloro a nitrógeno, la demanda absoluta de cloro y el tiempo de reacción.

Cloro residual: es la concentración de cloro en el agua, luego de ser adicionado durante el proceso de cloración.

Cloro total: es la suma de cloro libre + cloro combinado.

27.5. Valores permitidos

La cantidad de cloro que se añade al agua, debe ser la adecuada para permitir la desinfección sin generar altas concentraciones del mismo.

Las normas internacionales para el agua potable indican como límites permitidos de cloro desde 0.4 a 0.8mg/l en la red de distribución en domicilio. El Código Alimentario Argentino (CAA) recomienda valores mayores a 0.2mg/l.

La ley provincial de Santa Fe (N° 11.220) indica un rango recomendado de 0.2 a 0.5mg/l, y un límite obligatorio hasta 1.2mg/l.

27.6. Efectos sobre la salud

La presencia de cloro en el agua de red es imprescindible para mantener la calidad bacteriológica de la misma, sin embargo, su ingesta elevada puede producir intoxicaciones y efectos adversos sobre la salud.

Las cloraminas y compuestos organoclorados son subproductos de la desinfección, resultantes de la combinación del cloro con fenoles y demás materia orgánica presente en el agua, son potencialmente cancerígenos. Además, pueden alterar las propiedades organolépticas del agua generando olor, sabor desagradable y cambios en la coloración.

En los hogares muchas intoxicaciones se deben al uso inadecuado de productos desinfectantes. El cloro líquido irrita la piel y las mucosas cuando entra en contacto directo, produciendo inflamación y fuertes quemaduras. Los vapores de ácidos o gases, como el ácido clorhídrico o la cloramina, son neumotóxicos, que irritan las membranas mucosas causando dificultad para respirar, tos, crepitaciones, sensación de ardor en garganta, nariz y ojos, edema pulmonar y cefalea. Estos vapores reaccionan rápidamente en el agua y por ende en los tejidos húmedos del organismo.

La severidad de las lesiones varía dependiendo de la concentración, la duración de la exposición y la vía por la cual esta sustancia entra en contacto. Se deben regular los niveles de estos gases en entornos industriales que los utilizan. La exposición

al cloro no debe exceder los 0.5 mg/l durante una jornada de 8 hs. diarias, 40 hs. semanales.

En los últimos tiempos se ha difundido en los medios de comunicación, la utilización del dióxido de cloro como tratamiento para el Covid-19. Esto es algo sumamente peligroso, ya que no hay ningún estudio que demuestre que su ingesta destruya el virus. Se ha tratado de introducirlo erróneamente como una solución mineral milagrosa (MMS) para diversas dolencias médicas, pero su consumo puede producir náuseas, vómitos, diarrea y deshidratación. Con la intoxicación más severa, afectación del ritmo cardíaco, insuficiencia hepática y renal agudas, potencialmente mortales.

27.7. Medición del cloro

27.7.1 Fundamentos de la técnica

Existen varios métodos para la medición de cloro (yodométricos, amperométricos, colorimétricos) que se emplean dependiendo de la concentración y el tipo de cloro que se quiera cuantificar

En el laboratorio del CUEM utilizamos el método de titulación con N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) para la medición de cloro libre en aguas. Es un método espectrofotométrico que se basa en la reacción instantánea del cloro con el indicador DPD, generando un color rojo en la solución. La intensidad del color desarrollado es proporcional a la concentración de cloro libre.

El espectrofotómetro emite luz y mide la intensidad del haz luminoso que pasa a través de la solución a una longitud de onda de 515 nm. Se observa que cuánto más alta es la concentración de cloro en la solución, la transmitancia registrada es menor y viceversa. La absorbancia es indirectamente proporcional a la transmitancia y se calcula posteriormente mediante el software, junto con las concentraciones de cloro de la curva de calibración.

27.7.2 Materiales

Tubos Khan y gradilla

Micropipetas y tips

Espectrofotómetro

Agitador (vórtex)

Papel absorbente

Guantes y guardapolvo

Solución amortiguadora de fosfatos

solución indicadora N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD)

Soluciones testigo de permanganato de potasio (KMnO_4) que cubran el rango de cloro de 0,25 a 2 ppm

Solución QC de permanganato de potasio (KMnO_4) de 0,6 ppm

Agua destilada (libre de cloro) para utilizar como Blanco

Muestras de agua con concentraciones de cloro desconocidas

27.7.3 Preparación de los tubos

Sacar de la heladera las soluciones del kit de cloro y las muestras, y dejar reposar por lo menos unos 20 minutos para que tomen temperatura ambiente. Comprobar que la cantidad de las soluciones sea suficiente para realizar las determinaciones. Preparar la mezcla de reacción directamente en los tubos de medición por duplicado, previamente bien lavados y rotulados (Testigo y Testigo' o Muestra y Muestra').

- 1) Cargar 130 µl de la solución buffer de fosfatos
- 2) Añadir 130 µl del reactivo indicador DPD
- 3) Agregar 2,7 ml de la solución estándar o de la muestra
- 4) Pasar por el vórtex
- 5) Realizar inmediatamente la lectura de la transmitancia con el espectrofotómetro (es importante que sea dentro de los 10 segundos luego de añadido el estándar o la muestra que corresponda para cada tubo, ya que la intensidad del color disminuye rápidamente)
- 6) Registrar los resultados en el cuaderno de trabajo y cargar los datos en el software Atlantis 1.0

27.7.4 Curva de calibración

Tubo	Concentración KMnO_4 (mg/l)	Buffer fosfatos (µl)	DPD (µl)	Agua destilada (ml)	Estándar (ml)	Mu (ml)
Blanco	0	130	130	2,7	-	-
Testigo 1	0,25	130	130	-	2,7	-
Testigo 2	0,5	130	130	-	2,7	-
Testigo 3	1	130	130	-	2,7	-
Testigo 4	2	130	130	-	2,7	-
QC	0,6	130	130	-	2,7	-
Muestra	¿?	130	130	-	-	2,7

27.7.5 Calibración del espectrofotómetro Turner

Colocar la longitud de onda a 515 nm.

Encender el aparato.

Oprimir el botón “zero” y mover la perilla “zero” hasta que la aguja llegue a 0.

Colocar en la ranura un tubo Khan con agua destilada y cerrar la tapa.

Observar dónde se encuentra la aguja, debería estar cercana a 100.

Mover la perilla “100%T” hasta llevar la aguja hasta 100.

Retirar el tubo de agua destilada y comenzar con las mediciones.

27.7.6 Resultados

Durante el mes de marzo y abril finalizamos en nuestro laboratorio la puesta a punto de la técnica y comenzamos con las mediciones de las muestras de agua recibidas. Los resultados obtenidos hasta el momento indican que las concentraciones de cloro se encuentran dentro del rango deseable según lo establece la ley provincial.

La expectativa a futuro es agregar la medición de otras especies de cloro, como monocloraminas y dicloraminas, por ser subproductos de la desinfección del agua que pueden provocar efectos adversos sobre la salud.

Además, se está realizando como proyecto, mediciones de cloro a través del tiempo en soluciones de lavandina (preparada con 4 gotas por litro de lavandina comercial de 25g de Cl/l). Semanalmente se registran las transmitancias con el espectrofotómetro en una muestra a temperatura ambiente y otra conservada en heladera para analizarlas y comprobar las variaciones de la concentración en el tiempo y la disminución del poder desinfectante.

27.7.7 Limpieza del material y área de trabajo

Los tubos Khan y tips deben ser lavados con detergente no iónico y enjuagarse 10 veces con agua de red, y luego 10 veces con agua destilada. Por último, deben colocarse en la estufa a 37°C para su completo secado.

Los reactivos deben ser bien conservados en heladera, tapados y al resguardo de la luz en frascos color caramelo.

Todo el material descartable debe ser desechado en los cestos de basura apropiados para tal fin.

El área de trabajo debe quedar limpia, las mesadas secas y preparadas para volver a ser utilizadas.

27.7.8 Seguridad

Ante algún derrame del material, secar las superficies con papel absorbente y luego desechar en los cestos indicados.

Se debe informar al responsable y/o superiores que se encuentren a cargo, para proceder según sus indicaciones.

Como se trabaja con aparatos eléctricos, siempre es recomendable conocer con anterioridad la ubicación de las llaves de corte de energía eléctrica, por cualquier desperfecto del equipo o accidente que pudiera ocurrir. Además, el establecimiento debe contar con las medidas de seguridad de descarga a tierra.

28. MEDICIÓN DE IODURO

Poggiani A,

28.1. Introducción

El yodo es un elemento químico de símbolo I y número atómico 53 situado en el grupo de los halógenos de la tabla periódica de los elementos, Figura 28.1. Su peso atómico es 126,904.

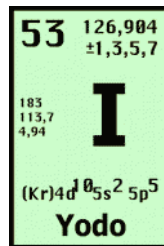


Figura 28.1

Al estado elemental se encuentra en forma molecular como yodo diatómico, I₂.

Con respecto a sus usos, se emplea principalmente en medicina, fotografía y como colorante.

Con respecto a su función biológica, el yodo está presente en el organismo en pequeñas cantidades, principalmente en la glándula tiroides y su principal función es participar en algunos pasos del proceso de síntesis de las hormonas tiroideas conocidas como T₃ y T₄. Cuando no se cumplen los requerimientos del nutriente, esta síntesis es incompleta, resultando en un hipotiroidismo y en una serie de anomalías funcionales y del desarrollo agrupadas bajo el nombre de trastornos por deficiencia de yodo, cuya manifestación más visible es el bocio.

28.2. Ciclo del yodo en la naturaleza

En la naturaleza el yodo puede encontrarse en el aire, el agua y el suelo de forma natural. La forma más común de presentación es en su forma reducida al estado de anión yoduro: I⁻. Las fuentes más importantes de yodo natural son los océanos. El yodo en el aire se puede combinar con partículas de agua y precipitar en el agua o los suelos. El yodo en los suelos se combina con materia orgánica y permanece en el mismo sitio por mucho tiempo. Las plantas que crecen en estos suelos pueden absorber yodo. El ganado y otros animales absorberán yodo cuando coman esas plantas.

El yodo en las aguas superficiales se evaporará y volverá a entrar en el aire. Los seres humanos también añadimos yodo al aire, al quemar carbón o fuel para producir energía. Pero la cantidad de yodo que entra en el aire debido a la actividad humana es bastante pequeña comparada a la cantidad que se evapora de los océanos, Figura 28.2.

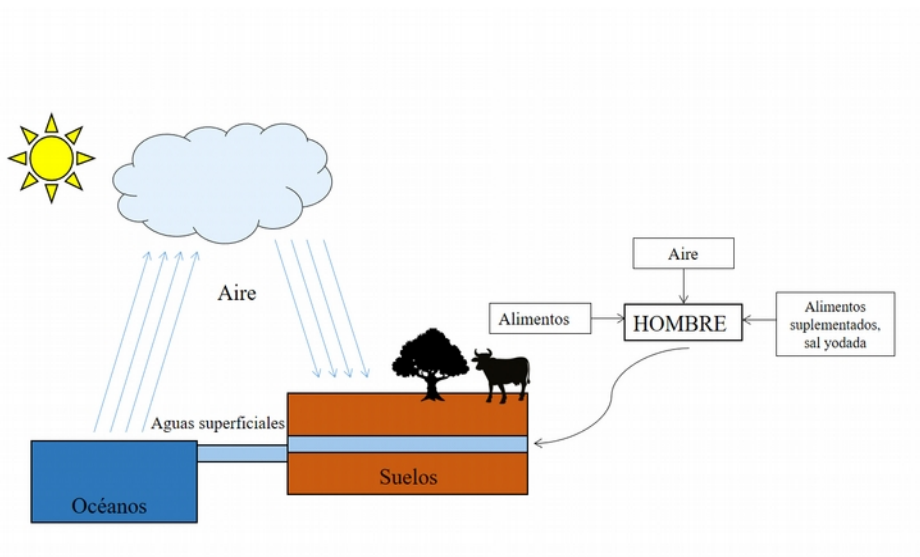


Figura 28.2

Durante mucho tiempo se supuso que los trastornos causados por su carencia afectaban principalmente a zonas montañosas aisladas y a menudo sin acceso al mar de América Latina, África, Asia y Europa. En el presente se acepta que representa un peligro en una amplia gama de zonas geográficas, ya que se trata de lugares donde las lluvias o las inundaciones, la deforestación, los cultivos reiterados y la erosión han eliminado el yodo de los suelos.

En general, cuanto más antiguo y afectados por la erosión sean los suelos, mayor será la probabilidad de que su contenido en yodo sea bajo. Las cosechas obtenidas de terrenos deficientes serán pobres en yodo y aun en terrenos no deficientes, los alimentos contienen generalmente bajo contenido de yodo.

28.3. El yodo como oligoelemento

El yodo es un elemento esencial para el desarrollo humano y animal, presente en el organismo en pequeñas cantidades, principalmente en la glándula tiroides, la cual contiene la mayor cantidad de yodo almacenada en el organismo (aproximadamente 8 mg). Su principal función es la síntesis de las hormonas

tiroideas, tiroxina (T4) y triiodotironina (T3), las cuales son esenciales para el desarrollo del sistema nervioso central, el crecimiento, la termogénesis y diversas funciones adicionales del metabolismo.

Las hormonas tiroideas son un grupo de hormonas derivadas de aminoácidos producidas por la parte folicular de la glándula tiroides. Estas hormonas son producidas dentro del eje hipotálamo – hipofisario – tiroideo, como se observa en la Figura 28.3.

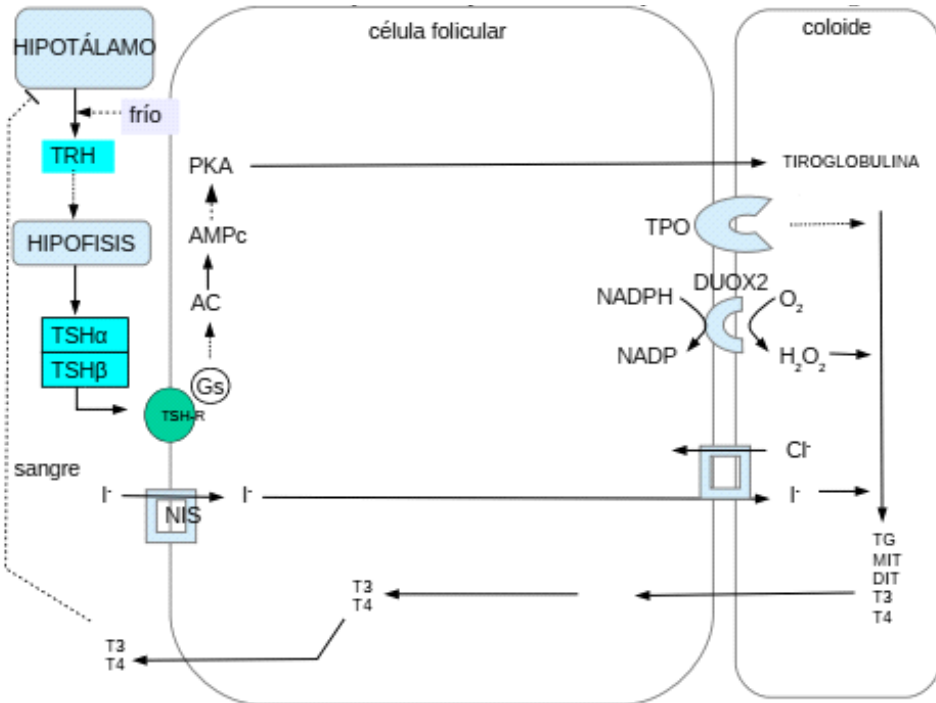


Figura 28.3

Ante estímulos como por ejemplo el frío, a partir de hipotálamo se produce la hormona o factor liberador de tirotrona (TRH) que actúa sobre las células tirotrópicas de la adenohipófisis estimulando la producción y liberación de tirotrona u hormona estimulante de tiroides (TSH) a la sangre. La TSH hará su efecto a nivel de la glándula tiroidea al actuar sobre los receptores de TSH (TSH-R), estimulando la formación de las hormonas T3 y T4. Estas hormonas actúan luego sobre los tejidos blancos o sobre las glándulas productoras de las hormonas mencionadas produciendo retroalimentación negativa.

El déficit de ioduro impedirá la síntesis de T3 y T4 con aumento de TSH y estímulo permanente de la glándula que conducirá a un aumento del tamaño de la glándula, situación conocida como bocio. Cuando este déficit es característico de alguna zona geográfica, por ejemplo, porque las fuentes alimenticias tienen bajo contenido de ioduro, se conoce como bocio endémico, como veremos más adelante.

Las necesidades diarias de ioduro rondan los 100-150 ug/día. El ioduro se absorbe en intestino y se transporta en sangre unido a proteínas. La fracción libre puede excretarse por orina o bien incorporarse a la glándula tiroidea a través de un cotransportador sodio ioduro (NIS), como se observa en la Figura 28.4.

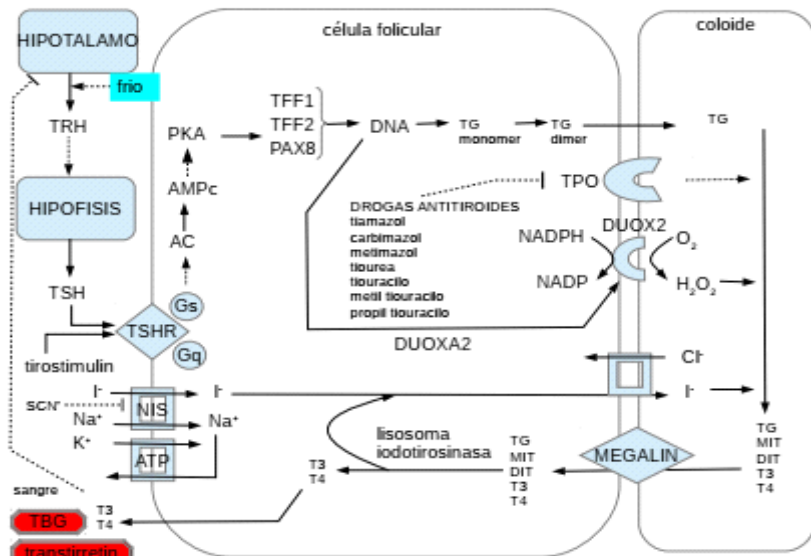


Figura 28.4

Las hormonas tiroideas se obtienen a partir de tirosina mientras esta se halla en la estructura primaria de la proteína tiroglobulina, fenómeno que ocurre en el coloide de la zona folicular de la glándula. La estructura básica de la hormona es la tironina, cuya estructura contiene dos anillos aromáticos.

La incorporación de iodo a las tirosinas se lleva a cabo por la acción de dos enzimas conocidas como tiroperoxidasa o peroxidasa tiroidea (TPO) y por la dual oxigenasa (DUOX) que aporta peróxido de hidrógeno. En primer lugar se agrega uno o dos ioduros en posición 3 y 5 de los residuos de tirosina formando un residuo monoiodotirosil (MIT) o diiodotirosil (DIT), dependiendo que sea uno o

dos yodos agregados. Luego se condensan dos DIT formando una T4 o un DIT y un MIT formando T3, que quedan incluidas en la molécula de tiroglobulina hasta su utilización.

Como mencionamos un aumento de TRH, estimulará la secreción de TSH por hipófisis la que actúa sobre receptores de TSH (TSH-R) en tiroides.

El estímulo de TSH además estimula la captación de yoduro a través del cotransportador sodio/yoduro (NIS) que aprovecha el gradiente del sodio creado por la Na-K-ATPasa. El yoduro del citoplasma de la célula folicular es llevado al coloide por un contratransportador yoduro-cloruro y es incorporado para formar MIT, DIT, T3 y T4 en la tiroglobulina por acción de la enzima tiroperoxidasa (TPO) con el aporte de peróxido de hidrógeno generado por la enzima dual oxigenasa (DUOX2) que utiliza oxígeno y NADPH en su función.

Ante el estímulo de TSH además se estimula la captación de TG y su digestión en lisosomas por enzimas que liberan DIT, MIT, T3 y T4. MIT y DIT son desyodadas por iodotirosinasas siendo el yodo reutilizado, mientras que T3 y T4 son secretadas a sangre donde son transportadas por proteínas como la globulina ligadora de tiroxina (TBG) y la transtirretina. T4 tiene más afinidad por las proteínas transportadoras, quedando menos hormona libre y por ende tendrá menos actividad. Contrariamente, T3 tiene menos afinidad por las proteínas transportadoras y es una forma hormonal más activa. T4 es también transformada a T3 en tejidos blancos por la acción de la enzima 5'-desyodasa o bien puede ser transformada en T3r por la acción de la 5-desyodasa.

Las drogas antitiroideas pueden inhibir la acción de la TPO disminuyendo la formación de T3 y T4.

El déficit de TRH produce el hipotiroidismo central. La falta de acción de TSH-R por déficit en el gen que lo codifica, se expresa como Hipotiroidismo Congénito Sin Bocio Tipo 1 y cursa con déficit tiroideo. La presencia de anticuerpos anti TSH-R determina la presencia de la Enfermedad de Graves que se caracteriza por representar un gran porcentaje de casos de hipertiroidismo. El hipertiroidismo familiar es un conjunto de enfermedades raras caracterizadas por una mutación activante del receptor. El Hipertiroidismo Gestacional Familiar es una patología en que TSH-R tiene acción constitutiva llevando a hiperfunción de la glándula, y se caracteriza por sensibilidad del receptor a la gonadotropina coriónica humana. Esta reacción se debe a que la GCH, tiene la misma cadena alfa que la TSH. Varias patologías conocidas como dishormogénesis tiroideas cursan con hipotiroidismo y se hallan asociadas a déficit de varias proteínas entre ellas la TG, TPO, DUOX2, NIS y la iodotirosinasa. La deficiencia de TBG también producirá hipotiroidismo por déficit en su transporte que podría ser compensado con aumento y acción de la transtirretina.

28.3.1 Efecto de las hormonas tiroideas

Dentro de los efectos fisiológicos de T3 y T4 tenemos: estimulación de la síntesis proteica, de las bombas de transporte, el transporte de glucosa, consumo de glucosa, lípidos y aminoácidos. Como consecuencia aumenta el consumo de oxígeno y el metabolismo basal. La hipofunción de las hormonas tiroideas conduce a descenso de la síntesis proteica y como consecuencia retardo de crecimiento. También se observa disminución del metabolismo basal y el consumo de oxígeno. La hipofunción si se acompaña de integridad de los receptores de las hormonas y sus estructuras corriente abajo se trata con la administración oral de levotiroxina, un isómero de la dextrotiroxina o T4 con vida media más larga.

28.3.2 Requerimientos diarios de yodo

Según la OMS, los requerimientos diarios son

- 0 – 50 meses: 90 µg
- 6 – 12 años (escolares): 120 µg
- 12 años (adolescentes y adultos): 150 µg
- Gestantes y madres lactantes: 250 µg

28.3.3 Trastornos por deficiencia de yodo:

- En el feto:
 - Aumento del número de abortos y partos prematuros
 - Malformaciones congénitas
 - Aumento de la mortalidad perinatal
 - Cretinismo neurológico
 - Deficiencia mental
 - Sordomudez
- En recién nacidos:
 - Cretinismo mixedematoso
 - Enanismo
 - Retraso mental
 - Estrabismo
 - Diplejía espástica
 - Bocio neonatal
 - Hipotiroidismo
- En niños y adolescentes:
 - Bocio

- Hipotiroidismo juvenil
- Retraso del crecimiento
- Deterioro intelectual
- Retrasos psicomotores
- Problemas de aprendizaje
- Déficit de atención e hiperactividad
- En adultos:
 - Bocio y sus complicaciones
 - Hipotiroidismo
 - Neoplasias tiroideas
 - Hipertiroidismo tras iodoprofilaxis

28.3.4 Bocio

La disminución de la síntesis de T3 y T4 determina, a su vez, la disminución de la concentración sérica de las mismas y una mayor producción de TSH, lo cual estimula el aumento del volumen tiroideo y la captación de iodo por la glándula, permitiendo así normalizar la función tiroidea.

Si bien la hiperplasia e hipertrofia del tiroides puede lograr mantener el eutiroidismo, esto no se logra en momentos de mayores requerimientos metabólicos, como en la gestación, crecimiento y desarrollo del ser humano, y puede determinar la presencia de hipotiroidismo.

El bocio es la más visible manifestación de esta deficiencia. El bocio endémico resulta del incremento de la estimulación tiroidea por la TSH para maximizar la utilización del iodo disponible, lo que representa una mala adaptación a la deficiencia de iodo. Sin embargo, el mayor daño inducido por esta carencia es el retraso mental irreversible y el cretinismo. Si la misma ocurre en el período más crítico del desarrollo cerebral, desde la etapa fetal hasta después del tercer mes posterior al nacimiento, esto resulta en alteraciones irreversibles en la función cerebral.

28.3.5 Bocio endémico Argentina

Desde las primeras observaciones de bocio en Argentina en 1749 hasta nuestros días, se propusieron diferentes estrategias para abordar este problema

Las primeras experiencias del tratamiento del bocio en Argentina fueron realizadas en 1823 por

el químico Manuel Moreno, quien por sugerencia del médico Coindet (Suiza), utilizó iodato de potasio, en dosis de aproximadamente 15.000µg/día, con

excelentes resultados, pero la ingestión tan alta provocaba casos de yodismo y era común la reaparición de los bocios, por lo que este tratamiento fue abandonado.

En 1919, después de las experiencias de Marine y Kimball en Akron Ohio (EE.UU.) se había comenzado a reconocer y aceptar que la causa del bocio era la carencia de iodo.

En 1924 el Departamento de Salud e Higiene de la Nación envió a Juan T. Lewis (quien fue profesor de la Facultad de medicina de la UNR) a la Provincia de Salta para corroborar el problema. En una encuesta realizada sobre 1.278 escolares del Valle de Lerma halló una prevalencia de bocio de 87% en varones y del 88% en mujeres, mencionando que en Tucumán la frecuencia era del 65 y 60% respectivamente, recomendando la implementación de la profilaxis con iodo, que a partir de allí se realizó esporádicamente con mayor o menor éxito en varias provincias.

En 1930 Houssay, manifestó que el bocio y el cretinismo endémicos eran verdaderos azotes de la salud del noroeste argentino, y propuso un esquema general para resolver el problema.

Desde entonces, comenzaron a emplearse diferentes estrategias para la profilaxis del bocio endémico; pastillas semanales de 1 mg de iodo, chocolates yodados e incluso la venta de sal yodada en provincias como Mendoza o Salta.

En 1958 se creó la Comisión Nacional de Lucha contra el Bocio Endémico, con Bernardo A. Houssay entre sus integrantes.

En 1965 con la asunción del Presidente Arturo Illia asume como Ministro de Salud Arturo Oñativia que conduce una encuesta nacional entre 47.679 varones de 20 años en las provincias de Córdoba (con 7,2% de bocio), Corrientes (44,6%), Jujuy (con 53,6%), La Pampa (5,9%), La Rioja (28,4%), Neuquén (57,0%), Santa Fe (4,4%), Santiago del Estero (9,6%) y 4.431 escolares en Corrientes (55,8%), Formosa (61,9%), La Pampa (12,5%), Neuquén (51,7%).

Con esta información y los datos de encuestas locales se consideró conveniente y necesario legislar una ley de profilaxis con la obligatoriedad de enriquecer con iodo la sal para uso alimentario y humano.

28.3.6 Sal yodada

Desde 1990 se realizan progresos sustanciales en la eliminación del daño cerebral garantizando el acceso a la sal yodada de dos tercios de los hogares mundiales.

Según informes de la Organización Mundial de la Salud (OMS), el número de naciones afectadas por la deficiencia de iodo se redujo en la última década, pero el problema continúa siendo una gran amenaza para la salud en algunos países. Se

considera que cerca de 1500 millones de seres humanos viven en situación de riesgo de desarrollar cualquier manifestación de deficiencia de iodo.

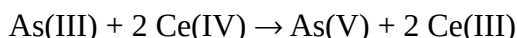
Por tal motivo, la OMS se ha propuesto eliminar este problema mediante el consumo universal de sal yodada. Esta iniciativa se suma a una campaña mundial para eliminar este desorden nutricional.

En Argentina, la sal para consumo humano tiene un agregado de iodo de acuerdo a la Ley 17.259 sancionada en 1967, la cual obliga a los productores de sal a dosificar una parte de iodo en 30.000 partes de sal (equivalente a 33 mg de ioduro por kg de sal) con el objetivo de prevenir el bocio.

28.4. Medición de ioduro

28.4.1 Fundamentación de la técnica

La medición de ioduro se realiza a través de una técnica espectrofotométrica de tipo cinética y se fundamenta en la acción catalizadora del iodo en forma de ioduro (I⁻), sobre la siguiente reacción:



En esta reacción se reduce el cerio con número de oxidación +4, Ce(IV), que es un compuesto de color amarillo a Ce(III) que es incoloro y se oxidando el As(III) a As(V), en medio ácido. Esto se evidencia espectrofotométricamente a una longitud de onda de 400 nm, con el uso de un espectrofotómetro.

El agregado de ioduro acelera dicha reacción por lo cual a mayor concentración de ioduro más rápida la reacción.

28.4.2 Preparación de los estándares y reactivos:

- Estándares de ioduro: Se prepara una solución de 1000 ppm a partir de KI. De dicha solución se realizan diluciones para obtener los estándares de la curva de calibración: 0, 200, 400 y 600 ppb de I⁻.
- Reactivos:
 - Mezcla ácida: se utiliza ácido clorhídrico 0.065 M y ácido sulfúrico 0.35 M.
 - Reactivo de cerio: se prepara una solución de Cerio(IV) 0.005 M diluyendo la solución comercial que tiene concentración 0.1 M.
 - Reactivo de arsénico: se prepara una solución de arsénico(III) 0.06 M a partir del óxido de arsénico (III).

28.4.3 Protocolo

Preparación de la curva de calibración

Colocar agua destilada en un tubo de Kahn. Agregar los reactivos y la mezcla ácida. Agitar. Por último, agregar el yoduro.

Se coloca en el espectrofotómetro a 400 nm y se lee durante 1 minuto, anotando los valores de % transmitancia cada 30 segundos, Figura 28.5.

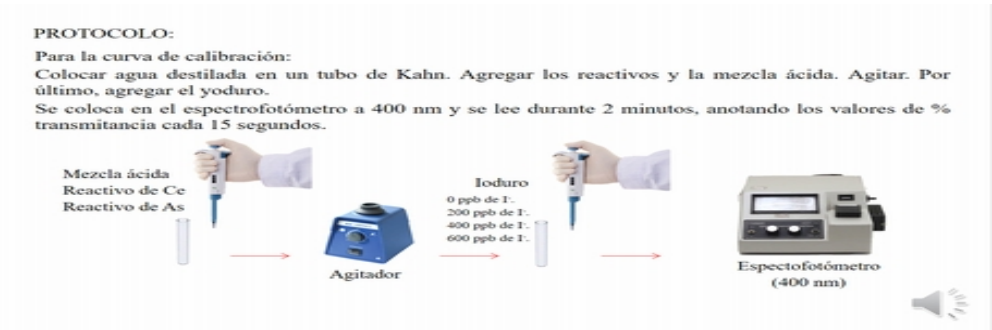


Figura 28.5

Para el procesamiento de las muestras

Colocar agua destilada en un tubo de Kahn. Agregar los reactivos y la mezcla ácida. Agitar. Por último, agregar la muestra a analizar.

Se coloca en el espectrofotómetro a 400 nm y se lee durante 1 minuto, anotando los valores de % transmitancia cada 30 segundos, Figura 6.

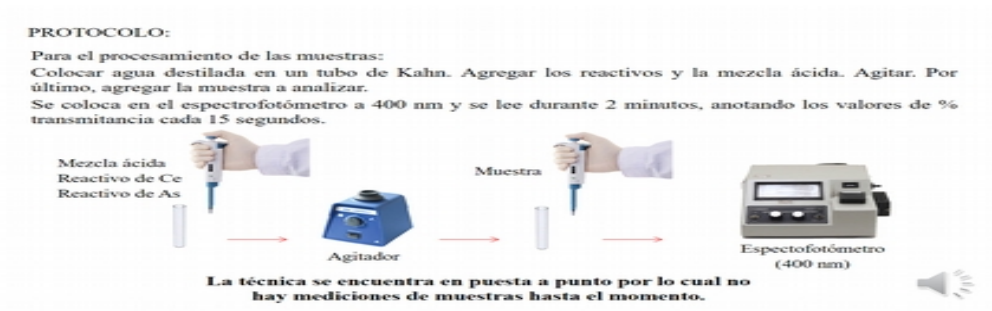


Figura 28.6

29. ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO

Chulibert ME, Lupo M, Whpei YC

29.1. Introducción

Según el Código Alimentario Argentino (CAA), capítulo XII-artículo 982, “*con las denominaciones de agua potable y suministro público y agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico: no deberá contener substancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico, radioactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente*”.

De dicha definición surge la importancia de controlar las características microbiológicas del agua para garantizar que la misma no contenga microorganismos patógenos, evitando la aparición de enfermedades de origen entérico, pudiendo ser: diarrea, cólera, disentería, fiebre tifoidea, poliomyelitis, entre otras.

El análisis microbiológico del agua consiste en realizar 4 determinaciones:

1. Recuento de bacterias mesófilas viables
2. Recuento de bacterias coliformes totales
3. Búsqueda de *Escherichia coli*
4. Búsqueda de *Pseudomonas aeruginosa*

Cada técnica requiere de medios de cultivos específicos para el crecimiento adecuado de cada tipo de microorganismo. La preparación de los medios de cultivos se realiza según las indicaciones mencionadas en el envase. Al final se encuentran descriptos los medios de cultivos mencionados en el texto.

29.2. Instrumental de laboratorio

- placas de Petri
- tubos de ensayo
- tapones bacteriológicos o algodón
- campanita de Durham
- asa bacteriológica
- espátula de Drigalsky
- mechero
- medios de cultivo: se preparan según las indicaciones del envase.
- frascos de vidrio que se puedan esterilizar
- autoclave u olla a presión

Todo el instrumental debe ser esterilizado (15-20 minutos a 121 °C en autoclave u olla a presión).

29.3. Toma de muestra

Para el análisis microbiológico se utilizan frascos con capacidad de 250 a 300 ml, de plástico o vidrio, esterilizados, con tapa hermética y en lo posible de boca ancha. Las muestras recolectadas deben mantenerse refrigeradas hasta su procesamiento y el análisis debe hacerse dentro de las 24-72 h desde su recolección. Es importante tener en cuenta que el análisis lleva 2-3 días como mínimo y previamente hay que preparar todo el material a utilizar.

29.4. Procedimiento

1. El envase a utilizarse deberá estar esterilizado y durante la toma debe prestarse atención a mantener una adecuada asepsia para evitar la contaminación accidental de la muestra.
2. Rotular el envase.
3. Si el grifo, canilla o caño es metálico pasar alcohol donde sale el agua, luego abrir el grifo, canilla o activar el mecanismo de bombeo y dejar salir el agua durante aproximadamente 10 segundos.
4. Abrir el recipiente estéril, evitando todo contacto de los dedos con la boca e interior del mismo y sosteniendo la tapa de manera que ésta mire para abajo.
5. Llenar el frasco dejando una cámara de aire. Durante el llenado es conveniente tener la precaución de mantener el frasco inclinado a 45° para evitar la introducción de partículas externas.
6. Tapar inmediatamente asegurando un cierre perfecto.
7. Trasladarla lo más pronto posible al laboratorio (tiempo máximo 2 días y correctamente refrigerada en lugar oscuro).

29.5. Determinaciones

29.5.1 Recuento de bacterias mesófilas viables

En este grupo se incluyen todos los microorganismos capaces de desarrollarse en presencia de oxígeno a una temperatura comprendida entre 20 °C y 45 °C con una óptima entre 30 °C y 40 °C.

El recuento de microorganismos aerobios mesófilos, en condiciones establecidas, estima la microbiota total sin especificar tipos de microorganismos. Refleja la calidad sanitaria del agua analizada. Un recuento bajo de aerobios mesófilos no implica o no asegura la ausencia de patógenos o sus toxinas, de la misma manera que un recuento elevado no significa presencia de microbiota patógena.

Para realizar dicha técnica se necesita agua peptonada al 0.1% y agar Plate Count (APC) (preparar según indicaciones que figuran en el envase).

29.5.2 Preparación de las diluciones seriadas

1-Dilución 10^{-1} : homogeneizar la muestra de agua y tomar 1 ml y agregar en un tubo conteniendo 9 ml de agua peptonada al 0.1%. Mezclar unas 10 veces aspirando con la pipeta. Rotular.

2-Dilución 10^{-2} : tomar 1 ml de la dilución 10^{-1} y agregar en un tubo conteniendo 9 ml de agua peptonada al 0.1%. Mezclar unas 10 veces aspirando con la pipeta. Rotular.

3-Dilución 10^{-3} : tomar 1 ml de la dilución 10^{-2} y agregar en un tubo conteniendo 9 ml de agua peptonada al 0.1%. Mezclar unas 10 veces aspirando con la pipeta. Rotular.

La siembra puede realizarse de dos maneras diferentes: siembra en profundidad o en superficie.

29.5.3 Siembra en profundidad

1. Sembrar 1 ml de las diluciones 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} en placas de Petri estériles (sin medio).
2. En otra placa de Petri, sembrar 1 ml de agua peptonada 0.1% (Control del Diluyente) y dejar una 5ta placa de Petri sin sembrar (Control de Medio).
3. Agregar a todas las placas (15–20) ml de agar APC fundido y atemperado a 45 °C.
4. Mezclar, dejar solidificar, invertir las placas e incubar a 37 °C por 24 h.
5. Realizar el recuento de las Unidades Formadoras de Colonias (UFC) en aquellas placas de Petri que tengan entre 30-300 UFC.
6. Informar UFC/ml de muestra.

Cálculo para el recuento:

UFC/ml: número de colonias* 10^n

n: número de dilución, correspondería a la inversa de la dilución. Ejemplo para la Dilución 10^{-1} , n=1, para la Dilución 10^{-2} , n=2.

29.5.4 Siembra en superficie

1. Sembrar 0.1 ml de las diluciones 10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} en placas con APC.
2. Extender con espátula de Drigalsky la muestra sobre toda la superficie del medio, hasta que la superficie quede seca.
3. Invertir las placas e incubar a 37 °C por 24 h.
4. Realizar el recuento de las UFC en aquellas placas de Petri que tengan entre 30-300 UFC.
5. Informar: UFC/ml de muestra.

Cálculo para el recuento:

UFC/ml: número de colonias* 10^3 * 10^n

n: número de dilución, correspondería a la inversa de la dilución.

29.5.5 Recuento de bacterias coliformes totales

El grupo coliformes totales (CT) está integrado por 4 géneros principalmente: *Enterobacter*, *Escherichia*, *Citrobacter* y *Klebsiella*, los cuales son bacilos Gram-negativos capaces de fermentar la lactosa con producción de gas dentro de las 48 h de incubación a 35-37 °C.

Según el artículo 982 del CAA para agua de consumo humano, la búsqueda de CT se realiza por la técnica del Número Más Probable (NMP) en 100 ml de muestra, utilizando medio Mc Conkey a 37 °C- 48 h.

La determinación de microorganismos CT por el método NMP se fundamenta en la capacidad de este grupo microbiano de fermentar la lactosa con producción de ácido y gas al incubarlos a 37 °C durante 48 h utilizando un medio de cultivo que contenga sales biliares.

Procedimiento

1. Sembrar 0.1 ml y 1 ml en tubos con caldo Mc Conkey simple concentración y 10 ml de la muestra en caldo Mc Conkey doble concentración, resultando 3 series de 3 tubos cada uno. Los tubos deben contener la campana de Durham.
2. Incubar a 37 °C durante 48 h.
3. Procesar las muestras de agua por triplicado.

Preparación de tubos por muestra 37°C * 48 h			
Nº tubos	vol de muestra (ml)	vol de medio (ml)	□ del medio
3	10	10	doble
3	1	10	simple
3	0,1	10	simple

Figura 29.1

A las 24 h a partir de la incubación, realizar la lectura de los tubos y confirmar los tubos positivos (+). Los tubos negativos (-) se reincuban otras 24 h a 37 °C.

Tubo izquierdo (+): tubos en los que simultáneamente se observa viraje del indicador al amarillo y producción de gas.

Tubo derecho (-): tubos sin viraje del medio de cultivo y sin la presencia de gas.

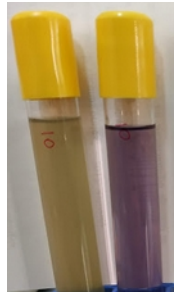


Figura 29.2:

29.6. Lectura del Número Más Probable (NMP)- tabla de Hoskins

Esta técnica sirve para estimar la población de microorganismos viables en una muestra de alimento. En contraste con el recuento estándar en placa, el NMP es un método indirecto y solo brinda recuentos estimados de la población microbiana.

Realizar la lectura del NMP, en la tabla de Hoskins, computando todos los tubos (+) a las 48 h de incubación. Ver tabla del NMP para la serie de 9 tubos.

Por ejemplo: si sólo se obtuvo crecimiento en 3 tubos de 10 ml y en uno de 1 ml, el resultado será 3-1-0 y el NMP 43 coliformes cada 100 ml.

Informar los resultados.

3 tubos de 10 ml	3 tubos de 1 ml	3 tubos de 0.1 ml	Índice del NMP/100 ml
0	0	1	3
0	1	0	3
1	0	0	4
1	0	1	7

1	1	0	7
1	1	1	11
1	2	0	11
2	0	0	9
2	0	1	14
2	1	0	15
2	1	1	20
2	2	0	21
2	2	1	28
3	0	0	23
3	0	1	39
3	0	2	64
3	1	0	43
3	1	1	75
3	1	2	120
3	2	0	93
3	2	1	150
3	2	2	210
3	3	0	240
3	3	1	460
3	3	2	1100

29.6.1 Confirmación de los tubos (+)

Para confirmar la presencia de CT, a partir de los tubos (+) tomar 0.1 ml (100 ul) del caldo y trasvasar a tubos conteniendo 9 ml de caldo Lactosa Bilis Verde Brillante (caldo LBVB). Incubar 48 h a 37°C.

Interpretación:

- Positivo: turbidez y presencia de gas.
- Negativo: ausencia de gas.

29.7. Búsqueda de *Escherichia coli*

Los coliformes fecales (CF) son un subgrupo dentro de los CT y son definidos como bacilos Gram-negativos, no esporulados que fermentan la lactosa con producción de ácido y gas a 44.5 °C dentro de las 24 h. La especie predominante es *Escherichia coli*. Los CF están presentes en el intestino de los hombres y animales, por lo que su presencia en agua indica contaminación fecal reciente, indicando la posible presencia de microorganismos patógenos. El término “coliformes fecales”, al igual que coliformes, carece de validez taxonómica. La

determinación de este grupo fue desarrollada como un método rápido y reproducible para detectar la presencia de *E. coli*.

29.7.1 Procedimiento

1. En el caso de que se observen tubos (+) en el ensayo de CT, proceder a investigar si la muestra también contiene CF.
2. Para confirmar la presencia de CF, a partir de los tubos (+) en el ensayo de NMP, tomar 0.1 ml (100 ul) del caldo y trasvasar a tubos conteniendo 9 ml de caldo EC. Incubar 24 h a 44 °C.
3. Evaluar la presencia de turbidez y producción de gas.

Confirmación de E. coli

Para confirmar la presencia de *E. coli* estriar los tubos (+) en agar LEVINE e incubar 24 h a 37 °C.

A aquellas colonias que presenten un crecimiento típico (colonias de color negro azulado con brillo metálico) realizarles las pruebas bioquímicas urea, citrato, SIM y TSI.

Evaluar los resultados e informar.

29.8. Búsqueda de *Pseudomonas aeruginosa*

Pseudomonas aeruginosa es una especie de bacterias Gram-negativas y aeróbicas. Es capaz de sobrevivir y multiplicarse en aguas tratadas debido a una densa capa polisacárida la que establece una barrera no física y química capaz de proteger a la bacteria de las moléculas e iones de cloro libre residual. La presencia de este microorganismo es un indicador de la calidad del agua ya que su resistencia al cloro es superior a la de otros microorganismos aislados en el agua.

Como otras *Pseudomonas*, *P. aeruginosa* produce una variedad de pigmentos como la piocianina (azul verdoso), fluoresceína (amarillo verdoso fluoescente) y piorrubina (rojo pardo).

29.8.1 Procedimiento

1. Colocar la cantidad adecuada de agua en igual volumen de caldo Verde de Malaquita doble concentración (100 ml de muestra + 100 ml del caldo).
2. Incubar 48 h a 37°C.
3. Tubo izquierdo (+): si hay presencia de turbidez.

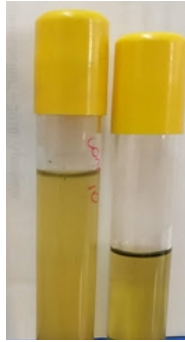


Figura 29.3:

Aislamiento y confirmación

Si se observa crecimiento en el caldo de enriquecimiento, sembrar por estría en placas de agar Cetrimida. Incubar 48 h a 42 °C.

Las colonias de *P. aeruginosa* forman en el medio agar cetrimida un pigmento verde azulado (piocianina).

Para confirmar la presencia de *P. aeruginosa*, a partir de las colonias con crecimiento típico en agar cetrimida se deben realizar pruebas bioquímicas (prueba de la oxidasa, TSI).

29.9. Resumen

Para que el agua de consumo cumpla con las características microbiológicas, según la normativa del CAA, debe contener:

1. Bacterias mesófilas viables: en agar Plate Count (24 h- 37 °C), no más de 500 UFC/ml.
2. Bacterias coliformes totales: en Caldo Mc Conckey (48 h- 37 °C), NMP: en 100 ml igual o menor a 3.
3. Ausencia de *Escherichia coli*: en 100 ml.
4. Ausencia de *Pseudomona aeruginosa*: en 100 ml.

La Figura 29.4 muestra el set de pruebas realizadas para un análisis básico de agua.

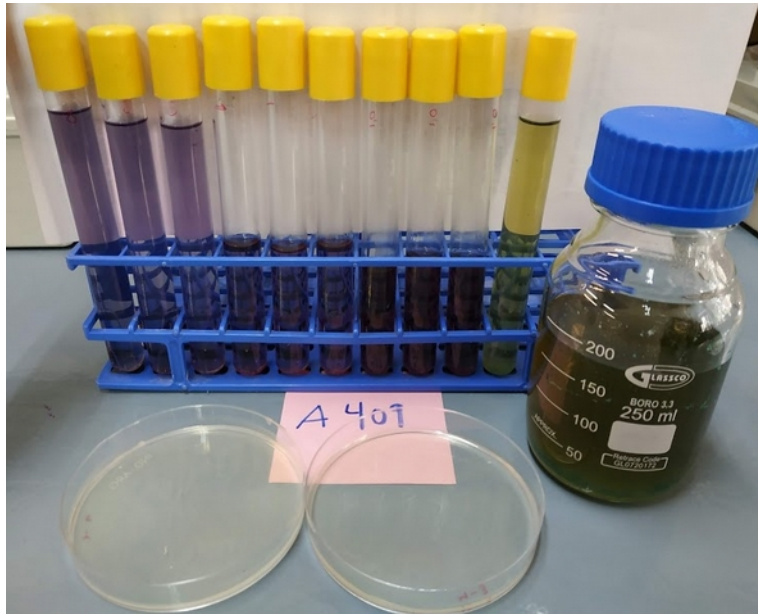


Figura 29.4:

29.10. Preparación de medios de cultivo

Agar Plate Count (APC)

Medio de cultivo recomendado para el recuento de bacterias aeróbicas en aguas, aguas residuales, productos lácteos y otros alimentos. También es recomendado como medio general para determinar poblaciones microbianas.

La productividad de este medio, está basada en el alto contenido nutricional de sus componentes, que permite el desarrollo de las bacterias presentes en la muestra. Cuando se analiza leche y productos lácteos algunos autores recomiendan suplementarla con leche descremada estéril de uso bacteriológico en una proporción de 1 g por litro. El agar es el agente solidificante.

Composición

Extracto de levadura	2.5 g
Tripteína	5.0 g
Glucosa	1.0 g
Agar	15.0 g
Agua destilada	1.0 l

Suspender 23.5 g del polvo en 1 litro de agua purificada. Dejar reposar 5 minutos. Calentar con agitación constante y llevar a ebullición para disolver completamente. Distribuir en recipientes apropiados y esterilizar en autoclave a 121 °C durante 15 minutos. El pH final debe ser 7.0 ± 0.2 .

Agua peptonada

Medio usado como diluyente y enriquecimiento bacteriano a partir de alimentos y otros materiales de interés sanitario.

Agua Peptonada para dilución:

Composición

Agua peptonada	1 g
Agua destilada	1 l

Disolver la peptona en 1 litro de agua destilada ajustando el pH a 6.8 ± 0.1 y esterilizar en autoclave a 121°C por 15 a 20 min.

Caldo McConkey

Medio de cultivo selectivo utilizado para la investigación presuntiva de microorganismos coliformes en aguas, alimentos y otros materiales de importancia sanitaria.

En el medio de cultivo, la peptona es la fuente de aminoácidos y de otros factores de crecimiento, la lactosa es el hidrato de carbono fermentable, la bilis de buey

estimula el crecimiento de las bacterias coliformes e inhibe a gran parte de la flora gram positiva, y el púrpura de bromocresol es el indicador de pH. Los coliformes son microorganismos que fermentan la lactosa, con producción de ácido y gas. Al acidificar el medio, se produce un viraje del indicador de pH del color púrpura al amarillo.

Composición

Bilis de buey	5.0 g
Peptona	20.0 g
Lactosa	10.0 g
Pupura de bromocresol	0.01 g

Suspender 35 g de polvo en 1 litro de agua destilada. Calentar con agitación frecuente y llevar a ebullición para disolución total. Distribuir 10 ml por tubo con campanita de Durham. Esterilizar en autoclave a 121 °C durante 15 minutos. Tener en cuenta la preparación de los tubos que llevan doble concentración.

Caldo Lactosa Verde Brillante Bilis

Este medio está recomendado para recuento de coliformes totales y fecales por la técnica del NMP. En el medio de cultivo, la peptona aporta los nutrientes necesarios para el adecuado desarrollo bacteriano, la bilis y el verde brillante son los agentes selectivos que inhiben el desarrollo de bacterias Gram positivas y Gram negativas a excepción de coliformes, y la lactosa es el hidrato de carbono fermentable. Es una propiedad del grupo coliforme, la fermentación de la lactosa con producción de ácido y gas.

Composición

Bilis de buey deshidratada	20.0 g
Peptona	10.0 g
Lactosa	10.0 g
Verde brillante	0.0133 g

Suspender 40 g del polvo deshidratado por litro de agua destilada. Disolver y distribuir 10 ml por tubo con campanita de Durham. Calentar a 100 °C durante 30 minutos. No esterilizar en autoclave. pH final: 7.2 ± 0.2 .

Interpretación

- Positivo: turbidez y presencia de gas.
- Negativo: ausencia de gas.

Caldo Escherichia coli (E.C)

Medio utilizado para el recuento de coliformes totales, coliformes fecales y *Escherichia coli* en agua, alimentos y otros materiales. En el medio de cultivo la tripteína es la fuente de péptidos, aminoácidos y nitrógeno. La lactosa es el hidrato de carbono fermentable y

favorece el desarrollo de bacterias coliformes, las sales biliares inhiben el crecimiento de la flora acompañante Gram positiva, las sales fosfato constituyen un sistema buffer que impide que los productos ácidos originados por la fermentación de lactosa afecten el crecimiento microbiano y el cloruro de sodio mantiene el balance osmótico. Los gérmenes lactosa positiva consumen lactosa con producción de gas.

Composición

Peptona de caseína	20.0 g
Sales biliares	1.5 g
Lactosa	5.0 g
K ₂ HPO ₄	4.0 g
KH ₂ PO ₄	1.5 g
NaCl	5.0 g
Agua destilada	1 l

Suspender 37,4 g del polvo en 1 litro de agua purificada. Dejar reposar 5 minutos. Calentar con agitación frecuente y llevar a ebullición para su total disolución. Distribuir en tubos de ensayo que contengan campanitas de Durham. Esterilizar en autoclave a 121 °C durante 15 minutos.

Agar Levine

Es un medio selectivo y diferencial, adecuado para el crecimiento de enterobacterias. En el medio de cultivo, la peptona es la fuente nutritiva y la lactosa es el hidrato de carbono fermentable. La combinación utilizada de eosina y azul de metileno, inhibe el desarrollo de microorganismos Gram positivos y de bacterias Gram negativas, y también, permite diferenciar bacterias fermentadoras y no fermentadoras de lactosa. El agar es el agente solidificante. Los microorganismos fermentadores de lactosa, originan colonias de color azuladonegro, con brillo metálico o mucosas. Las colonias producidas por microorganismos no fermentadores de lactosa son incoloras.

Composición

Peptona	10.0 g
Lactosa	10.0 g
K ₂ PO ₄	2.0 g
Agar	15.0 g
Eosina	0.4 g

Azul de metileno	0.065 g
Agua destilada	1.0 l

Disolver en agua y hervir hasta disolución total. Distribuir y autoclavar por 15 min a 121°C. El pH final debe ser 7.1 ± 0.2 .

Caldo Verde de Malaquita

El verde de malaquita inhibe ampliamente a la flora acompañante, mientras que *P. aeruginosa* crece prácticamente sin impedimento alguno. Se incuba aproximadamente a 37°C. Los cultivos que muestran turbidez se seguirán analizando para *P. aeruginosa*.

Composición

Peptona de carne	15.0 g
Extracto de carne	9.0 g
Verde de malaquita oxalato	0.03 g
K ₂ HPO ₄	1.1 g
Agua destilada	1.0 l

Disolver los componentes en agua destilada. Esterilizar en autoclave. pH final: 7.0 ± 0.1 .

Agar cetrimida

Medio utilizado para el aislamiento selectivo de *Pseudomonas aeruginosa* y de otras especies del género. Su formulación permite el crecimiento selectivo de *Pseudomonas aeruginosa* y estimula la formación de pigmentos. La peptona de gelatina aporta los nutrientes para el desarrollo microbiano. El cloruro de magnesio y el sulfato de potasio promueven la formación de piocianina, pioverdina, piomelanina y fluoresceína de *P. aeruginosa*. La cetrimida es un detergente catiónico que actúa como agente inhibidor, libera el nitrógeno y el fósforo de las células de casi toda la flora acompañante, aunque inhibe también algunas especies de *Pseudomonas*. El agar es el agente solidificante.

Composición

Peptona de gelatina	20.0 g
MgCl ₂	1.4 g
K ₂ SO ₄	10.0 g
Cetrimida	0.3 g
Agar	13.6 g

ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO

Suspender 45,3 g del polvo en 1 litro de agua destilada. Agregar 10 ml de glicerina. Dejar reposar 5 minutos. Calentar agitando frecuentemente y hervir durante 1 minuto para disolución total. Distribuir en tubos u otros recipientes apropiados y esterilizar en autoclave a 121 °C durante 15 minutos.

30. MEDICIÓN DE METALES

Benitez Cerrudo MP, Fenoglio IE, Giordano M, Lupo M, Marzullo R, Whpei YC, Zago B.

30.1. Introducción

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos, que se incluyen principalmente metales de transición, algunos semimetales, lantánidos y actínidos, son tóxicos ambientales muy peligrosos.

Los más importantes son: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn).

Sus características más comunes son: persistencia, bioacumulación, biotransformación y elevada toxicidad, todo lo cual hace que se encuentren en los ecosistemas por largos periodos de tiempo, ya que su eliminación natural es muy poco probable. Por otra parte, si se emplea el criterio de densidad, se toman en cuenta bajo esta denominación a los metales que tienen una densidad mayor que $4,5 \text{ g/cm}^3$ ($4,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), pero los valores en la bibliografía pueden oscilar desde 4 g/cm^3 ($4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), hasta 7 g/cm^3 ($7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$).

En un grado pequeño se incorporan a nuestros cuerpos a través de los alimentos, el agua potable y el aire. Algunos de estos metales pesados como el cobre y el zinc son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano, sin embargo, en concentraciones más altas pueden producir intoxicación.

Los metales pesados son emitidos por diferentes fuentes, por cuanto provienen de su presencia en los suelos donde se han acumulado durante la formación de las capas terrestres. Asimismo, son empleados en varios procesos industriales y se dice que forman parte de la actividad humana. Entre las profesiones en las que están presentes los metales pesados están el galvanizado, la plomería, la minería, la pintura y la reparación de baterías.

El incremento de concentración en las aguas de estos compuestos se debe principalmente a contaminación puntual de origen industrial o minero.

Los lixiviados de vertederos o vertidos de aguas residuales pueden ser asimismo una fuente de contaminación. Hay que señalar también que en algunos casos existen aguas que sufren un proceso de enriquecimiento natural en metales pesados al atravesar acuíferos formados por rocas que los contienen en su composición.

30.2. Fuentes de emisión y aplicaciones de los metales pesados de mayor preocupación

Aunque la mayoría de los metales pesados se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, el hombre ha provocado que la

presencia de estos sea mayor a la que existiría de forma natural, pues muchos procesos antropogénicos no se conciben hoy día sin la presencia de metales. La incineración de residuos genera gran cantidad de metales tóxicos que causan graves problemas ambientales en el aire, el suelo y el agua.

30.3. Manganeso

30.3.1 Introducción

El manganeso es un oligoelemento de símbolo químico Mn, esencial para la vida en pequeñas cantidades, pero con potencial toxicidad a concentraciones muy elevadas. Tiene una importante función antioxidante y protectora celular, actuando como cofactor de muchas metaloenzimas esenciales en la neutralización de los radicales libres. Es un elemento químico de la tabla periódica con número atómico 25, situado en el grupo 7. Es un metal de transición, duro, de color plateado y uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre, por lo que podemos encontrarlo tanto en suelos como en aguas saladas y dulces. Es altamente reactivo, con alta capacidad para oxidarse y reaccionar con otros elementos, por lo que, es imposible encontrarlo de manera pura en la naturaleza. Su presencia suele estar asociada a la del hierro. Se encuentra de forma natural en los alimentos, siendo estos el principal medio de aporte de Mn al cuerpo humano. Es utilizado en conservantes y aditivos alimentarios, en la industria metalúrgica para fabricar aleaciones de hierro y acero, en la fabricación de baterías y de productos de limpieza, entre otros. La concentración de Mn en agua depende de tres principales factores: el pH, el contenido de O₂ disuelto y la presencia o no de bacterias anaerobias; siendo mayor en aguas con pH ácido, bajo contenido de O₂ y con presencia de bacterias anaerobias. Esto se debe a que el Mn en presencia de estas condiciones aumenta su solubilidad, mientras que a pH alto y en contacto con el O₂ se oxida formando MnO₂, un compuesto insoluble que se precipita disminuyendo su concentración disuelta en el agua. Por todo esto, es de esperar que aguas subterráneas contengan mayor manganeso disuelto.

El límite máximo obligatorio de Mn en agua potable impuesto por la ley 11.220 es 0.1 mg/L, con un límite recomendado de 0.05 mg/L (50 µg/L=50 ppb).

Valores que sobrepasen dichos límites traen problemas organolépticos en el agua alterando principalmente el sabor y el color del agua. Se relacionan también con manchas marrones/negras en la ropa, en utensilios de cocina, y con problemas en cañerías, griferías, tanques y calentadores por depósito del dióxido de manganeso causando obstrucción. Además, las concentraciones elevadas de manganeso pueden acelerar el crecimiento biológico.

Tanto la carencia como la sobreexposición pueden causar efectos adversos en el organismo. El manganeso produce neurotoxicidad, manifestándose mediante signos neurológicos y psiquiátricos como temblores, ataxias, irritabilidad e inestabilidad emocional tras la exposición por inhalación, especialmente de tipo laboral, y tras la exposición prolongada a concentraciones muy altas en el agua de consumo. Dicho cuadro se conoce como manganismo. Su deficiencia causa principalmente estrés oxidativo, con envejecimiento celular acelerado y problemas osteoarticulares. También se asocia a retraso en el crecimiento, infertilidad y desregulación del metabolismo de la glucosa y los lípidos.

30.3.2 Determinación de manganeso en agua

La determinación de manganeso en agua se realiza por una técnica espectroscópica. A continuación desarrollaremos el método del persulfato:

Fundamentos del método

La técnica utiliza dos reactivos: el reactivo especial y el persulfato de amonio.

El manganeso presente en el agua incoloro, reacciona con el persulfato de amonio, oxidándose y formando permanganato, un compuesto de intenso color violeta.

Dicha reacción se produce en presencia de calor, por lo que las muestras son puestas en la placa de calentamiento. También es necesario la presencia de nitrato de plata, mercurio, para evitar

interferencias con cloro, y un medio ácido. Estas condiciones son logradas en las muestras gracias a la adición en ellas del reactivo especial.

El color generado en la muestra será puesto en comparación con una curva de calibración realizada a partir de una solución de permanganato de potasio (KMnO_4), previamente titulada con oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Soluciones a utilizar en las muestras

- Reactivo especial:

En probeta de 100 ml agregar:

- 40 ml HNO_3
- 20 ml de agua destilada
- 8.205g de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Ubicar la probeta en el agitador magnético

Agregar:

- 20 ml de H_3PO_4 85%
- Pesar y agregar 3.5 mg AgNO_3 (teniendo cuidado ya que es fotosensible)

Completar con agua destilada a 100 ml de volumen final.

- Persulfato de amonio

Este se encuentra en estado sólido y es agregado a la muestra una cantidad adecuada al volumen, con una espátula.

Curva de calibración

La curva de calibración va a ser realizada a partir de una solución patrón de KMnO_4 con concentración 0.1N.

Como todo compuesto del manganeso, el KMnO_4 , es un compuesto altamente reactivo, con gran capacidad oxidante y cambiar así su concentración. Por esto, dicha solución no es considerada un patrón primario y deberá ser titulada frente a la solución de oxalato de sodio, que si es un patrón primario.

Una vez terminada la titulación la solución de permanganato podrá ser utilizada como patrón para la curva de calibración.

Titulación del KMnO_4

Procedimiento: Se realizará la titulación utilizando una bomba de infusión desde donde se adicionará permanganato de potasio a una solución de oxalato de sodio en caliente, Figura 30.1.

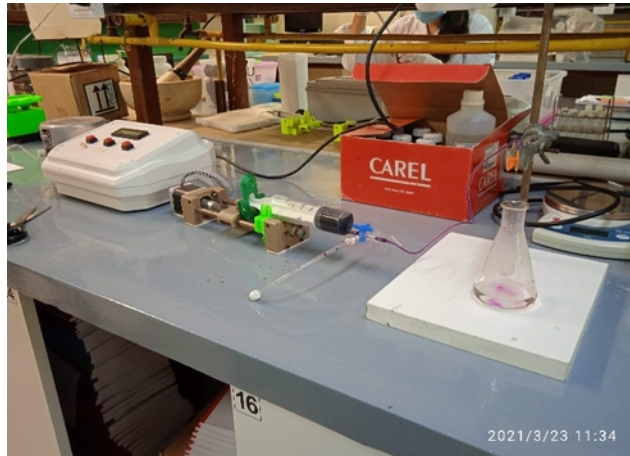


Figura 30.1

•Preparar soluciones stock:

Solución stock de KMnO_4 (1 N aproximadamente):

10. Secar KMnO_4 sólido a 105°C por 12 hs
11. Llevar a 40°C
12. Sacar de la estufa y pesar 3.2 g de Permanganato de potasio
13. Pasar a una probeta de 100 ml
14. Disolver con agua destilada a 100 ml de volumen final
15. embotellar

Solución stock de NaC_2O_4 (0.103 N)

10. Secar el oxalato sólido a 105°C por 12 hs
11. Llevar a 40°C
12. Sacar de la estufa y pesar 0.6909 g
13. Pasar a un matraz aforado de 100 ml
14. Diluir con agua destilada a 100 ml de volumen final
15. Agitar
16. Embotellar

Solución stock de H_2SO_4 conc. 1/1 volumen final 50 ml

•Preparar dilución titulable de KMnO_4 0.1 N (Mn 1099 mg/L) = solución patrón.

9. En matraz aforado de 50 ml colocar 5 ml del stock KMnO_4 1N
10. completar hasta 50 ml con agua destilada.
11. embotellar
- Preparar solución titulante de NaC_2O_2 y H_2SO_4
12. 1 ml de oxalato de sodio 0.103 N
13. 2 ml de ácido sulfúrico 1/1
14. 20 ml de agua destilada
- Colocar la solución 0.1 N de permanganato en la jeringa de la bomba de infusión
- Calentar a 95°C la solución de oxalato y ácido sulfúrico
- Proceder a la titulación

La bomba de infusión ira liberando volúmenes pequeños de permanganato de potasio que ingresaran al Erlenmeyer que contiene el oxalato y el ácido sulfúrico e inmediatamente su color desaparecerá. Se alcanzará un punto donde la solución del oxalato comenzara a colorearse levemente con un color rosa suave; en este punto precisamente debemos detener la titulación apagando la bomba.

Dato importante: mientras se produce la titulación, el operario debe ir agitando el Erlenmeyer.

- Contar la cantidad de pasos de la bomba y en base a ellos, calcular la concentración de la solución de KMnO_4

Protocolo

- Colocar en una gradilla 7 tubos Khan de vidrio.
- En el primer tubo preparar la dilución Mn^{++} 10,99 mg/L agregando:
 1. 40 ul de solución patrón (Mn 1099 mg/L)
 2. 3960 ul de agua destilada
- Luego, utilizando esta última dilución, rellenar los 6 tubos Khan restantes según los datos del siguiente protocolo:

Volumen final: 2ml

N°	ppm Mn^{++}	Cant. Mn^{++} 10,99 (en ul)	H_2O destilada (ul)	Muestra (ul)	Reactivo especial (ul)	Cant. persulfato	mg/Mn total
Blanco	-	-	2000	-	-	-	-
T1	0.137	25	1975	-	-	-	0.000274
T2	0.273	50	1950	-	-	-	0.000549
T3	0.824	150	1850	-	-	-	0.00164
T4	1.649	300	1700	-	-	-	0.00329
Muestras	-	-	-	1829	105	Punta.Espátula	-

- Tratar las muestras:
 1. Verter en el tubo Khan el reactivo especial y el persulfato de amonio.
 2. Agitar en el vortex.
 3. Llevar a la placa de calentamiento a 105°C. Esperar a que entre en ebullición, esperar un minuto y retirar..
 4. Enfriar bajo el grifo por 1 min. Aprox.
 - Medir los testigos y las muestras en el espectrofotómetro a 525 nm.

En la Figura 30.2 se muestra la curva de calibración realizada con permanganato de potasio y en el Figura 30.3, el color desarrollado en una muestra luego del calentamiento en placa.



Figura 30.2

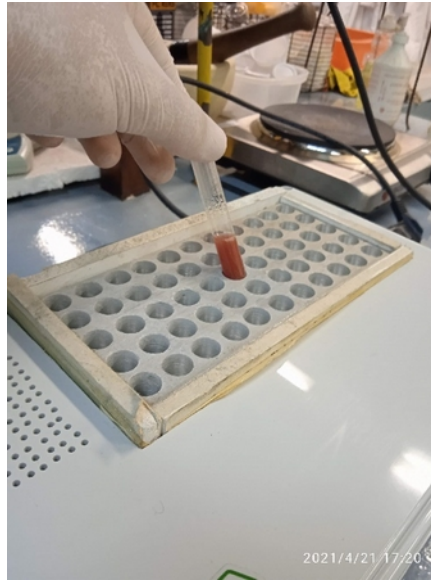


Figura 30.3

31. Medición de litio

31.1. Generalidades sobre el litio

El litio es el tercer elemento en la tabla periódica, perteneciendo al grupo IA, junto con el hidrógeno, sodio, potasio y otros elementos. Su densidad es la mitad de la del agua, siendo el metal y el elemento sólido más ligero. En su forma pura es un metal blando, de color blanco-plata, que se oxida rápidamente en aire o agua, y podría ser altamente inflamable y ligeramente explosivo. Dentro de sus propiedades físicas se puede mencionar baja viscosidad y alta conductividad térmica. Tiene gran variedad de usos, como por ejemplo fármacos, jabones, baterías (gran control en los efluentes de las fábricas), cerámicos y vidrio, cosméticos, armas nucleares, etc.

31.2. Función biológica

Las sales de litio se emplean en el tratamiento de enfermedades psiquiátricas, como manía, depresión, bipolaridad, esquizofrenia y trastornos del control de impulsos. Estas sales estabilizan el ánimo, controlan la agresividad, el exceso de libido e incluso previenen episodios depresivos y emocionales. Actúa inhibiendo la liberación de dopamina al bloquear la hipersensibilidad de los receptores dopaminérgicos, y reemplaza al sodio en el canal sináptico por ser más pequeño, generando un potencial de acción más lento logrando que el paciente se calme. Se administra en forma de comprimidos que muestran efecto terapéutico si la concentración sanguínea se mantiene entre 5 a 10 ppm. Si esta concentración supera las 25 ppm, pueden aparecer efectos tóxicos e inclusive la muerte.

31.3. El litio en el ambiente

Su presencia en el planeta Tierra es de aproximadamente 18 ppm, y se encuentra formando parte de rocas y minerales (silicatos, mica, granito, pegmatita), mayoritariamente en los suelos, pero nunca libre.

El 85% de las reservas se encuentran en Argentina, Perú, Chile y Bolivia, principalmente en el salar de Atacama (Chile). Las reservas nacionales de litio se concentran en tres provincias: Catamarca (Salar de Hombre Muerto, Salar de Antofalla), Salta (Salar del Rincón) y Jujuy (Salar de Olaroz, Salar de Cauchari). Se estima que allí se halla entre el 10 y 12 por ciento del total de las reservas del mundo.

El litio no supone una gran amenaza para la fauna y la flora. Las plantas lo absorben rápidamente por lo que son un indicador de las concentraciones de litio en el suelo.

El litio en el agua

En agua de mar contiene 0.17 ppm y los ríos 3 ppb. En agua de bebida oscila entre 0.5 a 200 ppb, por lo cual es prácticamente despreciable y no hay un límite impuesto por la OMS.

Se han hecho estudios que relacionan la ingesta crónica entre esos valores y han encontrado asociación entre mayor número de suicidios y depresión a menor concentración de litio en el agua, hay otros estudios que no han encontrado dicha asociación.

Determinación de litio en agua

La medición de litio en agua se puede realizar mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica. Es un equipo que requiere un tubo de acetileno y un compresor de aire. Las muestras en las que se desea medir la concentración de litio, son aspiradas por el equipo, donde van a ser desintegradas y posteriormente transformadas en gas al introducirse en la llama.

Para su medición se utiliza una lámpara, específica para litio, que emite una radiación con una longitud de onda particular, que en este caso es de 628.5nm. Esta radiación va a actuar junto con la llama y va a ser absorbida por los átomos de litio en estado gaseoso. Se mide la cantidad de radiación absorbida, la cual es proporcional a la concentración de litio de la solución. Se procesan simultáneamente con las muestras soluciones patrón de concentración conocida y controles de calidad, con los que se obtiene la concentración de litio en cada muestra.

31.3.1 Soluciones a utilizar

Para la preparación de la solución stock (LiCl 100 ppm) se utiliza 61.10 mg de LiCl (peso molecular 42.39) secado previamente a 105°C en un volumen final de 100ml con agua destilada, que luego se utilizará en los testigos a utilizar.

Para la curva de calibración se utilizan 3 estándares: 1, 10 y 50 ppm, y agua destilada. También se prepara una solución control de calidad (QC) de 5 ppm.

El hidróxido de estroncio puede ser un interferente, como también otros iones, por lo cual se le adiciona a la muestra y a los estándares cloruro de potasio (de concentración 50 g/l de K), para eliminar las interferencias.

31.3.2 Protocolo de medición

Al igual que el resto de las mediciones y tareas realizadas en el CUEM, debemos trabajar guiándonos por un protocolo que nos brinda información sobre la técnica, protección necesaria y los pasos a seguir para evitar equivocaciones.

Primero, debemos organizar los materiales necesarios para tener todo a disposición en el momento que deban utilizarse. Luego se rotulan los tubos de Khan con el código de cada muestra, blanco, testigos y QC, recordando que las mediciones se realizan por duplicado.

Se cargan los tubos siguiendo la siguiente tabla:

	[LiCl] ppm	blanco, ml	testigos, ml	QC, ml	Muestra, ml
BLANCO	0	2	-		-
T1	1	-	2		-
T2	10	-	2		-
T3	50	-	2		-
QC	5	-	-	2	-
MUESTRAS	¿?	-	-		1,8

El paso siguiente es tapar los mismos y homogeneizarlos en el vortex por 3 segundos aproximadamente.

Luego se procede a encender el equipo, se selecciona la lámpara específica para Litio y los parámetros de medición específicos para litio: corriente de la lámpara, atenuación, ganancias del equipo, longitud de onda óptima, presión de aire y acetileno.

Después de este proceso, comenzamos a medir, colocando los testigos uno a continuación del otro en el catéter de aspiración y registrando el valor de transmitancia que nos muestra el instrumento de lectura. Luego colocamos el QC y las muestras una tras otra de la misma manera que con los testigos y registramos los valores.

Al finalizar las mediciones hay que seguir las instrucciones para apagado y limpieza del equipo. Y por último se cargan los datos en el Software Atlantis 1.0.

Precauciones de la técnica

La metodología incluye el uso de una mezcla de acetileno y aire comprimido, que es extremadamente explosiva. Se debe seguir meticulosamente el protocolo para el uso de las perillas de control de flujo de los gases. Mantener la puerta abierta del recinto de medida para evitar la acumulación de gases. Asegurarse de conocer el funcionamiento del equipo y de los procedimientos que se deben realizar al momento de accidentes. Quitar la traba de seguridad del extintor de incendios y activar la válvula de control de acetileno antes de comenzar con el procedimiento. Siempre que se utilice el equipo hay que estar acompañados por uno de los directores del laboratorio.

31.4. Litio y baterías

Las baterías y pilas de litio son actualmente muy comunes y prácticamente se hallan presente en todos los equipos electrónicos alimentados con sistema de baterías. Se evaluó en el laboratorio la liberación de litio a partir de pilas y baterías al estar en contacto con el agua. Se recolectaron diferentes baterías y

pilas: batería plana de celular y pilas cilíndricas de baterías de computadoras. Las pilas fueron colocadas en frascos con agua destilada. Algunas se dejaron intactas y a otras se las perforó haciendo un orificio de 1-2 mm. Se obtuvieron muestras de 10 ml del agua en el primer mes, a intervalos de una semana. A partir del segundo mes se obtuvieron muestras cada 30 días.

Se midió la concentración de litio con la técnica descrita más arriba. Se investigaron diferentes diluciones de la muestra, optándose por la medida directa sin dilución. La tabla siguiente muestra los datos de la medición para la curva de calibración (Blanco, T1, T2 y T3) y las diferentes soluciones en el primer mes de estudio

	T	T duplicado
Blanco	107.5	108.4
T1	97.6	97.6
T2	39.1	39.6
T3	8.5	8.2
a-8 días	107.3	107.2
a-15 días	107.3	107.3
a-21 días	107.2	107.3
a-28 días	108.4	108.4
b-8 días	31.1	31.1
b-15 días	31.6	31.5
b-21 días	34	33.3
b-28 días	32.7	32.7
c3-8 días	107	107.2
c-15 días	107.1	107.1
c-21 días	107.2	107.3
c-28 días	106.3	107.2

a: Pila cilíndrica no perforada

b: Pila cilíndrica perforada

c: Pila plana

Viendo resultados obtenidos, establecimos que el frasco con la pila perforada mostraba mayor contenido de litio, a diferencia de los otros dos frascos que presentaban valores similares al blanco, llegando a la conclusión de que el material de las pilas funcionaba como un buen aislante. A partir de esto, planteamos esta nueva interrogante: ¿Cuánto tiempo dura el aislante de una batería para evitar la pérdida de litio? Para dar respuesta a esta incógnita, seguiremos tomando muestras cada un mes para poder ir controlando si hay o no un deterioro en las pilas.

La Figura 31.1 muestra la curva de calibración obtenida con los datos de la tabla. Se observa una pérdida de linealidad para valores mayores a 10 ppm. La línea muestra el ajuste de líneas utilizando los tres primeros puntos. Con estos valores se obtuvo un coeficiente de correlación = 0.9999766

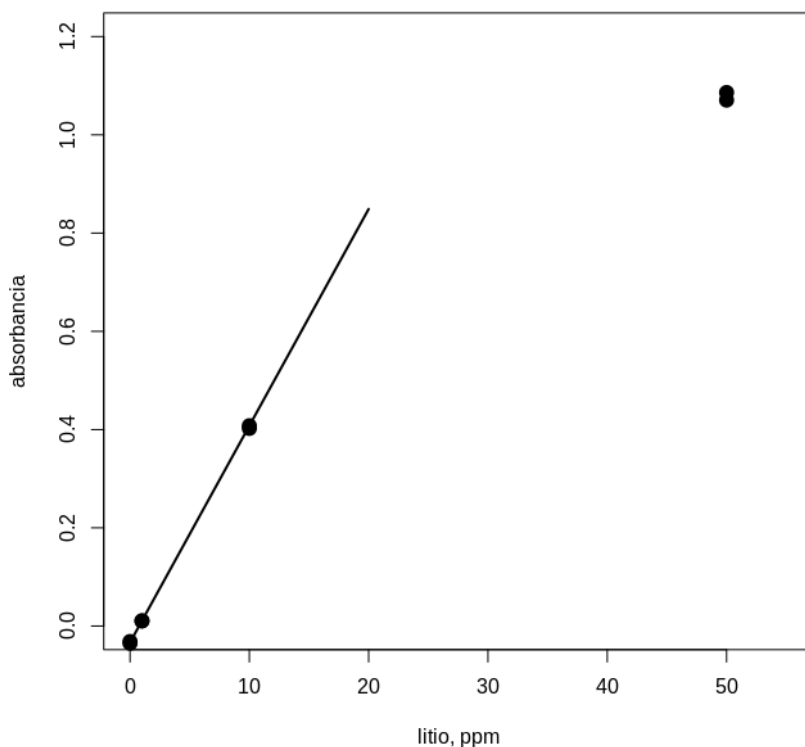


Figura 31.1.

Utilizando los parámetros de la curva de calibración obtenida, ordenada al origen: $-0,0333837$ y pendiente: $0,0441170$, se calcularon las concentraciones de las soluciones obtenidas.

	T	T duplicado	ppm	ppm duplicado
a-8 días	107.3	107.2	0	0
a-15 días	107.3	107.3	0	0
a-21 días	107.2	107.3	0	0
a-28 días	108.4	108.4	0	0
b-8 días	31.1	31.1	12.2	12.3
b-15 días	31.6	31.5	12.1	12.1

b-21 días	34	33.3	11.4	11.6
b-28 días	32.7	32.7	11.8	11.8
c3-8 días	107	107.2	0.1	0.1
c-15 días	107.1	107.1	0.1	0.1
c-21 días	107.2	107.3	0.1	0.1
c-28 días	106.3	107.2	0.2	0.1

Se observa que la pila b que fue perforada liberó litio alcanzando un valor aproximado de 12 ppm en un volumen de 100ml, lo que equivale a aproximadamente 1.2 mg de litio liberado. En el tiempo investigado no se observó liberación del litio de las baterías intactas. Se continuará el estudio para investigar la integridad de la cubierta.

31.5.

31.6. Mercurio

Este elemento químico de símbolo Hg, con un número atómico 80, grupo 12, período 6 y bloque D de la tabla periódica, es un metal de transición, tiene aspecto plateado y es el único metal líquido a temperatura ambiente, su abundancia relativa en la corteza terrestre es de 0.08 partes por millón (ppm). Se combina con otros metales formando aleaciones (amalgamas) y debido a esta propiedad, fue extensamente usado durante épocas pasadas en la minería del oro y aún en la actualidad, en explotaciones de tipo unipersonal o artesanal. Este uso del mercurio, cuando no es controlado debidamente, es el mayor responsable de la contaminación de aguas y sedimentos en ríos y lagos, atmósfera, suelos, vegetación y peces. En forma directa o indirecta también afecta a los seres humanos, provocándoles una enfermedad, aguda o crónica, que a veces alcanza niveles de envenenamiento, denominada mercurialismo. El mercurio, se emplea en la fabricación de instrumentos de medición como los termómetros, los cuales, al ser desechados en los hospitales, pasan a formar parte de los residuos hospitalarios peligrosos, pues al ser incinerados, emiten vapores de mercurio metálico que pueden ser inhalados y entrar al organismo vía sistema respiratorio.

31.7. Plomo

El plomo, de símbolo químico Pb, es un sólido metálico, relativamente poco abundante en la corteza terrestre (13 ppm), de color gris, blando, pesado y dúctil, con un número atómico 82, grupo 14, período 6 y bloque P de la tabla periódica. Tiene numerosas aplicaciones, pero en la actualidad su consumo está sufriendo un retroceso debido a que está siendo reemplazado en algunos de sus mercados tradicionales, por materiales plásticos de menor costo, mayor vida útil y sobre todo, inertes (por ejemplo en las cañerías de agua). Entre sus usos más extendidos

se pueden mencionar: conductos para líquidos (aguas, ácidos, etc.) antidetonante en naftas, en la obtención de ácido sulfúrico, como base de pinturas y aleaciones, como aislante de radiaciones, entre otras. Este elemento es altamente tóxico; se absorbe en forma acumulativa por vía percutánea, respiratoria y digestiva, afectando principalmente los sistemas nervioso y renal; la enfermedad a la que conduce la acumulación de plomo en el organismo se conoce como saturnismo. Su eliminación resulta compleja y lenta y sólo es posible cuando los niveles de absorción son bajos debido a lo cual, el mejor tratamiento es el preventivo. Debido a esta razón, en la actualidad se está erradicando progresivamente el uso de naftas con plomo y las cañerías de agua en las construcciones modernas, son de plástico o de otros metales inertes.

Entre los efectos biológicos del plomo el mejor caracterizado es el proceso de inhibición de la enzima delta aminolevulínico deshidrasa o porfobilinógeno sintetasa, que participa en la síntesis del grupo hemo.

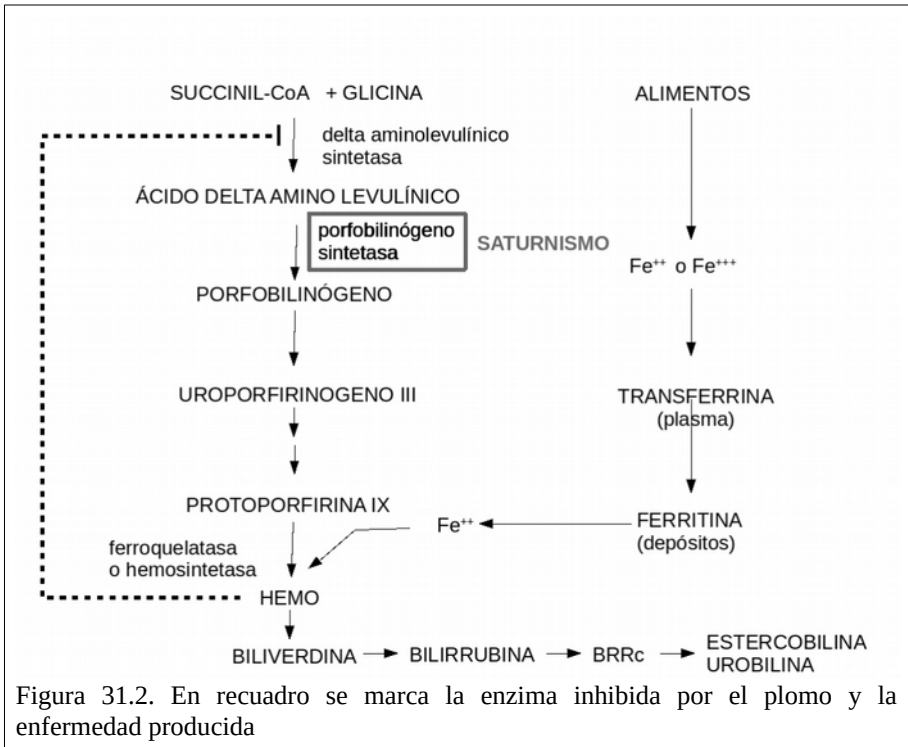


Figura 31.2. En recuadro se marca la enzima inhibida por el plomo y la enfermedad producida

Como consecuencia de esta inhibición, aumentan los niveles de ácido delta amino levulínico y bajan los niveles de hemoglobina. La enzima porfobilinógeno

la sintetasa requiere zinc como cofactor y el plomo produce el desplazamiento de átomos de zinc, reemplazando su lugar y quitando actividad a la enzima.

31.8. Arsénico

El arsénico, de símbolo As, fue abordado en clases anteriores por lo que se hará una breve referencia a sus características principales. Es un metaloide natural abundantemente presente en la corteza de la tierra, número atómico 33, grupo 15, período 4 y bloque P. Existen tres alótropos o modificaciones polimórficas del arsénico. La forma A cúbica de color amarillo se obtiene por condensación del vapor a muy bajas temperaturas, la B polimórfica negra, que es isoestructural con el fósforo negro. Ambas revierten a la forma más estable, la L, gris o metálica, del arsénico romboédrico, al calentarlas o por exposición a la luz. La forma metálica es un conductor térmico y eléctrico moderado, quebradizo, fácil de romper y de baja ductibilidad. La exposición de los seres humanos al elemento ocurre a través del consumo de agua y alimentos contaminado y la contaminación ocurre por la liberación de As a suelos y acuíferos debido a procesos naturales como fenómenos volcánicos y desintegración de rocas, es uno de los contaminantes inorgánicos más tóxicos, presente fundamentalmente en agua subterránea.

La presencia de As en el agua compromete enormemente este valioso recurso como fuente segura de suministro de agua de bebida humana. Las actividades humanas como la minería, los procesos industriales, la fundición de metales, la producción de pesticidas y de preservantes de madera aportan una contaminación adicional en suelos y acuíferos.

En el agua predominan los compuestos inorgánicos de As (iAs, por sus siglas en inglés, inorganic arsenic), altamente tóxicos, mientras que en los alimentos se pueden encontrar compuestos inorgánicos y orgánicos, en general menos tóxicos que los inorgánicos, especialmente los presentes en alimentos de origen marino. El iAs predomina en las carnes, en los lácteos y en los cereales, pero también está presente en vegetales y frutas.

El arsénico se va acumulando en el organismo y puede provocar ciertos tipos de cáncer (de pulmón, de piel y otros). Durante muchos siglos se usó en medicina como tónico contra la sífilis y diarreas causadas por amebas. La aparición de la penicilina y otros antibióticos permitieron retirar los derivados arsenicales de los productos usados como medicamentos, el óxido de arsénico se emplea en la actualidad para el tratamiento de cierto tipo de leucemias.

Uno de los efectos metabólicos de este elemento es al estado de arseniato (AsO_4^{3-}), que es capaz de reemplazar al fosfato (PO_4^{3-}) en la reacción catalizada por la enzima gliceraldehído-3-fosfato deshidrogenasa de la glucólisis. Al estar presente el arsénico se forma 1-arseniato-3-fosfoglicerato, en lugar del compuesto 1,3-bisfosfoglicerato, Figura 31.3. Este último compuesto luego en la vía glucolítica

se transforma en 3-fosfoglicerato, catalizada la reacción por la enzima fosfoglicerato kinasa y produciendo la formación de ATP. Al formarse 1-arseniato-3-fosfoglicerato, no se forma ATP y por ende compromete en parte la disponibilidad energética de la célula

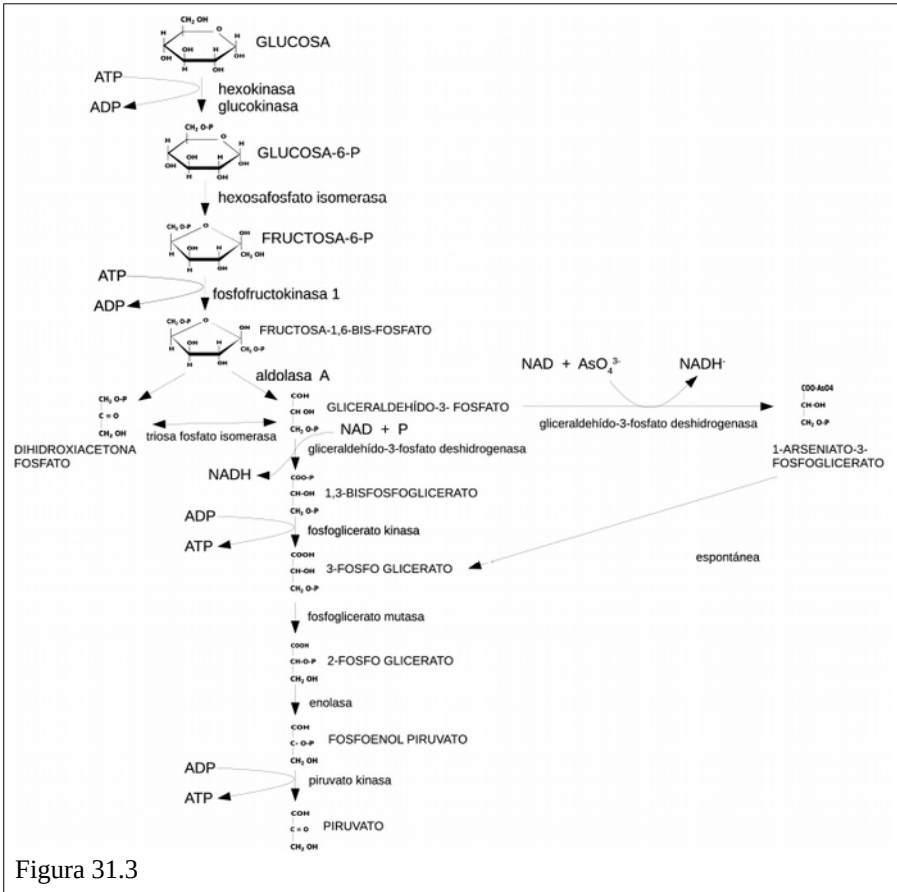


Figura 31.3

31.9. Cromo

El cromo (Cr) es un metal con número atómico 24, bloque D, que se encuentra de forma natural en rocas, plantas y suelos, en donde existe en combinación con otros elementos para formar diversos compuestos. En la industria, el cromo y sus compuestos tienen una gran variedad de aplicaciones que abarcan entre otras: procesos de curtido, pigmentos textiles, aleaciones, catalizadores, agentes anticorrosivos, baterías, fungicidas, recubrimientos metálicos, etc.

Las aguas residuales procedentes de estos procesos están contaminadas con este metal, con el gran componente de riesgo medioambiental y para la salud humana

que conlleva, las fuentes más importantes de contaminación por cromo están relacionadas con el ambiente ocupacional que utiliza compuestos de cromo trivalente y hexavalente, que pone en riesgo la salud humana y el agotamiento de este recurso. Su toxicidad depende del estado de oxidación y concentración en que se encuentra, siendo de especial importancia la eliminación de cromo hexavalente presente en los sistemas acuosos, por su reconocido carácter cancerígeno

31.10. Cobre

El cobre de símbolo Cu, es un elemento metálico de color café rojizo, maleable y dúctil. Este es un excelente conductor de calor y electricidad, con número atómico 29. En la tabla periódica se encuentra en el grupo 11, período 4 y bloque D, uno de los metales de transición e importante metal no ferroso.

Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas, por ejemplo este es aplicado en industrias y en agricultura, puede ser encontrado en muchas clases de comida, en el agua potable y el aire.

Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte.

El cobre se considera un elemento esencial en la nutrición humana, debido a que interviene en muchas reacciones enzimáticas. Se recomienda un consumo de este de 2 mg/día, esta dosis la podemos obtener en alimentos como crustáceos, leguminosas, nueces y cacao.

Cuando los altos niveles de cobre se detectan en el agua, un sistema casero de cañería usualmente es la fuente. El agua puede reaccionar con la cañería y los artefactos de plomería (en un proceso llamado corrosión) para liberar el cobre en el suministro de agua. La corrosión de la cañería que resulta en la liberación de cobre puede ser causada cuando el agua tiene una de las siguientes características: pH bajo, contenido alto de salinidad, contenido alto de oxígeno disuelto y/o corrientes eléctricas pasando a través de la misma, las altas concentraciones de cobre pueden darle al agua un sabor metálico. Además, manchas de color azul verdoso en los artefactos de plomería y otras superficies que entran en contacto con el agua pueden indicar que existe corrosión o de que el cobre está siendo liberado dentro del agua.

El cobre forma parte de la estructura de la proteína ceruloplasmina que contiene 6-7 átomos de cobre y tiene actividad ferroxidasa transformando Fe^{2+} a Fe^{3+} . Tiene participación en el proceso de pasaje de hierro a través de las membranas. La

deficiencia de cobre o de ceruloplasmina conduce a defectos en el transporte de hierro y la acumulación de éste en cerebro y otras vísceras.

En la enfermedad de Wilson se produce una acumulación hepática de cobre por defecto del transportador de cobre dependiente de ATP tipo 2. Este transportador está involucrado en el eflujo de cobre desde el hepatocito a las vías biliares, evitando así la acumulación de cobre. Como consecuencia hay un descenso en la síntesis de ceruloplasmina, que se refleja en bajos niveles plasmáticos de la proteína, alteración del transporte de hierro y se asocia a anemia hemolítica. Además el cobre se acumula en hígado y cerebro, acarreado alteraciones neurológicas y cirrosis.

31.11. Níquel

El níquel, símbolo Ni, es un metal de transición, maleable, duro, dúctil y conductor de la electricidad y el calor, con número atómico 28, grupo 10, período 4 y bloque D en la tabla periódica, de color blanco-plateado, que tiene propiedades que lo hacen muy deseable para combinarse con otros metales y formar mezclas llamadas aleaciones. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas, joyas, válvulas, etc. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable. Muchos de los compuestos de níquel son solubles en agua (se disuelven fácilmente en agua) y tienen un color verde característico, los compuestos de níquel se usan para niquelado, colorear cerámicas, fabricar baterías, y como sustancias conocidas como catalizadores, que aceleran la velocidad de reacciones químicas.

Se encuentra en todos los suelos y es liberado por volcanes, en el ambiente se encuentra principalmente combinado con oxígeno o azufre en forma de óxidos o sulfuros.

Las vías de entrada al organismo son a través de la ingestión por vegetales procedentes de suelos contaminados e inhalación de vapores de níquel, los fumadores tienen un alta exposición a este, beber agua, ingerir alimentos, en pequeñas cantidades es esencial, pero cuando es ingerido en muy altas cantidades puede ser peligroso para la salud humana, la exposición a este provoca afecciones en la piel cuando se produce el contacto con agua contaminada y la toma de altas cantidades puede provocar mareos después de la exposición al gas de níquel, embolia de pulmón y fallos respiratorios, asma, bronquitis crónica, desórdenes del corazón y reacciones alérgicas como son erupciones cutáneas; mayormente de las joyas. La contaminación con níquel está asociada a diversos tipos de cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata.

31.12. Zinc

El zinc, símbolo Zn, es un metal maleable, dúctil y de color gris, su número atómico es 30, en la tabla periódica se encuentra en el grupo 12, período 4 y bloque D, es un excelente conductor del calor y la electricidad.

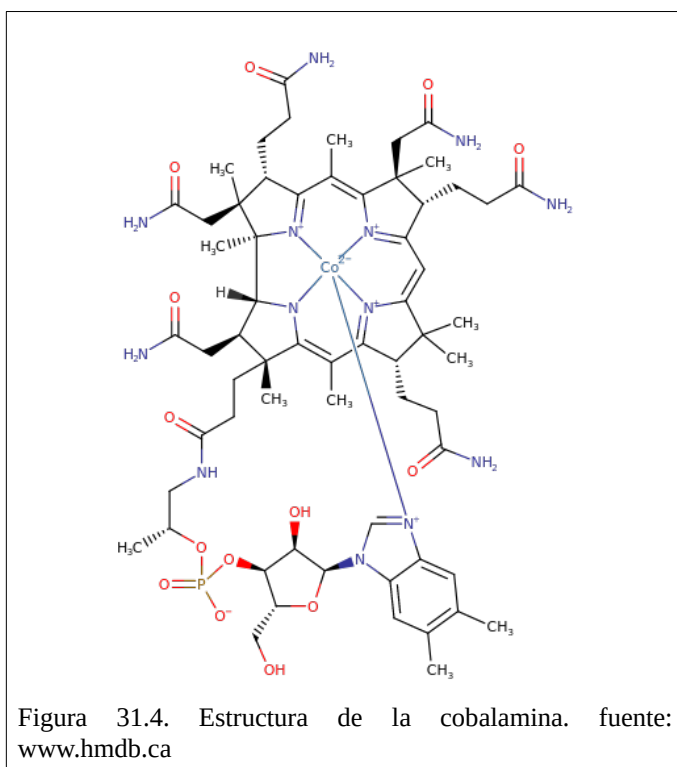
El Zinc se encuentra en la naturaleza en forma de minerales, en presencia del aire se oxida rápidamente, el agua es contaminada con Zinc, debido a la presencia de plantas industriales, este puede aumentar el acidez de las aguas. Muchos alimentos contienen ciertas concentraciones de Zinc, el agua potable también contiene cierta cantidad de este mineral, la cual puede ser mayor cuando es almacenada en tanques de metal.

En las industrias humanas el Zinc es enormemente utilizado, especialmente en el tratamiento de otros metales, bajo la forma de aleaciones, algunas de las aplicaciones de este elemento son, empleado en polvo para la fabricación de pinturas y esmaltes, galvanizado, producción de baterías para computadoras, como insumo farmacéutico, suplemento dietético y otros usos medicinales.

Niveles altos de Zinc puede también causar problemas de salud eminentes, como úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia.

31.13. Cobalto

El cobalto (**Co**) es un metal con número atómico 27, se encuentra en el grupo 9, período 4 y grupo D de la tabla periódica, es duro de color gris/plateado o azulado. Pequeñas cantidades de cobalto se encuentran en forma natural en la mayoría de las rocas, en el suelo, el agua, en plantas, en animales y en algunos alimentos. Un compuesto de cobalto, importante desde el punto de vista biológico, es la vitamina B12 o cobalamina, Figura 31.4. Esta vitamina es clave en el proceso de síntesis de la metionina a partir de la homocisteína y la transformación de 5-metil tetrahydrofolato en N-5,10-metilen tetrahydrofolato, que es necesario para la síntesis de ácido timidílico que participará luego en la síntesis de ADN. La deficiencia de cobalamina atrapa el ácido fólico en su forma 5-metil tetrahydrofolato, impidiendo así la síntesis de bases pirimídicas, necesarias para la síntesis de ADN



El cobalto generalmente se mezcla con otros metales para formar aleaciones; las aleaciones son más duras o más resistentes al desgaste y la corrosión, estas aleaciones tienen una variedad de usos en aplicaciones militares e industriales como por ejemplo en motores de aviones, imanes y en herramientas cortantes. Los compuestos de cobalto se usan como colorantes en vidrio, cerámicas y pinturas, como catalizadores y en productos para secar pinturas. Los compuestos de cobalto se añaden en muy pequeñas cantidades a productos agrícolas y medicamentos.

La cantidad de cobalto absorbida por el cuerpo desde los alimentos o el agua depende de muchos factores, como por ejemplo, su estado de salud, la cantidad y frecuencia que ingiere, una vez que el cobalto entra al cuerpo, se distribuye a todos los tejidos, pero principalmente al hígado, los riñones y los huesos, alguna cantidad abandona el cuerpo rápidamente en las heces, el resto pasa a la sangre y luego a los tejidos a través del cuerpo.

El cobalto también ha sido usado como tratamiento para la anemia (reducción significativa del número de glóbulos rojos en la sangre), incluso en mujeres embarazadas, debido a que estimula la producción de glóbulos rojos. El cobalto también estimula la producción de glóbulos rojos en gente sana, aunque solamente a niveles de exposición muy altos.

La exposición de seres humanos y animales a los niveles de cobalto que se encuentran normalmente en el ambiente no produce daño.

Sin embargo, cuando el cuerpo absorbe demasiado cobalto pueden ocurrir efectos perjudiciales, sufriendo efectos graves del pulmón, incluyendo asma, pulmonía.

31.14. Cadmio

El cadmio (Cd) es un metal blando de color plateado, en la tabla periódica se encuentra en el grupo 12, período 5, grupo D, con un número atómico 48. En la naturaleza se encuentra asociado al Zinc, con el que comparte muchas propiedades químicas. La incorporación natural de Cadmio a las aguas puede ocurrir por disolución de minerales de Zinc, los niveles que se alcanzan así son bajos, también se puede incorporar al agua corriente por corrosión de las cañerías que contienen Zinc, en estos casos los niveles pueden aumentar, sin embargo, la principal ingesta de este metal en seres humanos proviene de los alimentos.

El Cadmio es liberado al suelo, al agua y al aire durante la extracción y refinación de metales no ferrosos, la manufactura y aplicación de abonos de fosfato, la combustión de combustibles fósiles y la disposición e incineración de basura.

Respirar aire con niveles muy altos de Cadmio puede dañar gravemente los pulmones, los riñones y/o causar la muerte.

Ingerir alimentos o tomar agua con niveles de Cadmio muy altos produce irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea y en ciertas ocasiones la muerte.

31.15. Estaño

El estaño (Sn) es un metal blando, blanco-plateado, en la tabla periódica se encuentra en el grupo 14, período 5 y grupo D, con un número atómico 50.

El estaño no se disuelve en agua, se usa para revestir latas de alimentos, bebidas y aerosoles, es un metal que puede combinarse con otras sustancias químicas para formar varios compuestos, cuando el estaño se combina con cloro, azufre u oxígeno, se le llama compuesto inorgánico de estaño.

En la corteza terrestre se encuentran pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos de estaño, también se encuentran en pasta dental, perfumes, jabones, colorantes, aditivos para alimentos, etc.

También se combina con carbono para formar compuestos orgánicos de estaño, estos compuestos se usan para fabricar plásticos, envases de alimentos, cañerías de plástico, plaguicidas, etc. Puede encontrarse estaño, en el aire, el agua, el suelo, en las rocas, o donde se minan, manufacturan, etc.

En general, los compuestos orgánicos de estaño son generados por actividades humanas y no ocurren naturalmente en el ambiente, el tiempo que cada compuesto de estaño permanece en el aire, el agua o el suelo varía de compuesto a compuesto.

El humano puede exponerse al estaño cuando come alimentos o toma jugo u otros líquidos envasados en latas revestidas con estaño, también puede estar expuesto a cantidades de estaño más altas que lo normal si trabaja en una fábrica que manufactura.

Cuando se ingiere estaño de alimentos, muy poco pasa a la corriente sanguínea, la mayor parte se mueve a lo largo de los intestinos y abandona su cuerpo en las heces u orina. Los compuestos inorgánicos de estaño generalmente no causan efectos perjudiciales debido a que generalmente entran y abandonan el cuerpo rápidamente cuando los respira o los ingiere. Se ha demostrado que la inhalación, ingestión o contacto de la piel con algunos compuestos orgánicos de estaño produce efectos perjudiciales en seres humanos, pero el efecto principal depende del tipo de compuesto orgánico de estaño, como por ejemplo irritación de la piel, los ojos, las vías respiratorias, efecto gastrointestinales, entre otros. Otros compuestos orgánicos tienen muy poca toxicidad.

31.16. Estroncio

31.16.1 Características del estroncio

El estroncio es un elemento químico de la tabla periódica cuyo símbolo es Sr y número atómico 38. Es un metal blando de color plateado que rápidamente se oxida en presencia de oxígeno, proceso que le otorga una tonalidad amarillenta.

El estroncio en la naturaleza

El estroncio se encuentra en la naturaleza combinado con otros elementos formando diversos compuestos. Las rocas, el suelo, el polvo, el carbón, el petróleo, el agua superficial y subterránea, el aire, las plantas y los animales contienen diversas cantidades de estroncio. Las cantidades típicas de estroncio que se encuentran en la mayoría de los materiales son del orden de partes por millón (ppm). El estroncio que se encuentra en la naturaleza existe en la forma del mineral celestita (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3). Una vez que el estroncio se ha extraído del mineral, se concentra en forma de carbonato o de otra forma química a través de una serie de procesos químicos. Los compuestos de estroncio, como por ejemplo el carbonato de estroncio, se usan para fabricar cerámicas, productos de vidrio, fuegos artificiales, pigmentos para pinturas, luces fluorescentes y medicamentos.

Los compuestos de estroncio estable y radiactivo se encuentran en el aire en forma de polvo. Las emisiones producidas al quemar carbón y petróleo aumentan los niveles de estroncio en el aire. La mayor parte del estroncio en el aire se encuentra en la forma de estroncio estable. Partículas muy pequeñas de estroncio estable y radiactivo en el aire se depositan en el agua, en la superficie de las plantas y en el suelo, a causa de la gravedad, cuando llueve o nieva. Eventualmente, las partículas mencionadas de estroncio terminan nuevamente en el suelo, en el fondo de lagos, ríos y lagunas, en donde se mezclan con el estroncio estable o radiactivo presente en estos medios.

El estroncio y la salud

Si una persona respira vapores o polvo que contiene una forma de estroncio soluble en agua, esta sustancia se disolverá en la superficie húmeda de los pulmones y el estroncio entrará a la corriente sanguínea relativamente rápido. Si la forma química del estroncio no se disuelve fácilmente en agua, las partículas de esta sustancia pueden permanecer en el pulmón durante mucho tiempo. Cuando se consume alimentos o toma agua que contiene estroncio, solamente una pequeña porción pasa de los intestinos a la corriente sanguínea.

Una vez que el estroncio entra a la corriente sanguínea, se distribuye a través del cuerpo, en donde puede entrar y salir de las células con relativa facilidad. En el cuerpo, el estroncio se comporta de manera muy similar al calcio. Una gran parte del estroncio se acumulará en los huesos. En adultos, el estroncio se adhiere

principalmente a la superficie de los huesos. En niños, en los que los huesos aún están creciendo, el estroncio puede ser usado por el cuerpo para fabricar la porción mineral del hueso. Como resultado, el estroncio es almacenado en el hueso durante mucho tiempo. Debido a la forma en la que se lleva a cabo el crecimiento óseo, el estroncio pasará del hueso a la circulación y podrá volver a ser usado por el hueso en desarrollo, o será eliminado a través de la orina, las heces y el sudor.

Efectos en el organismo

El cuerpo humano absorbe estroncio de la misma manera en la que absorbe calcio. Debido a su similitud química, las formas estables del estroncio podrían no constituir una amenaza significativa para la salud, sin embargo, la forma radioactiva ^{90}Sr puede ocasionar diversas enfermedades y patologías óseas, tales como el cáncer óseo primario.

En la industria farmacéutica, el ranelato de estroncio, formado a partir de la combinación de estroncio y ácido ranélico, ha mostrado efectos en el crecimiento óseo, generando ganancias en la densidad mineral de los huesos, como por ejemplo, en vértebras debilitadas y en fracturas.

31.16.2 Estroncio en agua potable

No hay límites establecidos por la ley 11220 de la provincia de Santa Fe ni por el Código Alimentario Argentino.

31.17. Límites para la presencia de metales pesados en el agua de consumo humano

Los metales pesados son, en general, tóxicos para los seres humanos, por lo cual el CAA fija límites máximos de concentración en agua de bebida.

Metal pesado	Concentración máxima permitida, mg/l
Arsénico	0.01
Cadmio	0.005
Cobalto	-
Zinc	5
Cromo	0.05
Cobre	1
Mercurio	0.001
Níquel	0.02
Plomo	0.05
Estaño	-

La ley 11220 de la provincia de Santa Fe también establece límites recomendados y obligatorios para metales pesados

Metal pesado	límite recomendado, mg/l	límite obligatorio, mg/l
Arsénico	0,000	0,050
Cadmio	--	0,005
Cobalto	--	-
Zinc	--	5,000
Cromo	--	0,050
Cobre	--	1,000
Manganeso	0.05	0.1
Mercurio	--	0,001
Níquel	--	0,050
Plomo	--	0,050
Estaño	--	--

31.18. Efectos de los metales pesados

Los metales tóxicos son aquellos cuya concentración en el ambiente pueden causar daños en la salud de las personas, algunos metales son indispensables en bajas concentraciones, ya que forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, etc, su exceso provoca intoxicaciones.

El desarrollo tecnológico, el consumo masivo e indiscriminado y la producción de desechos principalmente urbanos, ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas. Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales, por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestres y acuáticas.

Se incorporan con los alimentos o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad, si la incorporación es lenta se producen intoxicaciones crónicas, que dañan los tejidos u órganos en los que se acumulan.

31.19. Medición de metales pesados en agua

Si bien existen técnicas colorimétricas para la medición de algunos metales pesados y contaminantes, se prefiere su medición por espectroscopia de absorción atómica por su especificidad. Dentro de esta metodología se puede disponer

diferentes equipos que permiten mayor sensibilidad y especificidad. La espectroscopia de absorción atómica con llama, es la forma convencional y a utilizada en el CUEM. Es conocida como FAAS (de las siglas en inglés Flame atomic absorption spectrometry. La GFAAS (graphite furnace atomic absorption spectroscopy) es la técnica de espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito que en general requiere menores volúmenes de muestra. La técnica de absorción atómica por vapor frío CVAAS (cold vapor atomic absorption spectroscopy).

Una técnica más sofisticada y costosa pero de altísima sensibilidad, la ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) utiliza plasma de argón, el cuarto estado de la materia, que puede producir temperaturas mucho más elevadas que los espectrofotómetros de absorción atómica, llegando a temperaturas de 7000-10000 °C.

32. CONTROL DE CALIDAD

Neira MV

32.1. Introducción

Uno de los principales desafíos de un laboratorio es producir resultados confiables, creíbles, reproducibles y repetibles.

Confiable: los resultados obtenidos deben poder ser utilizados por nosotros y por otros sin dudas, fundado en una buena aplicación de la tecnología, la metodología y los controles de calidad. La confiabilidad del resultado surge del control extremo de equivocaciones, errores aleatorios y errores sistemáticos. Las equivocaciones o accidentes pueden anticiparse y evitarse, sin embargo, los errores aleatorios pueden disminuirse, pero nunca hacerlos desaparecer. Por su parte, los errores sistemáticos pueden ponerse en evidencia y eliminarse casi por completo.

Creíble: esta característica de un resultado surge, en general, de una trayectoria prolija de trabajo, que ha superado la mirada crítica de otros, que ha sido discutida a fondo y cuyos resultados producidos para otros han sido bienvenidos y aceptados.

Repetible: un resultado es repetible si en un mismo día, la medición da valores similares. Se conoce como variación intraensayo.

Reproducibile: un resultado se dice que es reproducible si al realizar la misma medición en días distintos, se obtienen valores similares. Se conoce como variación interensayo.

Los resultados de un laboratorio se generan a partir de un proceso de medición, que consiste en la comparación del valor de una propiedad de una muestra con el valor de la misma propiedad de un patrón, habitualmente utilizando un instrumento. La medición indica la relación entre la magnitud de la muestra y la del patrón utilizado. Hay dos tipos de mediciones: medición directa y medición indirecta.

Una medición directa es aquella medición en que se obtiene el valor luego de medir algo con un instrumento. Por ejemplo, medir una longitud con una regla, una masa con una balanza, un volumen con una pipeta, etc.

Una medición indirecta es aquella que se obtiene por cálculo a partir de otras mediciones directas. Por ejemplo, la densidad que se obtiene del cociente entre una masa y un volumen, ambos medidos de manera directa. También es una medida indirecta el cálculo de la concentración medida por espectrofotometría, ya que la variable que se mide es la absorbancia y luego a partir de ésta por un cálculo, podemos obtener el valor de la concentración.

El error es una parte del proceso de medición, puede disminuirse, pero no anularse. No se debe confundir al error de medición con la equivocación. La equivocación es un mal manejo de los instrumentos de medición, un descuido, una mala aplicación del proceso de medición por desconocimiento, desidia o intensión.

De acuerdo al origen del error se los puede clasificar en aleatorios y sistemáticos. Estos errores son los que debemos controlar y medir en nuestras determinaciones y que tendrán impacto directo sobre la precisión y exactitud de una medición.

Los errores aleatorios surgen de variables que intervienen en el proceso de medición y que en muchos casos son incontrolables o impredecibles. Ejemplo de este tipo de error son cambios en voltaje eléctrico, humedad ambiente, presión atmosférica o temperatura ambiente, mal lavado del material, baja calidad del agua destilada. Los errores aleatorios pueden producir mediciones de mayor o menor valor que el valor real.

Los errores sistemáticos pueden surgir del funcionamiento de instrumentos, de partes del equipamiento de medición y del propio operador. En general cambian el valor de una medición en más o en menos respecto del valor real. Algunos ejemplos de situaciones que pueden ocasionar la aparición de errores sistemáticos son: filtros sucios que no dejan pasar la luz adecuadamente, envejecimiento de sistema de medida analógicos, envejecimiento de lámparas, balanzas descalibradas, testigos en mal estado, cambio de soluciones de diferentes kits de medición, mal uso de los topes de la micropipetas, errores de paralaje al medir un instrumento, mal manejo de unidades de medida.

Dentro de los errores sistemáticos pueden existir los errores conocidos también como sesgo. Puede ocurrir que al medir una variable, el conocimiento previo de los grupos induzca a inclinar los valores hacia un lado en particular. Por ejemplo, si medimos una solución que es ácida y el pH que mide el pHmetro va descendiendo, tendremos tendencia a esperar más tiempo para la medida. En cambio si sabemos que una solución debe ser más alcalina, la lectura la haremos en menor tiempo, intentando tener un valor más elevado. El trabajo a ciegas es recomendable para evitar este tipo de error o bien como en el caso mencionado, fijar un tiempo de lectura y cumplido ese tiempo tomo el número, aun cuando todavía esté variando. En el CUEM como se ha mencionado en clases anteriores, el ingreso de una muestra de agua, pasa por un proceso de incorporación de datos en una base de datos manejada por el software ATLANTIS. Éste asigna a cada muestra un código alfanumérico (por ejemplo A430), de esta manera quien realiza una medición no conoce el origen de la muestra y se evita así el sesgo.

32.2. Control de calidad

Al realizar una medición aun con el mayor de los cuidados siempre existirá error. Los errores aleatorios pueden minimizarse con buenas prácticas de trabajo, protocolos estandarizados y trabajo con atención por parte del laboratorista. Los errores sistemáticos deben ser descubiertos y corregidos. Una vez corregidos desaparecen o bien se hacen insignificantes.

Tan importante como minimizar el error es conocer el valor de dicho error. Para lo cual, se pueden (y aconsejamos) utilizar diferentes mecanismos de control de calidad: trabajo a ciegas, control de calidad general a cada tanda de medición: Calculo de unidades de desvío estándar (UDS), cálculo del coeficiente de variación (CV%) del QC, ensayo de adición-recuperación, medida de la pendiente y la ordenada al origen de la curva de calibración, control de la linealidad de la curva de calibración a través del valor del coeficiente de correlación (R) o su valor elevado al cuadrado (R^2), control de calidad por muestra a través del CV% de cada muestra. Además se suma el control de calidad de los instrumentos utilizados como el control de calidad en el uso de micropipetas, lavado correcto del material, evaluación conjunta de resultados (correlaciones entre distintas mediciones que nos permiten evaluar la coherencia de los resultados obtenidos). A continuación veremos en mayor detalle cada uno de los controles de calidad mencionados.

32.3. Ingreso de datos y asignación de código

Para poder llevar un adecuado control de calidad es necesario contar con herramientas eficaces y eficientes que nos permitan registrar y organizar la información de cada muestra de agua recibida, así como los resultados obtenidos en cada determinación. La correcta organización de los datos obtenidos es fundamental además para poder realizar el análisis estadístico, el seguimiento de los diferentes mecanismos de control de calidad, la generación de informes que permitirán dar respuestas a las inquietudes de quien haya solicitado la medición, y la obtención de datos y análisis que nos permitan la escritura de proyectos de gran valor para la comunidad científica.

En nuestro laboratorio el ingreso de información sobre la muestra de agua, contacto de la persona que solicita el análisis, la generación del código identificador de muestra, y el procesamiento y análisis estadístico se realizan utilizando un software de creación propia, denominado Atlantis 1.0, creado en el entorno de R 3.2.3.

Cuando una persona remite una muestra de agua para análisis a nuestro laboratorio, el primer paso a realizar es el ingreso de la misma al sistema. Se le solicita información sobre lugar de recolección (dirección o coordenadas, localidad y provincia), tipo de agua (red, ósmosis inversa, envasada, pozo), uso de filtros de uso doméstico, si es de consumo humano, contacto (nombre y apellido,

teléfono y mail). Además, se le consulta sobre las inquietudes que llevaron a realizar el análisis y cualquier otro dato de interés. También es fundamental asegurarse de que la muestra fue recolectada y conservada de la manera adecuada, que previo a la recolección se le fue correctamente explicado.

Una vez cargada toda la información que nos solicita el sistema, el mismo genera un código, a partir del cual identificaremos la muestra. El código comienza con la letra “A” seguido de un número. Todas las muestras cuyos códigos comiencen con “A” son muestras de aguas, permitiéndonos diferenciarlas de otro tipo de muestra (tierra, orina, etc).

Como paso siguiente se le pedirá a la persona que solicitó el análisis la firma de un consentimiento informado, previo a lo cual se le consultará sobre las posibles dudas que pueda presentar.

Finalmente, la muestra se distribuirá en los tubos correspondientes para ser almacenado luego en heladera y/o a temperatura ambiente, de acuerdo a los requerimientos de las mediciones solicitadas.

32.4. Trabajo a ciegas

A cada muestra ingresada se le realizará la medición de uno o varios componentes habituales del agua de consumo: arsénico, fluoruro, sodio, calcio, magnesio, sulfato, cloruro, sólidos solubles totales, conductividad, alcalinidad total, carbonato, bicarbonato, nitrito, nitrato, demanda química de oxígeno (DQO), fosfato, materia orgánica, análisis microbiológico, pH. Cada determinación contará con uno o más becarios encargados de la misma, siempre supervisados por el director y vicedirector.

Cada encargado de la determinación trabaja a ciegas, con el único conocimiento del número asignado por el software.

El trabajo a ciegas, es uno de los controles de calidad, que permite evitar un tipo frecuente de error: el sesgo. A manera de ejemplo, si un operador trabaja con una muestra que sabe que es de pozo, o que es de una región que posee altas concentraciones de algún elemento, o que ya tuvo análisis previos que dieron concentraciones altas de algún componente, o que lo involucran existiendo algún tipo de conflicto de interés, podría consciente o inconscientemente, actuar en consecuencia para que los datos obtenidos coincidan con lo que el espera.

32.5. Controles generales por tanda de medición

Existen controles de calidad que se realizan de manera general para cada tanda de muestras medidas de cada una de las determinaciones: UDS (Unidad de Desvío Estándar), CV% del QC (Coeficiente de Variación porcentual del Quality Control), proceso de adición recuperación, parámetros de la curva de calibración (ordenada al origen y pendiente de la recta).

32.5.1 Unidad de Desvío Estándar (UDS)

Junto con cada tanda de muestras a analizar se procesa y mide una solución control de calidad conocida como QC o Quality Control. Se trata de una solución preparada rigurosamente en el laboratorio o comprada, que posee una concentración conocida de la sustancia a medir.

La medición del QC nos permite obtener las Unidades de Desvío Estándar (UDS), que son de utilidad para detectar la presencia de errores sistemáticos. Se calcula como la diferencia entre el valor de referencia de una solución Quality Control y el valor medido promedio surgido de la medición por duplicado, dividido por el desvío estándar de la medida del control de calidad. La fórmula siguiente expresa este cálculo:

$$UDS = \frac{\text{valor medido promedio} - \text{valor del QC}}{\text{desvio estandar del control de calidad}}$$

En general aceptamos una medición si el UDS se halla en el intervalo [-2,2], aunque dicho rango puede ser modificado con fundamentada decisión. Si el valor de UDS cae fuera del rango mencionado se debe repetir todo el lote de determinaciones y está indicando la presencia de un error sistemático, en especial si el valor de UDS se repite en nuevas mediciones.

El valor de UDS debe caer en el rango [-2,2] y oscilar a lo largo del tiempo con valores positivos y negativos. En la Figura 32.1, vemos un caso donde el UDS nos indica que algo anda mal, debido a que los valores se van haciendo cada vez mayores e inclusive escapan del rango. Sin embargo la Figura 32.2, muestra valores UDS que indican un buen control de calidad.

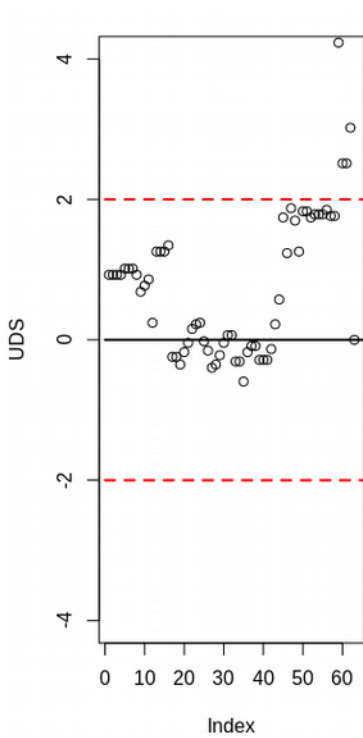


Figura 32.1

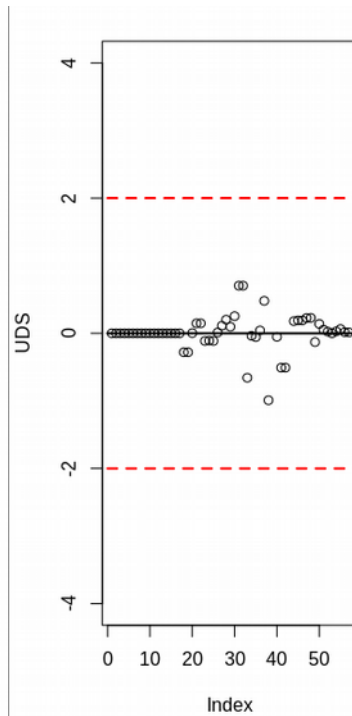


Figura 32.2

Ejemplo de cálculo de UDS:

Deseamos medir el pH de una dada solución. Para el proceso contamos con un pHmetro y además disponemos de una solución Quality Control que tiene un valor de pH= 5 y un desvío estándar (SD)= 0.2. A la solución QC la medimos como si fuera una muestra y obtendremos dos valores

pH1QC= 5.1

pH2QC= 5.3

sacamos el promedio: pHQC= 5.2

Calculamos la UDS con la ecuación anterior:

$$UDS = \frac{5.2 - 5}{0.2} = 1$$

Un UDS=1 nos permite afirmar que el QC está dentro del rango esperado y por lo tanto todo el lote de mediciones es aceptado en base a este criterio. Por supuesto la aceptación final de las mediciones dependerá de todos los controles impuestos.

32.5.2 Coeficiente de Variación porcentual del QC (CV% QC)

El coeficiente de variación nos da una idea de los errores aleatorios de la medición y para poder calcularlo se debe hacer la medición del QC por duplicado. En el

proceso se obtendrán dos valores que llamaremos: QC1 y QC2. El coeficiente de variación se calcula con la siguiente expresión:

$$CV\% \text{ QC} = \frac{\text{valor absoluto } (QC1 - QC2)}{\text{media } (QC1 + QC2) * 1,41} * 100$$

En general aceptamos una medición si el CV% QC es menor o igual al 10%, aunque puede cambiarse esta regla para algunos tipos de mediciones si la metodología lo requiere. Si el CV% del QC supera el 10% se podrá considerar repetir la tanda de mediciones o no, de acuerdo a los resultados obtenidos por los otros mecanismos de control de calidad.

Ejemplo calculo CV% QC:

Supongamos una medida directa de pH. Junto con la tanda de muestras mediremos la solución QC por duplicado. Así, obtendremos dos valores:

pH1= 5.20

pH2= 5.10

Con dichos valores calculamos la media (mal llamada a veces promedio)

pH= (5.20+5.10) /2= 5.15

Con estos valores calculamos el coeficiente de variación con la fórmula del coeficiente de variación:

$$CV\% \text{ QC} = \frac{(5,2 - 5,1)}{(5,15 * 1,41)} * 100 = 1,38 \%$$

Para este ejemplo el CV% QC= 1.38%. La tanda de mediciones es aceptada, ya que el CV% QC es inferior al 10%. Por supuesto la aceptación final de las mediciones dependerá de todos los controles impuestos.

La Figura 32.3 muestra una determinación donde el CV% del QC cumple con las exigencias del laboratorio, con un valor máximo inferior al 4%. Contrariamente, la Figura 32.4, muestra el CV% del QC para una determinación que en algunos casos supera el valor del 10%. Aunque la técnica ha mostrado una mejoría ya que al inició tenía valores que superaban el 100%.

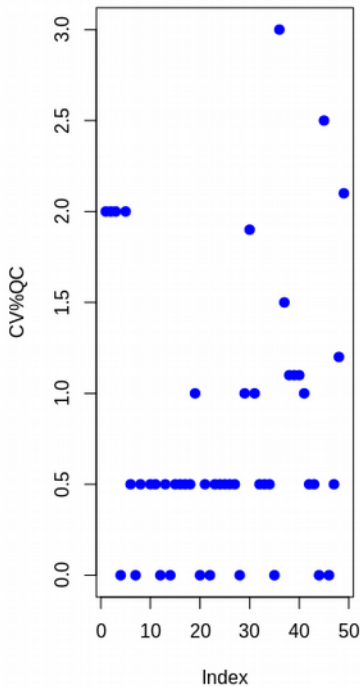


Figura 32.3

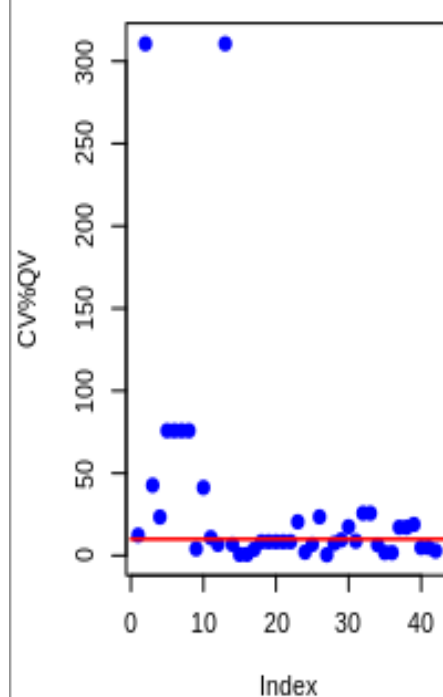


Figura 32.4

32.5.3 Proceso de adición - recuperación

Este control se utiliza para detectar posibles interferencias en la medición, ocasionadas por algún componente de la muestra a medir. Básicamente el ensayo consiste en medir la variable en una muestra, luego a dicha muestra agregarle una cantidad conocida de la sustancia a medir y repetir la medición de la variable. Con ambas mediciones se calcula la cantidad de la sustancia en la muestra y en la muestra más la adición. Restando el primer valor al segundo nos dará la cantidad adicionada. Si a este valor lo dividimos por el valor adicionado y lo multiplicamos por 100 obtenemos el porcentaje de recuperación, el que debe hallarse entre 90-110%, dependiendo las exigencias impuestas en cada técnica.

32.5.4 Parámetros de la curva de calibración

Una curva de calibración es un procedimiento que nos permite hallar una función o ecuación matemática que relaciona dos variables, habitualmente una que se mide en un instrumento (variable dependiente) y otra conocida como la concentración de estándares o patrones (variable independiente). Tiene como objetivo poder conocer el valor de una de ellas midiendo la otra. Habitualmente la función que se utiliza es la ecuación lineal, a través de la cual la relación entre las

variables puede ser ajustada por una recta. No es el único tipo de relación que se utiliza, aunque si el más común.

La curva de calibración se utiliza si la variable que queremos medir no la podemos medir directamente sino a través de una propiedad relacionada. Se construye cada vez que se realiza la medición de una tanda de muestras, utilizando 2 o más soluciones testigos (estándar o patrón) en concentraciones crecientes. Se trata de soluciones preparadas rigurosamente en el laboratorio o compradas que poseen una concentración conocida y con gran exactitud de las sustancia a medir.

Los testigos de la curva de calibración se procesan por duplicado y miden junto con las muestras de aguas y el QC. Al cargar los datos obtenidos en el sistema, se genera una función, generalmente lineal, que nos permitirá luego por interpolación obtener la concentración de cada una de las muestras medidas.

La función lineal presenta dos parámetros: ordenada al origen y pendiente de la recta. Podemos escribirla como:

$$y = a * x + b$$

Donde “a” representa la pendiente, “b” la ordenada al origen, “y” la variable dependiente, por ejemplo la absorbancia y “x” la variable independiente, habitualmente la concentración.

El seguimiento de los valores obtenidos de "a" y "b" a lo largo del tiempo es otro de los mecanismos de control.

La pendiente de la recta indica cuántas unidades de la variable medida (transmitancia, absorbancia, voltaje, u otros) cambia por cada unidad que aumenta la concentración del elemento medido, y nos brinda información sobre la sensibilidad de la técnica. Cuanto mayor sea la pendiente, más sensible será la técnica a las variaciones en la concentración del elemento a estudiar.

La Figura 32.5, nos muestra un gráfico de la pendiente de una determinación, que está acorde a lo esperado, con oscilación pero sin tendencia. La Figura 32.6, muestra el valor de la pendiente de una determinación en que el prolijo trabajo del operador contribuyó a una ganancia en la sensibilidad de la técnica, que sería la situación deseable

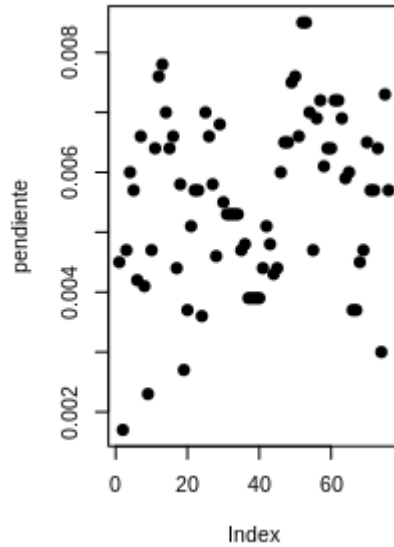


Figura 32.5

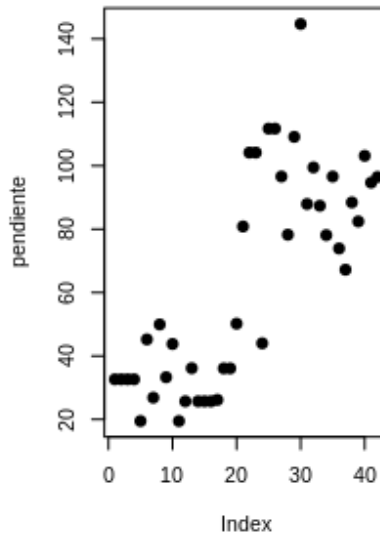


Figura 32.6

La ordenada al origen, nos da el valor de la variable medida (transmitancia, absorbancia, voltaje, u otros) a concentración 0 de la sustancia a medir. Nos indica la estabilidad de los reactivos. Se espera que su valor sea relativamente constante con el transcurrir del tiempo, con algunas oscilaciones que no tengan una tendencia a la suba o a la baja.

La Figura 32.7, nos muestra un caso en que la ordenada al origen oscila adecuadamente, sin tener una tendencia a lo largo del tiempo. Contrariamente en la Figura 32.8, vemos una determinación con una ordenada al origen mostrando una tendencia que exigirá revisión de reactivos y equipamiento utilizado.

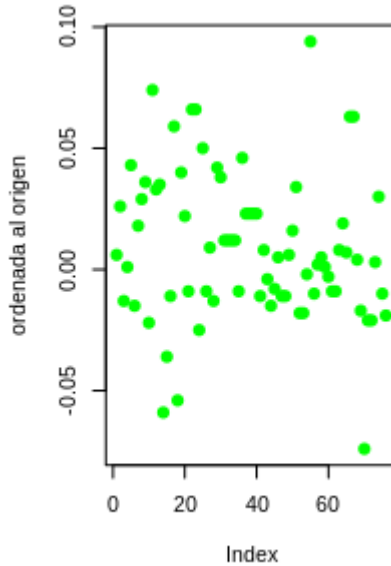


Figura 32.7

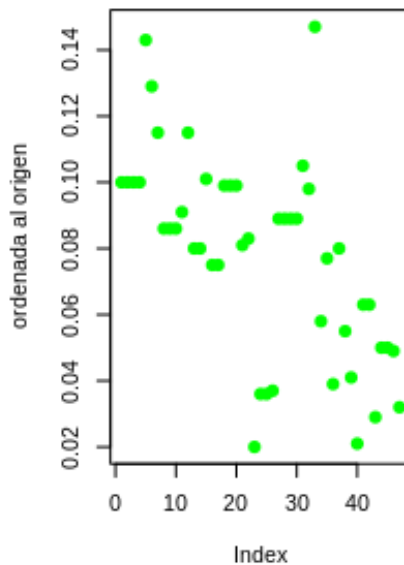


Figura 32.8

32.5.5 Coeficiente de correlacion

El coeficiente de correlación (R) es uno de los valores estadísticos que podemos calcular. El valor de R se encontrará siempre en el intervalo [-1.1]. Cuanto más cercano sea a +1 indica una fuerte relación positiva entre las variables estudiadas, es decir cuando una variable aumenta, la otra también lo hace. En este caso se dice que las variables están correlacionadas positivamente. Por su parte un valor de R cercano a -1 también muestra una gran correlación entre las variables, pero de manera inversa, cuando una crece, la otra decrece. En una situación así diremos que las variables se hallan correlacionadas negativamente. Contrariamente, un valor cercano a 0 nos indica falta de correlación entre las variables. En lugar de R se puede utilizar el coeficiente de determinación que es el coeficiente de correlación (R) elevado al cuadrado. Se lo conoce también como R-squared, R-cuadrado o simplemente R^2 . Este coeficiente nos indica qué porcentaje de la variación de una variable es explicado por la variación de la otra. El R como control de calidad nos da una medida de la linealidad de la curva de calibración, nos permite evaluar que tan bueno es el ajuste de nuestra curva de calibración al modelo elegido. El valor esperable es cercano a 1 o -1, dependiendo la técnica. Se consideran aceptables las mediciones con R^2 mayor a 0.9, de no ser así, se deberá repetir la medición de toda la tanda de muestras.

La Figura 32.9, muestra el R^2 de una determinación que mantuvo siempre su valor en el rango deseado indicando una buena linealidad de la curva a lo largo del tiempo. Contrariamente, la Figura 32.10, nos muestra un valor del coeficiente de determinación que aun tiene mucho que mejorar.

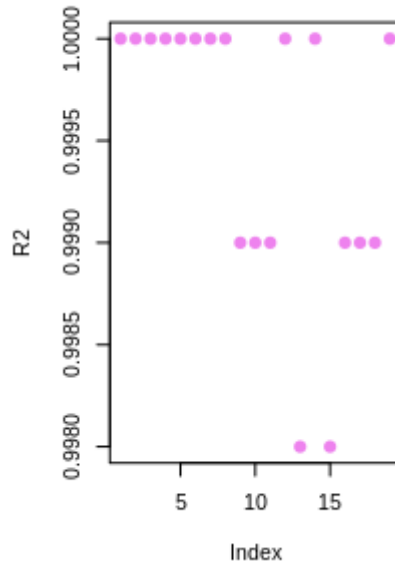


Figura 32.9

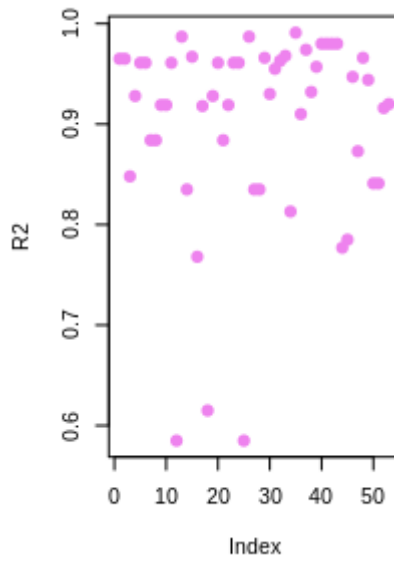


Figura 32.10

32.6. Controles por muestra

Todas las muestras de agua se procesarán y medirán por duplicado. Permitiéndonos calcular, con una fórmula similar a la que vimos, el CV% de cada muestra.

Como vimos, el coeficiente de variación nos da una idea de los errores aleatorios de la medición y para poder calcularlo se debe hacer cada medición por duplicado. En el proceso se obtendrán dos valores que llamaremos: x_1 y x_2 . El coeficiente de variación se calcula con la siguiente expresión:

$$CV\% = \frac{\text{valor absoluto } (x_1 - x_2)}{\text{media } (x_1 + x_2) * 1,41} * 100$$

En general aceptamos una medición si el CV% es menor o igual al 10%, aunque puede cambiarse esta regla para algunos tipos de mediciones si la metodología lo requiere. Si el CV% de una muestra supera el 10% se debe repetir la medición de esa muestra, pero no será necesario volver a medir todo el lote, salvo que los valores obtenidos en los controles de calidad generales no sean adecuados.

Ejemplo de cálculo de CV% de una muestra:

Supongamos una medida directa de pH. Si tenemos una solución en la que queremos medir el pH debemos hacer dos mediciones de la misma solución. Así, obtendremos dos medidas:

pH1= 5.40

pH2= 5.10

Con dichos valores calculamos la media:

pH= (5.40+5.10) /2= 5.25

Con estos valores calculamos el coeficiente de variación con la fórmula del coeficiente de variación:

$$CV\% = \frac{(5,4 - 5,1)}{(5,25 * 1,41)} * 100 = 4,05 \%$$

Para este ejemplo el CV% = 4.05%. La medición es aceptada, ya que el CV% es inferior al 10%. El valor que se informa es pH= 5.25 y si se desea se puede indicar el CV% de la medición.

32.7. Control de calidad de micropipetas

El instrumental de laboratorio es una de las partes claves de todo trabajo de investigación. El conocimiento de su funcionamiento, así como su manejo, son

claves para la correcta realización de un experimento y la confiabilidad de los resultados.

Las balanzas, centrífugas, estufas y micropipetas son elementos básicos de laboratorio que son comunes a casi todas las determinaciones. Debido a esta extensa utilización, estos equipos deben ser controlados periódicamente, dado que su mal funcionamiento afecta al conjunto de las actividades realizadas en un laboratorio. Las micropipetas o micropipetas automáticas son dispositivos de medida de volumen fijo o regulable. Estos instrumentos permiten dosificar volúmenes muy exactos y con gran rapidez, minimizando las contaminaciones de reactivos y optimizando las actividades. Son instrumentos muy costosos y su correcto uso es clave para que el instrumento tenga una larga vida y los resultados hallados sean confiables. Básicamente se trata de una especie de jeringa con un botón donde a través de presión se succiona o emite un volumen. Este mismo botón es habitual que sirva para fijar el volumen que se podrá observar en una ventana lateral de la pipeta. En el otro extremo tiene un sitio donde se coloca una punta de plástico llamada tip, *Figura 32.11*.

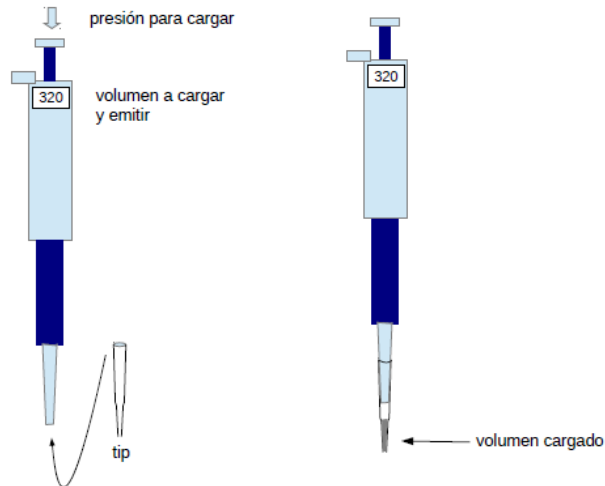


Figura 32.11. A la izquierda micropipeta esquemática con su tip. A la derecha micropipeta armada con el tip y el volumen de líquido ya cargado para su emisión.

Para garantizar su correcto funcionamiento todos los operadores deben conocer sobre las precauciones para su uso:

Volumen: al utilizar asegurarse que ha interpretado adecuadamente el volumen que emite y qué tip (dispositivo plástico que se coloca en el extremo) se debe utilizar.

Apreciación: es la menor división que puede medir. Para las pipetas de volumen fijo, no existe este valor. Para las de volumen variable sí. En estas pipetas la apreciación se puede observar en la ventana que muestra los números que cambian al girar en un sentido o el contrario. Por ejemplo: si al girar el botón, el número cambia de 23 a 24 y la pipeta tenía un rótulo 10-50. Este último nos indica que sirve para emitir volúmenes entre 10 y 50 μ l y que la apreciación es 1 μ l.

Carga y descarga del volumen: La mayoría de las micropipetas tienen dos toques al oprimir el botón de la parte superior. Es fundamental que el operador tenga conocimiento sobre hasta donde deberá presionar el botón antes de realizar el cargado de la solución, evitando cargar de más o de menos por mal uso de la micropipeta.

Precisión y exactitud de las micropipetas: tenemos una persona encargada del control de micropipetas. Si algún operador sospecha que la precisión y/o la exactitud no son las adecuadas, se debe sacar de circulación y comunicar el problema.

Calculo de precisión de micropipetas: Se utiliza una balanza de precisión, habitualmente una de apreciación 0.1mg. Se pesa un contenedor vacío y luego se va agregando agua destilada con la micropipeta y se toma cada peso. Se repite este procedimiento al menos cinco veces. Luego se calcula el CV% que estima la precisión de la micropipeta que deberá ser menor al 10%. Si esto no ocurre se realiza la calibración y ajuste necesario, a cargo de un responsable del proceso.

Cuidados de la micropipeta: no deben golpearse ni caerse. Al realizar el aspirado de soluciones, el líquido siempre debe quedar en el tip, sin ingresar a la micropipeta. Si algunas de estas situaciones ocurren es de gran importancia avisar al encargado de la calibración o a un superior. lavado.

32.8. Lavado del material

Un control de calidad que no debe menospreciarse, a pesar de su simpleza, es el correcto lavado del material de laboratorio.

En general, el lavado del material del laboratorio (tubos Khan, tubos de centrifugas, matraz Erlenmeyer, tubos Eppendorf, entre otros) se realiza utilizando detergente no iónico, cepillo y agua de canilla. Los materiales utilizados se cepillan rigurosamente, eliminando posibles partículas adheridas a la superficie. Luego se enjuagan al menos diez veces con agua de canilla, y luego al menos 10

veces con agua destilada. Finalmente, se seca en estufa todo el material utilizado, a excepción del material volumétrico, que se deja secar a temperatura ambiente (para evitar que se altere su función).

Los tips de poco volumen se descartan luego de su uso, debido a la dificultad que se presenta al intentar limpiarlos adecuadamente.

Existen requerimientos especiales de limpieza sobre todo aquellas técnicas relacionadas a la materia orgánica (DQO, fosfato, análisis microbiológico). En estos casos se pueden utilizar como procedimientos adicionales tratamiento con HCl (ácido clorhídrico), equipo ultrasónico, o esterilización de materiales.

También tendrán un tratamiento especial los materiales utilizados para determinaciones que involucren el uso de sustancias radiactivas.

32.9. Controles de temperatura

Algunos procedimiento de medida requieren temperatura controlada. Los procesos de calentamiento puede llevarse en platinas metálicas como es el caso de la medida de demanda química de oxígeno, en hornos con temperatura controlada o en baños de agua. En todos los casos la temperatura es controlada y medida a través de sistemas que contienen sensores y actuadores que permiten que la temperatura de los instrumentos se mantenga en un rango estrecho.

32.10. Evaluación conjunta de resultados

Otro control de calidad lo podemos realizar cruzando la información obtenida de las distintas mediciones realizadas sobre muestras de aguas, que nos permite calcular: el índice de correlación conductividad vs. sumatoria de iones, y el Índice de correlación sólidos totales vs. sumatoria de masas.

La Figura 32.12 muestra la correlación entre la conductividad y la sumatoria de cargas. Cada punto representa una muestra de agua. Aquellas que se encuentran en color verde son aguas cuyas determinaciones en conjunto mostraron coherencia de resultados. Contrariamente, aquellas en color rojo, son aguas que muestran incongruencia en valores y deben ser revisadas

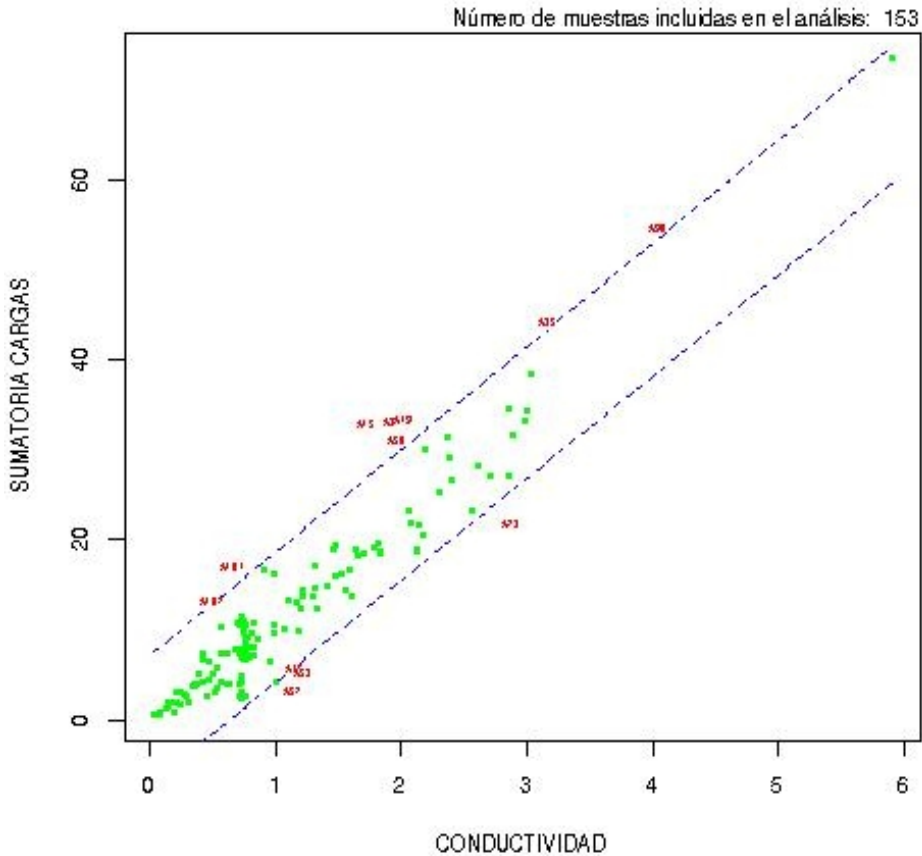


Figura 32.12. En verde aguas que cumplen exigencias y en rojo las que deben ser revisadas.

La Figura 32.13, muestra la correlación entre la sumatoria de las concentraciones y el contenido de sólidos solubles totales. Las muestras representadas en rojo, que se indican al igual que en la Figura 32.12, con su código alfanumérico, no cumplen con la coherencia requerida. Contrariamente y como se observa la mayoría, representada en color azul, sí lo hace.

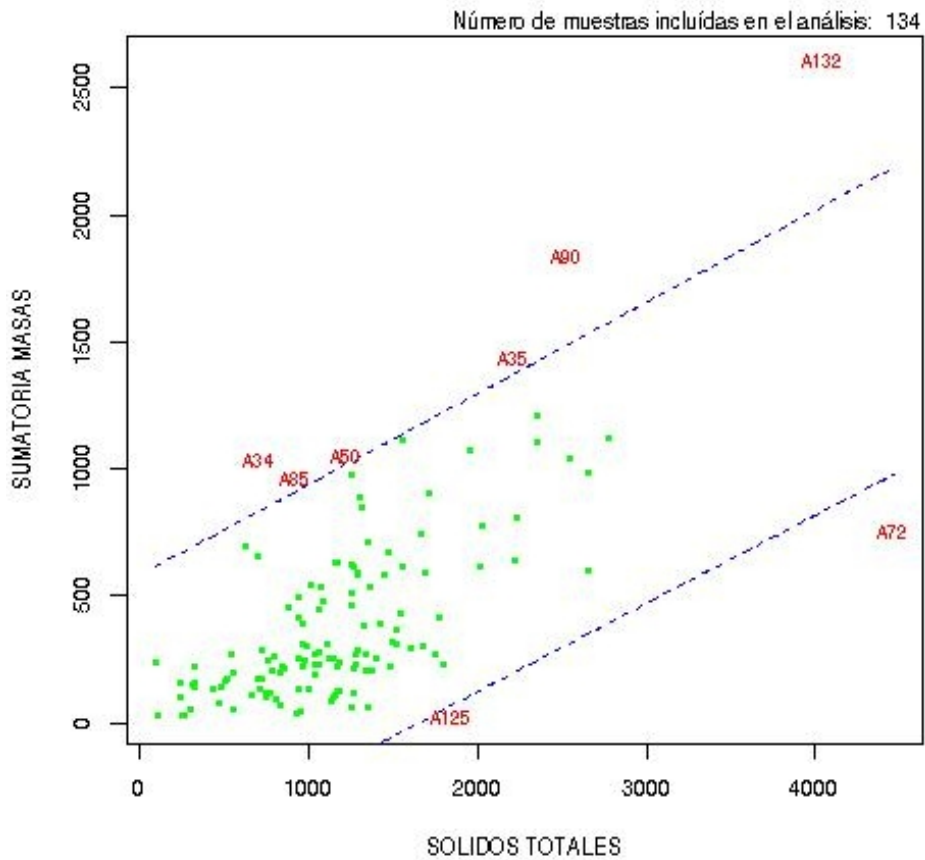


Figura 32.13. En verde aguas que cumplen exigencias y en rojo las que deben ser revisadas.

33. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Neira MV

33.1. Interpretación de componentes individuales

Un análisis químico de agua involucra numerosos componentes que se han desarrollado en clases anteriores. La interpretación individual del valor medido se realiza contrastando el valor de la determinación con los valores establecidos por la OMS, el código alimentario argentino o las legislaciones provinciales, como por ejemplo en Santa Fe la ley 11220.

Por ejemplo si un muestra de agua arrojó en la determinación de arsénico un valor de 35 ppb, contrastaremos ese valor con los valores que tomemos como referencia. Supongamos que nos aferramos a la ley 11220 de la provincia de Santa Fe, ésta establece un límite obligatorio de 100 ppb y uno recomendado de 50 ppb. Por lo que diríamos que la muestra de agua tiene para esta ley un valor aceptable de arsénico. Sin embargo si tomáramos el código alimentario argentino, vemos que el valor máximo establecido es de 10 ppb.

¿Que significa esto? Que el arsénico es dañino si uso el código alimentario argentino, pero no lo es si utilizo de referencia la ley 11220. De ninguna manera. El arsénico tiene sus efectos biológicos y las legislaciones establecen niveles que buscan un equilibrio entre el mejor efecto sobre la salud y las posibilidades físicas y económicas de proveer el agua de la mejor calidad.

Así, un informe sobre el análisis químico mostrará los valores medidos de cada componente y los valores de referencia que se tomen. En el caso del CUEM tomamos como referencia la ley 11220 sin importarnos la provincia donde se obtuvo la muestra. La Figura 33.1 muestra un informe clásico de nuestro laboratorio



Centro Universitario de Estudios Medioambientales
 Facultad de Ciencias Médicas
 Santa Fe 3100 – Rosario

INFORME DE LABORATORIO
Análisis de agua

Rosario, 06/11/2019.

Resultados

INFORME MUESTRA:	A368	
FECHA INGRESO:	10/06/2019	
LOCALIDAD:	Santa Fe	
PROVINCIA:	Santa Fe	
DIRECCIÓN:	Obispo Gelzbert 3282	
TELÉFONO:	3424270158	
EMAIL:	yamilewhpei88@gmail.com	
NOMBRE Y APELLIDO CONTACTO:	Yamile Whpei	
TIPO AGUA:	Red	
RESPONSABLE INGRESO:	Melina Neira	
DETERMINACIONES		
pH:	5,96	6,5-8,5
CONDUCTIVIDAD:	0,2	
Determinación	ppm	Máximo aceptado, ppm
CLORURO:	34	250
MAGNESIO:	7	50
NITRÓGENO TOTAL:	0	1
SÓLIDOS TOTALES:	218	1000
FOSFATO:	0	3,5
NITRATO:	0	45
NITRITO:	0	0,1
FLUORURO:	0,1	1,5
ARSÉNICO:	0,005	0,05
AMONIO:	0	0,5
ALCALINIDAD TOTAL:	78	30-200
SULFATO:		200
SODIO:	13	200
CALCIO:	17	250
DUREZA TOTAL:	95	100-500
COMENTARIO: El agua no cumple con las características químicas impuestas por la legislación vigente En caso de tener alguna consulta, puede contactarse con maela_lupo@hotmail.com		

Figura 33.1

En la primer columna tenemos los títulos de cada fila. En la segunda columna los datos de la muestra de agua en lo que se refiere a contacto, localización del punto de toma de muestras, fecha y código identificadorio. A continuación figuran los valores de la determinación, que salvo para pH y conductividad, todos los demás se expresan en ppm o mg/l. En la tercer columna vemos los valores tomados como referencia.

En la parte final del informe vemos un COMENTARIO, que elabora automáticamente ATLANTIS de comparar el valor de la medición realizada con los valores de referencia de la tercer columna y establecidos por la ley 11220.

En el caso de la Figura 33.1, vemos que "El agua no cumple con las características impuestas por la legislación vigente" porque solo el valor de pH está fuera del rango establecido como referencia. Este informe se hace llegar al interesado por correo electrónico y además se dan explicaciones adicionales al interesado, intentando no crear pánico ni incertidumbre. En el caso particular de la Figura 33.1, el agua puede seguir siendo utilizada, aunque se sugerirá un nuevo análisis para chequear los valores que se hallan fuera del rango.

33.2. Interpretación conjunta a través de varias determinaciones

33.2.1 Correlaciones

Por otra parte y por fuera del informe, en el laboratorio se hace una evaluación conjunta de los datos para lo que se utilizan diferentes herramientas del análisis estadístico. En la clase anterior se presentaron como controles de calidad que involucran varias mediciones que nos permiten cruzar la información obtenida de las distintas mediciones realizadas. Estas son la correlación conductividad vs. sumatoria de iones, y la correlación sólidos totales vs. sumatoria de masas.

Estos análisis nos permiten hallar incongruencias en las mediciones, que quedan en evidencia cuando una muestra de agua se escapa de los valores esperados.

La Figura 33.2 muestra la correlación entre la conductividad y la sumatoria de cargas. Cada punto representa una muestra de agua. Aquellas que se encuentran en color verde son aguas cuyas determinaciones en conjunto mostraron coherencia de resultados. Contrariamente, aquellas en color rojo, son aguas que muestran incongruencia en valores y deben ser revisadas

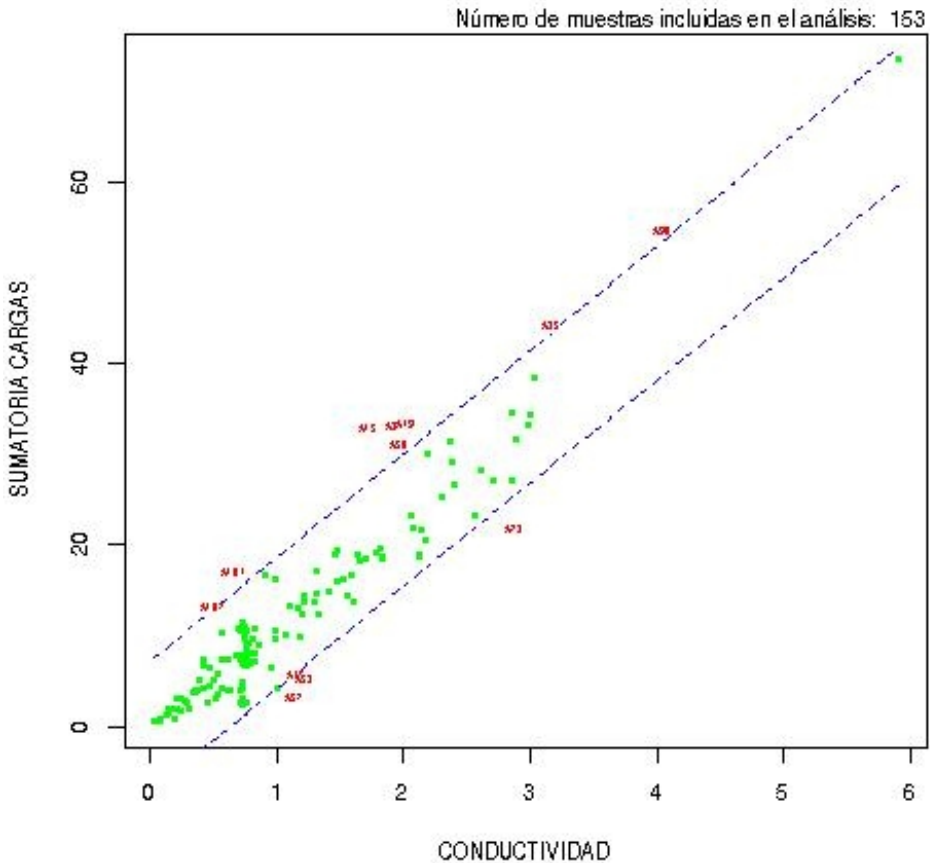


Figura 33.2. En verde aguas que cumplen exigencias y en rojo las que deben ser revisadas.

Si nos quedáramos solo con la comparación de valores medidos con los de referencia, si todo está en orden diríamos que el agua no tiene riesgo para el consumo, pero podría haber alguna determinación que haya tenido alguno de los tantos errores que rondan a las determinaciones. Si una muestra de agua tiene alguna determinación que tiene un grosero error, podría quedar en evidencia en análisis como el de la Figura 33.2. Por supuesto, esta correlación que nos muestra en rojo las muestras que han tenido alguna incongruencia, no es infalible, como ocurre con todos los controles.

Otra correlación ya presentada es entre la sumatoria de las concentraciones de los componentes del agua y el contenido de sólidos solubles totales, Figura 33.3. Si

alguna concentración fue sub o sobrestimada, es probable que el punto que represente la muestra aparezca en el diagrama como un punto rojo debajo o arriba de la zona delimitada por las líneas de puntos.

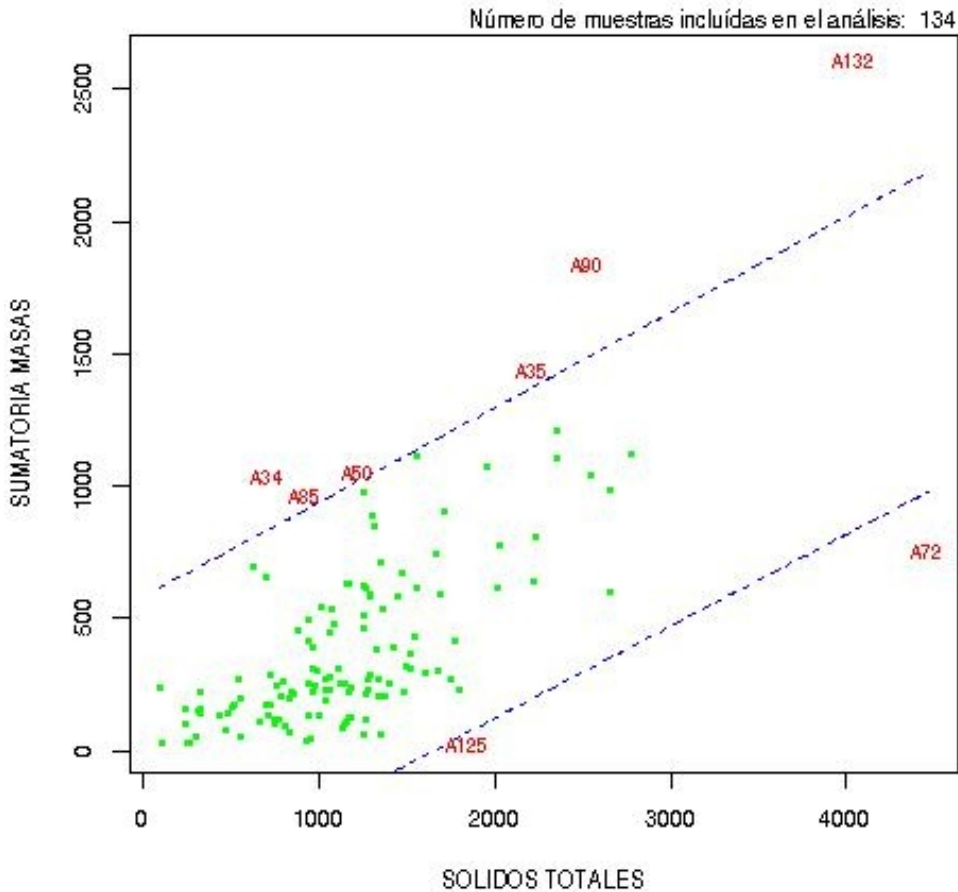


Figura 33.3. En verde aguas que cumplen exigencias y en rojo las que deben ser revisadas.

33.2.2 Análisis multivariado

Otro análisis importante de datos que permiten ver de manera conjunta los resultados es el análisis de los componentes principales (PCA). Este análisis de datos permite en primer lugar estudiar todas las muestras y delimitar zonas en un plano para aguas de diferente calidad. Sin entrar en los aspectos estadísticos matemáticos del tema, cuando se hace este análisis se realizan una serie de

gráficos, con todas las muestras de agua medidas previamente en el laboratorio . En primer lugar tenemos el mapa de los componentes del agua, Figura 33.4. Este diagrama nos muestra con flechas a cada componente medido y el sentido de la flecha nos indica una zona del plano (dividido en cuatro cuadrantes) donde habría mayor concentración de ese componente.

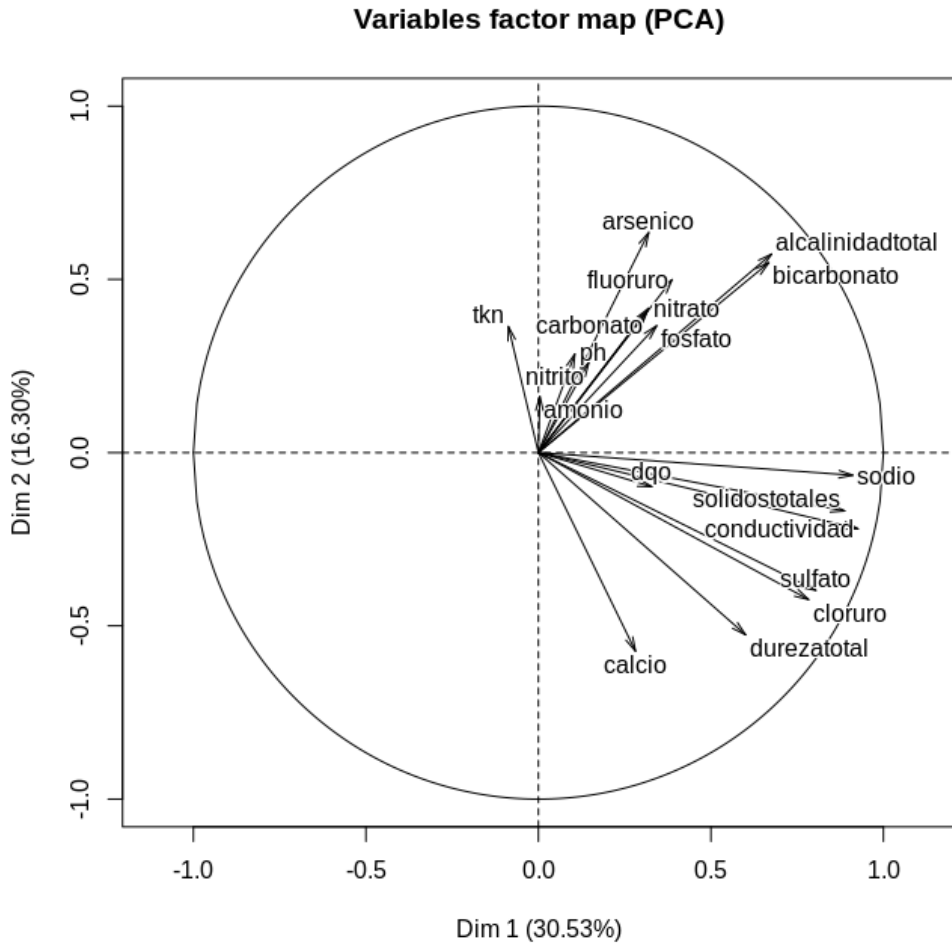


Figura 33.4

Así, en base a la Figura 33.4 esperamos encontrar una muestra con alta concentración de calcio en el cuadrante inferior derecho, mientras que con mucho arsénico en el cuadrante superior derecho. Por otra parte hacia el cuadrante inferior izquierdo no apunta ningún componente por lo que especulamos que en

ese sector deberían caer aguas con muy bajo contenidos de componentes como son las aguas de ósmosis inversa.

A modo de ejemplo sencillo, supongamos que tenemos una muestra proveniente de una zona de elevado contenido de arsénico y su determinación química así lo indica. Como ya dijimos, las determinaciones se hacen a ciegas por cada operador, sin embargo al finalizar el proceso hay un encargado que tiene visible todos los resultados y hará las comprobaciones. En primer lugar observará las mediciones para poder dar una recomendación al interesado respecto si el agua puede seguir consumiéndose o si se debe cambiar de fuente de agua y con que celeridad conviene que lo haga. También verificará si los análisis son aceptados por las dos correlaciones mostradas anteriormente en las Figura 33.2 y Figura 33.3. El análisis PCA nos ayudará a aumentar nuestra confianza en el análisis realizada. Para el caso que estamos hablando de una muestra de zona de elevado arsénico y que fue corroborado por los análisis químicos realizados, el agua debería ubicarse en el cuadrante superior derecho, como lo muestra la Figura 33.5. Si no cayera en ese cuadrante nos alertaría que algo posiblemente esté siendo mal interpretado. Si la muestra en cuestión cayera en el cuadrante inferior izquierdo, aunque todo estuviera bien en el laboratorio, el análisis PCA nos estaría alertando sobre una posible incongruencia.

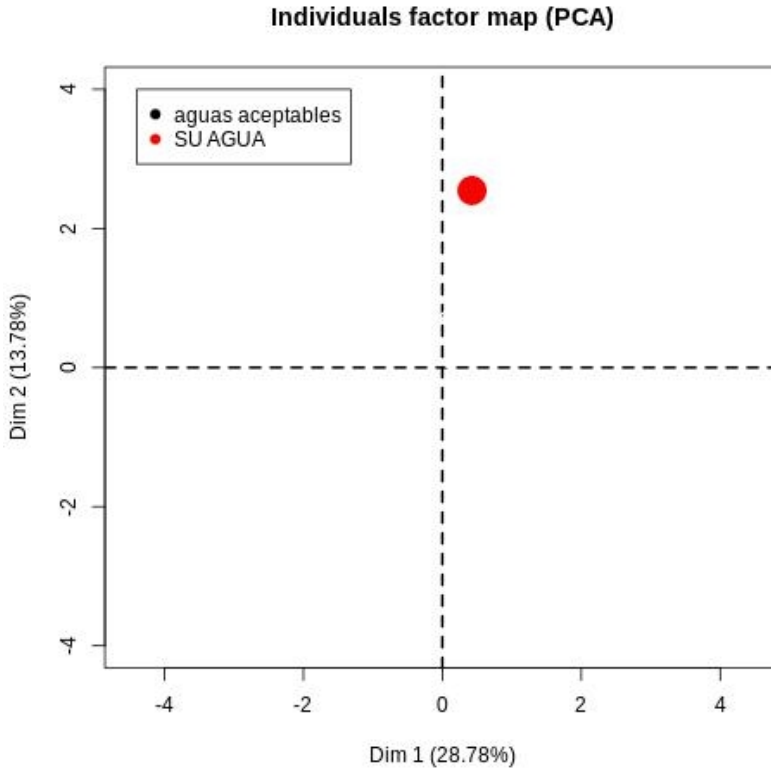


Figura 33.5

No deben quedar ajenas a la conclusión final sobre la calidad del agua las observaciones que haga el interesado. Cuando se recibe en el laboratorio una muestra de agua se recaba información adicional, sobre el número de personas que la consumen, porqué decidió realizar un análisis de agua, si tiene o no confianza en el agua, etc.

No debemos olvidar que aun con todos los controles de calidad establecidos en la clase anterior, la ayuda del análisis multivariado como el mostrado en esta clase y los años de experiencias, un resultado y un informe pueden llevar errores que pasen desapercibidos a los ojos de los más experimentados analistas.

34. PROPIEDADES ORGANOLÉPTICAS DEL AGUA

Barisoni GL, Ghione Avram AE

Las características organolépticas del agua se refieren a aquellas propiedades evaluadas por nuestros sentidos, haciendo referencia al color, turbidez, olor y sabor. Es evidente que una muestra de agua será rechazada por los consumidores si no cumple con algunas de estas propiedades. Sin embargo, la evaluación de las propiedades organolépticas se miden a través de pruebas estandarizadas que permiten en la planta de distribución asegurar a los consumidores propiedades adecuadas. Estas propiedades se evalúan por medio de los siguientes test: color (mediante el test de comparación visual del color), sabor (mediante la prueba de umbral de sabor o prueba FTT), olor (mediante la prueba de umbral de olor o prueba TOT) y la turbidez (por medio de un método nefelométrico).

34.1. Test de comparación visual del color

El color se determina mediante la comparación visual de la muestra de agua con soluciones coloreadas conocidas. La comparación también se puede hacer con discos de color de vidrio especiales y debidamente calibrados. El método de medición del color del platino-cobalto es el método estándar, siendo la unidad de color la producida por 1 mg de platino/L en forma de ion cloroplatinato. La proporción de cobalto a platino se puede variar para igualar el tono en casos especiales.

La proporción que se indica a continuación suele ser satisfactoria para igualar el color de las aguas naturales. La solución stock de comparación de color (SSCC) se prepara: disolviendo 1.246 g de cloroplatinato de potasio, K_2PtCl_6 (equivalente a 500 mg de Pt metálico) y 1.00 g de cloruro cobaltoso cristalizado, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (equivalente a aproximadamente 250 mg de Co metálico) en agua destilada con 100 ml de HCl concentrado y diluyendo a 1000 ml con agua destilada. Este estándar tiene un color de 500 unidades o mg/l.

Se preparan estándares con colores de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 y 70 mg/L de Pt, diluyendo 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0 y 7.0 ml de SSCC con agua destilada hasta 50 ml en tubos Nessler, Figura 34.1. Para evitar cambios en sus propiedades se deben proteger estos estándares contra la evaporación y la contaminación cuando no estén en uso, por ello estos tubos disponen de tapas con cierre esmerilado



Figura 34.1

La ley 11220 de la provincia de Santa Fe establece un límite obligatorio de 20 mg/l y uno recomendado de 1 mg/l de Pt para el agua de consumo. Por su parte el código alimentario argentino establece un valor máximo de 5 mg/L. Es importante tener en cuenta que el agua supere estos valores no necesariamente implica riesgos para la salud. Y la ausencia de color o valores menores a los límites impuestos no implican que el agua sea saludable. Basta recordar que los principales contaminantes como el arsénico, el fluoruro y nitrato no le dan color al agua.

La Figura 34.2 representa un esquema del análisis de color. La barra superior con un gradiente de color representa a la SSCC, con la escala de colores de 0-70 mg de Pt/L. Debajo se representan tres muestras de aguas contenidas en tubos de Nessler que se ubican bajo la escala por comparación visual. Debajo se representa en barra verde el rango de color recomendado por la ley 11220 y en rojo lo no permitido. De la misma manera se muestra el color no aceptado por el CAA. Así, la primer muestra de la izquierda tiene color aceptado por ambas legislaciones. La segunda muestra supera el límite recomendado de la ley 11220, pero no supera el obligatorio, por lo que sería aceptable para esta legislación. Contrariamente no lo es para el CAA. La tercer muestra, no tiene color aceptable para ninguna de las legislaciones consideradas.

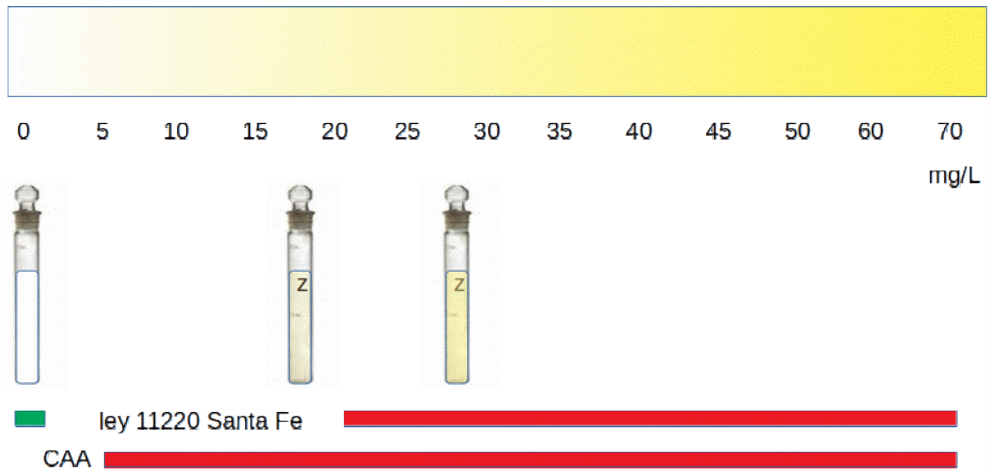


Figura 34.2

34.2. Prueba de umbral de sabor

Esta prueba también conocida como FTT mide cuantitativamente el sabor detectable. En esta prueba una muestra de agua se compara con el sabor de una muestra que se toma como referencia (agua de referencia sin sabor: ARSS) y que no presenta sabor para el panel de expertos que la evalúa. Se realizan diluciones mezclando un volumen del agua en estudio con ARSS. Se tendrá así el ARSS y diferentes diluciones de la muestra de agua a analizar. Así, se prueba primero el sabor del ARSS y luego diferentes diluciones a partir de la más diluída. El número de umbral de sabor (FTN) es la mayor dilución de la muestra que produce un sabor perceptiblemente diferente al ARSS.

Las diluciones se calculan como el volumen de agua a analizar dividido el volumen final de la dilución

La ley 11220 de la provincia de Santa Fe establece un valor de dilución obligatorio de 2 a 12°C y de 3 a 25°C, aunque el valor recomendado es cero.

Para realizar el análisis se selecciona cuidadosamente un panel de personas interesadas en hacer las pruebas de sabor. Se debe excluir a las personas insensibles y asegúrese de que los probadores no tengan resfriados ni alergias. Se familiariza a los evaluadores con el procedimiento antes de participar en una prueba de panel, pero no les permita preparar muestras o conocer las concentraciones de dilución que se están evaluando. Para un trabajo preciso, utilice un panel de cinco o más probadores.

Caracterización del sabor: en primer lugar se hace que cada integrante del panel describa el sabor característico de la muestra de agua en estudio, sin someterla a ninguna dilución. Se recopila el consenso que pueda aparecer entre los

probadores. El valor de caracterización aumenta a medida que los observadores adquieren más experiencia con un sabor particular.

Para determinar evaluar la dilución se agrega 200, 50, 12 y 4 ml de agua en estudio y se completa a 200 ml con el ARSS. En un vaso separado se coloca ARSS. La prueba debe hacerse a una temperatura determinada (12° o 25°, según corresponda) y se debe mantener la temperatura dentro de 1 ° C de la temperatura especificada. Presentar muestras a cada catador de manera uniforme, con el agua de referencia presentada primero, seguida de las diluciones comenzando desde la más diluida.

Si no se detecta sabor en la muestra más diluida, repita con la siguiente concentración. Continúe este proceso hasta que se detecte claramente el sabor. Si no se detecta sabor se informa: no se detecta sabor.

En la Tabla 1 se muestra un ejemplo hipotético de la medida de la dilución de una muestra de agua y los volúmenes utilizados. Como se explicó, en primer lugar se hace probar el agua en estudio al catador para que se familiarice con el sabor. Luego se hace probar ARSS y a continuación los tubos con diluciones 50, 17, 4 y 1.

<i>Tabla 1</i>			
A: ml muestra de agua	B. ml de agua sin sabor	dilución	sabor según panel
0	200	ARSS	sin sabor
4	196	50	sin sabor
12	188	17	sin sabor
50	150	4	con sabor
200	0	1	con sabor

Como la muestra dio sabor en dilución 4. Diríamos que el agua no cumple con la legislación, suponiendo que la prueba se realizó a 12°C.

Si se detectara sabor aun en la dilución mayor, se debe preparar una muestra intermedia diluyendo 20 mL de muestra a 200 mL con agua de referencia. Utilice esta dilución para la determinación del umbral de sabor y finalmente al valor de la

dilución obtenida se multiplicará por 10 para corregir la dilución intermedia. Supongamos otro caso, aplicado a la situación descripta

<i>Tabla 2</i>			
A: ml muestra de agua	B. ml de agua sin sabor	dilución	sabor según panel
0	200		sin sabor
4	196	50	con sabor
12	188	17	con sabor
50	150	4	con sabor
200	0	1	con sabor

Como todas las diluciones dieron sabor, se prepara una dilución 1/10 de la muestra y se arman nuevamente los vasos con los mismos volúmenes pero utilizando la muestra diluida 10 veces y se hace probar por el panel nuevamente. Supongamos que los resultados son los de Tabla 3.

Tabla 3

A: ml muestra de agua	B. ml de agua sin sabor	dilución	sabor según panel
0	200		sin sabor
4	196	50	sin sabor
12	188	17	con sabor
50	150	4	con sabor
200	0	1	con sabor

Como dio sabor en dilución 17, pero la muestra había sido diluida 10 veces se informa dilución 170 y por supuesto que no es un muestra de agua que se pueda considerar aceptable por su sabor. Cuanto más alta la dilución mayor es el sabor del agua.

34.3. Prueba de umbral de olor

Esta prueba conocida como OTT, determinar el umbral de olor diluyendo una muestra de agua con agua sin olor hasta se logra el olor menos perceptible. No hay olor umbral absoluto, debido a la variación inherente en la capacidad olfativa individual. Una persona dada varía en sensibilidad con el tiempo. Se producen diferencias entre los días y los días. Además, las respuestas varían como resultado de la característica, así como de la concentración del olor. El número de personas seleccionadas para medir el umbral de olor dependerá del objetivo de las pruebas, economía y personal disponible. Se necesitan paneles de mayor tamaño para las pruebas sensoriales cuando los resultados deben representar a la población en su conjunto o cuando se desea una gran precisión. Bajo tal circunstancias, paneles de no menos de cinco personas, y preferiblemente diez o más, son recomendados.

Se debe preparar agua sin olor, utilizando agua destilada, desionizada o del grifo, la que hace pasar a través carbón activado, que atrapa las sustancias que generan olor. Si el agua del producto no está libre de olores, reconstruya o purifique el sistema, debido a que el carbón activado llega a un punto en que se satura y no logra retener más sustancia. En todos los casos verificar la calidad del agua producida diariamente. El umbral de olor se calcula como la mayor dilución de muestra con olor perceptible. Se preparan diluciones al igual que para la prueba se sabor y se calcula la dilución como el volumen final sobre el volumen de la

muestra de agua en estudio. Para el cálculo se procede de igual forma que para la prueba umbral del sabor.

Según a ley 11220 de la provincia de Santa Fe el valor obligatorio es 1 y los recomendado 2 a 12°C y 3 a 25°C.

La Tabla 4 muestra una prueba de olor

<i>Tabla 4</i>			
ml muestra de agua	ml de agua sin sabor	dilución	sabor según panel
0	200		sin olor
4	196	50	sin olor
12	188	17	sin olor
50	150	4	con olor
200	0	1	con olor

Como se observa la dilución que presentó olor es la 4, y ese es el valor que se informa. Que estaría fuera del rango recomendado.

Básicamente, según la ley, solo podría tener algún olor perceptible el agua pura, pero cualquier dilución debería dar sin olor.

34.4. Medida de turbidez

34.4.1 Introducción

La turbidez del agua es una propiedad óptica que provoca que la luz se disperse y absorba, en lugar de ser transmitida. La dispersión de la luz que atraviesa un líquido es provocada principalmente por los sólidos suspendidos. A mayor turbidez, mayor será la luz dispersa.. La medida de esta luz dispersada puede ser utilizada para la medida de turbidez y se conoce como nefelometría. Este método se basa en una comparación de la intensidad de la luz dispersada por la muestra en condiciones definidas con la intensidad de la luz dispersada por un estándar en las mismas condiciones. Cuanto mayor sea la intensidad de la luz dispersada, mayor será la turbiedad.

La turbidez es un indicador y no dará resultados acerca de un contaminante en específico. Sin embargo, brinda información valiosa acerca del grado de contaminación general de una muestra de agua.

Los niveles altos de turbidez pueden ser causados por partículas suspendidas en el agua tales como tierra, sedimentos, aguas residuales y plancton. La tierra puede llegar al agua por la erosión, los sedimentos pueden ser revueltos por demasiada actividad en el agua, ya sea por parte de los peces o los humanos. Las aguas residuales son el resultado de las descargas de agua y los altos niveles de plancton pueden deberse a nutrientes excesivos en el agua.

A lo largo de la historia, la determinación de la turbidez del agua fue y es uno de los principales parámetros monitoreados en el tratamiento de aguas residuales. Actualmente, la medición de la turbidez se efectúa al final del proceso de tratamiento de aguas para verificar que los valores se encuentren dentro de los límites establecidos por los entes reguladores. De esta manera se puede determinar si las diferentes etapas del proceso se han completado correctamente, sobre todo las etapas de filtración y purificación.

34.4.2 Consecuencias de una alta turbidez

Las partículas suspendidas en el agua absorben calor de la luz del sol, haciendo que las aguas turbias se vuelvan más calientes y así reduciendo la concentración de oxígeno en el agua, ya que este se disuelve mejor en agua fría.

Las partículas en suspensión dispersan la luz, disminuyendo de esta forma la actividad fotosintética en plantas y algas, que contribuye a bajar la concentración de oxígeno más aún.

Límites establecidos para el agua de consumo

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera aceptable el agua con una turbidez menor de 5 NTU

El Código Alimentario Argentino capítulo XII, establece un límite máximo de turbiedad de 3 NTU

Según la Ley 11.220 que rige en la Provincia de Santa Fe, el límite recomendado 0.5 NTU y el límite obligatorio es de 2 NTU

34.4.3 Unidades de turbidez

Los resultados se expresan en Unidad Nefelométrica de Turbidez (NTU)

34.4.4 Fundamentos de la técnica de medición

Si una muestra de agua es turbia, al incidir sobre ella un rayo de luz, este es dispersado en todas direcciones. La medida de esta luz dispersada puede ser utilizada para la medida de turbidez y se conoce como nefelometría. Este método se basa en una comparación de la intensidad de la luz dispersada por la muestra en condiciones definidas con la intensidad de la luz dispersada por un estándar en las

mismas condiciones. El turbidímetro (o nefelómetro) mide la cantidad de luz reflejada por la muestra de agua en un ángulo de 90°. Cuanto mayor sea la intensidad de la luz dispersada, mayor será la turbiedad.

34.4.5 Materiales

- Turbidímetro. Actualmente en el Centro de Estudios Medioambientales contamos con un equipo portátil con un rango de medición 0-1000 NTU
- Cubetas de 10ml con su tapón correspondiente
- Paño de microfibra
- Muestras de agua

34.4.6 Protocolo

1. Encender el equipo presionando tecla ON/OFF
2. En el display se muestran todos los caracteres. Luego de unos segundos se visualizará el símbolo “----” esto significa que está listo para medir.
3. Verter 10 ml de la muestra a medir en una cubeta limpia.
4. Colocar posteriormente el tapón. Evitar que se formen burbujas de aire que puedan distorsionar las lecturas.
5. Sujetar la cubeta por la parte superior y limpiarla con el paño de microfibra adecuadamente para que quede libre de suciedad y huellas dactilares que puedan interferir en la medición.
6. Colocar la cubeta en el orificio teniendo en cuenta la posición de orientación adecuada. La marca del tapón deberá direccionar hacia el display (las dos flechas deben quedar enfrentadas).
7. Presionar la tecla READ. Mientras se realiza la medición, en la pantalla parpadeará “SIP” (Sampling in Process). El valor de la turbidez aparecerá aproximadamente en 25 segundos.
8. Anotar valor de turbidez

Consideraciones importantes:

Determinar la turbidez lo más pronto posible, en lo posible realizar la medición en el instante que se toma la muestra. Si esto no es posible refrigere o enfríe a 4°C la muestra para minimizar la descomposición microbiológica de sólidos.

34.4.7 Calibración del equipo:

Se utiliza el polímero de formacina, como suspensión de referencia estándar primaria. La turbidez de la formacina es de 4000 NTU.

En el proceso de calibración se requieren soluciones de 0 NTU, 10 NTU y 500 NTU. Estas dos últimas se obtienen a partir de diluciones del stock de formacina,

mientras que la solución de 0 NTU se realiza a través del agua destilada. Éstas servirán para calibrar el equipo, proceso que debe realizarse al menos una vez al mes.

El estándar de formacina se prepara a partir de dos soluciones:

Solución I: se disuelven 1 g de sulfato de hidracina $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ en agua destilada y se diluye a 100 mL en un matraz volumétrico. Precaución: el sulfato de hidracina es un carcinógeno, por lo que debe evitarse la inhalación, ingestión y el contacto con la piel.

Solución II: se disuelven 10 g de hexametilentetramina $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ en agua destilada y se diluye a 100mL en un matraz volumétrico.

Luego, en un matraz mezclamos 5mL de la solución I y 5mL de la solución II. Se deja reposar por 24 hs en 25.3°C. Esto resulta en 4000 suspensión de NTU. Se transfiere la suspensión a un vaso ambar u otra botella que bloquee los rayos UV para almacenamiento. La suspensión stock es estable por 1 año aproximadamente cuando es debidamente almacenado.

Como se mencionó anteriormente a partir de este stock se realizan las diluciones correspondientes para obtener concentraciones de 10 y 500 NTU.

El valor obligatorio establecido por la ley 11220 es de 2 UTN y el recomendado de 0.5 UTN.

EL AGUA POTABLE

Un enfoque biomédico

El agua es una sustancia esencial para los organismos vivos. Tan esencial como el agua es la correcta concentración de los componentes químicos que habitualmente se hallan disueltos. El conocimiento de estas concentraciones se logra a través de la aplicación rigurosa de metodologías y tecnología, no necesariamente compleja.

Este libro muestra los componentes más comunes del agua, sus riesgo y sus beneficios, acompañados de las metodologías necesarias para su medición.

Este manual contiene además información sobre los controles de calidad necesarios para garantizar una correcta medición de los componentes del agua.



cuem_unr



@estudiosmedioambientales



arigalli@unr.edu.ar

ISBN 978-987-88-0853-6



9 789878 808536