

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA
ESCUELA DE QUÍMICA

VALIDACIÓN DEL MÉTODO MODIFICADO MANUAL COLORIMETRICO EPA 410.4 PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO Y VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS Y ESPECTROFOTOMÉTRICO DE BICARBONATO EN AGUA Y SU APLICACIÓN A LA HIDROQUÍMICA

Profesor asesor:
Orlando Leone K.

Presentado por:
Melk D. Molina R.

Trabajo de graduación presentado a la Facultad de Ciencias Naturales Exactas y Tecnología como requisito parcial para optar por el título de Licenciatura en Química.

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

2019

RESUMEN

En este estudio se realizó la validación **del método modificado manual colorimétrico EPA 410.4 para la determinación de la demanda química de oxígeno**, y la del bicarbonato volumétrico y fotométrico, utilizado para determinar la concentración de la alcalinidad como bicarbonato en aguas.

El método 410.4 para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), consiste en utilizar menos cantidad de reactivos que el método tradicional, minimizando los riesgos inherentes a la titulación con ácido sulfúrico y dicromato de potasio. Este método por colorimetría nos permite determinar su concentración por un desarrollo de color, característica de la reacción de reducción del dicromato de potasio. Se realizó un barrido para determinar cuál longitud de onda era la óptima. También se realizó un estudio de la precisión, utilizando una celda para todas las muestras o, una celda para cada muestra.

En cuanto a la determinación de bicarbonato, se realizaron estándares para medir su concentración por medio de la titulación ácido-base según el método tradicional, y paralelamente se hicieron las medidas con el espectrofotómetro utilizan un kit de marca HANAH HI 755, para la lectura de bicarbonato en agua fotométricamente. Estas medidas fueron sometidos a pruebas estadísticas para determinar si es posible la sustitución del método volumétrico por el fotométrico, el cual es más apropiado para mediciones en campo. Se determinó una ecuación para correlacionar la concentración de bicarbonato determinado fotométricamente y volumetricamente.

La aplicación de este estudio se llevó a cabo en muestras de varios puntos del río Matasnillo en la ciudad de Panamá, a las cuales se les determinó su concentración de DQO y alcalinidad como bicarbonato a la vez que se determinaron otras variables físicoquímicas.

PALABRAS CLAVES: Demanda química de oxígeno, bicarbonato, alcalinidad fotométrica.

DEDICATORIA

Sean mis primeras líneas para agradecerle al señor Dios Todopoderoso, la oportunidad de culminar una etapa más en vida académica.

Este trabajo va dedicado a toda mi familia, Damaris de Molina y Marcos Molina, quienes, a través de sus consejos y ayuda económica, permitieron el poder desarrollar esta carrera, a mis hermanos que fueron de gran ayuda en este camino, a mis compañeros y amigos, que en cada materia estuvieron allí para ayudarme. ¡A todos ellos dedico este trabajo de graduación, y termino dándoles las gracias; gracias por apoyarme!

AGRADECIMIENTO

Primeramente, agradezco al señor Dios Todopoderoso por permitirme llevar a cabo este estudio, porque sin su ayuda esto no sería posible.

Le agradezco al profesor Orlando Leone por la oportunidad de ser uno de sus estudiantes de tesis, por todo el conocimiento compartido en este trabajo, por su dedicación y compromiso en cada una de las etapas de este estudio.

También es meritorio agradecer al Centro de investigación con Técnicas nucleares, al laboratorio de absorción atómica, a las instalaciones de la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, a todas les agradezco por prestarme sus instalaciones para realizar este estudio.

Índice General

Índice de Tablas.....	viii
Índice de Figura	x
Objetivos del estudio.....	11
Introducción	12
1. Marco Teórico.....	14
1.1 Demanda química de oxígeno (DQO):	15
1.1.1 Importancia de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	16
1.1.2 Importancia del cromo como agente oxidante:.....	18
1.1.3 Métodos para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno: ..	22
2.1 El bicarbonato	26
1.2.1 Importancia del CO ₂	26
1.2.2 Constantes de acidez y basicidad.....	30
1.2.3 Alcalinidad como bicarbonato	36
1.2.4 Fuente de alcalinidad.....	37
1.2.5 Métodos para la determinación de bicarbonatos.....	38
2. Área de Estudio	41
3. Materiales Utilizados	43
3.1 Materiales y equipo utilizados para DQO	44
3.1.1 Equipos	44
3.1.2 Cristalería	44
3.2 Materiales y equipo utilizados para la determinación de Bicarbonato.....	44
3.2.1 Bicarbonato Volumétrico.....	44
3.2.2 Bicarbonato fotométrico.....	45
4. Preparación de las Soluciones	46
4.1 Preparación de las soluciones de Demanda Química de Oxígeno	47
4.1.1 Solución de digestión.....	47
4.1.2 Solución catalizadora.....	47

4.1.3	Estándar ftalato ácido de potasio (KHP)	47
4.2	Preparación de las soluciones de bicarbonato	47
4.2.1	Solución ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0.02N.....	47
4.2.2	Estándar de Bicarbonato de 1000 ppm.....	48
5.	Validación del Método DQO 410.4 (Revisión 2,0)	49
5.1	Preparación de los estándares de KHP (ftalato ácido de potasio)	50
5.1.1	Estándar de ftalato ácido de potasio (KHP)	50
5.2	Procedimiento preliminar para la determinación de la mejor longitud de onda 50	
5.3	Determinación de la óptima longitud de onda.....	51
5.4	Estudio de la precisión y del recobro a 600 nm para DQO utilizando los estándares y el blanco.....	52
5.5	Estudio de la precisión y del error a 600 nm para DQO eliminando el blanco y variando la cantidad de celdas	54
5.6	Estudio de la precisión y del recobro a 445 nm para DQO utilizando el blanco y variando la cantidad de celdas.....	55
5.7	Estudio de la precisión y del recobro a 445 nm para DQO eliminando el blanco y variando la cantidad de celdas	56
5.8	Procedimiento final desarrollado para la DQO	57
5.9	Preparación de la curva de calibración.....	59
6.	Estudio de la precisión y recobro para bicarbonato	60
6.1	Preparación de las soluciones de bicarbonato	61
6.1.1	Solución ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,02N.....	61
6.1.2	Estándar de bicarbonato de 1 000 ppm	61
6.2	Preparación de los estándares utilizados	61
6.3	Estudio de validación del bicarbonato volumétricamente	62
6.3.1	Metodología del estudio.....	62
6.4	Estudio de Validación del bicarbonato fotométricamente	63
6.4.1	Preparación de los estándares utilizados.....	63
6.4.2	Metodología.....	63
6.5	Comparación de la precisión y recobro para los métodos volumétricos y fotométricos del bicarbonato.....	65

6.6	Estudio de pruebas de significancias entre los métodos volumétrico y fotométrico.....	65
6.6.1	Prueba de Significancia utilizando los intervalos de pendiente e intercepto	65
6.6.2	Prueba de significancia utilizando la hipótesis nula	66
7.	Validación del método DQO y bicarbonato en el estudio del río Matasnillo	70
8.	Estudio utilizando otro parámetros analíticos en las estaciones 1-6 del río Matasnillo.....	74
8.1	Análisis multivariable (componente principal) utilizando Statgraphic.	75
8.2	Variación del pH entre las estaciones	76
8.3	Variación de los sólidos totales (ST) y sólidos suspendidos (SS) entre las estaciones	77
8.4	Variación de los nitratos y nitritos en las estaciones.....	78
8.5	Variación del cloruro y el plomo en las estaciones	79
8.6	Variación de los sólidos disueltos, conductividad, dureza, color, alcalinidad, turbidez, tempera de la muestra y sodio	80
9.	Conclusiones	82
10.	Bibliografía	85

Índice de Tablas

Tabla 1. Preparación de los estándares de ftalato ácido de potasio (KHP).....	50
Tabla 2. Estudio a 600 nm utilizando una única celda cuadrada de 5cm y el blanco .	53
Tabla 3. Estudio a 600 nm utilizando varias celdas cuadradas de 5 cm y el blanco...	53
Tabla 4. Estudio a 600 nm utilizando una única celda cuadrada de 5 cm y eliminando el blanco	54
Tabla 5. Estudio a 600 nm utilizando varias celdas cuadradas de 5 cm y eliminando el blanco	54
Tabla 6. Estudio a 445 nm utilizando una única celda cilíndrica y haciendo uso del blanco	55
Tabla 7. Estudio a 445 nm utilizando varias celdas cilíndricas y haciendo uso del blanco	56
Tabla 8. Estudio a 445 nm utilizando una única celda cilíndrica y eliminando el blanco	56
Tabla 9. Estudio a 445 nm utilizando varias celdas cuadradas y eliminando el blanco	57
Tabla 10. Preparación de los estándares de ftalato ácido de potasio (KPH)	58
Tabla 11. Preparación de los estándares de bicarbonato volumétrico	61
Tabla 12. Resultados de precisión y recobro para el análisis de bicarbonato volumétrico.....	62
Tabla 13. Preparación de los estándares de bicarbonato fotométrico.....	63
Tabla 14. Resultados de precisión y recobro para el análisis de bicarbonato fotométrico	64
Tabla 15. Comparación de los resultados de precisión y recobro, para los métodos volumétrico y fotométrico.....	65
Tabla 16. Regresión simple titulación bicarbonato vs bicarbonato fotométrico.....	68
Tabla 17. Resultados de aplicar los métodos desarrollados a 6 estaciones del río Matasnillo	71
Tabla 18. Resultados estadísticos del bicarbonato Rio Matasnillo Volumétrico vs Fotométrico).....	73

Tabla 19. Resultados físicos-químicos a las 6 estaciones del río Matasnillo81

Índice de Figura

Figura 1. Solubilidad del CO ₂ vs temperatura.....	27
Figura 2. Equilibrio trifásico en el sistema CO ₂ /Carbonato	29
Figura 4. Calcímetro de Bernard	41
Figura 5. Mapa y coordenadas de las estaciones del río Matasnillo.....	43
Figura 6. Mapa y coordenadas de las estaciones del río Matasnillo.	52
Figura 7. Valores precisos obtenidos en el barrido de longitudes de onda	52
Figura 8. Prueba de significancia entre bicarbonato fotométrico y volumétrico	66
Figura 9. Resultado de la prueba de hipótesis nula utilizando el programa STATGRAPHIC.	67
Figura 10. Regresión lineal método fotométrico vs titulación.	69
Figura 11. Concentraciones de demanda química de oxígeno, bicarbonato volumétrico y fotométrico en las 6 estaciones del río Matasnillo.	72
Figura 12. Agrupamiento de los parámetros físico-químicos realizados por componentes principales (Statgraphics).....	75
Figura 13a y 13b. Variación del pH en las 6 estaciones del río Matasnillo.	76
Figura 14a y 14b. Variación de los sólidos totales y sólidos en suspensión en las 6 estaciones de muestreo del río Matasnillo	78
Figura 15 ^a y 15 ^b . Variación del nitrato y nitrito en las 6 estaciones del río Matasnillo	78
Figura 16a y 16b. Variación del cloruro y plomo en las 6 estaciones del río Matasnillo	79
Figura 17. Variación de los sólidos disueltos, conductividad, dureza, color, alcalinidad, turbidez, tempera de la muestra y sodio; en las 6 estaciones del río Matasnillo.....	81

OBJETIVOS DEL ESTUDIO

Objetivo general:

Validar técnicas analíticas rápidas y de bajo costo y su aplicación a muestras de agua superficiales.

Objetivos específicos:

1. Modificar y validar el método modificado manual EPA 410.4 para la determinación de la demanda química de oxígeno por colorimetría.
2. Realizar algunas pruebas de validación de los métodos volumétrico y espectrofotométrico para la determinación de bicarbonato.
3. Aplicar las técnicas validadas a muestras de aguas superficiales.
4. Determinar las diferencias significativas entre los métodos volumétrico y espectrofotométrico del bicarbonato, utilizando la prueba estadística computarizada de P-value para muestras pareadas y MetComper.

INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta que nuestro planeta tierra es solo uno, cada vez estamos buscando como protegerlo más, mucho de los análisis químicos dan como resultado productos de formación pocos amigables al ambiente. Cada vez buscamos disminuir estos riesgos y se crean nuevos métodos capaces de realizar determinaciones confiables, igual o mejor que los métodos tradicionales; en vista de esto validamos el método EPA 410.4 para determinar la Demanda Química de Oxígeno. Con este método evitamos utilizar dicromato de potasio en exceso, que es una de las desventajas del método tradicional (volumétrico).

El método empleado se basa en la reacción de una muestra de agua contaminada (por ejemplo, un supuesto vertido industrial) con un oxidante energético, como es el dicromato potásico, en medio ácido sulfúrico con Ag^+ como catalizador y la determinación por colorimetría de la cantidad de Cr^{+3} formado en este proceso. Los compuestos orgánicos oxidables actúan reduciendo el dicromato, Cr (VI), a ion crómico Cr(III). La cantidad de dicromato consumido proporciona una medida de la concentración de contaminantes en el agua.

La utilización de la colorimetría (absorción visible) para la determinación de la DQO en esta práctica se basa en los diferentes espectros de absorción del Cr(VI) (de color naranja, absorbe a longitudes de onda en torno a 440 nm y el Cr(III) de color verde, absorbe cerca de 600 nm, por lo que ambas especies se pueden detectar independientemente.

La calibración de la técnica se realiza con disoluciones patrón de ftalato ácido de potasio (sustancia orgánica reductora), cuya DQO es bien conocida. Los métodos instrumentales de análisis de la DQO son muy rápidos y dan resultados reproducibles, donde se requieren microvolúmenes de muestra para su análisis, comparados con el tratamiento de los residuos generados por el método tradicional de reflujo abierto y por el método alternativo, (Garcia,J., et al. (2008) vol. 1 México. p. 13-20.).

La alcalinidad total de una solución se define en forma operacional como su capacidad para neutralizar ácidos (CNA) o la cantidad de ácido que se requiere por litro para disminuir el pH a un valor aproximado de 4,3.

La alcalinidad de la mayoría de las aguas superficiales está determinada, principalmente, por el sistema carbonato. Para estas aguas la alcalinidad se define en forma matemática mediante un balance de carga en que intervienen las especies que son reactivas con protones:

Alcalinidad total = $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H^+]$ donde la alcalinidad total tiene las unidades de eq/L o mole H+/ L.

Como la mayoría de las aguas naturales dulce tiene valores de pH entre 6 y 9 y puesto que la principal especie que contiene ácido carbónico en este intervalo es el HCO_3^- , en estas circunstancias, la alcalinidad con frecuencia se equipara a la concentración de bicarbonato (Jenkins, D. (1983). Química del agua. 1ª ed. México: Limusa, p.41.)

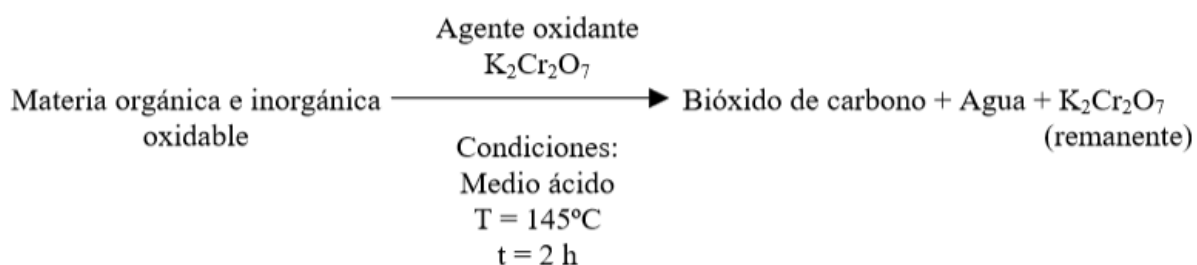
Internacionalmente se acepta una alcalinidad mínima de 20 mg de $CaCO_3$ /L para mantener la vida acuática. Cuando tiene alcalinidades inferiores se vuelve muy sensible a la contaminación, ya que no posee la capacidad de oponerse a las modificaciones que generan disminuciones de pH (acidificación).

1.Marco Teórico

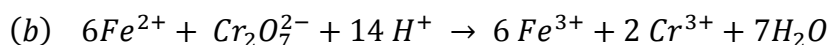
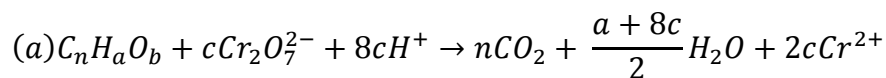
1.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO):

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro químico que representa una medida de toda la materia orgánica e inorgánica presente en disolución y/o suspendida que puede ser químicamente oxidada, por la acción de agentes oxidantes, bajo condiciones ácidas, y se mide como miligramos de “oxígeno” equivalentes a la fracción orgánica disuelta y/o suspendida por litro de disolución (agua residual).

En esta determinación la materia orgánica es oxidada a dióxido de carbono y agua:



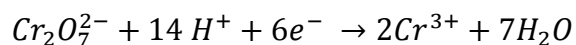
Básicamente en el método normalizado (APHA, 1975) se oxidan 50 mL de muestra, a la que se añade 1 g de HgSO_4 , para formar complejo con el ión Cl^- hasta concentraciones de 2 000 mg/L, 25 mL de solución 0,25 N de dicromato de potasio y 75 mL de H_2SO_4 concentrado que contiene 6,6 g/L de sulfato de plata. Esta solución se mantiene a reflujo (145-150 °C) durante 2 h (a), luego se diluye, se enfría y se valora el Cr (VI) por reducción con una solución 0,25 N de sulfato ferroso amónico (Sal de Mohr) (b).



Los equivalentes de oxidante consumido se convierten en mg de oxígeno consumidos por litro de muestra.

Dicha equivalencia queda establecida a partir de las reacciones de reducción-oxidación correspondientes (en medio ácido):

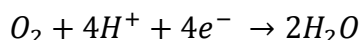
- ✓ Semireacción para el dicromato:



Naranja

Verde

- ✓ Semireacción para el oxígeno:



Como se puede observar, cada $Cr_2O_7^{2-}$ consume 6 electrones al reducirse, mientras que cada molécula de oxígeno consume 4 electrones. Por consiguiente, el consumo de 1 mol de $Cr_2O_7^{2-}$ en la oxidación es equivalente al consumo de 1,5 moles de O_2 .

La determinación de la DQO se utiliza para la caracterización y regulación de la emisión de desechos industriales. El campo normal de variación de la DQO en este tipo de vertidos oscila típicamente en el intervalo 200 - 4 000 mg de O_2/L .

El método que se describirá en este trabajo, utiliza los mismos reactivos y en la misma concentración que el método normalizado, sin embargo todos los reactivos se manejan en solución y en cantidades menores que el método normal. La digestión se realiza en tubos de vidrio, provistos de tapón roscado con junta de Teflón, durante 2 h y 30 minutos en un horno a 150 °C.

1.1.1 Importancia de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es un parámetro importante y lo suficientemente rápido para determinar el grado de contaminación del agua y puede ser empleada para estimar la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Cerca del 75 % de los sólidos en suspensión y del 40 % de los sólidos filtrables de un agua residual de concentración media son de

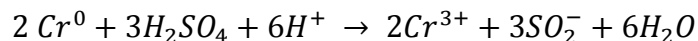
naturaleza orgánica. Son sólidos que provienen de los reinos animal y vegetal, así como de las actividades humanas relacionadas con la síntesis de compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos están formados normalmente por combinaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, con la presencia, en determinados casos, de nitrógeno. También pueden estar presentes otros elementos como azufre, fósforo o hierro. Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son las proteínas, 40-60 %, hidratos de carbono, 25-50 %, y grasas y aceites, 10%. Para poder evaluar el daño que pueden llegar a producir las aguas residuales, se emplean diversas técnicas. La Demanda Química de Oxígeno, DQO, es una de estas técnicas en la que podemos determinar la cantidad de materia orgánica putrescibles que están en el agua contaminada. La demanda de oxígeno de un agua residual es la cantidad de oxígeno que es consumido por las sustancias contaminantes que están en el agua durante un cierto tiempo, ya sean sustancias contaminantes orgánicas o inorgánicas. Una de las técnicas basadas en el consumo de oxígeno son la demanda química de oxígeno, DQO, que, es la cantidad de oxígeno en mg/L consumido en la oxidación de las sustancias reductoras que están en un agua. Se emplean oxidantes químicos, como el dicromato potásico. Tal y como hemos dicho, el ensayo de la DQO se emplea para medir el contenido de materia orgánica tanto de las aguas naturales como de las residuales. En el ensayo, se emplea un agente químico fuertemente oxidante en medio ácido para la determinación del equivalente de oxígeno de la materia orgánica que puede oxidarse.

La oxidabilidad al permanganato es otra característica del agua a tener en cuenta. El agua se trata con permanganato potásico ($KMnO_4$), que oxida a las sustancias de origen orgánico del agua.

Después se determina la cantidad de permanganato. El hecho de que la medición del contenido en materia orgánica se realice por separado viene justificado por su importancia en la gestión de la calidad del agua y en el diseño de las instalaciones de tratamiento de aguas.

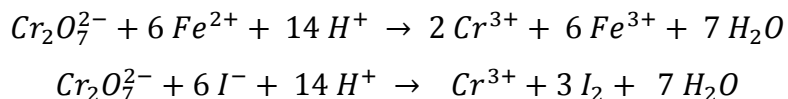
1.1.2 Importancia del cromo como agente oxidante:

Los estados de oxidación más frecuentes para el cromo son: (II) (III) y (VI), originando compuestos cromosos, crómicos y cromatos (dicromatos), respectivamente; además se conocen compuestos de Cr(IV) y Cr(V). El sistema Cr(II)/Cr⁰ es bastante reductor, lo que condiciona que el metal se disuelva fácilmente en ácido clorhídrico, concentrado y diluido, con desprendimiento de hidrógeno. En ausencia de aire (atmósfera inerte) se obtiene Cr²⁺, y en presencia de aire, Cr³⁺, o mezcla de Cr²⁺ y Cr³⁺. El ácido sulfúrico diluido ataca lentamente al cromo, con desprendimiento de hidrógeno y formación de Cr²⁺ o Cr³⁺, según exista o no oxígeno presente. El ácido sulfúrico concentrado y caliente disuelve fácilmente al cromo, originando Cr³⁺, y desprendiendo SO₂⁻:



El ácido nítrico, diluido o concentrado, no ataca al cromo, al que pasiva, por formación de una capa de óxido, con lo que se hace insoluble en los ácidos, incluso en el sulfúrico concentrado y frío y en el agua regia. El efecto de “pasivación” hace que el metal no sea atacado por el cloro seco, vapores nitrosos, dióxido de azufre, sulfhídrico, álcalis cáusticos, etc.

El ácido perclórico concentrado ataca y disuelve al cromo y a sus aleaciones, originando Cr(VI) (dicromato). El Cr(II), muy reductor en todo el margen de pH, es muy fácilmente oxidado a Cr(III), incluso por el oxígeno disuelto o el ambiental, por lo que apenas tiene existencia en medio acuoso, a no ser que se consiga estabilizar esta valencia o inhibir la oxidación. El potencial del sistema Cr(VI)/Cr(III) depende del pH del medio. En un medio suficientemente ácido las sales de Cr(VI), los dicromatos, son oxidantes enérgicos que oxidan cuantitativamente (dicromatos) al Fe^{2+} , al Sn^{2+} , al I^- y al C_2H_5OH , entre otros:



A medida que el pH aumenta el Cr(VI) se hace menos oxidante por lo que la utilización de cromatos como oxidantes en medios alcalinos es muy restringida. Los grados de oxidación Cr(IV) y Cr(V) se forman como intermediarios (no estables) en las reacciones redox en que interviene el sistema Cr(IV)/Cr(III). Además, se conocen algunos compuestos sólidos de Cr(IV), como el CrO_2 , de importancia industrial por su ferromagnetismo y del Cr(V).

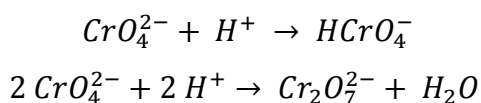
- **Cr(II):** Todos los compuestos cromosos son inestables al aire, en el que se oxidan rápidamente a compuestos de Cr(III). En disolución originan al catión Cr^{2+} , azul, muy reductor, que reduce lentamente al hidrógeno del agua, desprendiendo hidrógeno elemental. La facilidad con la que se oxida el Cr^{2+} justifica que no se encuentre prácticamente en disolución acuosa y que no sea objeto de investigación cualitativa. Pueden ser más o menos estabilizados en medio acuoso por formación de

complejos con acetato, etilendiamina, cianuro y tiocianato. Los complejos con hidracina son bastante estables pero insolubles en agua. En presencia de polialcoholes se inhibe la oxidación atmosférica, estabilizándose las soluciones de Cr^{2+} , con lo que se consigue aprovechar el gran poder reductor de esta especie para efectuar valoraciones reductimétricas.

- **Cr(III):** Origina las sales crómicas y sus compuestos que junto, con los cromatos (grado de oxidación VI), constituyen los compuestos de cromo más importantes desde el punto de vista analítico. Las sales solubles en agua originan el catión Cr^{3+} , que lógicamente no se encuentra libre sino formando acuocomplejos simples o mixtos con los aniones existentes en la disolución. La diversidad de estos complejos determina el color de las soluciones de cromo, que presentan tonalidades verde, violeta y, en ocasiones, gris. En medios ácidos predomina la especie Cr^{3+} , coexistiendo con las formas básicas $CrOH^{2+}$ y $Cr(OH)^{2+}$.

A valores de pH próximos a 5 precipita el óxido hidratado que se suele formular como $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$. El precipitado es bastante estable, si bien puede disolverse en medios alcalinos para dar cromitos, siendo el CrO^{2-} , verde, la especie predominante; posiblemente también existan las formas $Cr(OH)_5^{2-}$ y $Cr(OH)_6^{3-}$. Los cromitos, en general, no son muy estables y reprecipitan el hidróxido por simple ebullición.

- **Cr(VI):** En este estado de oxidación el cromo presenta una relación carga/radio tan elevada que no puede formar cationes en medio acuoso, sino aniones oxigenados como CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, etc. En medios alcalinos la especie predominante es el ión cromato, CrO_4^{2-} , amarillo; a valores de pH próximos a 6; el cromato acepta protones transformándose en $HCrO_4^-$ y $Cr_2O_7^{2-}$, de color rojo naranja:



El equilibrio entre las especies $HCrO_4^-$ y $Cr_2O_7^{2-}$ está condicionado por la concentración; a concentraciones elevadas predomina el dímero $Cr_2O_7^{2-}$; a bajas concentraciones predomina $HCrO_4^-$. En medios más ácidos se forma el ácido crómico H_2CrO_4 .

Los compuestos más importantes de cromo (VI) son los cromatos y los dicromatos metálicos, todos ellos coloreados. Los cromatos más insolubles son $PbCrO_4$, amarillo, Ag_2CrO_4 , rojo, Tl_2CrO_4 , amarillo, $HgCrO_4$, amarillo y los más solubles los Hg^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} . Todos ellos son solubles en ácidos más o menos fuertes.

Los dicromatos son solubles, siendo la especie $K_2Cr_2O_7$ el compuesto más importante de cromo (VI); es rojizo en estado cristalino y se torna amarillo al pulverizarlo. Es ampliamente utilizado como oxidante en los laboratorios y ciertas industrias.

1.1.3 Métodos para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno:

La llamada demanda química de oxígeno (DQO) es una determinación química de la cantidad de sustancias fuertemente oxidantes requeridas para oxidar la fracción orgánica de una muestra susceptible al dicromato o permanganato en medio ácido y, considerando que es una reacción equimolecular, se espera que esta cantidad sea equivalente a la materia orgánica oxidada. La DQO es un parámetro importante y lo suficientemente rápido para determinar el grado de contaminación del agua y puede ser empleada para estimar la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales. Para la determinación de la DQO, existen diferentes métodos, dividiéndose principalmente en tres categorías; Los métodos de reflujo abierto, los métodos de reflujo cerrado y los métodos instrumentales. El método de reflujo abierto es adecuado para una amplia gama de residuos líquidos en los que se prefiere un gran tamaño de muestra en donde la valoración del material oxidante remanente se efectúa por titulometría. Los métodos de reflujo cerrado son más económicos en cuanto al uso de reactivos, la valoración se puede efectuar por titulometría del material oxidante remanente o bien por colorimetría del ión que se produce por la reducción del componente oxidante (APHA, 1995). Cabe mencionar que, en la valoración por colorimetría, es conveniente eliminar los sólidos suspendidos que se presentan después del período de digestión para poder obtener resultados reproducibles. Los métodos instrumentales de análisis de DQO son muy rápidos y dan resultados reproducibles, donde se requieren microvolúmenes de muestra para su análisis (Ramalho,1990). Algunos de los métodos mencionados son los siguientes:

- ✓ Ensayo de oxidación al permanganato (reflujo abierto).

- ✓ Método normalizado de oxidación al dicromato (reflujo abierto).
- ✓ Método normalizado de oxidación al dicromato (reflujo cerrado titulométrico).
- ✓ Método normalizado de oxidación al dicromato (reflujo cerrado colorimétrico).
- ✓ Ensayos de evaluación rápida de DQO (reflujo cerrado).
- ✓ Métodos instrumentales para la determinación de DQO.

1.1.3.1 *Determinación de oxidación al permanganato (reflujo abierto)*: Recomendado como método normalizado hasta hace relativamente poco tiempo, este ensayo ha sido reemplazado por el de dicromato. En este ensayo se utiliza permanganato de potasio (KMnO_4) en lugar de dicromato como agente oxidante. La muestra de agua residual se somete a ebullición con un exceso de permanganato en solución ácida (H_2SO_4) durante 30 minutos. La solución de color rosa se enfría y se añade una cantidad determinada de oxalato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$] con el que la solución vuelve a ser incolora. El exceso de oxalato se valora con permanganato de potasio hasta recuperar el color rosa inicial. El oxalato usado se calcula por diferencia y el permanganato utilizado se define con un simple cálculo estequiométrico (Ramalho,1990).

1.1.3.2 *Método normalizado de oxidación al dicromato (reflujo abierto)*: Este método se lleva a cabo calentando en condiciones de reflujo total (abierto), una muestra de volumen determinado con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante un período de al menos dos horas. La materia orgánica en la muestra se oxida. Como resultado, se consume el dicromato de color amarillo que

se reemplaza por el ión crómico de color verdoso. Como catalizador se emplea sulfato de plata (Ag_2SO_4); la medición se lleva a cabo por valoración titulométrica del dicromato restante con una solución valorada de sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Ramalho,1990).

1.1.3.3 Método normalizado de oxidación al dicromato (reflujo cerrado titulométrico): Este método presenta una modificación al método anterior en cantidades de muestras y reactivos utilizados, se emplean volúmenes pequeños, en proporciones adecuadas para su análisis, los cuales se someten a digestión a reflujo cerrado durante dos horas, lo cual permite una mayor oxidación de compuestos orgánicos volátiles, debido al mayor tiempo de contacto con el agente oxidante; donde la valoración se efectúa al igual que en el método de reflujo abierto, conservando siempre la proporción equivalente en concentración de reactivos (APHA,1995).

1.1.3.4 Método normalizado de oxidación al dicromato (reflujo cerrado colorimétrico): En este método, las muestras se someten a reflujo bajo las mismas condiciones que el método anterior de reflujo cerrado por titulometría; este ensayo elimina el procedimiento de titulación, ya que la valoración se determina por colorimetría del ión crómico que se produce, como consecuencia de la reducción del dicromato (APHA,1995).

1.1.3.5 Ensayos de evaluación rápida de DQO (reflujo cerrado): Existen diferentes ensayos rápidos para la evaluación de DQO, que normalmente consisten en digerir muestras de aguas residuales con dicromato, por períodos de tiempo inferiores a las

dos horas que son consideradas en el método normalizado. En una de estas técnicas, se procede a una digestión de la muestra con solución $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4-Ag SO_4$ a $165\text{ }^\circ C$ durante 15 minutos; la valoración se puede efectuar al igual que en los métodos normalizados por titulometría o bien por colorimetría del ión producido como consecuencia de la reducción del agente oxidante (Jeris, 1992).

1.1.3.6 *Métodos instrumentales para la determinación de DQO:* Los métodos instrumentales para la determinación de la DQO, son bastante rápidos (requieren de tiempos inferiores a 5 minutos) y los resultados son reproducibles en un intervalo de $\pm 3\%$, presentando una buena correlación con los obtenidos por el método normalizado. Algunos de estos métodos tratan micromuestras (0,02 mL) por inyección. La muestra se inyecta al horno de combustión catalítico de platino donde son arrastradas por corrientes de CO_2 seco, que oxida los contaminantes a CO y H_2O . El agua se recoge en un tubo de secado y los productos de la reacción pasan por un segundo tratamiento catalítico. La concentración de CO se mide con un analizador infrarrojo dispersivo integral, sensible al monóxido de carbono. La lectura resultante se traduce directamente en DQO utilizando un gráfico calibrado. La oxidación que tiene lugar en los métodos instrumentales es más vigorosa que la oxidación con dicromato y, en consecuencia, sus resultados representan un nivel mucho más real de demanda de oxígeno de los contaminantes presentes en las aguas residuales (Ramalho.1990).

2.1 EL BICARBONATO

Este anión está asociado al carbonato y al CO_2 en disolución, su concentración depende de la presencia de rocas calcáreas para introducir anión carbonato, de la aireación del agua para introducir CO_2 y del consumo o expulsión del mismo por los organismos imbuidos en el medio. Su concentración está directamente relacionada con el pH del medio y contribuye a su estabilización, tan sólo se transforma a carbonato en medios muy alcalinos. Se relaciona con la presencia de cationes de calcio y magnesio.

1.2.1 *Importancia del CO_2 :*

Uno de los constituyentes importantes de la atmosfera es el CO_2 , ya que es fundamental para el balance de la vida en el planeta. Si bien los niveles de CO_2 que se disuelven en la lluvia son bajos, una vez que la lluvia penetra el suelo, se encuentra expuesta a niveles de CO_2 gaseoso cien veces superior. Por lo tanto, las aguas subterráneas proveniente de infiltraciones que atraviesan las zonas ricas en CO_2 , pueden contener cientos de mg/L de CO_2 disuelto.

Las aguas naturales contienen cantidades significativas de CO_2 disuelto como resultado tanto de la disolución del dióxido de carbono atmosférico como de la descomposición anaeróbica de la materia orgánica. La solubilidad del CO_2 en el agua pura a 25°C es de 1,45 g/L, y su variación con la temperatura queda reflejada en la figura 1, donde queda patente la gran solubilidad del mismo en el agua fría.

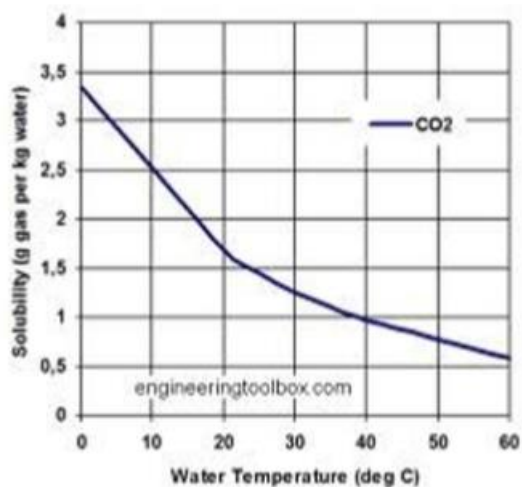
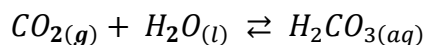
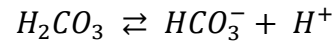


Figura 1. Solubilidad del CO₂ vs temperatura

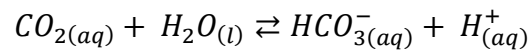
Este CO₂ que penetra en el agua genera, en primera instancia, ácido carbónico (H₂CO₃) el cuál rápidamente entra a formar parte del complejo equilibrio ácido-base en el que participan las diferentes formas carbonatadas presentes en un agua. Así pues, la química de los procesos ácido-base de un agua natural está dominada por la presencia del ion carbonato, CO₃²⁻, que es una base moderadamente fuerte, así como del ácido débil H₂CO₃, y de sus interrelaciones. Aunque en un agua la mayor parte del CO₂ disuelto está como CO₂ rodeado de moléculas de agua, parte estará en la forma de ácido carbónico, de tal forma que cuando se habla en general de ácido carbónico se asume también la parte del gas disuelta (CO₂(aq)), a pesar de que es esta última la forma mayoritaria en la que se encuentra. Así, podemos escribir la primera reacción de equilibrio que tiene lugar cuando el CO₂ pasa a la fase acuoso:



Una vez formado, el ácido carbónico se disocia parcialmente para dar bicarbonato y protones:



Aunque desde un punto de vista más formal deberíamos de decir que el CO_2 disuelto, que es un ácido de Lewis, hidroliza al agua dando protones al medio, según el proceso:



La fuente mayoritaria de bicarbonato en un agua natural no es este proceso, sino el proveniente del lavado de rocas calizas que hace que parte del carbonato que contienen pase al agua, aumentando de forma natural el pH de estas aguas, ya que hidroliza parcialmente al agua dando OH^- , lo que lo convierte en una base moderadamente fuerte.

Las aguas naturales expuestas a la caliza se denominan aguas calcáreas, ya que su contenido en carbonatos/bicarbonatos es notable. De esta forma, estas reacciones implican equilibrios que tienen lugar entre tres fases: aire, agua y rocas, como se muestra en la figura 2.

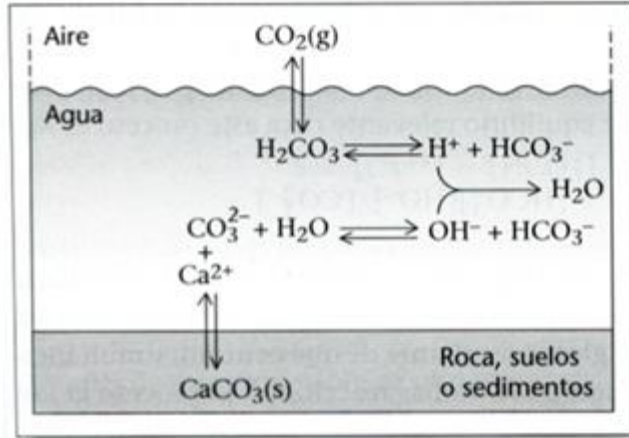
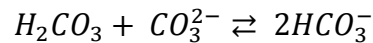
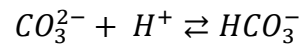


Figura 2. Equilibrio trifásico en el sistema $\text{CO}_2/\text{Carbonato}$

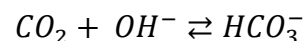
Pero existen más procesos químicos que interrelacionan estas especies, todos ellos conducentes a la formación de bicarbonato. Por ejemplo, la reacción directa entre el ácido carbónico (ácido) y el ion carbonato (base), según el proceso



que a tenor de la 'realidad' química de las especies implicadas sería un proceso mejor visto como la reacción entre el carbonato y uno de los protones derivados de la hidrólisis del CO_2 :



Y el CO_2 , por su parte, puede reaccionar con los OH^- derivados de la hidrólisis del carbonato:



El ion bicarbonato, que se encuentra como especie química entre el carbonato y el ácido carbónico en lo que se refiere a captación de

protones, puede por tanto comportarse como ácido (dando protones al medio y pasando a carbonato) o como base (captando protones del medio y pasando a ácido carbónico). Una sustancia que puede actuar tanto como ácido como base se conoce como especie anfótera. En general, un agua va a ser finalmente rica en bicarbonatos ya que todos los equilibrios conducen a su formación, como se muestra en la figura 3. Que un agua sea finalmente ligeramente básica, como es lo habitual en un agua natural, se debe básicamente a la existencia de más carbonatos en disolución que ácido carbónico, lo que hace que el grado de hidrólisis para dar OH^- sea superior. Así, tendríamos a las tres especies carbonadas ligadas a través de su disociación en agua, junto con los procesos de hidrólisis ligados tanto al carbonato como al ácido carbónico.

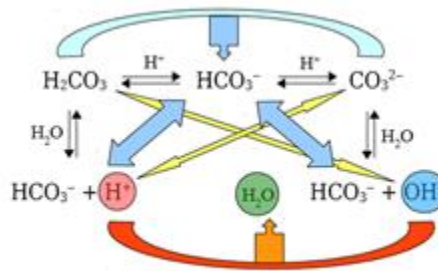
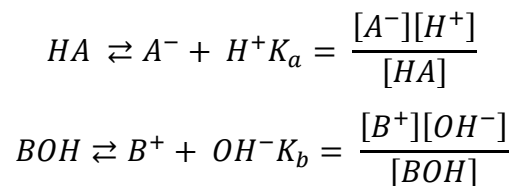


Figura 3. Equilibrio de las especies que aportan a la alcalinidad

1.2.2 Constantes de acidez y basicidad:

Un equilibrio que implica una disociación dando protones o grupos hidroxilo viene caracterizado por una constante de equilibrio denominada constante de disociación. Si está referida a un proceso en el que se dan protones (o se captan hidroxilos) se denomina K_a (por constante de acidez), y si son grupos OH^- (o se captan protones), K_b (por constante de basicidad), y siempre referidas al proceso de disociación. Adicionalmente, en la disociación se generan otras especies. Así, si llamamos ácido a la especie HA , A^-

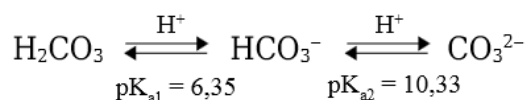
será la base conjugada del ácido, y si llamamos base a BOH, la especie B^+ será el ácido conjugado de la base.



Es fácil deducir que cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación, más ácida o más básica (en función de si da protones o grupos hidroxilo, respectivamente) será la sustancia considerada. De forma general se tiene que, en el caso de que la especie HA sea un ácido fuerte, la base conjugada A^- será débil, tanto más débil cuanto más fuerte sea el ácido. Si HA es un ácido débil, entonces la base conjugada A^- será una base fuerte, tanto más fuerte cuanto más débil sea el ácido. El mismo razonamiento es aplicable al caso de la base BOH, cuya mayor o menor fortaleza conducen a una menor o mayor fortaleza, respectivamente, del ácido conjugado B^+ . Así, para una especie química en particular, si es un ácido su disociación estará definida por K_a , pudiendo también definir una K_b que hará referencia a la disociación de su base conjugada; y si es una base su disociación estará definida por K_b , y podremos definir una K_a que describirá el proceso de disociación de su ácido conjugado. En el caso de que tratemos con ácidos/bases conjugados, el producto de ambas constantes es también una constante e igual a K_w , siendo K_w el producto iónico del agua, esto es: $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, que no es más que la constante de equilibrio para el proceso de autoionización (autodisociación) del agua. Ya que matemáticamente se cumple que $K_a \cdot K_b = K_w$, de forma logarítmica puede reescribirse como $\log K_a + \log K_b = \log K_w$. De esta forma llegamos fácilmente a la relación $\log K_a + \log K_b = -14$ o, lo que es equivalente: $pK_a + pK_b = 14$. Resulta

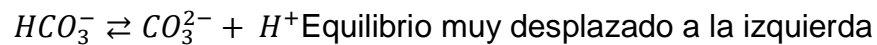
obvio que, si K_a es grande, K_b tiene que ser pequeña, y viceversa, siempre referido a especies químicas que son conjugadas entre sí (por ejemplo, HNO_3 y NO_3^-), es decir, existen dos especies que pueden relacionarse entre sí, bien a través de una disociación ácida (una de las dos actúa como ácido) o una básica (la otra especie actúa como base).

Para la doble disociación que podemos establecer para el ácido carbónico (ya que posee dos protones), tenemos entonces dos constantes de disociación sucesivas. Los valores de las constantes de disociación suelen estar perfectamente determinados numéricamente para los procesos más comunes, por lo que estos se encuentran tabulados. En el caso del ácido carbónico se tiene

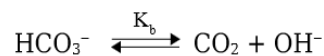


Según estos valores, en lo que respecta a la primera disociación, si $pK_{a1} = 6,35$ significa que $pK_{b2} = 7,65$, o dicho de otro modo, el ácido carbónico es algo más fuerte (unas 20 veces) como ácido que el bicarbonato como base (el bicarbonato es la base conjugada del ácido carbónico), por lo que cuando el CO_2 se disuelve en agua tiende a acidificarla y a aumentar la concentración de bicarbonato. Por otro lado, en lo que respecta a la segunda disociación, si $pK_{a2} = 10,33$ significa que $pK_{b1} = 3,67$, o dicho de otro modo, el carbonato es una base mucho más fuerte (cuatro millones y medio de veces) que el bicarbonato como ácido (este es ahora el ácido conjugado del carbonato), por lo que la segunda disociación apenas tiene lugar; al contrario, es el carbonato presente el que captaría rápidamente un protón aumentando la concentración de bicarbonato. Esto nos lleva a establecer que, en un agua natural, la

forma carbonatada más importante presente en el agua será el bicarbonato, siendo los carbonatos disueltos (como consecuencia del lavado de las rocas y de la presencia de lechos calizos) su fuente más importante.



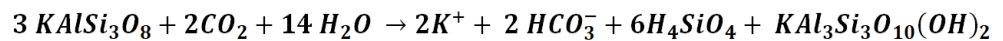
Es muy importante señalar que cuando nos referimos a un par ácido-base conjugados, K_b no se refiere estrictamente a la reacción inversa a la definida por K_a (cuya constante vendría regida por $1 / K_a$) sino al proceso por el cual la base conjugada puede dar OH^- al medio. Por ejemplo, si la reacción que describimos a través de K_a es la disociación del ácido carbónico para dar bicarbonato y protones, el bicarbonato será la base conjugada del ácido carbónico. Por tanto, el proceso donde el bicarbonato viene determinado por K_b será



donde sabiendo que pK_a es 6,35, entonces pK_b será 7,65.

Concentraciones iónicas medidas en aguas naturales y en el agua de consumo tal y como puede deducirse del apartado anterior, los iones más habituales presentes en un agua calcárea no contaminada son Ca^{2+} y HCO_3^- . Comúnmente, estas aguas contienen también Mg^{2+} , procedente también de las rocas (que contienen $MgCO_3$), algo de SO_4^{2-} y pequeñas cantidades de Cl^- y Na^+ . La reacción global entre el agua y el carbonato cálcico nos indica que la proporción en la que los bicarbonatos aparecen en el

agua con respecto al Ca^{2+} es 2:1, regla que suelen obedecer los ríos de Europa y América del Norte. El agua de ríos y lagos que no está en contacto con carbonatos, va a contener pocos iones disueltos (aguas de baja mineralización), siendo en estos casos las concentraciones de sodio y potasio tan alta como las calcio, magnesio y bicarbonato, generalmente procedentes de rocas comunes (aluminosilicatos), bien por acción del lavado con el agua o de la meteorización producida por la lluvia, el viento, o el CO_2 atmosférico (carbonatación). Así, la desintegración de una roca en presencia de CO_2 genera bicarbonatos, al mismo tiempo que emergen los diferentes cationes (generalmente K^+ y Na^+) que acompañan al aluminosilicato, enriqueciendo el agua así con estos iones. Por ejemplo, la meteorización del feldespato de potasio es una de las fuentes más importantes de K^+ en aguas naturales:



Al final, son nuevamente los bicarbonatos los aniones más comunes en aguas no calcáreas.

Índices de alcalinidad de aguas naturales Se refiere a la concentración total de iones básicos de una muestra de agua. Evidentemente, un agua natural puede verse envuelta en diferentes procesos químicos donde los equilibrios o no-equilibrios establecidos pueden ser muy distintos, por lo que siempre es necesario realizar un análisis del agua en cuestión. Es esta una medida de cómo reacciona el agua a la adición de protones, por ejemplo, frente a la lluvia ácida. No necesariamente implica que tenga OH^- en exceso, ya que la presencia de bicarbonatos es suficiente para reaccionar con los protones. Así, la alcalinidad total de una muestra de agua es el número de moles de H^+ necesarios para valorar un litro de dicha muestra. Las especies que contribuyen

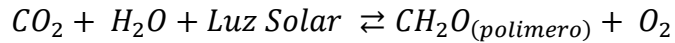
mayoritariamente a la alcalinidad de un agua natural son las que conforman el sistema HCO_3^-/CO_3^{2-} . Existen otras minoritarias que también podrán estar presentes como amoníaco disuelto, y los aniones correspondientes a los ácidos fosfórico, bórico y silícico, aparte de grupos hidroxilo provenientes de los correspondientes procesos de hidrólisis (estos ya se tienen en cuenta al considerar los equivalentes de protones que reaccionan con cada especie). Así, para una muestra típica que contenga carbonatos y bicarbonatos, la alcalinidad total será:

$$\text{Alcalinidad} = 2 [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

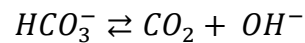
El 2 delante del carbonato alude al hecho de que se necesitan dos protones para valorarlo hasta ácido carbónico. Por convención, se utiliza el naranja de metilo como indicador en valoraciones para las que se determina la alcalinidad total. Se elige este indicador puesto que no cambia de color hasta que el pH es ligeramente ácido (pH = 4), suponiendo que entonces ya se han valorado todos los carbonatos y bicarbonatos (ya que el paso a ácido carbónico da un agua ligeramente ácida, necesitamos un indicador cuyo viraje esté algo por debajo de la acidez del ácido carbónico). Otro índice sería la alcalinidad fenolftaleínica, donde sólo se valoraría la presencia de carbonatos, ya que el punto de viraje del indicador se encuentra en un pH entre 8 y 9. Como esta valoración implica solo el paso de carbonatos a bicarbonatos, sólo se necesita 1 equivalente de protones, por lo que: alcalinidad fenolftaleínica = $[CO_3^{2-}]$.

El valor de la alcalinidad de un lago es a menudo utilizado por los biólogos como medida de su capacidad para ayudar a la vida de las plantas, de manera que un alto valor indica un elevado potencial de

fertilidad. Esto es debido a que las algas extraen el CO_2 del ácido carbónico ($\text{CO}_2(\text{aq})$) disuelto en el agua. Así:



En ausencia del suficiente ácido carbónico, es el bicarbonato la fuente de CO_2 a partir de su correspondiente reacción de hidrólisis actuando como base ($\text{pK}_b = 7,65$)

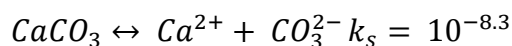
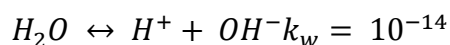
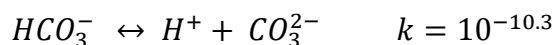


En estos casos, las algas toman rápidamente el CO_2 generado creando un aumento neto de la concentración de OH^- , lo que lleva a un aumento del pH del agua que en ocasiones puede ser mayor de 12.

1.2.3 Alcalinidad como bicarbonato:

La alcalinidad del agua es su capacidad de neutralizar ácidos, y es la suma de todas las bases titulables. El valor medido puede variar significativamente con el pH de punto final empleado. La alcalinidad es la medida de una propiedad agregada del agua y se puede interpretar en términos de sustancias específicas, solo cuando se conoce la composición química de la muestra. Debido a que la alcalinidad de muchas aguas superficiales están asociadas a los sistemas carbonato, formado por: carbonato (CO_3^-), bicarbonato (HCO_3^-) es hidróxido (OH^-), se toma como un indicador de la concentración de estos constituyentes. En las aguas naturales predominan los bicarbonatos. Los equilibrios químicos de los sistemas carbonatos son:





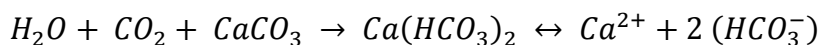
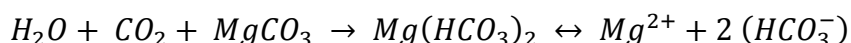
Entonces la alcalinidad se define como:

$$Alc \left(\frac{meq}{L} \right) = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Para valores de pH menores que 8, esencialmente toda la alcalinidad se encuentre en forma de bicarbonato. Si el pH es significativamente mayor que 9, la mayor parte de la alcalinidad se encuentra en forma de carbonato e hidroxilos.

1.2.4 Fuente de alcalinidad:

La alcalinidad de las mayoría de los recursos acuíferos es causada por las sales de bicarbonato (HCO_3^-) disueltas. La siguiente reacción muestran como el agua que contiene CO_2 de la atmosfera y de la respiración de los organismos del suelo, disuelven el manganeso y el calcio de un mineral común, la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), para reducir la dureza y la alcalinidad subterránea:



Los valores medidos también pueden incluir contribuciones de boratos, fosfatos, silicatos u otras bases que estén presentes. La alcalinidad superior a las concentraciones de metales alcalinotérreos es de vital importancia para determinar la aptitud de un agua para irrigación. Las mediciones de alcalinidad se emplean en la interpretación y control de los procesos de tratamiento de aguas. Las aguas residuales domésticas tienen

una alcalinidad menor, o ligeramente mayor, que las de suministro. Los iones hidroxilo presentes en una muestra, como resultado de disociación o hidrólisis de solutos, reaccionan con adiciones de ácido estándar. En consecuencia, la alcalinidad depende del pH (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2005).

La capacidad de la alcalinidad para neutralizar ácidos y prevenir cambios bruscos de pH la hace importante en el tratamiento químico de aguas residuales, en los procesos de remoción biológica de nutrientes, en la remoción de amoníaco y en tratamientos anaerobios. En el proceso de nitrificación se necesita suficiente alcalinidad para reaccionar con la acidez producida en la reacción. Por otra parte, aguas residuales con alcalinidad cáustica reaccionan con el CO₂ producido por la actividad microbial para generar bicarbonato y reducir el pH (Romero, 2004). Puede haber aguas de igual pH y distinta alcalinidad. El pH depende de la relación:

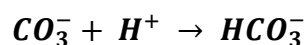
$$\frac{HCO_3^-}{CO_2} \text{ Y } \frac{HCO_3^-}{CO_3^-}$$

Y no a las cantidades totales de cada una de ellas (Chacón, 2016).

1.2.5 Métodos para la determinación de bicarbonatos

1.2.5.1 El método de Winkler y Warder: Según Suchier (1931), a cada frasco problema agregar 6 gotas de fenolftaleína 1:200, <la coloración rosa indicará la presencia de carbonatos, Figura 1> se tapan y tras agitarlo se le deja en

reposo a temperatura ambiente por 20 minutos y posteriormente se titulan con HCl 2N, hasta el vire a incoloro <pH aproximado de 8.2>. Posteriormente agregar 3 gotas de naranja de metilo (1:1000) para volver a titular. El vire se presenta alrededor de pH de 4. Las tres versiones actuales utilizadas rutinariamente en algunos laboratorios existen diferencias. Así la I se agregan 3 gotas de fenolftaleína y titula con H₂SO₄ 0,01 N valorado. Posteriormente 2 gotas de azul de bromofenol (ASTM, 1994). Inicialmente se tituló la mitad del Carbonato con H₂SO₄, donde se produce la reacción que se muestra a continuación y se valoró con fenolftaleína.



En la segunda etapa tuvo como indicador el anaranjado de metilo (a pH aproximado de 4,2), el bicarbonato inicial más el de la reacción anterior. La modificación II (Ojeda, 1965) el H₂SO₄ es 0,005 M. La normalidad del H₂SO₄ es 0,05, fenolftaleína al 1 % con alcohol al 60 % y naranja de metilo al 3,75 en etanol al 26 %.

1.2.5.2 El método de titulación directa: Se basa en la valoración directa del ión carbonato, con la determinación de H₂CO₃, omitiendo la fenolftaleína y empleando únicamente anaranjado de metilo. En este caso la solución se hierve para eliminar CO₂ y después de enfriarse se continúa la titulación hasta el vire del indicador. El enfriamiento es necesario para lograr el equilibrio de disociación del anaranjado de metilo. Consecuentemente, el color de este indicador a un pH determinado, depende en gran magnitud de la temperatura. La pequeña cantidad de anhídrido

carbónico que se forma durante la adición de las últimas porciones del titulante, no afectan al color, y se obtiene un cambio bastante notorio, según Chavira-Rodríguez y Castellanos-Ramos (1987) (Bower y Wilcox, 1965).

1.2.5.3 El método de titulación indirecta o retrotitulación:

Consiste en añadir una determinada cantidad excesiva (medida con toda exactitud) de HCl 0,5 N estandarizado, calentar suavemente la solución a ebullición, enfriar y retrotitular con una solución valorada NaOH 0,25 N estandarizado, hasta el vire del anaranjado de metilo. Esto se basa en que todo el carbonato ha sido eliminado en forma de CO₂, y solamente queda una solución de ácido fuerte, lo que permite emplear la fenolftaleína con los mismos resultados. En este caso, no es necesario esperar a que la solución este fría (DAEVA, según Rodríguez-Reyes, 1987). El método de titulación indirecta resulta indispensable cuando se titulan carbonatos insolubles como los de magnesio.

1.2.5.4 El método del calcímetro de Bernard:

Este consiste en una bureta medidora de gases (Figura 4) conectada a un matraz de reacción, que mide el volumen de CO₂ que se desprende de la muestra al ser atacada con HCl al 59 % (Gaucher, 1971). El cual fue calibrado previamente con Na₂CO₃ calidad reactivo.

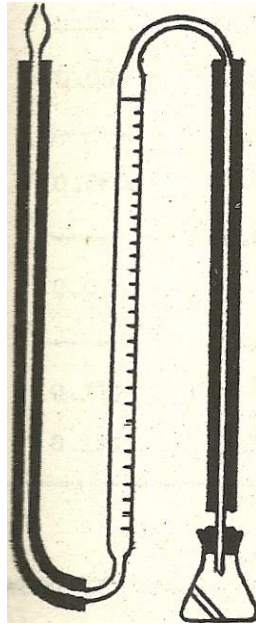


Figura 3. Calcímetro de Bernard

2. Área de Estudio

El muestreo se realizó en seis puntos del Río Matasnillo, dentro de la provincia de Panamá.

Este río forma parte de las cuencas de la Región Metropolitana, en la vertiente del Pacífico, exactamente entre 8°05' y 8°50' de Latitud Norte, y entre 79°40' de Longitud Oeste y ocupa una superficie total de 383 km² representando el 0,51 % del territorio nacional. Las 6 estaciones y las coordenadas aparecen en la figura 5.



Estación	Latitud Norte	Longitud Oeste
1	9° 00' 97"	79° 30' 98"
2	9° 00' 59"	79° 31' 01"
3	9° 00' 05"	79° 31' 08"
4	8° 59' 94"	79° 31' 36"
5	8° 59' 56"	79° 31' 08"
6	8° 59' 22"	79° 30' 78"

Figura 4. Mapa y coordenadas de las estaciones del río Matasnillo

3. Materiales Utilizados

3.1 Materiales y equipo utilizados para DQO

3.1.1 Equipos:

- ✓ Espectrofotómetro, HACH DR 2700
- ✓ Horno de convección, Con rango de temperatura entre 50 °C a 500 °C Thermo scientific
- ✓ Balanza analítica $\pm 0,1$ mg, VE-240
- ✓ Agitador Vortex portátil, marca VWR

3.1.2 Cristalería:

- ✓ Celdas de plástico LZP 341 de 50 mm
- ✓ Tubos de ensayo de vidrio con tapa de teflón de: 16 x100 mm ó 25 x 100 mm
- ✓ Vaso químico de 500 mL, Pyrex
- ✓ Matraz volumétrico de 500 mL, Pyrex
- ✓ Matraz volumétrico de 250 mL, Pyrex
- ✓ Matraz volumétrico de 100 mL, Pyrex
- ✓ Pipetas volumétricas de 5,10,20 y 25 mL, Pyrex

3.2 Materiales y equipo utilizados para la determinación de Bicarbonato.

3.2.1 Bicarbonato Volumétrico:

3.2.1.1 Equipo:

- ✓ Bureta digital Contiburette $\mu 10 \pm 0,01$ MI

3.2.1.2 Cristalería:

- ✓ Matraz Erlenmeyer de 50 mL, Pyrex
- ✓ Matraz volumétrico de 1000, 100 y 50 mL, Pyrex
- ✓ Pipeta volumétrica de 25, 10 y 5 mL, Pyrex
- ✓ Gotero de vidrio de 5mL, Pyrex

- ✓ Varilla para agitar de vidrio de 20cm y 5mm diámetro, Pyrex

3.2.2 Bicarbonato fotométrico:

3.2.2.1 Materiales y Equipo:

- ✓ Kit para medir Alcalinidad Hanna HI755 marine
Checker®HC (Handheld Colorimete

4.Preparación de las Soluciones

4.1 Preparación de las soluciones de Demanda Química de Oxígeno

Reactivos: Dicromato de potasio puro AR 99,5 % Merck, ácido sulfúrico concentrado AR 99 % Merck, sulfato de mercurio puro AR 98 % Merck, sulfato de plata AR 99 % Merck, ftalato ácido de potasio AR 99,5 % Merck.

4.1.1 Solución de digestión: Añadir 5,1 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) AR 99,5 % Merck, 84 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) AR 99 % Merck y 16,7 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$) AR 98 % Merck a 250 mL de agua destilada. Diluir a 500 mL en un matraz volumétrico.

4.1.2 Solución catalizadora: Añadir 2,2 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) AR 99 % Merck a 222.3 mL de Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado AR 99 % Merck.

4.1.3 Estándar ftalato ácido de potasio (KHP): Disolver 0,425 g de KHP AR 99,5 % Merck en 400 mL de agua destilada y diluir hasta 500 mL. (1 mL = 1 mg DQO.)

4.2 Preparación de las soluciones de bicarbonato

Ampollas certificadas Merck, aforo a 500 mL. Ampollas 0,100 N ácido sulfúrico. Merck 60998100011730

4.2.1 Solución ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.02N: Se utilizaron ampollas certificadas Merck, concentración de 0,100 N aforadas a 1 000 mL. Se aforó 200 mL de ácido sulfúrico 0,100 N a un volumétrico 1 000 mL.

4.2.2 Estándar de Bicarbonato de 1000 ppm: Pesar 3,0 g de Bicarbonato de sodio AR 99 % Merck y calentar por 4 h, a 150 °C. Dejar enfriar y secar en un desecador hasta que se enfríe. Pesar exactamente 1,376 g de NaHCO_3 , diluir en 500 mL de agua y luego aforar a 1 000 mL

5. Validación del Método DQO 410.4 (Revisión 2,0)

5.1 Preparación de los estándares de KHP (ftalato ácido de potasio)

Las diluciones que se presentan en la tabla 1 se prepararon a partir de la solución madre de 1,00 mg DQO / mL. Su preparación se describió en la sección 4.1.3 (preparación del estándar ftalato ácido de potasio) y se describe a continuación.

5.1.1 Estándar de ftalato ácido de potasio (KHP):

Disolver 0,425 g de KHP AR 99,5% Merck en 400 mL de agua destilada y diluir hasta 500 mL.

(1 mL = 1 mg DQO)

Tabla 1. Preparación de los estándares de ftalato ácido de potasio (KHP)

Concentración de la Disolución	Cantidad de la Solución Madre de KHP en 100 mL de Agua.
100 ppm	10 mL de la solución madre de KHP, aforar con agua hasta 100 mL
50 ppm	5 mL de la solución madre de KHP, aforar con agua hasta 100 mL
20 ppm	2 mL de la solución madre de KHP, aforar con agua hasta 100 mL

5.2 Procedimiento preliminar para la determinación de la mejor longitud de onda

- 5.2.1** Se pipetearon 2,5 mL de estándar de KHP en concentraciones de 1 000 (sln. Madre), 100, 50 y 20 ppm en tubos rotulados de 16 x 100 mm.
- 5.2.2** Se pipetearon 1,5 mL de la solución de digestión a cada tubo (sección 4.1.1). **Solución de digestión:** Añadir 5,1 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) AR 99,5 % Merck, 84 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) AR 99 % Merck y 16,7 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$) AR 98 % Merck a 250 mL de agua destilada. Diluir a 500 mL en un matraz volumétrico.
- 5.2.3** Se adicionaron 3,5 mL de la solución catalizadora (sección 4.1.2). **Solución catalizadora:** Añadir 2,2 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) AR 99 % Merck a 222,3 mL de Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado AR 99 % Merck.
- 5.2.4** Se deslizó esta solución lentamente por las paredes del tubo.
- 5.2.5** Los tubos se llevaron a calentar en el horno a 150 °C por dos horas.
- 5.2.6** Pasada las dos horas los tubos se enfriaron a temperatura ambiente para su medición.

5.3 Determinación de la óptima longitud de onda:

Para determinar la óptima longitud de onda o longitud de onda analítica, se realizó un barrido de longitud de ondas que van desde 360 a 700 nm. Utilizando los estándares oxidados en la etapa anterior. Los resultados del barrido de longitudes de onda se muestran en la figura 6 donde se observan dos máximos de absorción uno a 450 nm y el otro a 600 nm; estas dos longitudes de ondas corresponden al dicromato (450nm) y al cromato, producto de la reducción (600 nm). Más adelante se estudiarán los parámetros de la precisión y error. Estos parámetros estadísticos nos

servirán para determinar cuál de las dos longitudes de onda es la más apropiada para este estudio. Los valores precisos de las longitudes de ondas obtenidos se muestran en la figura 7.

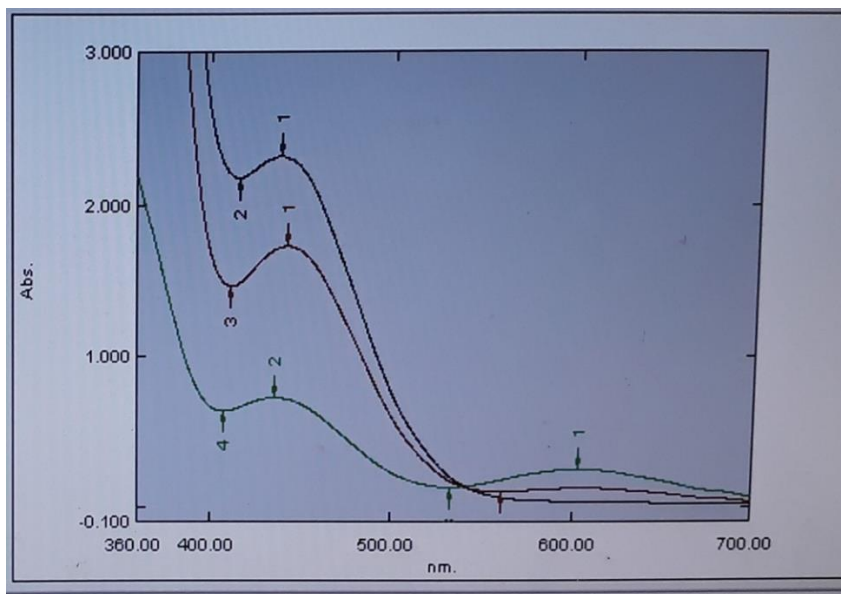


Figura 5. Mapa y coordenadas de las estaciones del río Matasnillo.

Ilo.	P/V	Wavelength nm.	Abs.
1		603.60	0.251
2		436.40	0.728
3		532.60	0.130
4		407.80	0.639

Figura 6. Valores precisos obtenidos en el barrido de longitudes de onda

5.4 Estudio de la precisión y del recobro a 600 nm para DQO utilizando los estándares y el blanco.

El estudio de la precisión es importante para determinar la mejor longitud de onda analítica. Adicionalmente se determinó la precisión en el caso de emplear una sola celda o varias celdas. Igualmente se sometió el estudio a la influencia del uso de un blanco.

En la tabla No. 2 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y recobro realizada a la longitud de onda a 600 nm, utilizando una única celda rectangular de lectura y un blanco de agua destilada. Cada muestra fue analizada por triplicado (n=3). Se utilizó el programa en Excel RLIN y UNIVAR para determinar los valores del coeficiente de variación de cada estándar (CV), la pendiente (m), el coeficiente de variación de la pendiente (CVm), el límite de detección al 90 % (LD 90 %), y los valores de recobros absolutos y relativos.

Tabla 2. Estudio a 600 nm utilizando una única celda cuadrada de 5cm y el blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
Blanco	10.1	3.7	0.00154	7.42	7.9 ppm			
20 ppm	1.08					26.4 ± 19.55	6.4	132 %
50 ppm	2.9					41.9 ± 11.82	8.1	83.8 %
100 ppm	0.69					104.3 ± 6.32	4.3	104 %
							Promedio	107 %

En la tabla No. 3 se observan los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y exactitud realizada a la longitud de onda de 600 nm, utilizando varias celdas rectangulares y un blanco de agua destilada.

Tabla 3. Estudio a 600 nm utilizando varias celdas cuadradas de 5 cm y el blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
Blanco	14.9	8.1	0.001525	8.4	10.4 ppm			
20 ppm	10.5					28.3 ± 22.74	8.3	142 %
50 ppm	1.5					43.3 ± 13.43	6.7	86.6 %
100 ppm	5.5					102.3 ± 7.09	2.3	102 %
							Promedio	110 %

Al relacionar las tablas 2 y 3 se observa que es más preciso, y se obtiene mejor recobro, con el uso de una sola celda cuadrada de 5 cm y utilizando un blanco.

5.5 Estudio de la precisión y del error a 600 nm para DQO eliminando el blanco y variando la cantidad de celdas

En la tabla No. 4 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y recobro realizada a la longitud de onda de 600 nm, utilizando una única celda rectangular de lectura y eliminando el blanco para determinar diferencias en el estudio.

Tabla 4. Estudio a 600 nm utilizando una única celda cuadrada de 5 cm y eliminando el blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
20 ppm	1.08	1.6	0.001504	9.15	10.6 ppm	25.3 ± 23.41	5.3	127 %
50 ppm	2.9					41.3 ± 13.34	8.7	83 %
100 ppm	0.69					105.2 ± 6.98	5.2	105 %
							Promedio	105 %

En la tabla No. 5 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y recobro realizada a la longitud de onda de 600 nm, utilizando varias celdas rectangulares de lectura y eliminando el blanco, para determinar diferencias en el estudio.

Tabla 5. Estudio a 600 nm utilizando varias celdas cuadradas de 5 cm y eliminando el blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
20 ppm	10.5	5.8	0.001485	10.84	14.6 ppm	26.9 ± 32.11	6.9	134 %
50 ppm	1.5					42.4 ± 16.48	7.6	85 %
100 ppm	5.5					103 ± 7.83	3	103 %
							Promedio	107 %

Al relacionar las tablas 4 y 5 se observa un aumento en el C.V de las mediciones con respecto a las tablas 2 y 3, indicando esto al eliminar el blanco disminuye la precisión (aumento del CV). Lo mismo ocurre con el recobro. En base a los datos analizados a la longitud de onda de 600 nm, se debe utilizar una celda cuadrada para todas las mediciones y se debe utilizar el blanco para las mediciones de DQO.

5.6 Estudio de la precisión y del recobro a 445 nm para DQO utilizando el blanco y variando la cantidad de celdas

En la tabla No. 6 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y recobro realizada a la longitud de onda de 445 nm, utilizando una única celda cilíndrica y el blanco para determinar diferencias en el estudio.

Tabla 6. Estudio a 445 nm utilizando una única celda cilíndrica y haciendo uso del blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
Blanco	1.1	1.05	0.0005463	-27.37	33.8 ppm			
20 ppm	0.5					2.6 ± 1062.32	17.4	13 %
50 ppm	0.9					39.5 ± 50.9	10.5	79 %
100 ppm	1.7					108.1 ± 22.7	8.1	108 %
							Promedio	66.6 %

En la tabla No. 7 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y exactitud realizada a la longitud de donde 445 nm, utilizando varias celdas cilíndricas y el blanco para determinar diferencias en el estudio

Tabla 7. Estudio a 445 nm utilizando varias celdas cilíndricas y haciendo uso del blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
Blanco	3.1	2.94	0.0007972	-1.52	45.3 ppm			
20 ppm	4.1					11.1 ± 297.93	8.9	55.5 %
50 ppm	1.9					40.5 ± 72.34	9.5	81 %
100 ppm	2.66					106.4 ± 34.07	6.4	106 %
							Promedio	81 %

Las tablas No. 6 se observa un C.V. muy alto (baja precisión) en comparación con la tabla No. 7 que se acerca un poco más al valor verdadero de las mediciones. Las linealidades de las mediciones son altas; también se ve afectado el recobro.

5.7 Estudio de la precisión y del recobro a 445 nm para DQO eliminando el blanco y variando la cantidad de celdas

En la tabla No. 8 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y exactitud realizada a la longitud de donde 445 nm, utilizando una única celda cilíndrica y eliminando el blanco.

Tabla 8. Estudio a 445 nm utilizando una única celda cilíndrica y eliminando el blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
Blanco		2.9	0.000383	-13.86	18.6 ppm			
20 ppm	4.1					19.8 ± 58.14	0.2	99 %
50 ppm	1.9					50.2 ± 17.29	0.2	101 %
100 ppm	2.66					99.8 ± 10.10	0.2	99 %
							Promedio	99.6 %

En la tabla No. 9 se aprecian los resultados obtenidos del estudio de la validación de la precisión y recobro realizada a la longitud de donde 445 nm, utilizando varias celdas cilíndricas y eliminando el blanco para determinar diferencias en el estudio.

Tabla 9. Estudio a 445 nm utilizando varias celdas cuadradas y eliminando el blanco

Concentración Preparada	CV n=3	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de DQO determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
Blanco		2.88	0.0009112	-37.11	46.1 ppm			
20 ppm	4.1					22.1± 124.83	2.1	110.5 %
50 ppm	1.9					46.6 ± 53.19	3.4	93 %
100 ppm	2.66					101.1 ± 29.20	1.1	101 %
							Promedio	102 %

Los resultados de las tablas 8 y 9 muestran una diferencia muy marcada entre el valor real del estudio y su valor medido, alto CV. Pero se observa una muy buena linealidad de las mediciones.

A partir del estudio realizado a 445 nm, considerando su coeficiente de variación obtenido, se recomienda no utilizar esta longitud de onda para cuantificar la DQO.

Nota: En base a los resultados obtenidos del coeficiente de variación y de la linealidad de las mediciones se recomiendan para las lecturas de la DQO los siguientes puntos: utilizar la longitud de onda de 600 nm; se debe contemplar el uso del blanco y utilizar una celda cuadrada para todas las mediciones.

5.8 Procedimiento final desarrollado para la DQO

5.8.1 Preparación de los estándares de KHP (ftalato ácido de potasio)

Las diluciones que se presentan en la siguiente tabla se realizaron a partir de la solución madre de 1.00 mg DQO / mL. Su preparación se describió en la sección 4.1.3 (preparación del estándar ftalato ácido de potasio).

Estándar de ftalato ácido de potasio (KHP):

Disolver 0,425 g de KHP AR 99,5 % Merck en 400 mL de agua destilada y diluir hasta 500 mL.

(1 mL = 1 mg DQO.)

Tabla 10. Preparación de los estándares de ftalato ácido de potasio (KPH)

Concentración de la disolución	Cantidad de la solución madre de KHP en 100 mL de agua.
100 ppm	10 mL de la solución madre de KHP, aforar con agua hasta 100 mL
50 ppm	5 mL de la solución madre de KHP, aforar con agua hasta 100 mL
20 ppm	2 mL de la solución madre de KHP, aforar con agua hasta 100 mL

5.8.2 Se pipetearon 2,5 mL de estándar de KHP en concentraciones de 1 000 (sln. Madre), 100, 50 y 20 ppm en tubos rotulados de 16 x 100 mm.

5.8.3 Se pipetearon 1,5 mL de la solución de digestión a cada tubo (sección 4.1.1). **Solución de digestión:** Añadir 5,1 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) AR 99,5 % Merck, 84 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) AR 99 % Merck y 16,7 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$) AR 98 % Merck a 250 mL de agua destilada. Diluir a 500 mL en un matraz volumétrico.

5.8.4 Se adicionó 3,5 mL de la solución catalizadora (sección 4.1.2). **Solución catalizadora:** Añadir 2,2 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) AR 99 % Merck a 222,3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado AR 99 % Merck.

Deslice esta solución lentamente por las paredes del tubo ya que si se agrega bruscamente podría romper el tubo de ensayo debido a la

generación de una reacción exotérmica al agregar ácido sulfúrico concentrado. Los tubos se pondrán calientes, y hay que tener cuidado.

5.8.5 Los tubos se llevaron a calentar en un horno a 150 °C por dos horas. Pasada las dos horas se dejaron enfriar los tubos, para su medición.

5.9 Preparación de la curva de calibración

Las mediciones se realizan utilizando una celda cuadrada para todas las muestras, estándares y un mismo blanco.

Para el estudio de validación se leyeron los estándares por triplicado. Se utilizó el programa estadístico RLIN para determinar la concentración de cada muestra a partir de los datos de la curva de calibración y la absorbancia que genera el color desarrollado por cada muestra.

6. Estudio de la precisión y recobro para bicarbonato

El estudio de precisión y recobro para el bicarbonato se realizó con el fin de buscar similitudes entre los métodos volumétricos y fotométricos; ambos métodos son utilizados para determinar la concentración de bicarbonato. Los resultados que a continuación se muestran serán sometidos a pruebas estadísticas para determinar si existen similitudes entre los dos métodos.

6.1 Preparación de las soluciones de bicarbonato

Ampollas certificadas Merck, aforo a 500 mL para tener una concentración de 0,100 N ácido sulfúrico. Merck 60998100011730.

6.1.1 Solución ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,02N: Se utilizaron ampollas certificadas Merck, concentración de 0,100 N aforadas a 500 mL. Se aforó 200 mL de ácido sulfúrico 0,100 N a un volumétrico 1 000 mL.

6.1.2 Estándar de bicarbonato de 1 000 ppm: Pesar aproximadamente 3,0 g de bicarbonato de sodio AR 99 % Merck y calentar por 4 h, a 150 °C. Dejar enfriar y secar en un desecador hasta que se enfríe. Pesar exactamente 1,376 g de NaHCO₃, diluir en 500 mL de agua y luego aforar a 1 000 mL.

6.2 Preparación de los estándares utilizados

Tabla 11. Preparación de los estándares de bicarbonato volumétrico

Concentración del estándar	Preparación del estándar
100 ppm	10 mL de la solución madre de 1 000 ppm en 100 mL de agua desionizada.
50 ppm	5 mL de la solución madre de 1 000 ppm en 100 mL de agua desionizada.
20 ppm	2 mL de la solución madre de 1 000 ppm en 100 mL de agua desionizada.

6.3 Estudio de validación del bicarbonato volumétricamente

6.3.1 Metodología del estudio:

6.3.1.1 Se leyeron las concentraciones de cada uno de los estándares (100, 50 y 20 ppm) tomando 3 alícuotas de 25 mL de cada una de los estándares.

6.3.1.2 Se agregaron 3 gotas de indicador de EASTMAN KODAK.

6.3.1.3 Se tituló utilizando una bureta digital Contiburete de μ 10, hasta un viraje de color verde a verde musgo.

6.3.1.4 Las lecturas se deben realizar rápidamente para evitar la pérdida de bicarbonato en las muestras.

Cada muestra fue analizada por triplicado ($n=3$). Se utilizaron los programas RLIN y UNIVAR para determinar los valores del coeficiente de variación de cada estándar (CV), la pendiente (m), el coeficiente de variación de la pendiente (CVm), el límite de detección al 90 % (LD 90 %), y los valores de recobro absolutos y relativos.

En la tabla 12 se muestran los resultados de las mediciones para el bicarbonato utilizando el método volumétrico.

Tabla 12. Resultados de precisión y recobro para el análisis de bicarbonato volumétrico

Concentración Preparada	CV n=18	Promedio CV	Pendiente (m)	CV (m)	LD (90 %)	ppm de HCO ₃ determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
100	0.5	2.8	1.02	0.31	0.3 ppm	101.8 ± 0.5	1.8	102 %
50	1.6					51.4 ± 1.6	1.4	103 %
20	6.2					22.6 ± 6.2	2.6	113 %
							Promedio	106 %

6.4 Estudio de Validación del bicarbonato fotométricamente

6.4.1 Preparación de los estándares utilizados

Tabla 13. Preparación de los estándares de bicarbonato fotométrico

Concentración del Estándar	Preparación del Estándar
100 ppm	10 mL de la solución madre de 1000 ppm en 100 mL de Agua desionizada.
50 ppm	5 mL de la solución madre de 1000 ppm en 100 mL de Agua desionizada.
20 ppm	2 mL de la solución madre de 1000 ppm en 100 mL de Agua desionizada.

6.4.2 Metodología

Una de las principales ventajas de los kits de prueba de titulación colorimétrica es su sencillo proceso de prueba. La metodología Hanna HI755 es bastante similar, con solo tres pasos simples a seguir en el proceso de medición de la alcalinidad.

- 6.4.2.1 Se encendió la unidad esperando hasta que apareciera "C1" en la pantalla.
- 6.4.2.2 El vial fue llenado hasta la marca de 10 mL con agua del estudio omitiendo el reactivo.
- 6.4.2.3 Se colocó en la cámara de prueba y se esperó a que el colorímetro se ajustará a la solución de referencia.

6.4.2.4 Se agregó exactamente 1 mL de reactivo al vial, invirtiéndolo varias veces para homogenizar el contenido, luego se colocó en la cámara de prueba, presionando el botón del colorímetro para iniciar la fase de prueba. Se anotaron los ppm de alcalinidad.

6.4.2.5 Cada estándar mencionado anteriormente se leyó tres veces.

6.4.2.6 Los valores reportados de carbonato se transformaron a bicarbonato, multiplicando el resultado del instrumento por 1.22 obtenido al dividir la masa del carbonato de calcio entre la masa del bicarbonato, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{1 \text{ mg CaCO}_3}{L}\right) \left(\frac{1 \text{ meq}^- \text{ CaCO}_3}{50.0435 \text{ mg CaCO}_3}\right) \left(\frac{61.01984 \text{ mg HCO}_3^-}{\text{meq}^- \text{ HCO}_3^-}\right)$$

$$= 1.22 \text{ ppm HCO}_3^- \text{ meq}$$

entonces 1 ppm CaCO₃ = 1.22 ppm HCO₃⁻

En la tabla 14 se observan los resultados obtenidos en el estudio de precisión y recobro de las lecturas realizadas por el método fotométrico utilizando el kit de HANAH volumétrico HI755 Checker®HC (Handheld Colorimeter).

Tabla 14. Resultados de precisión y recobro para el análisis de bicarbonato fotométrico

Concentración preparada N=6	CV	Promedio CV	Pendiente	CV (m)	LD (90 %)	ppm de HCO ₃ determinado	Recobro absoluto	Recobro relativo %
100	1.8	5.4	0.912048	0.72	0.8 ppm	91.3 ± 1.8	8.7	91 %
50	3.2					44.9 ± 3.2	5.1	90 %
20	11.3					20.9 ± 11.3	0.9	104 %
							Promedio	95 %

6.5 Comparación de la precisión y recobro para los métodos volumétricos y fotométricos del bicarbonato

En la tabla 15 se muestran los resultados de precisión y recobro que se les realizó a los métodos volumétrico y fotométrico; esta tabla compara las mediciones realizadas simultáneamente entre estos dos métodos, con el fin de buscar similitudes y determinar el mejor método. La concentración de bicarbonato en agua es inestable debido a su desplazamiento a ácido carbónico y CO₂, por lo que es necesario su medición lo más rápido posible, siendo el método de fotometría la más rápida comparada con la volumétrica.

Tabla 15. Comparación de los resultados de precisión y recobro, para los métodos volumétrico y fotométrico

Método	% CV Promedio	Pendiente (m)	Recobro Absoluto	Recobro Relativa
Volumétrico	2.8	1.02	1.9	106%
Fotométrico	5.4	0.91	4.9	95%

6.6 Estudio de pruebas de significancias entre los métodos volumétrico y fotométrico

6.6.1 Prueba de Significancia utilizando los intervalos de pendiente e intercepto

Las pruebas de significancia para las pendientes se realizaron con el programa VALMENT y se obtuvieron los valores que aparecen en la figura 8 y los resultados indican que **hay diferencias significativas** entre los dos métodos tanto al 90 % como al 95 % debido a que los intervalos de valores de la pendiente no contemplan el valor de uno (1) aunque el intercepto contemple el valor de cero. En la figura 8, se muestra la diferencia de ambos métodos.

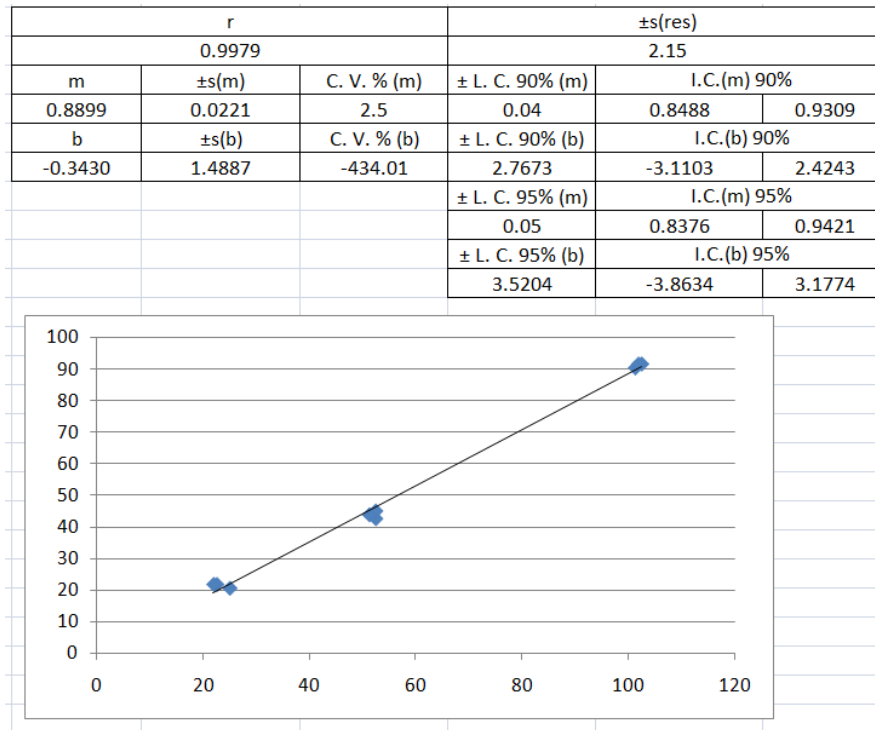


Figura 7. Prueba de significancia entre bicarbonato fotométrico y volumétrico

6.6.2 Prueba de significancia utilizando la hipótesis nula

En la figura 9 se muestran los resultados que se generaron al aplicar la prueba de hipótesis nula a los métodos volumétrico vs fotométrico utilizando el programa computacional STATGRAPHICCenturion XV, versión 15.1.02. Los resultados se interpretan de la siguiente manera:

- **Hipótesis Nula:** No hay diferencias entre los dos métodos
- **Hipótesis Alternativa:** Sí hay diferencia.

Hypothesis Tests for BicTit-BicFot

Sample mean = 6.70111
Sample median = 7.46
Sample standard deviation = 4.24055

t-test

Null hypothesis: mean = 0.0
Alternative: not equal

Computed t statistic = 4.74073
P-V alue = 0.00146257
Reject the null hypothesis for alpha = 0.05.

sign test

Null hypothesis: median = 0.0
Alternative: not equal

Number of values below hypothesized median: 1
Number of values above hypothesized median: 8

Large sample test statistic = 2.0 (continuity correction applied)
P-V alue = 0.0455
Reject the null hypothesis for alpha = 0.05.

signed rank test

Null hypothesis: median = 0.0
Alternative: not equal

Average rank of values below hypothesized median: 1.0
Average rank of values above hypothesized median: 5.5

Large sample test statistic = 2.48787 (continuity correction applied)
P-V alue = 0.0128512
Reject the null hypothesis for alpha = 0.05.

chi-squared test

Null hypothesis: sigma = 1.0
Alternative: not equal

Computed chi-squared statistic = 143.858
P-V alue = 0.0
Reject the null hypothesis for alpha = 0.05

Figura 8. Resultado de la prueba de hipótesis nula utilizando el programa STATGRAPHIC.

Dado que el valor P obtenido por el programa STATGRAPHIC fueron menores que 0,05 para las pruebas (t-test, sign test y chi-squared test) de muestras pareadas y test de Hipótesis fue menor que 0,05, podemos rechazar la hipótesis nula en el nivel de confianza del 95 % por lo que **hay diferencias significativas** al 95 % entre los métodos fotométricos y volumétricos de bicarbonatos.

Debido a la alta correlación entre los dos métodos, se procedió a realizar una regresión simple entre ellos, de modo de obtener una ecuación que relaciona los resultados de titulación con la fotométrica. Como el método de referencia es la titulación, se obtuvo la ecuación que determina el valor por titulación a partir del valor obtenido fotométricamente. Los resultados estadísticos se muestran en la tabla 16 y en la figura 10 la gráfica obtenida con los intervalos de confianza. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$\text{Bicarbonato Titulación} = 0.60 + 1.12 \cdot \text{Bicarbonato Fotométrico}$$

Coefficients

Tabla 16. Regresión simple titulación bicarbonato vs bicarbonato fotométrico

	Least Squares	Standard Error	T Statistic	P-Value
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
Intercept	0.596566	1.65128	0.361276	0.7286
Slope	1.11665	0.0275865	40.4781	0.0000

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	9473.96	1	9473.96	1638.47	0.0000
Residual	40.4753	7	5.78218		
Total (Corr.)	9514.43	8			

Correlation Coefficient = 0.997871

R-squared = 99.5746 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 99.5138 percent

Standard Error of Est. = 2.40462

Mean absolute error = 1.80041

Durbin-Watson statistic = 1.23858 (P=0.0401)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.245104

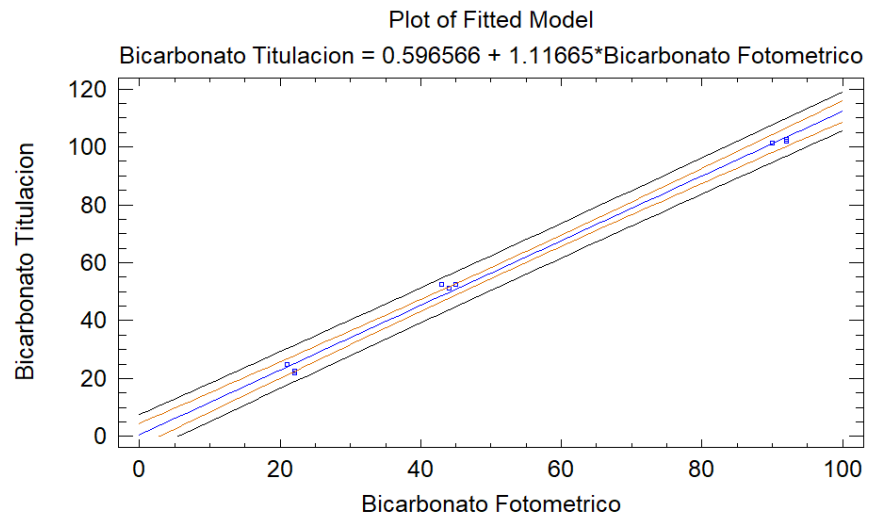


Figura 9. Regresión lineal método fotométrico vs titulación.

7. Validación del método DQO y bicarbonato en el estudio del río Matasnillo

Se seleccionaron 6 estaciones de muestreo a lo largo del río Matasnillo, se colectaron las muestras para aplicar el estudio de lectura de DQO y de bicarbonato utilizando los dos métodos desarrollados (fotométrico y volumétrico). Los resultados de este estudio se muestran en la tabla 17. Estas muestras fueron aprovechadas para realizar otros parámetros fisicoquímicos que se describen en la sección 8 (Estudio utilizando otros parámetros analíticos en las estaciones del 1-6 del río Matasnillo). Los resultados estadísticos empleando el programa VALMET concluyen que hay diferencias significativas al 90 % entre los resultados de bicarbonato fotométricos y volumétricos obtenidos de las estaciones del río Matasnillo, mas no al 95 %. La prueba estadística de hipótesis nula (Statgraphic) indican que no hay diferencias estadísticas entre las estaciones para las dos pruebas diferentes de bicarbonatos al 95 % de confianza. Estos resultados obtenidos con muestras naturales difieren a los resultados obtenidos con estándares de laboratorio. En la tabla 18 se observan los resultados estadísticos.

Tabla 17. Resultados de aplicar los métodos desarrollados a 6 estaciones del río Matasnillo

Muestras de la gira al Río Matasnillo 2018				
No. De la Estación	Muestra	DQO ppm	HCO₃⁻ Vol. ppm	HCO₃⁻ Fot. Ppm
1.	Kiener	<8	122	117
2.	Plaza Ágora	23.7 ± 16.9	134	136
3.	Cemento Panamá	70.7 ± 5.8	134	135
4.	Ricardo Miró	313.5 ± 4.2	198	228
5.	Iglesia Ortodoxa	190.0 ± 4.2	183	206
6.	Grupo Sílabas	138.7 ± 4.3	168	218



Figura 10. Concentraciones de demanda química de oxígeno, bicarbonato volumétrico y fotométrico en las 6 estaciones del río Matasnillo.

Tabla 18. Resultados estadísticos del bicarbonato Rio Matasnillo Volumétrico vs Fotométrico)

Programa "VALMET"					
PROGRAMA DE VALIDACION DE METODOS ANALITICOS					
n =	6	t 90%	2.012		
xprom	156.50	t 95%	2.773		
yprom	173.33				
		r		±s(res)	
		0.9617		15.08	
x _i	y _i	y _{reg}	m	±s(m)	C. V. % (m)
122	117	120.5	1.5325	0.2185	14.3
134	136	138.9			
134	135	138.9	b	±s(b)	C. V. % (b)
198	228	236.9	-66.5051	34.7496	-52.25
183	206	213.9			
168	218	191.0			
			± L. C. 90% (m)		I. C. (m) 90%
			0.44		1.0929 1.9721
			± L. C. 90% (b)		I. C. (b) 90%
			69.9000		-136.4051 3.3949
			± L. C. 95% (m)		I. C. (m) 95%
			0.61		0.9265 2.1385
			± L. C. 95% (b)		I. C. (b) 95%
			96.3665		-162.8716 29.8614

Hypothesis Tests for Fotometric-Volumetric

Sample mean = -16.8333
 Sample median = -12.5
 Sample standard deviation = 21.2548

t-test

Null hypothesis: mean = 0.0
 Alternative: not equal

Computed t statistic = -1.93994
 P-Value = 0.110079
 Do not reject the null hypothesis for alpha = 0.05.

sign test

Null hypothesis: median = 0.0
 Alternative: not equal

Number of values below hypothesized median: 5
 Number of values above hypothesized median: 1

Large sample test statistic = 1.22474 (continuity correction applied)
 P-Value = 0.220671
 Do not reject the null hypothesis for alpha = 0.05.

signed rank test

Null hypothesis: median = 0.0
 Alternative: not equal

Average rank of values below hypothesized median: 3.6
 Average rank of values above hypothesized median: 3.0

Large sample test statistic = 1.4676 (continuity correction applied)
 P-Value = 0.142213
 Do not reject the null hypothesis for alpha = 0.05.

chi-squared test

Null hypothesis: sigma = 1.0
 Alternative: not equal

**8. Estudio utilizando otro parámetros
analíticos en las estaciones 1-6 del río
Matasnillo**

Nota: Los siguientes parámetros analíticos fueron realizados por estudiantes del curso: análisis de agua. Estos parámetros fueron de complemento al trabajo realizado para la DQO y bicarbonato, con el fin de buscar relaciones entre ellos y posibles focos de contaminación.

Se analizaron otros parámetros físico-químicos, como pH, dureza, sólidos totales, sólidos en suspensión, nitratos, nitritos, cloruros, plomo, conductividad, color turbidez, temperatura de la muestra y sodio. Se agruparon utilizando un programa multivariable. Se observan varios grupos; nitrato y nitrito, sólidos suspendidos y sólidos totales, cloruros y plomo,

8.1 Análisis multivariable (componente principal) utilizando Statgraphic.

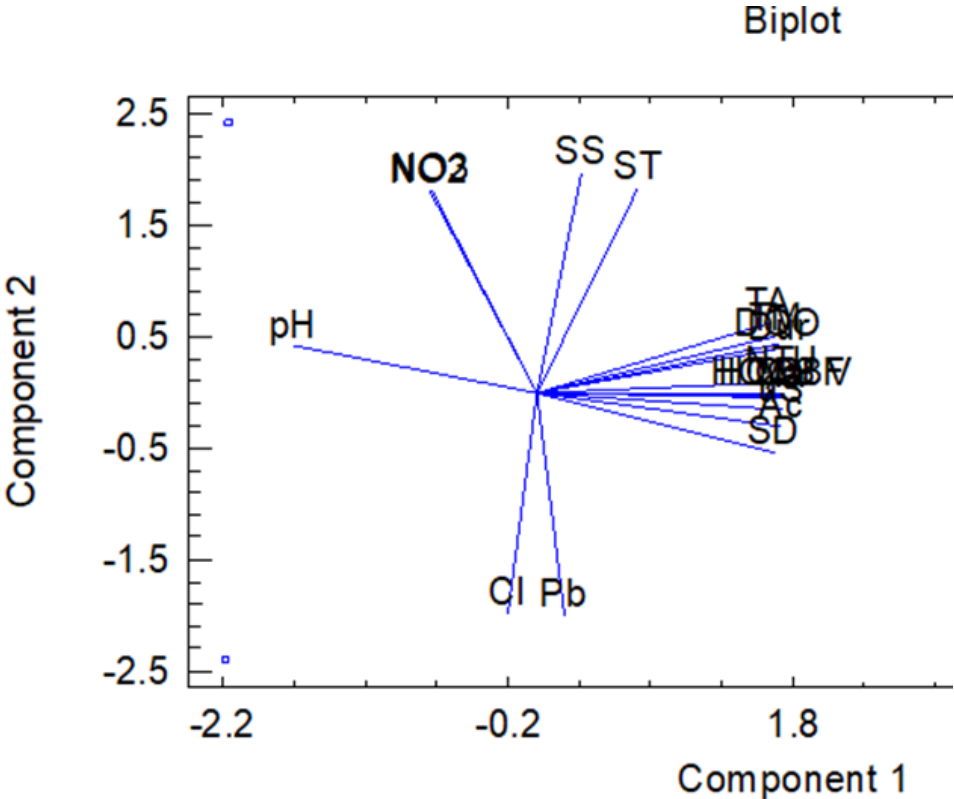


Figura 11. Agrupamiento de los parámetros físico-químicos realizados por componentes principales (Statgraphics)

8.2 Variación del pH entre las estaciones

A continuación, se aprecian los resultados obtenidos para la variación del pH en las 6 estaciones. En la figura 13a se aprecia la variabilidad y en la figura 13b se observa en el mapa los cambios del pH.

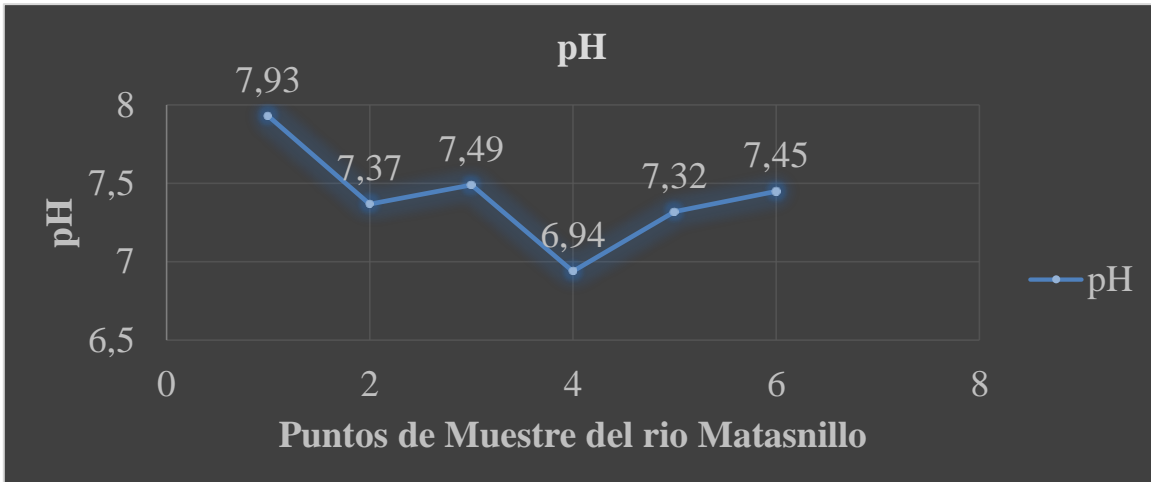


Fig.13a

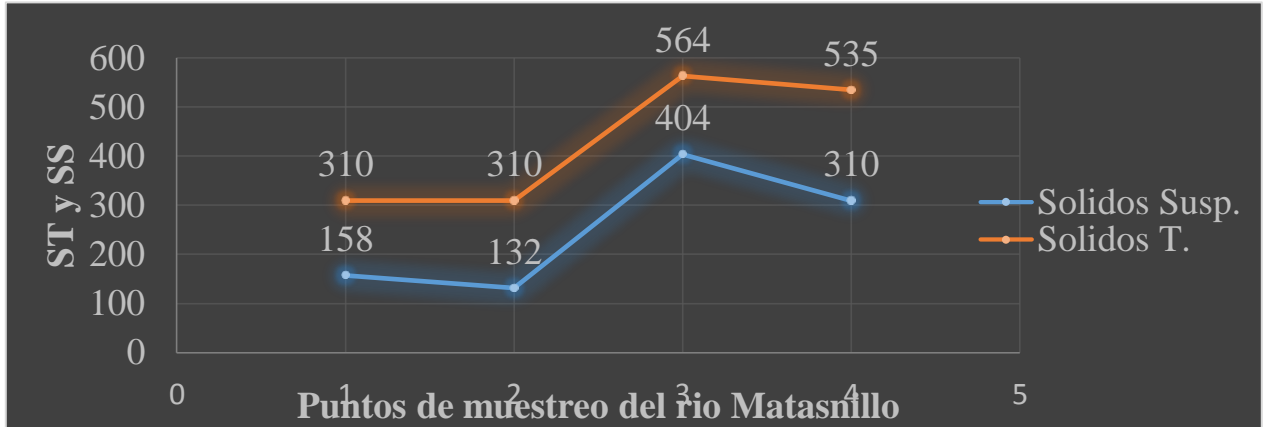


Fig. 13 b

Figura 12a y 13b. Variación del pH en las 6 estaciones del río Matasnillo.

8.3 Variación de los sólidos totales (ST) y sólidos suspendidos (SS) entre las estaciones

A continuación, se aprecian los resultados obtenidos para la variación de los sólidos totales y sólidos suspendidos en las 6 estaciones. En la figura 14a se aprecia la variabilidad y en la figura 14b se observa en el mapa los cambios de



los sólidos totales y sólidos disueltos.

Fig. 14a



Fig. 14 b

Figura 13a y 14b. Variación de los sólidos totales y sólidos en suspensión en las 6 estaciones de muestreo del río Matasnillo

8.4 Variación de los nitratos y nitritos en las estaciones

A continuación, se aprecian los resultados obtenidos para la variación de los nitratos y nitritos en las 6 estaciones. En la figura 15a se aprecia la variabilidad de los nitratos y nitritos y en la figura 15b se observa en el mapa los cambios del de los nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-).

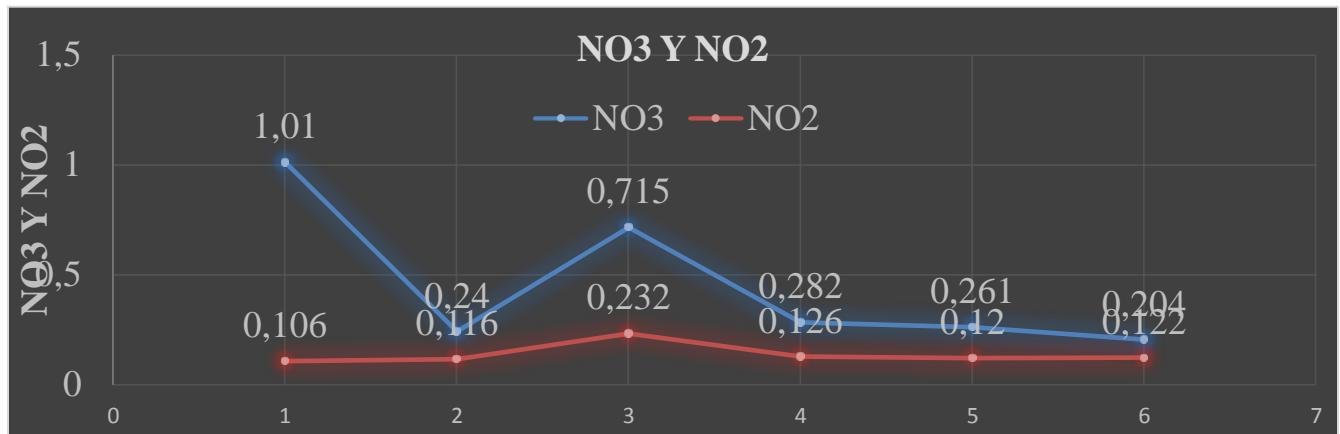


Fig. 15a



Fig. 15b

Figura 14^a y 15b. Variación del nitrato y nitrito en las 6 estaciones del río Matasnillo

8.5 Variación del cloruro y el plomo en las estaciones

A continuación, se aprecian los resultados obtenidos para la variación de cloruros y plomo en las 6 estaciones. En la figura 16a se aprecia la variabilidad del cloruro y plomo; en la figura 16b se observa en el mapa los cambios de cloruros y plomo a lo largo del avance en las 6 estaciones.

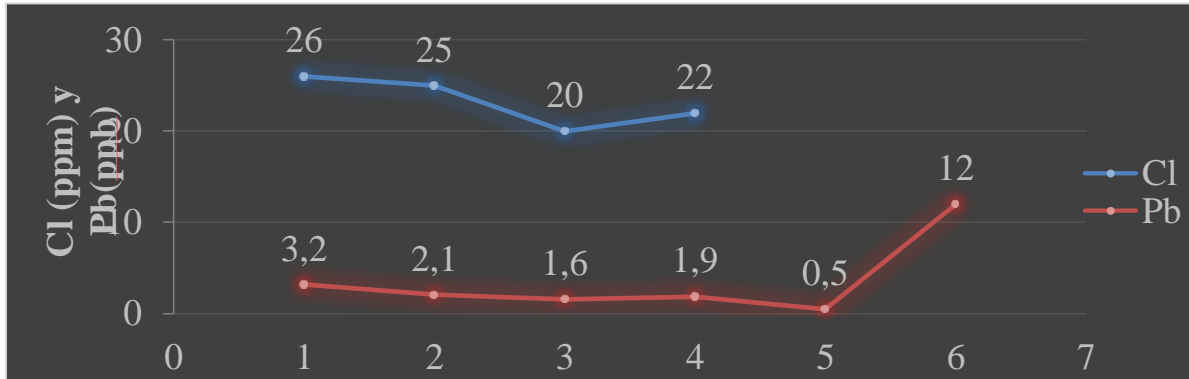


Fig.16a



Fig 16 b

Figura 15a y 16b. Variación del cloruro y plomo en las 6 estaciones del río Matasnillo

8.6 Variación de los sólidos disueltos, conductividad, dureza, color, alcalinidad, turbidez, tempera de la muestra y sodio

A continuación, se aprecian los resultados obtenidos para la variación de los sólidos disueltos (SD), conductividad (Cond), dureza (Dur), color (Col), alcalinidad (Alc) acidez (Ac), turbidez (NTU), temperatura de la muestra (T.M.) y sodio (Na^+) en las 6 estaciones. En la figura 17a se aprecia la variabilidad y en la figura 16c se observa en el mapa los cambios de los sólidos disueltos (SD), conductividad (Cond), dureza (Dur), color (Col), alcalinidad (Alc) acidez (Ac), turbidez (NTU), temperatura de la muestra (T.M.) y sodio (Na^+). En la figura 17b se muestran los parámetros analizados juntos con los valores reportados en cada una de estaciones analizadas. En la figura 17c se observa la variación de algunos parámetros al transcurrir por las 6 estaciones del estudio.

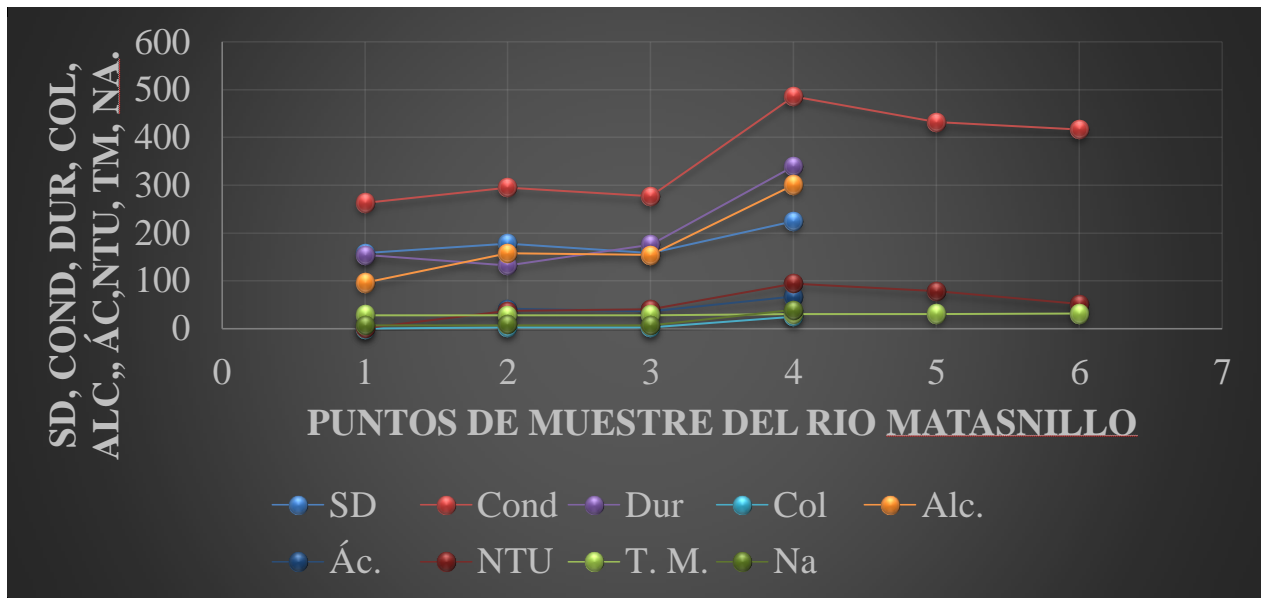


Fig.17a

Tabla 19. Resultados físicos-químicos a las 6 estaciones del río Matasnillo

No. De Estación	Nombre de la estación	SD (sólidos disueltos) mg/L	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	Dureza ppm CaCO_3	Color unidades Pt-Co	Alcalinidad ppm HCO_3^-	Acidez	Turbidez NTU	T.M.	Sodio ppm Na^+
1	KIENER	158	263	154	0	96		0,66	28,6	6,6
2	AGORA	178	295	132	2,5	158	41	37	27,7	8,4
3	FIBROPAN	160	277	176	2,5	154	36	40	28,4	7,9
4	R. MIRO	225	486	340	2,5	301	67	94	30,4	39
5	ORTODOXA		432					78	30,5	
6	SILABA		417					51.5	30,9	



Fig. 17b

Figura 16. Variación de los sólidos disueltos, conductividad, dureza, color, alcalinidad, turbidez, temperatura de la muestra y sodio; en las 6 estaciones del río Matasnillo.

9. Conclusiones

Se alcanzaron tanto los objetivos generales como específicos.

Se pudieron aplicar las técnicas analíticas de demanda química de oxígeno (DQO) y bicarbonato a muestras de río.

Se validó el método modificado manual colorimétrico EPA 410,4 para la determinación de la demanda química de oxígeno, obteniendo un coeficiente de variación promedio de 7,4% y un límite de detección de 7,9 ppm de DQO, recomendando la utilización del blanco y una única celda rectangular.

Las técnicas desarrolladas se aplicaron para la determinación de DQO en aguas del río Matasnillo, en la cual se pudo apreciar niveles muy variados de DQO (23,7 ppm – 313 ppm (DQO)), debido a posible contaminación antropogénica por materia orgánica. Los valores máximos se observaron en las estaciones Super 99, Ricardo Miró y Multiplaza, respectivamente de mayor a menor.

Los resultados del estudio para bicarbonato se sometieron a un análisis estadístico de pruebas significativas (P-value para muestras pareadas y MetComper), en donde se demostró que hay diferencias significativas al 95 % entre los métodos fotométricos y volumétricos de bicarbonatos, aunque por su alta correlación, se pudo obtener una regresión lineal significativa que se observa a continuación.

$$\text{Bicarbonato Titulación} = 0,60 + 1,12 * \text{Bicarbonato Fotométrico}$$

Ambos métodos ofrecieron coeficiente de variación muy buenos, pero el método de volumétrico con un coeficiente de variación promedio de 2,8 % y un límite de detección de 0,3 ppm de bicarbonato resultó mejor que el método fotométrico con un coeficiente de variación promedio de 5,3 % y un límite de

detección de 0,8. Si se utiliza el método fotométrico recomendamos multiplicar el valor que refleja el kit por el factor de relación 1,22 de modo de convertir el valor reportado por el kit de carbonatos a valores de bicarbonatos, especie más común en aguas nacionales.

En el estudio realizado a las 6 estaciones del río Matasnillo se apreció el nivel de contaminación hasta llegar al mar, demostrando que podemos tener posibles contaminante durante el recorrido del mismo, esto teniendo en cuenta los resultados que se realizaron en la sección 8 (Estudio utilizando otros parámetros analíticos en las estaciones del 1 al 6 del río Matasnillo).

10. Referencias bibliográficas

APHA. 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. AWWA/PHA-WEF (American Water Works Association, American Public Health Association, Water Environment Federation). Franson, M.A., Ed. 19a. ed. Washington, D.C. EEUA.

ASTM 1994 Annual Book of Standards. **Determination of water alkalinity.**

Method ASTM D. pág. 1067-92

Bower, C. A. and I. V. Wilcox. 1965. **Soluble salts. In. Methods of soil analysis.** Part 2: pág. 933-951.

Chacón, M. (2016) **Análisis físico y químico de la calidad del agua.** 1st ed. Colombia; Ediciones USTA, pág. 59-67.

Chavira-Rodríguez J. G. y J. Z. Castellanos-Ramos. 1987. **Sales solubles.** In A. Aguilar-Santelises, J. D. Etchevers Barra y J. Z. Castellanos-Ramos. (Eds.) **Análisis químico para evaluar la fertilidad del suelo. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo.** Publicación Especial. No. 1 pág. 120-121.

Enriquez-Reyes, S. A. 1987. **Carbonatos.** In Aguilar-Santelises A., J. D. Etchevers Barra y J. Z.

García, J., et al. (2008) **Tratamiento de los residuos generados por el método tradicional de reflujo abierto y por el método alternativo,** Vol. 1 México. pág. 13-20.

Gaucher G. 1971. **Tratado de pedología agrícola.** Ed. Omega. Barcelona. España. Pág. 136.

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. (17 de mayo de 2000). Calidad del agua. Determinación de la acidez y determinación de la alcalinidad, NTC-4803 . Bogotá, D.C.: Icontec.

Jenkins, D. (1983). Química del agua. 1st ed. México: Limusa, pág. 41.

Jeris, 1992. En **“Determinación de componentes orgánicos”.** 5220.C. Reflujo cerrado método titulométrico. Secc. 5-17 a 18. APHA-AWWA-WPCF.

Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.
Franson, M.A., Dir. Ed. Ediciones Díaz de Santos, S.A. Madrid, España.

Muñoz, A. V. (2016). **Gestión y conservación de aguas y suelos**.

Ojeda O. D. 1965. **Apuntes de la clase de Química Agrícola aplicada**. E. N. A.

Ramalho, R. 1990. **Tratamiento de Aguas Residuales**. Ed. Reverte, S.A. España.

Romero, J. (2002). **Calidad del agua**. (Tercera edición). Colombia: Escuela Colombiana de Ingeniería.

Standard Methods for the Examination of water and wasterwater 14 thEdition
1975, APHA-AWWA-WPCF

Suchier, A. 1931. Zur titrationmethode nach winkler und warder ztsehr.
[Angewandte chemie](#). Frankfurt am main.nr. 25. Pág. 534- 536