



**INSTITUTO NACIONAL DE CIENCIAS AGRÍCOLAS**

**DEPARTAMENTO DE BIOFERTILIZANTES  
Y NUTRICIÓN DE LAS PLANTAS**

**LABORATORIO DE AGROQUÍMICA**

**MANUAL DE TÉCNICAS ANALÍTICAS  
PARA EL ANÁLISIS  
DE LAS AGUAS RESIDUALES**

**DR.C. VÍCTOR M. PANEQUE PÉREZ**

**Ms.C. JUAN M. CALAÑA NARANJO**

**Ms.C. MAIDA CALDERÓN VALDÉS**

**ESP. YENIA BORGES BENÍTEZ**

**ESP. TOMÁS C. HERNÁNDEZ GARCÍA**

**ESP. MÁXIMO CARUNCHO CONTRERAS**

***Corrección y edición.*** María Mariana Pérez Jorge  
***Diseño y realización:*** Yamila Isabel Díaz Bravo  
***Diseño gráfico:*** Janet Díaz Valdés

## **SOBRE LA PRESENTE EDICIÓN:**

© Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas (INCA), 2010  
© Víctor M. Paneque Pérez  
ISBN: 978-959-7023-50-0

Ediciones INCA  
Gaveta postal 1, San José de las Lajas,  
La Habana, Cuba, CP 32 700

*A la memoria de  
V́ctor Manuel Paneque Ṕrez*

# ÍNDICE

**INTRODUCCIÓN / 5**

**FUNDAMENTACIÓN / 6**

**CONCEPTOS BÁSICOS / 6**

**TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS AGUAS**

**RESIDUALES / 10**

Determinación del potencial hidrógeno / 10

Análisis de aguas residuales oscuras / 11

*Procedimiento para aclarar las aguas residuales oscuras / 12*

Determinación de ácidos libres en aguas residuales claras / 13

Determinación de ácidos libres en aguas residuales oscuras / 15

Determinación de la conductividad eléctrica y las sales solubles totales / 17

Determinación de carbonatos y bicarbonatos en aguas residuales claras / 19

Determinación de carbonatos y bicarbonatos en aguas residuales oscuras / 21

Procedimiento para determinar calcio y magnesio en aguas residuales claras. Método volumétrico / 25

*Determinación de calcio+magnesio y calcio y magnesio / 27*

Determinación de calcio y magnesio en aguas residuales oscuras / 29

Determinación de potasio y sodio solubles. Método de fotometría de llama / 29

*Confección de los gráficos de potasio y sodio / 31*

Determinación de relación de absorción de sodio / 34

Determinación de potasio total / 34

Determinación de cloruros para aguas residuales claras / 36

Determinación de cloruros para aguas residuales oscuras / 39

Determinación de sulfatos solubles / 39

Determinación de fósforo soluble para aguas residuales claras / 42

Determinación de fósforo soluble para aguas residuales oscuras / 47

Determinación de la materia orgánica en aguas residuales / 49

*Procedimiento para aguas residuales de la producción de azúcar crudo y refino / 50*

*Determinación de materia orgánica en residual de levadura torula / 56*

*Determinación de materia orgánica en aguas residuales de la producción de alcohol / 57*

*Determinación de materia orgánica en mezclas de residual de crudo con residual de torula o residual de alcohol / 59*

Determinación de elementos totales en aguas residuales / 60

*Determinación de fósforo total / 62*

*Determinación de nitrógeno total / 68*

**CRITERIOS PARA LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS / 74**

## **INTRODUCCIÓN**

La producción de aguas residuales de la industria azucarera y sus derivados es importante, por su composición química y orgánica, y por la influencia negativa en las condiciones del medio ambiente, ya que cuando son vertidas o depositadas en lugares inadecuados, sin recibir tratamiento previo, las afectaciones al ambiente son notables, por la gran cantidad de aguas residuales que se producen (más de 80 millones  $\text{m}^3 \cdot \text{año}^{-1}$ ) y por su distribución en todo el país. Esa situación ha generado la necesidad de buscar solución por medio de tratamiento o utilización de esos residuales, de modo que se pueda eliminar la contaminación que producen. La base para decidir el tratamiento o la utilización de esas aguas residuales es su composición química y, para ello, se necesita disponer de técnicas analíticas que posibiliten hacer su caracterización, para tomar decisiones y realizar las acciones correspondientes. En el país, no existen documentos o textos que contengan las metodologías o técnicas analíticas especializadas para analizar y caracterizar esas aguas. En la metodología para el uso de los residuales en el fertirriego de la caña de azúcar (Paneque *et al.*, 1989), se hace mención a la necesidad de esa caracterización y cuáles son los elementos que deben determinarse para caracterizarlas y tener criterio para su utilización. Tomando en cuenta esas necesidades, se realizó este trabajo con los siguientes objetivos:

1. Estudiar y determinar cuáles son los elementos que participan en la caracterización de las aguas residuales.
2. Conocer cuáles son las técnicas analíticas más adecuadas para realizar esas determinaciones.



3. Diseñar y confeccionar un documento que recoja todas esas técnicas, que constituya un manual de técnicas analíticas para la caracterización química de las aguas residuales.

## **FUNDAMENTACIÓN**

Las aguas residuales se utilizan para el riego y la fertilización de los cultivos; por ello, es necesario caracterizarlas y determinar si tienen la calidad requerida para emplearlas en la agricultura, conocer sus factores limitantes o si contienen nutrientes, que puedan sustituir los fertilizantes químicos para los cultivos. Los métodos utilizados para analizar las aguas residuales son iguales a los empleados para evaluar aguas de riegos normales, con la diferencia de que, por lo general, las aguas residuales son de color oscuro y es necesario “aclararlas” para hacer algunas determinaciones. Además, en los residuales es necesario determinar N, P y K total y materia orgánica.

## **CONCEPTOS BÁSICOS**

En el manual se usan conceptos y expresiones en la redacción de las técnicas analíticas, que es importante que el técnico se familiarice con ellas:

*Agua:* Siempre se refiere a agua destilada

*Transferir:* Se refiere a pasar una sustancia de un recipiente a otro, siempre de forma cuantitativa

*Enrasar:* Siempre se hace a temperatura ambiente

*Volumen exacto:* Siempre se medirá con pipeta o bureta, nunca con probeta

*Pesadas:* Las pesadas de las muestras siempre se harán en balanzas analíticas, salvo que en la técnica analítica se exprese otra cosa



*Equivalente químico:* Se refiere al peso atómico o molecular de un átomo, ion o molécula entre la valencia en ejercicio. Si la sustancia participa en una reacción de oxidación-reducción, entonces el divisor será el número de electrones que se ganen o pierdan en la reacción según el caso.

Cuando en la técnica analítica se expresa: pese 2.5 g de reactivo químicamente puro o su equivalente, según el grado de pureza, quiere decir que se necesitan 2.5 g de reactivo químicamente puro ó 100 % de pureza. Si el reactivo que se va utilizar tiene pureza menor a 100 %, entonces será necesario hacer un cálculo para conocer qué cantidad de reactivo hay que pesar para tener 2.5 g del reactivo con 100 % de pureza. Para ello, es necesario conocer la pureza del reactivo que se va a utilizar.

$$X = 100 \times 2.5 \text{ g} / \% \text{ pureza del reactivo.}$$

donde: X es lo que se debe pesar para obtener un reactivo con 100 % de pureza. Para esto es imprescindible conocer el porcentaje de pureza del reactivo que se va a emplear.

### **Cuando se está en presencia de una sal**

Ejemplo: Se necesita preparar una solución 0.1 N de NaCl, para lo cual hacen falta 5.844 g de NaCl químicamente puro. Entonces, es necesario conocer qué cantidad de NaCl de 99 % de pureza para tener 5.844 g de 100 % de pureza.

Se calcula por regla de tres:

$$X = 5.844 \times 100 / 99$$

$$X = 5.903 \text{ g}$$

Se necesita pesar 5.903 g de NaCl de 99 % de pureza, para tener 5.844 g de 100 % de pureza.

**Cuando se está en presencia de un ácido**

Ejemplo: Preparar una solución 0.5 N de  $H_2SO_4$ . Tomar 24.5 g de  $H_2SO_4$  químicamente puro y diluirlo en un litro. El  $H_2SO_4$  es líquido y no es recomendable pesarlo, entonces se tiene que medir un volumen que contenga esa cantidad de ácido, teniendo en cuenta su pureza y densidad. Se tiene un  $H_2SO_4$  de 96 % de pureza y  $d=1.8427 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; es necesario tomar una cantidad de  $H_2SO_4$  que contenga 24.5 g de este puro (100 %).

Se aplica la fórmula:

$$\text{mL de ácido} = (\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) / (d \times \text{pureza}) = (24.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}) / [(1.8427 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) \times (0.96)] = 13.85 \text{ mL}.$$

Luego, para preparar una solución de  $H_2SO_4$  0.5 N, se tiene que medir 13.9 mL de reactivo para un litro de solución.

Para las bases se sigue el mismo procedimiento que para las sales:

- ★ Según la fórmula para el cálculo volumétrico  $VN = V'N'$ , las soluciones de igual normalidad se corresponden en volumen
- ★ Una solución molar es la que tiene un mol (peso molecular) por litro. Una solución normal es la que tiene un equivalente químico por litro
- ★ Siempre que en una técnica analítica el objeto de estudio sea un filtrado, ese se recogerá en recipientes y con embudos secos
- ★ En los análisis volumétricos solo pueden hacerse comparaciones y operaciones analíticas con soluciones de la misma normalidad.





- ⇒ Cuando la muestra se haya “refrescado” pese exactamente, con cuidado y de la forma más ágil posible, para que la muestra no tome humedad del aire, 20.4216 g del biftalato de potasio químicamente puro, o sea equivalente, tomando en cuenta la pureza del reactivo
- ⇒ Transfiéralos de forma cuantitativa y con cuidado a un matraz aforado de 1000 mL. Añada agua destilada recientemente hervida, libre de CO<sub>2</sub>, para disolver el biftalato. Posteriormente, añada agua hasta el enrase. Agite
- ⇒ Envase en pomo plástico como “solución patrón de 0.1N de biftalato de potasio”
- ⇒ Esta solución se puede utilizar para valorar soluciones de hidróxidos, utilizando la fenolftaleína como indicador. Esta solución es un patrón ácido.

### **Abreviaturas y signos más utilizados**

x- indica multiplicación

/- indica división

1e- indica número de electrones cedidos

1N- expresa normalidad de una solución

Dil.= dilución

EQ= equivalente químico

MO= materia orgánica

PM= peso molecular

Sol.= solución

## **TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS AGUAS RESIDUALES**

### **DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE HIDRÓGENO**

#### **Para aguas claras y oscuras**

El pH es un valor que indica la concentración de iones H<sup>+</sup> u OH<sup>-</sup> en el agua, indicando estados de acidez o alcalinidad.



## **Procedimiento para aclarar las aguas residuales oscuras**

Cuando se analizan las aguas residuales que tienen color oscuro, no pueden hacerse valoraciones y determinaciones colorimétricas directas, porque no es posible apreciar los cambios de color. Por ello, es necesario decolorarlas antes de hacer los análisis, para poder determinar el calcio (Ca), el magnesio (Mg), los cloruros (Cl) y el fósforo (P).

### *Equipos y utensilios*

- ♦ Pipetas de 10, 25 y 50 mL
- ♦ Erlenmeyer de 250 mL
- ♦ Mechero o plancha eléctrica
- ♦ Matraces aforados de 250 mL

### *Reactivos*

- ♦ Ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ )
- ♦ Peróxido de hidrógeno concentrado ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

### *Técnica analítica*

1. Tomar con pipeta 50 mL del agua residual y transferirlos a un Erlenmeyer de 200 mL
2. Calentar hasta aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ . Añadir 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 2.5 mL de  $\text{HNO}_3$ . Agitar y calentar durante 10 minutos o el tiempo suficiente para lograr que el agua se aclare. Debe quedar incoloro o amarillo claro.
3. Separar del calor y enfriar. Transferir a un matraz aforado de 250 mL. Hacer lavados del Erlenmeyer para lograr que todo el residual pase al matraz. Enrase y agite.

Las aguas que sean “aclaradas” con el método antes expuesto no se pueden utilizar para determinar  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , ni ácidos libres, porque al añadir  $\text{NO}_3\text{H}$  para aclararlas se modifican esas características.

Después que las aguas residuales oscuras se someten al proceso de decoloración, las técnicas analíticas para sus





pequeña para prepara 1 L (aproximadamente 3 mL de ácido sulfúrico concentrado). Por ello, se recomienda preparar una solución 0.5 N de  $H_2SO_4$  y tomar esta como base para preparar la solución 0.1 N.

Se procede de la forma siguiente:

### **Solución $H_2SO_4$ 0.5 N**

- ♦ Tomar 24.5 g de  $H_2SO_4$  químicamente puro. Como el  $H_2SO_4$  no es recomendable pesarlo, se mide un volumen que contenga esa cantidad de  $H_2SO_4$ , tomando en cuenta su pureza y densidad (ver ejemplo en los conceptos básicos).

Nota: La solución de NaOH 0.1N se valora con una solución patrón de biftalato de K 0.1N, la cual se prepara según lo expresado en conceptos básicos. La solución 0.1N de  $H_2SO_4$  se valora con la de NaOH 0.1N, una vez que se conozca la normalidad exacta de aquella solución.

### **Preparación de la solución 0.1 N de $H_2SO_4$**

- ♦ De la solución patrón sulfúrica 0.5 N se toman exactamente 200 mL con pipeta y se transfieren a un matraz aforado de 1000 mL
- ♦ Después se añade agua hasta el enrase y se agita
- ♦ Esta solución es 0.1N. Es necesario valorarla con la solución 0.1N de NaOH patrón o Fixanal, usando fenolftaleína como indicador
- ♦ Calcule la N por la fórmula. Se valora con la solución 0.1N de NaOH una vez que se conozca la normalidad exacta de aquella solución:  $VN(H_2SO_4) = V'N'(NaOH)$

### **Solución HCl 0.1 N.** Peso molecular HCl= 36.46 g

- ♦ Pese 3.65 g de HCl químicamente puro (como no es recomendable pesar se mide un volumen que contenga esa cantidad de HCl puro), procediéndose de la



- del beaker con la muestra y lea el pH. El pH tiene que ser menor que 4.
2. Valore el contenido del beaker utilizando solución 0.1N de NaOH gota a gota y agitando. La valoración termina cuando el pH de la solución sea 4. Anote los mililitros de NaOH 0.1N consumidos en la valoración.
  3. Calcule el contenido de ácidos libres (HCl) de la muestra, tomando en cuenta que 1 mL de NaOH 0.1N= 0.00365 g de HCl o utilizando la fórmula:

$$\% \text{ HCl} = \text{mL de NaOH } 0.1\text{N} \times 0.015$$

El cálculo es igual que para aguas claras

*Cálculos:* Expresa el resultado como porcentaje de HCl de la forma siguiente:

$$\% \text{ de HCl} = \text{mL de NaOH } 0.1 \text{ N} \times 0.015$$

El factor 0.015 se obtiene teniendo en cuenta la normalidad de NaOH y la parte alícuota que se toma de la muestra de agua= 25 mL y 1 mL de NaOH 0.1 N= 0.00365 g de HCl.

(mL de NaOH 0.1 N) x (0.00365) Parte alícuota

% de HCl 100

$$\% \text{ de HCl} = \text{mL de NaOH } 0.1 \text{ N} \times 0.015$$

### *Técnica analítica*

1. Tome 25 mL de agua residual medidos con pipeta y transfíralos a un beaker o Erlenmeyer de 100 a 125 mL.
2. Añada tres gotas del indicador bromocresol verde. La solución debe tomar color amarillo (pH<4)
3. Valore con solución NaOH 0.1N gota a gota hasta que se obtenga el primer cambio a azul.



## DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y LAS SALES SOLUBLES TOTALES

Se basa en la propiedad que tienen los iones de conducir la corriente eléctrica cuando están disueltos en agua. Esa conductividad es proporcional a las sales disueltas.

### *Equipos y utensilios*

- ♦ Conductímetro
- ♦ Beaker de 100-125 mL
- ♦ Termómetro con rango de temperatura de 20 a 50°C

### *Técnica analítica*

1. Transfiera aproximadamente 60 mL de agua residual a un beaker de 100-125 mL
2. Ajuste el conductímetro según las indicaciones para el equipo y determine la conductividad del agua residual utilizando una celda de la cual se conozca el valor de su constante (K)
3. Anote la lectura como valor de  $CE_t$
4. Determine la temperatura del agua en el momento de hacer la lectura y anote ese valor como t
5. Con el valor de t se busca el valor de  $F_t$  en la Tabla 1 que contiene los valores de corrección de temperatura para llevar de  $CE_t$  a  $CE_{(25^\circ C)}$

### *Cálculos*

$$CE_{(25^\circ C)} = (CE_t) \times (F_t) \times (K)$$

donde:

$CE_t$  = lectura de la conductividad del agua residual

$F_t$  = factor de corrección de la temperatura que se busca en la Tabla

$K$  = constante de la celda del conductímetro

El valor de  $CE_{25^\circ C}$  se expresa en  $\text{mmhos.cm}^{-1}$  a 25°C

Entonces: ppm de sales solubles totales =  $(CE_{25^\circ C}) \times (640)$

donde: 640 es un factor para convertir  $CE_{25^\circ C}$  a SST en ppm

**Tabla 1. Factores de corrección de temperatura para conductividad eléctrica a 25°C (CE<sub>25°C</sub> = CE x K x F) K=88**

°C	f <sub>t</sub>	°C	f <sub>t</sub>	°C	f <sub>t</sub>	°C	f <sub>t</sub>
15.0	1.247	24.0	1.020	28.0	0.943	32.0	0.873
16.0	1.218	24.2	1.016	28.2	0.940	32.2	0.870
17.0	1.189	24.4	1.012	28.4	0.936	32.4	0.867
18.0	1.163	24.6	1.008	28.5	0.934	32.5	0.866
19.0	1.136	24.8	1.004	28.6	0.932	32.6	0.864
20.0	1.112	25.0	1.000	28.8	0.929	32.8	0.861
20.2	1.107	25.2	0.996	29.0	0.925	33.0	0.858
20.4	1.102	25.4	0.992	29.2	0.921	33.5	0.850
20.6	1.097	25.5	0.990	29.4	0.918	34.0	0.843
20.8	1.092	25.6	0.988	29.5	0.916	34.5	0.836
21.0	1.087	25.8	0.983	29.6	0.914	35.0	0.829
21.2	1.082	26.0	0.979	29.8	0.911	35.5	0.822
21.4	1.078	26.2	0.975	30.0	0.907	36.0	0.815
21.6	1.073	26.4	0.971	30.2	0.904	36.5	0.808
21.8	1.068	26.5	0.969	30.4	0.901	37.0	0.801
22.0	1.064	26.6	0.967	30.5	0.899	37.5	0.794
22.2	1.060	26.8	0.964	30.6	0.897	38.0	0.788
22.4	1.055	27.0	0.960	30.8	0.894	39.0	0.775
22.6	1.051	27.2	0.956	31.0	0.890	40.0	0.763
22.8	1.047	27.4	0.953	31.2	0.887	41.0	0.750
23.0	1.043	27.5	0.952	31.4	0.884	42.0	0.739
23.2	1.038	27.6	0.950	31.5	0.882	43.0	0.727
23.4	1.034	27.8	0.947	31.6	0.880	44.0	0.716
23.6	1.029			31.8	0.877		
23.8	1.025	°C=grados Celsius		f <sub>t</sub> =factor de corrección			

Método para hallar la constante de la celda (si no se conoce): Se prepara una solución de KCl 0.01 N y se mide la temperatura al momento de hacer las mediciones.

$$K = (CE \times F_t) / (CE_{25^\circ C})$$

donde:

CE<sub>a 25°C</sub> = 1.4118 mmhos.cm<sup>-1</sup> que es la CE 25°C de la solución de KCl 0.01 N (patrón)

CE = lectura del equipo de la solución de KCl 0.01 N

F<sub>t</sub> = factor de temperatura (buscar en la Tabla 1)

## **DETERMINACIÓN DE CARBONATOS Y BICARBONATOS EN AGUAS RESIDUALES CLARAS**

En condiciones normales los aniones  $\text{CO}_3^{=}$  y  $\text{HCO}_3^-$  se consideran nocivos para las plantas, por lo que siempre es necesario evaluarlos. Estos aniones se determinan por métodos volumétricos clásicos.

Equipos y utensilios

- ♦ Pipeta de 25 mL
- ♦ Bureta de 25 mL
- ♦ Erlenmeyer o beaker de 125 mL
- ♦ Balanza analítica
- ♦ Matraces aforados de 100 y 1000 mL
- ♦ Frascos goteros de 100 mL

*Reactivos*

- ♦ Solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 N
- ♦ Fenolftaleína al 1 % (indicador)
- ♦ Bromocresol verde al 0.05 % (indicador)

*Técnica analítica*

- a) Determinación de  $\text{CO}_3^{=}$  Esta técnica se realiza si el  $\text{pH} > 7.8$
1. Tome 25 mL de agua y transfíralos a un Erlenmeyer de 125 mL
  2. Añada tres gotas de fenolftaleína (indicador) y observe:
    - ♦ Si la solución se queda incolora, indica que no hay iones  $\text{CO}_3^{=}$
    - ♦ Si la solución toma color rosado indica que hay  $\text{CO}_3^{=}$
  3. Valorar con solución de ácido sulfúrico 0.01 N gota a gota hasta que cambie a incolora
  4. Anote el volumen consumido (mL). Este volumen se multiplica por 2 y ello expresa los mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que se utilizan para los cálculos del  $\text{CO}_3^{=}$ .

**Cálculos**

$$\text{CO}_3^- (\text{ppm}) = (\text{mL de H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N}) \times (12)$$

porque:

$$1 \text{ eqq de CO}_3^- = 60/2 = 30 \text{ g (eqq. equivalente químico)}$$

$$1 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N} = 0.0003 \text{ g de CO}_3^-$$

Entonces:

$$\text{CO}_3^- (\text{ppm}) = (\text{mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N}) \times 0.0003 \times 1\,000\,000/25$$

b) Determinación de  $\text{HCO}_3^-$ . Esta técnica se realiza si el pH 4 a 7.7)

1. Al recipiente que contiene la solución donde se determinó el  $\text{CO}_3^-$  se le añaden dos o tres gotas de bromocresol verde (indicador)
2. Valorar añadiendo gota a gota con solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 N hasta que se obtenga el color amarillo, que es el fin de la valoración (azul, verde, amarillo)
3. Se anota el volumen consumido en la valoración

Entonces:

- ♦ Si la muestra no tenía  $\text{CO}_3^-$ , los mililitros gastados en la valoración se toman para el cálculo del  $\text{HCO}_3^-$
- ♦ Si había presencia de  $\text{CO}_3^-$  entonces se toma el volumen consumido en la valoración del  $\text{CO}_3^-$  (sin multiplicar) y se resta del volumen total obtenido en la valoración del  $\text{HCO}_3^-$ . Ese volumen es el que se utiliza en los cálculos para determinar el  $\text{HCO}_3^-$ .

**Cálculos**

$$\text{HCO}_3^- (\text{ppm}) = (\text{mL de H}_2\text{SO}_4) \times (61)$$

Porque: 1 eqq de  $(\text{HCO}_3^-) = 61 \text{ g}$

$$1 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N} = 0.00061 \text{ g de HCO}_3^-$$

$$\text{HCO}_3^- \text{-ppm} = [(\text{mL de H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N}) \times (0.00061) \times (1\,000\,000)] / 10$$

Ejemplos:

mL de  $H_2SO_4$  consumidos en la valoración del  $CO_3^{=}$  — 2 mL

mL de  $H_2SO_4$  consumidos realmente  $2 \times 2$  — 4 mL

mL de  $H_2SO_4$  consumidos en la valoración del  $HCO_3^{-}$  — 5 mL

mL de  $H_2SO_4$  consumidos reales en la valoración 5-2 — 3 mL

$$CO_3^{=} \text{ (ppm)} = (4 \text{ mL de } H_2SO_4) \times (30) = 120 \text{ ppm}$$

$$HCO_3^{-} \text{ (ppm)} = (3 \text{ mL de } H_2SO_4) \times (61) = 183 \text{ ppm}$$

Si no se tiene bromocresol verde, se puede usar como indicador una solución de metil naranja al 0.1 %. El cambio será de amarillo a naranja sin llegar al rojo, lo cual es de muy difícil apreciación.

### **DETERMINACIÓN DE CARBONATOS Y BICARBONATOS EN AGUAS RESIDUALES OSCURAS**

En condiciones normales los aniones  $CO_3^{=}$  y  $HCO_3^{-}$  se consideran nocivos para las plantas, por lo que siempre es necesario evaluarlos. Estas determinaciones son muy difíciles de realizar con el empleo de disoluciones indicadoras, ya que es imposible observar el cambio de color, debido a la coloración oscura que presentan algunas aguas residuales, por lo que es necesario utilizar otro mecanismo que permita determinar el punto final de la valoración.

El fundamento del método se basa en los cambios de pH. Estos cambios se producen a pH aproximado de 7.8 para determinar el  $CO_3^{=}$ , mientras que para el  $HCO_3^{-}$  el cambio coincide con un pH aproximado de 4. El método potenciométrico permite sustituir el cambio de color que nos dan los indicadores (fenolftaleína y bromocresol verde) utilizados en el método volumétrico clásico, por la lectura de los respectivos pH en el potenciómetro, lo que además nos reporta resultados más precisos y es muy beneficioso en caso de aguas residuales que presentan coloración oscura.

*Equipos y utensilios*

- ♦ Potenciómetro
- ♦ Agitador magnético
- ♦ Beakers de 50 mL
- ♦ Bureta graduada de 25 mL

*Reactivos*

**Solución valorada de NaOH 0.01 N**

Fenolftaleína indicador

**Solución valorada de  $H_2SO_4$  ó HCl 0.01N**

*Preparación de soluciones*

**Solución de NaOH 0.1N.** PM= 40 g, EQ= 40 g

- ♦ Pesar 4 g de NaOH químicamente puro o su equivalente, según la pureza del reactivo y transfíralos a un matraz aforado de 1 L. Después añada agua hasta el enrase y agite.
- ♦ Esta solución se valora con una solución de  $H_2SO_4$  o HCl que sea exactamente 0.1 N o con un Fixanal de esa normalidad. Para esa valoración se utiliza fenolftaleína como indicador.

**Solución  $H_2SO_4$  0.1 N**

- ♦ Esta solución es muy diluida y no es recomendable prepararla a partir de un ácido sulfúrico concentrado, por lo que sería necesario tomar una cantidad muy pequeña para prepara 1 L (aproximadamente 3 mL de ácido sulfúrico concentrado). Por ello, se recomienda preparar una solución 0.5 N de  $H_2SO_4$  y tomarla como base para preparar la solución 0.1 N.

Se procede de la forma siguiente:

**Solución  $H_2SO_4$  0.5 N**

- ♦ Tomar 24.5 g de  $H_2SO_4$  químicamente puro. Como el  $H_2SO_4$  no es recomendable pesarlo, se mide un volumen

que contenga esa cantidad de  $H_2SO_4$ , tomando en cuenta su pureza y densidad (ver ejemplo en los conceptos básicos).

La solución de NaOH 0.1N se valora con una solución patrón de biftalato de K 0.1N, la cual se prepara según lo expresado en conceptos básicos. La solución 0.1N de  $H_2SO_4$  se valora con la solución de NaOH 0.1N, una vez que se conozca la normalidad exacta de aquella solución.

***Preparación de la solución 0.1 N de  $H_2SO_4$***

- ♦ De la solución patrón sulfúrica 0.5 N se toman exactamente 200 mL con pipeta y se transfieren a un matraz aforado de 1000 mL
- ♦ Después se añade agua hasta el enrase y se agita
- ♦ Esta solución es 0.1N, es necesario valorarla con la solución 0.1N de NaOH patrón o Fixanal, usando fenolftaleína como indicador
- ♦ Calcule la normalidad por la fórmula, se valora con la solución 0.1N de NaOH, una vez que se conozca la normalidad exacta de aquella solución:  $VN (H_2SO_4) = V'N' (NaOH)$

***Solución HCl 0.1 N.*** PM= 36.46 g

- ♦ Pese 3.65 g de HCl químicamente puro (como no es recomendable pesar se mide un volumen que contenga esa cantidad de HCl puro), procediéndose de la siguiente forma: Si la densidad del HCl=  $1.19 g.cm^{-3}$  y su pureza de 37 % entonces:  
 $mL HCl = \frac{PM}{(densidad \times pureza)} = \frac{36.46}{(1.19 g.cm^{-3} \times 37)}$   
 $HCl = \frac{3.65}{1.19} \times 0.37 = 8.29 mL$
- ♦ Por lo que se miden 8.3 mL de HCl químicamente puro y se transfieren a un matraz aforado de un litro, se añade agua hasta el enrase y se agita.

**Fenolftaleína indicador 1 %**

- ♦ Pesar 1 g de fenolftaleína y transferirlo a un matraz aforado de 100 mL, añadir etanol al 95 %, disolver y enrasar (con etanol).

**Solución de anaranjado de metilo al 0.1 %**

- ♦ Pese 0.1 g del reactivo y disuelva en 100 mL de agua

**Solución metil naranja indicador 1 %**

- ♦ Pese 0.1 g de metil naranja y transfíralo a un matraz aforado de 100 mL, añadir agua, disolver, filtrar si es necesario y enrasar.

**Solución bromocresol verde indicador (pH 3.8 amarillo → pH 5.4 azul)**

- ♦ Pese 0.1 g del indicador bromocresol verde y transfíralo a un beaker de 250 mL, añadir 3 mL de solución NaOH 0.05N para disolverlo, después 200 mL de agua y agite.

a) Determinación de carbonatos. Solo en muestras que tengan pH > 7.8

1. Tome con una pipeta aforada 25 mL de la muestra y llévelos a un beaker de 50 mL
2. Determine con el potenciómetro el pH de la muestra, si el pH es mayor que 7.8, valorar gota a gota y con cuidado con disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01N hasta pH = 7.8
3. Anote el volumen consumido y multiplique por 2. Este es el volumen real de ácido sulfúrico consumido en la valoración del CO<sub>3</sub><sup>=</sup>.

**Cálculos**

$$\text{CO}_3^= \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01N} \times 0.0003 \times 1000 \text{ 000/25 mL}$$

$$\text{CO}_3^= \text{ ppm} = \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N} \times 12$$

porque: 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 N = 0.0003 g de CO<sub>3</sub><sup>=</sup>

Recuerde que si variamos la cantidad de muestra o la normalidad del ácido, tenemos que tenerlo en cuenta para los cálculos.



**b) Determinación de bicarbonatos. Solo en muestras que tengan pH>4-7.8**

1. Enrase la bureta y en el mismo recipiente donde se determinó el  $\text{CO}_3^{=}$  continúe añadiendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 N gota a gota y con cuidado hasta llegar a pH= 4
2. Anote la lectura de la bureta.

Entonces:

- ◆ Si la muestra no tenía  $\text{CO}_3^{=}$  los mL de ácido consumidos en la valoración se toman para el calculo del  $\text{HCO}_3^-$
- ◆ Si había presencia de  $\text{CO}_3^{=}$  se toma el volumen consumido en la valoración de este (sin multiplicar) y se resta del volumen total obtenido en la valoración del  $\text{HCO}_3^-$ . Este es el volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01N que se utiliza en el cálculo para determinar el  $\text{HCO}_3^-$

**Cálculos**

$$\text{HCO}_3^- \text{ (ppm)} = \text{mL } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.01 N} \times 24.4$$

Porque: 1mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 N = 0.00061 g de  $\text{HCO}_3^-$

Recuerde que si había presencia de carbonatos ( $\text{CO}_3^{=}$ ), debe restar los mililitros de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 N consumidos al igual que en la técnica para aguas claras.

**PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CALCIO Y MAGNESIO EN AGUAS RESIDUALES CLARAS. MÉTODO VOLUMÉTRICO**

Se basa en la selectividad de combinación que tienen el calcio y magnesio con el EDTA a un pH específico. Cuando el pH es aproximadamente 12, se combina el calcio con el EDTA y la reacción cuantitativa se puede determinar con el indicador Murexida. Cuando el pH es aproximadamente igual a 9, entonces se combina el calcio y magnesio con el EDTA y la reacción cuantitativa se puede determinar con el indicador negro de Eriocromo T (recuerde que el EDTA es la sal sódica del ácido etilendiamino tetracético).

*Equipos y utensilios*

- ♦ Balanza analítica
- ♦ Mortero de cristal o porcelana con su mano
- ♦ Matraz aforado de 1 L
- ♦ Pipetas de 5 y 10 mL
- ♦ Erlenmeyer de 125-250 mL
- ♦ Bureta de 25 mL

*Reactivos*

- ♦ Solución EDTA 0.01 N
- ♦ Buffer amoniacal. NaOH al 5 %
- ♦ Indicador eriocromo negro
- ♦ Indicador Murexida
- ♦  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- ♦  $\text{NH}_4\text{OH}$  (concentrado)
- ♦  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$

**Preparación de soluciones**

*Solución EDTA 0.01 N.* Se pesa 1.8675 g de la sal EDTA o su equivalente según el grado de pureza previamente secado en estufa a 105°C. Transferir a un volumétrico de 1 L, diluir y enrasar.

*Buffer amoniacal.* Se pesan 67.5 g de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), se añade 570 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado y se enrasa a 1 L cuando la solución esté a temperatura ambiente.

*NaOH al 5 %.* Pesar 50 g de NaOH puro, diluir con agua, enfriar, enrasar a 1 L y agitar.

*Indicador eriocromo negro.* Se pesan 0.5 g del negro de eriocromo y se mezclan con 100 g de cloruro de sodio en un mortero.

*Indicador Murexida.* Se pesan 0.5 g del indicador Murexida (purpurato de amonio) y se mezclan con 100 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en un mortero.

## **Determinación de calcio+magnesio, calcio y magnesio**

### *Técnica analítica*

Se preparan dos Erlenmeyer de 125-200 mL y se marcan con Ca y Ca+Mg. A cada uno de ellos se transfieren 10 mL de las muestras de agua.

### **Determinación de calcio+magnesio**

- a) Al Erlenmeyer marcado calcio+magnesio se le añade: 5 mL de la solución buffer, una pizca del indicador negro de eriocromo.
- b) Se valora con solución 0.01 N EDTA. La valoración termina cuando se produzca un cambio de color vino (o rosado) a azul permanente.
- c) Se anota el volumen (mL) de EDTA consumido en la valoración como Ca+Mg.

### **Determinación de calcio**

- a) Al Erlenmeyer marcado con Ca se le añade 5 mL de solución de NaOH al 5 % y una pizca del indicador Murexida.
- b) Valorar con solución 0.01 N de EDTA. El punto final se obtiene cuando la solución cambia de rosado a violeta.
- c) Anotar el volumen de EDTA consumido para Ca.

### **Determinación de magnesio**

- a) Determinación de los mililitros de EDTA consumidos para el Mg. Para determinar los mililitros de EDTA consumidos para el Mg es necesario restar los de EDTA gastados en la primera valoración (Ca+Mg) de la segunda valoración Ca.  
$$\text{mL de EDTA de Mg} = [\text{mL EDTA (Ca+Mg)}] - [\text{mL EDTA de Ca}]$$

### *Cálculos*

Entonces: Ca (ppm) = (mL EDTA 0.01 N) x (20.04)  
Mg (ppm) = (mL EDTA 0.01N) x (12.16)

Estas fórmulas están basadas en la parte alícuota que se tomó fue de 10 mL de la muestra de agua:

1 mL EDTA 0.01 N= 0.0002004 g de Ca  
(mL EDTA gastados en la valoración) x (0.0002004) 10  
(parte alícuota)

ppm Ca 1 000000

1mL EDTA 0.01 N= 0.0001216 g de Mg  
(mL EDTA 0.01 N) x (0.0001216) 10 (parte alícuota)

ppm Mg 1 000000

Se toma como base 1000000 porque el resultado se expresa en ppm. Estas fórmulas solo pueden utilizarse para las condiciones expresadas; si se cambian será necesario tenerlo en cuenta para los nuevos datos.

En la determinación de Ca y Mg por volumetría con EDTA pueden existir aniones y cationes que interfieren en la valoración, como por ejemplo:

- ♦ Los iones de estroncio se valoran simultáneamente con el Ca
- ♦ El Fe, Mn y Ti se pueden enmascarar añadiendo solución de lautanalamina
- ♦ El cadmio, cobalto, cobre, níquel, platino, mercurio y zinc se pueden enmascarar añadiendo cianuro potásico o solución de ferrocianuro de potasio
- ♦ En el caso que al valorar el Ca+Mg no se pueda apreciar el cambio de color del negro de eriocromo, debe repetirse el análisis y añadir además de la solución buffer lo siguiente:
  - 5 gotas de cloruro de hidroxilamina al 5 %
  - 5 gotas de solución de ferrocianuro de potasio al 4 %
  - 5 gotas de lautanolamina reactivo
- ♦ Si en la valoración del Ca se presenta dificultad con el cambio de color de la Muraxida, se debe repetir la valoración y añadir:

- 5 mL de solución de NaOH al 5 %
- 5 gotas de solución de hidroxilamina al 5 %
- 5 gotas de solución de lautanolamina.

## **DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO EN AGUAS RESIDUALES OSCURAS**

### **Consideraciones que hay que tener en cuenta al trabajar con aguas residuales oscuras**

- Cuando las aguas oscuras se aclaran, la determinación de los cationes calcio y magnesio se hace de la misma forma que se indica para las aguas “claras”. Solo debe tenerse presente que la solución clara que se obtuvo tiene una dilución de 50 mL del residual en 250 mL de solución, lo que se tendrá en cuenta para el cálculo final. Por tanto, para esas determinaciones se utiliza todo lo descrito en las páginas siguientes.
- Solo se introduce modificación en el volumen (parte alícuota) que se toma para hacer la valoración, pues se toman con pipeta 50 mL de la solución del agua residual que fue decolorada. Por la relación del volumen utilizado, 50 mL de la solución decolorada equivalen a una parte alícuota de 10 mL del agua residual, que coincide con el volumen que se toma en la técnica analítica para el análisis de Ca y Mg en aguas claras. De ese modo, lo expresado en las páginas siguientes se cumple y es aplicable a este para estas aguas residuales.

## **DETERMINACIÓN DE POTASIO Y SODIO SOLUBLES. MÉTODOS DE FOTOMETRÍA DE LLAMA**

Cuando se quema una solución que contiene K y Na, se produce un color en la llama y su intensidad es proporcional a la concentración de esos elementos. Si se utiliza un fotómetro que puede medir esa intensidad

de la llama con longitud de onda 762 mm, se puede cuantificar el K y con una longitud de onda de 586 mm se puede cuantificar el Na.

*Equipos y utensilios*

- ♦ Beakers, Erlenmeyer o frasquitos de 15 mL
- ♦ Balanza analítica
- ♦ Matraces aforados de 10-100 y 1000 mL
- ♦ Pipetas aforadas de 1, 2 y 5 mL
- ♦ Bureta de 100 mL
- ♦ Fotómetro de llama
- ♦ Papel milimetrado

*Reactivos*

- ♦ Solución estándar de 1000 ppm de K y Na
- ♦ Solución patrón de 100 ppm de K y Na
- ♦ Solución patrón de 200 ppm de K y Na
- ♦ Cloruro de potasio (KCl)
- ♦ Cloruro de sodio (NaCl)

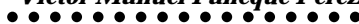
*Preparación de soluciones*

**Solución estándar de 1000 ppm de K y Na**

- ♦ Pesar 1.9164 g de KCl y 2.555 g de NaCl de 99.5 % de pureza y desecado en la estufa a 105°C durante tres horas o las cantidades equivalentes para tener 1.9068 g de KCl y 2.5422 g de NaCl químicamente puro.
- ♦ Se transfiere a un matraz aforado de 1000 mL, se añade agua para diluirlo y después se enrasa y se agita. Esta solución tiene una concentración de 1000 ppm de K y Na.

**Solución estándar de 100 ppm de K y Na**

- ♦ Tome de la solución estándar de 1000 ppm de K y Na 100 mL (médalos con pipeta) y transfíralos a un matraz aforado de 1000 mL. Enrase y agite. Esta solución patrón tiene 100 ppm de K y Na.



### **Solución patrón de 200 ppm de K y Na**

Tome de la solución estándar de 1000 ppm de K y Na 200 mL (mídalos con pipeta) y transfíeralos a un matraz de 1000 mL. Enrase con agua y agite. Esta solución patrón tiene 200 ppm de K y Na. Con estas soluciones se preparan los gráficos que sirven de base para la determinación de los dos elementos.

### **Confección de los gráficos de potasio y sodio**

Para confeccionar el gráfico se procede de la forma siguiente: Se preparan patrones de 0-100 ppm con rango de 10 ppm; es decir, 0, 10, 20, 30, 40 ppm, etc. Para ello, se utilizan matraces aforado de 100 mL y se marcan con los números 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 y en cada uno de ellos se depositan (con bureta) las cantidades de solución patrón que se indica en la Tabla 2.

**Tabla 2. Cantidades (mL) de solución patrón de 100 ppm de K y Na a medir para preparar los patrones y confeccionar los gráficos de K y Na**

No.	Concentración de K y Na (ppm)	Volumen de la solución patrón de K y Na
1	0	0
2	10	10
3	20	20
4	30	30
5	40	40
6	50	50
7	60	60
8	70	70
9	80	80
10	90	90
11	100	100 ⇒ es la solución patrón

Después de enrasar con agua, cada uno de los volumétricos se quema en el fotómetro de llama. Se determina la transmitancia o absorbancia y se anota la lectura de cada uno de ellos. Con estos datos se confecciona un gráfico ajustando el equipo y utilizando longitudes de onda de 762 mm para K y 586 mm para Na o los filtros correspondientes. Las lecturas para cada elemento se hacen por separado. Se anotan las lecturas correspondientes para cada elemento que contenga transmitancia o absorbancia. En muestras muy concentradas (>100 ppm) de K y Na, será necesario hacer una curva patrón de 0-200 ppm, confeccionando patrones de 0-200 ppm con rango de 20 ppm, es decir, 20, 40, 60, 80, etc. Para ello a cada matraz de 100 mL le depositamos con bureta las cantidades de solución patrón indicadas en la Tabla 3.

**Tabla 3. Cantidades (mL) de la solución patrón de 200 ppm de K y Na a medir para preparar los patrones y confeccionar los gráficos de K y Na**

No.	Concentración de K y Na (ppm)	Volumen solución patrón de 200 ppm K y Na
1	20	10
2	40	20
3	60	30
4	80	40
5	100	50
6	120	60
7	140	70
8	160	80
9	180	90
10	200	100⇒ es la solución patrón

Fórmula para hallar los mililitros de solución patrón que contiene cada uno de los volumétricos.

$$V = [(C_d) \times (V_f)] / (C_p) = 0.5 \times C_d$$





Donde:

V= volumen de la solución patrón

Cd= concentración deseada

Vf= volumen final (100 mL)

Cp= concentración del patrón (200 ppm)

Ejemplo para preparar el patrón de 60 ppm:  $V = 0.5 \times 60 = 30$  mL: a los matraces se les añade agua hasta el enrase y se agitan. Se rotulan con sus correspondientes concentraciones y se conservan para confeccionar los gráficos.

La utilización de esos gráficos se corresponderá con las concentraciones de K y Na en las muestras problemas. Si las muestra a analizar tuvieran concentraciones de K y Na mayores a 200 ppm, será necesario hacer las diluciones correspondientes.

### *Técnica analítica*

1. Ajuste el equipo según sus especificaciones
2. Tome una porción aproximada de 15 mL de la muestra
3. Lleve la muestra al fotómetro y sométala a la llama
4. Determine la lectura de cada muestra. Con ese valor se busca en el gráfico la concentración en ppm de K y Na de la muestra.

### *Cálculos*

Utilizando los gráficos para K y Na confeccionados anteriormente, se plantean las lecturas de cada una de las muestras y se determinan las concentraciones de K y Na correspondientes directamente en ppm. Si se hizo alguna dilución, se debe tener en cuenta para el cálculo final.

## **DETERMINACIÓN RELACIÓN DE ABSORCIÓN DE SODIO**

Para calcular la RAS se utiliza la siguiente fórmula:

$$\text{RAS} = (\text{Na}) / ((\text{Ca} + \text{Mg}) / 2)^{1/2}$$

Los valores de los cationes deben estar expresados en miliequivalentes por litro.

Miliequivalente por litro = [Concentración (ppm del elemento)] / (eqq. del elemento)

Equivalentes químicos. Na= 22.99, Ca= 20.04, Mg= 12.16

## **DETERMINACIÓN DE POTASIO TOTAL**

La determinación del K total de las aguas residuales se hace de la solución que se obtuvo al hacer la digestión de la muestra con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se logró la mineralización de la materia orgánica. En esta solución el K está en forma de catión y se puede determinar por fotometría de llama. El método que se utiliza es semejante al de la determinación de K soluble.

### *Equipos y utensilios*

- ♦ Beakers
- ♦ Erlenmeyer o frascos de 15 mL
- ♦ Matraces aforados de 10, 100 y 1000 mL
- ♦ Fotómetro de llama
- ♦ Papel milimetrado
- ♦ Balanza analítica
- ♦ Pipetas aforadas de 1, 2 y 5 mL
- ♦ Bureta de 100 mL

### *Reactivos*

- ♦ Solución estándar 1000 ppm de K y Na
- ♦ Solución patrón 100 ppm de K y Na



### *Preparación de soluciones*

#### **Solución estándar de 1000 ppm de K y Na**

- ♦ Pesar 1.9164 g de KCl y 2.555 g de NaCl de 99.5 % de pureza y desecado en la estufa a 105°C durante tres horas o las cantidades equivalentes para tener 1.9068 g de KCl y 2.5422 g de NaCl químicamente puro.
- ♦ Se transfiere a un matraz aforado de 1000 mL, se añade agua para diluirlo y después se enrasa y se agita. Esta solución tiene una concentración de 1000 ppm de K y Na.

#### **Solución estándar de 100 ppm de K y Na**

- ♦ Tome de la solución estándar de 1000 ppm de K y Na 100 mL (mídalos con pipeta) y transfíralos a un matraz aforado de 1000 mL. Enrase y agite. Esta solución patrón tiene 100 ppm de K y Na.

#### **Solución patrón de 200 ppm de K y Na**

- ♦ Tome de la solución estándar de 1000 ppm de K y Na 200 mL (mídalos con pipeta) y transfíralos a un matraz de 1000 mL. Enrase con agua y agite. Esta solución patrón tiene 200 ppm de K y Na.

### *Técnica analítica*

1. Tomar una porción de la solución que se le hizo la digestión total y transfíralos a un Beaker de 15 mL.
2. Lleve la muestra al fotómetro y sométala a la llama
3. Determine la lectura de cada muestra
4. Con ese valor se busca en el gráfico la concentración en ppm de K y Na de la muestra

Si la concentración de K de la muestra es muy alta, recuerde utilizar el gráfico de 0-200 ppm y si aún con esto no es suficiente, debe hacer diluciones y tenerlas en cuenta para el cálculo final.



### *Cálculos*

Determinar la concentración de K total de las muestras con la siguiente fórmula:

$$K \text{ total (ppm)} = C \times (10)$$

Donde:

C= Se obtiene del gráfico a partir de la lectura del equipo al quemar la muestra.

10= Factor de dilución (recuerde que para hacer la digestión se tomaron 10 mL de muestra y se diluyeron en 100 mL de solución)

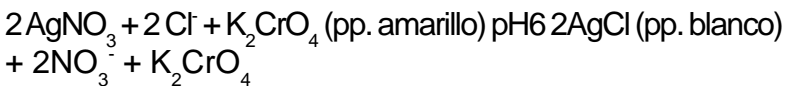
Nota: Si se utiliza diluciones diferentes a las indicadas en la técnica debemos tenerlo en cuenta para el cálculo final.

### **DETERMINACIÓN DE CLORUROS PARA AGUAS RESIDUALES CLARAS**

En las aguas los cloruros se determinan por el método del Mohr, valorando con  $\text{AgNO}_3$ . En presencia de iones cromato, ocurre un cambio de color amarillo a rojizo. En esa reacción se utiliza como indicador el  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  porque la KPS del  $\text{AgCl}$  (blanco) es más pequeña que la del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (rojo) y, por tanto, este último se formará cuando no existan en el medio iones cloruros. Entonces se apreciará el color rojo del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que se forma al añadir el nitrato de plata. En ese medio el color rojo se dispersa, pero no se disuelve.

#### *Reacciones*

1) En presencia de  $\text{Cl}^-$



2) En ausencia de  $\text{Cl}^-$





### *Equipos y utensilios*

- ♦ Balanza analítica
- ♦ Pipetas de 5 y 10 mL
- ♦ Erlenmeyer de 150 mL
- ♦ Bureta de 25 mL
- ♦ Matraces aforados de 100 y 1000 mL

### *Reactivos*

- ♦ Solución de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  al 5%
- ♦ Solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0.01 N
- ♦ Rojo de metilo al 0.1 % (indicador)
- ♦ Solución de NaOH al 5 %

### *Preparación de las soluciones*

#### **Solución de $\text{K}_2\text{CrO}_4$ al 5 %**

- ♦ Pesar 5 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , Transferirlos a un matraz aforado de 100 mL. Añada agua para disolverlo.
- ♦ Enrase y agite.

#### **Solución $\text{Ag}_2\text{NO}_3$ 0.01 N**

Peso molecular ( $\text{Ag}_2\text{NO}_3$ )= 169.88 g.mol<sup>-1</sup>, Equivalente químico= 169.88 g

- ♦ Pesar 1.6988 g de  $\text{Ag}_2\text{NO}_3$  químicamente puro o su equivalente, según el grado de pureza del reactivo y desecado en estufa a 110 °C por una hora (1.7159 g para 99 % de pureza) y trasfíralo a un matraz aforado de 1000 mL. Añada agua para disolverlo. Después enrase y agite.

#### **Rojo de metilo al 0.1 % (indicador)**

- ♦ Pese 0.1 g del reactivo y dilúyalo en 100 mL de agua.

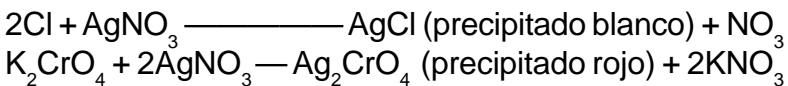
#### **Solución NaOH al 5 %**

- ♦ Pese 50 g de NaOH químicamente puro y transfíralos a un matraz de 1000 mL. Añada agua para disolverlo, enfríe, enrase y agite.

*Técnica analítica*

1. Tome con pipeta 5 mL del agua residual y transferirlos a un Erlenmeyer de 150 mL. Si el pH del agua es menor que 6, es necesario ajustar la acidez para que el pH adquiera valores de 6 a 7 de la siguiente forma: Añada al Erlenmeyer 25 mL de agua y tres gotas de rojo de metilo (indicador) y solución de NaOH al 5 % gota a gota y agitando hasta color amarillo. Después 1 mL de solución de  $K_2CrO_4$  al 5 % y valore según el punto no. 3.
2. Si el agua tiene  $pH > 7.6$ , añada aproximadamente 25 mL de agua y 1 mL de la solución indicadora de  $K_2CrO_4$  al 5 %.
3. Valore con solución 0.01 N de  $AgNO_3$  hasta que una gota del reactivo produzca color rojo ladrillo, que se dispersa y no se disuelve, lo que producirá un cambio de color en la muestra que se valora, casi imperceptible de “amarillo” a “rojo ladrillo”, el cual se manifiesta más cuando se añade una gota en exceso de  $AgNO_3$ , la cual no se toma en cuenta al efectuar la lectura de la bureta. Este primer cambio indica el fin de la valoración, pero es difícil de apreciar por el analista.

*Reacciones*



*Cálculos*

$$Cl^- \text{ ppm} = \text{mL de } AgNO_3 \text{ 0.01 N} \times 71$$

Esta fórmula solo es válida para cuando se utiliza solución 0.01N de  $NO_3Ag$  y la parte alícuota sea de 5 mL.

Porque: 1 mL de  $AgNO_3$  0.01N = 0.000355 g de  $Cl^-$

$$\text{Parte alícuota} = 5 \text{ mL de agua}$$

Luego: (mL de  $\text{AgNO}_3$  0.01 N) x (0.000355) 5 mL  
ppm de  $\text{Cl}^-$  1 000 000

$$\text{Cl ppm} = \frac{(\text{mL de AgNO}_3 \text{ 0.01 N}) \times (0.000355) \times (1\ 000\ 000)}{5}$$

## **DETERMINACIÓN DE CLORUROS PARA AGUAS RESIDUALES OSCURAS**

Para determinar cloruros en aguas residuales oscuras, se utiliza la solución del residual que fue decolorado. Para hacer el análisis se utiliza todo lo expresado para la determinación de cloruros en aguas claras. Solo se introducen como modificaciones las siguientes:

1. Tomar con pipeta 25 mL de la solución del residual que fue decolorado (parte alícuota igual 5 mL del residual) y transferirlos a un Erlenmeyer de 125 mL.
2. Añada 3 ó 4 gotas de solución de rojo de metilo indicador.
3. Añadir NaOH al 5 % gota a gota, despacio y con cuidado hasta que se obtenga el cambio de rojo a amarillo, con lo cual se logra que el pH de la solución sea >6.
4. Añada 1 mL de solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 5 % y valore según el epígrafe 3 de la técnica analítica (pág. 23).

## **DETERMINACIÓN DE SULFATOS SOLUBLES**

La determinación del anión sulfato se hace por gravimetría, aprovechando la propiedad que tiene el  $\text{BaSO}_4$  de ser insoluble en agua. La precipitación del  $\text{BaSO}_4$  debe hacerse en medio ligeramente ácido. Cuando a una solución que contiene iones  $\text{SO}_4^{=}$  se le añade otra conteniendo  $\text{Ba}^{++}$  se forma un precipitado blanco de  $\text{BaSO}_4$ . La reacción es la siguiente:



*Equipos y utensilios*

- ♦ Beakers de 250 mL
- ♦ Pipetas aforadas de 50-100 mL
- ♦ Pipetas graduadas de 5-10 mL



- ♦ Papel de filtro, embudos de cristal

Reactivos químicos

- ♦ Ácido clorhídrico concentrado
- ♦ Cloruro de bario al 10 %

Preparación de soluciones

**Solución de  $BaCl_2$  al 10 %**

- ♦ Pesar 50 g de  $BaCl_2$  y transferirlos a un matraz aforado de 500 mL. Añada agua para disolver los cristales y enrasar.

*Técnica analítica*

1. Filtrar el agua residual con papel de filtro de grano fino.
2. Tomar con pipeta 100 mL de la muestra de agua y transferirlos a un beaker de 150-250 mL.
3. Evaporar hasta aproximadamente la mitad del volumen en plancha eléctrica o mechero con poca llama. Si al evaporar se observa que se produce precipitado, será necesario filtrar y lavar dos veces con agua antes de continuar con el punto 4.
4. Obtenido el volumen deseado, aumente el calor al beaker hasta ebullición. Cuando el líquido comience a hervir, añadir 1 mL de HCl concentrado y 10 mL de solución de  $BaCl_2$  al 10 %, este último lentamente y agitando.
5. Cuando termine de añadir el  $BaCl_2$  deje el beaker dos minutos más al calor (observar la formación de un precipitado blanco)
6. Separe el beaker del calor y déjelo en reposo por lo menos 12 horas. Pasado ese tiempo filtre con papel de filtración lenta (o grano fino) y lave el precipitado 4 ó 5 veces con agua.



7. Pase el papel de filtro que contiene el precipitado a un crisol previamente tarado y llévelo a la Mufla. Caliente primero suavemente y más tarde hasta 800°C o más. Manténgalo a esta temperatura durante 30 ó 40 minutos.
8. Separe el crisol de la Mufla y póngalo en una desecadora hasta que se enfríe. Cuando esté frío pesar y obtener el resultado como BaSO<sub>4</sub>.

### Cálculos

Para hacer los cálculos exprese el contenido del sulfato en forma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; para ello tome en cuenta que SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0.4515 x BaSO<sub>4</sub>. El contenido de sulfatos en las aguas se expresa en partes por millón (ppm) o en gramos por litros (g.L<sup>-1</sup>).

Para hacer el cálculo se toma en cuenta:

Parte alícuota = 100 mL

Peso del BaSO<sub>4</sub> obtenido (g)

Entonces:

$$SO_4 = BaSO_4 \times 0.4115 \times 1\,000\,000/100 = BaSO_4 \times 4115$$

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 4115 x BaSO<sub>4</sub> (esta fórmula solo es válida para una alícuota de 100 mL). También se puede expresar el contenido de sulfato en g.L<sup>-1</sup>

Recuerde:

$$S = BaSO_4 \times 0.1373$$

$$S = SO_4 \times 0.338$$

$$SO_3 = BaSO_4 \times 0.343$$

$$SO_3 = SO_4 \times 0.8334$$

Estos factores se obtienen por relación entre los pesos moleculares. Si el contenido de sulfatos en la muestra es muy pequeño, se puede expresar dicho contenido en ppm de la siguiente forma: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> % = BaSO<sub>4</sub> x 0.4115

Donde:

BaSO<sub>4</sub>\* = Peso del BaSO<sub>4</sub> obtenido en el análisis

$$\text{SO}_4 \text{ ppm} = [(\text{BaSO}_4^*) \times (0.4115) \times (1000000)]/100$$

$$\text{SO}_4 \text{ ppm} = [(\text{BaSO}_4^*) \times (0.4115) \times (1000000)] = [(\text{BaSO}_4^*) \times (0.4115) \times (10000)]$$

(Se multiplica por 1 000000 para llevar % a ppm)

$$\text{SO}_4 \text{ ppm} = \text{BaSO}_4 \text{ peso en gramos obtenido en el análisis} \times (4115)$$

$$\text{SO}_4 \text{ g.L}^{-1} = \text{BaSO}_4 / 1000$$

### **DETERMINACIÓN DE FÓSFORO SOLUBLE PARA AGUAS RESIDUALES CLARAS**

La determinación del contenido de P soluble en las aguas es importante, porque nos permite conocer el valor fertilizante de las aguas residuales. La determinación se hace por el método colorimétrico utilizando el molibdato de amonio y amino-naftol sulfónico, que en presencia del ion  $\text{PO}_4^{-3}$  forman compuestos de color azul.

#### *Equipos y utensilios*

- ♦ Pipetas aforadas de 5, 10 y 20 mL
- ♦ Matraces aforados de 25 y 1000 mL
- ♦ Fotocolorímetro Especol o espectrofotómetro que aprecie 650  $\mu\text{m}$
- ♦ Balanza analítica
- ♦ Beaker de 500 mL
- ♦ Papel milimetrado
- ♦ Frascos goteros

#### *Reactivos*

- ♦ Ácido perclórico concentrado
- ♦ Molibdato de amonio
- ♦ 1 amino-2 naftol-4 sulfónico
- ♦ Solución estándar de 50 ppm de P
- ♦ Solución patrón de 5 ppm de P
- ♦ Ácido sulfúrico concentrado



- ♦ Bisulfito de sodio
- ♦ Sulfito de sodio
- ♦ Fosfato ácido de potasio ( $\text{KPO}_4\text{H}_2$ )

*Preparación de soluciones*

***Solución molibdato de amonio ( $\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$***

- ♦ Pesar 25 g de molibdato de amonio y diluirlos en 200 mL de agua caliente 60-70°C. Enfriar, añadir 75 mL de ácido sulfúrico concentrado y transferir a un volumétrico de 500 mL. Después que se enfríe la disolución, enrasar y agitar. Conservar en frasco color ámbar.

***1 amino-2 naftol-4 sulfónico (indicador)***

- ♦ Pesar 0.5 g de ácido amino naftol sulfónico, 30 g de bisulfito de sodio y 6 g de sulfito de sodio, transferirlos a un beaker de 500 mL. Añadir 250 mL de agua para disolver. Dejar en reposo durante la noche y luego filtrar. Esta solución debe emplearse fresca, se conserva en refrigerador o lugar fresco y se prepara cada 15 días.

***Solución estándar de P de 50 ppm***

- ♦ Pesar 0.1078 g de  $\text{KPO}_4\text{H}_2$  químicamente puro o su equivalente, según la pureza del reactivo, previamente secado en estufa durante tres horas a 105°C.

Por ejemplo: Si la pureza del  $\text{KPO}_4\text{H}_2$  es de 99.5 %, entonces la cantidad a pesar será:

$$\text{KPO}_4\text{H}_2 = [(0.1098) \times (100)]/99.5 = 0.1104 \text{ g}$$

Se transfiere a un matraz aforado de 500 mL, se añade agua para disolverlo, se enrasa y se agita. Con esta solución se prepara la solución patrón de 5 ppm de P.

***Solución patrón de 5 ppm de P***

- ♦ Tomar con pipeta aforada 50 mL de la solución estándar de fósforo de 50 ppm

- ♦ Transferirlos a un volumétrico de 500 mL. Añadir agua y enrasar. Esta solución, que tiene una concentración absoluta de 5 ppm de P, equivale a una concentración relativa de 25 ppm de P para una dilución de 1:5. Con esta solución se preparan los patrones para confeccionar el gráfico de 0-20 ppm de P (concentración relativa) con una dilución de 1:5.

### **Solución de HCl 4N**

- ♦ Medir 352 mL de HCl de 34 % de pureza y  $1.17 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  de densidad o su equivalente para tener 140 g de HCl puro. Transfíralos a un matraz aforado de 1000 mL. Añadir agua, enfriar, enrasar y agitar.

### **Solución de 2–4 dinitrofenol (indicador)**

- ♦ Pesar 5 g de 2–4 dinitrofenol y transferirlos a un beaker de 250 mL. Añadir 100 mL de agua y agitar. Dejar en reposo un hora. Filtrar.

### **Solución de $\text{NH}_4\text{OH}$ 4N**

- ♦ Tomar 300 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 24 % de pureza y  $0.912 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de densidad o la cantidad equivalente para tener 68 g de  $\text{NH}_3$ . Transfíralos a un matraz aforado de 1000 mL. Añadir agua, enfriar, enrasar y agitar.

### **Solución NaOH al 45 %**

- ♦ Pesar 225 g de NaOH reactivo y transferirlos a un beaker de 100 mL. Añadir aproximadamente 300 mL de agua. Agitar para disolverlo. Enfriar y transferir a un matraz aforado de 500 mL. Enrasar y agitar.

### **Preparación de la curva patrón**

Para determinar la cantidad de P de las muestras, se confecciona un gráfico de 0 a 4 ppm de P de concentración absoluta (equivalente a 0-20 ppm de concentración relativa con dilución de 1:5) de la siguiente forma:



*Preparación de los patrones para confeccionar el gráfico*

- ♦ Se toman 11 matraces aforados de 25 mL y se numeran del 1 al 11. A cada uno se le añade en orden las cantidades de solución patrón de 5 ppm (Tabla 4).

**Tabla 4. Preparación de los patrones para confeccionar el gráfico**

No. matraces	mL solución patrón 5 ppm	Concentración de P en ppm	
		Absoluta	Relativa
1	0	0	0
2	2	0.4	2
3	4	0.8	4
4	6	1.2	6
5	8	1.6	8
6	10	2.0	10
7	12	2.4	12
8	14	2.8	14
9	16	3.2	16
10	18	3.6	18
11	20	4	20

Para calcular las cantidades de solución patrón a añadir en cada uno de los matraces se utiliza la fórmula:

$$V = [(Cd) \times (Vf)] / Cp$$

$$V = (Cd \times 25) / 25$$

$$V = Cd$$

Donde:

V= mL necesarios del patrón

Cd= concentración deseada

Vf= volumen final

Cp= concentración del patrón

- ♦ Las cantidades correspondientes a cada concentración del patrón se miden con bureta de forma exacta y se transfieren a su matraz correspondiente. Se añade agua hasta tres cuartas partes del volumen y después se añaden:



- ☞ 7 gotas de ácido perclórico concentrado
- ☞ 7 gotas de solución sulfúrica de molibdato de amonio
- ☞ 5 gotas del indicador ácido amino-naftol-sulfónico
- ◆ Posteriormente se enrasa y se agita. Se pone en reposo durante 20 minutos. Pasado este tiempo se determinan en el colorímetro ajustando a longitud de onda 650 nm o con filtro; las lecturas correspondientes a cada concentración (puede ser densidad óptica o transmisión).
- ◆ Con los valores de las lecturas (transmitancia o absorbancia) y sus correspondientes concentraciones se confecciona el gráfico.

*Técnica analítica*

1. Filtre el agua residual y tome 10 mL con pipeta y transferirlos a un matraz aforado de 25 mL.
2. Añada agua hasta las  $\frac{3}{4}$  partes aproximadamente del matraz.
3. Añada sucesivamente:
  - ☞ 7 gotas de ácido perclórico concentrado
  - ☞ 7 gotas de solución sulfúrica de molibdato de amonio
  - ☞ 5 gotas del indicador 1 amino-2 naftol-4 sulfónico
4. Enrase con agua. Agite.
5. Conjuntamente con las muestras se prepara un blanco con agua, a la cual se añade todos los reactivos indicados para las muestras.
6. Pasados los 20 minutos, se determina la intensidad de color de las muestras en un fotocolorímetro con longitud de onda de 650 NM (o filtro), ajustando el equipo con el blanco a 100 % de transmisión o “cero” de densidad óptica.
7. Determine la concentración de P de la muestra utilizando el porcentaje de transmisión (cero absorbancia) obtenido en la lectura anterior y tomando directamente del gráfico la correspondiente concentración de P en ppm.



Cuando las muestras objeto de análisis se presentan turbias, es necesario filtrarlas o centrifugarlas antes de hacer el análisis para eliminar la turbidez, que si no se logra eliminar, los resultados no son confiables.

### *Cálculos*

Para determinar la concentración de P utilice la siguiente fórmula.

$$P = 0.5 \times C$$

Donde:

C= concentración de P en ppm obtenido en el gráfico

$$P_{ppm} = [(C) \times (\text{dilución normal})] / (\text{dilución de trabajo}) = (1/5) / (10/25) = 0.5$$

$P_{ppm} = 0.5 \times C$  donde C= P en ppm obtenida en el gráfico.

Donde:

Dilución normal 1/5: Como la curva se confeccionó con patrones de dilución 1:5 los ppm de concentración de la curva representan 1/5 de su valor.

Dilución de trabajo 10/25: Es la dilución empleada en la técnica analítica.

Nota: Si utilizamos diluciones diferentes a las indicadas, se tiene que variar el factor de dilución de trabajo de la fórmula.

## **DETERMINACIÓN DE FÓSFORO SOLUBLE EN AGUAS RESIDUALES OSCURAS**

Para determinar el fósforo soluble en aguas residuales oscuras, es necesario someterla previamente al proceso de clarificación. Cuando se analizan las aguas residuales que tienen color oscuro, no pueden hacerse valoraciones y determinaciones colorimétricas directas, porque no es posible apreciar los cambios de color. Por ello, es necesario decolorarlas antes de hacer los análisis, para poder determinar el calcio (Ca), el magnesio (Mg), los cloruros (Cl<sup>-</sup>) y el fósforo (P).

*Equipos y utensilios*

- ♦ Pipetas de 10, 25 y 50 mL
- ♦ Erlenmeyer de 250 mL
- ♦ Mechero o plancha eléctrica
- ♦ Matraces aforados de 250 mL

*Reactivos*

- ♦ Ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ )
- ♦ Peróxido de hidrógeno concentrado ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

*Técnica analítica*

1. Tomar con pipeta 50 mL del agua residual y transferirlos a un Erlenmeyer de 200 mL
2. Calentar hasta aproximadamente 60 °C. Añadir 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 2.5 mL de  $\text{HNO}_3$ . Agitar y calentar durante 10 minutos o el tiempo suficiente para lograr que el agua se aclare. Debe quedar incoloro o amarillo claro.
3. Separar del calor y enfriar. Transferir a un matraz aforado de 250 mL. Hacer lavados del Erlenmeyer para lograr que todo el residual pase al matraz. Enrase y agite.

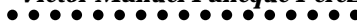
Las aguas que sean “aclaradas” con el método antes expuesto no se pueden utilizar para determinar  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{CO}_3^-$ , ni ácidos libres, porque al añadir  $\text{NO}_3\text{H}$  para aclararlas se modifican esas características.

Después que las aguas residuales oscuras se someten al proceso de decoloración, las técnicas analíticas son semejantes a las utilizadas para el análisis de aguas claras.

*Reactivos*

Son los mismos que se preparan en la técnica analítica para la determinación del fósforo soluble en aguas residuales claras.





## **DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA EN AGUAS RESIDUALES**

El método está basado en la oxidación del carbono de la materia orgánica del agua residual por la acción del  $K_2Cr_2O_7$  en solución sulfúrica. Es requisito indispensable, para obtener resultados confiables, que en la determinación se utilice exceso de  $K_2Cr_2O_7$  y que el  $H_2SO_4$  sea concentrado. La oxidación del carbono es acelerada por el desprendimiento de calor que se produce al añadir el  $H_2SO_4$  concentrado sobre la solución de  $K_2Cr_2O_7$ , lo cual debe ser aprovechado al máximo, porque de ello depende la eficiencia de la reacción oxidación-reducción.

- ♦ Con este método se obtienen valores confiables y correlacionan bien con los obtenidos por otros procedimientos.
- ♦ El método es de uso universal y es recomendado por la mayoría de los especialistas en el mundo (López Ritas, 1967 y Jackson, 1970).
- ♦ En la determinación de materia orgánica en aguas residuales de la industria azucarera y sus derivados, se pueden presentar cuatro casos, los cuales se diferencian por su contenido de materia orgánica.

Estos son:

1. Aguas residuales de la producción de azúcar crudo y refino
2. Residuales de la producción de levadura torula
3. Residual de la producción de alcohol (vinaza)
4. Aguas residuales que se producen por la mezcla de aguas residuales de producción de azúcar crudo y residual de torula o con vinaza.

El método y la técnica analítica para determinar el contenido de materia orgánica es el mismo para cada

tipo de agua residual. La única variante que diferencia un procedimiento de otro es la parte alícuota que se toma en cada caso, debido a la riqueza de materia orgánica que tiene cada tipo de residual.

Por lo general, las partes alícuotas que se toman en cada caso son las siguientes:

Residual de crudo y refino ----- 50 mL

Residual de torula ----- 20 mL

Residual de alcohol ----- 5 mL

Mezclas de residuales ----- de 10-20 mL.

Para hacer los cálculos es necesario tener en cuenta la parte alícuota que en cada caso se tomó y elaborar la fórmula correspondiente, tomando como base lo expresado en la determinación de MO en aguas residuales de la producción de azúcar crudo y refino.

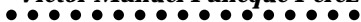
### **Procedimiento para aguas residuales de la producción de azúcar crudo y refino**

#### *Equipos y utensilios*

- ♦ Balanza analítica
- ♦ Bureta de 25 ó 50 mL
- ♦ Pipeta graduada de 10 mL
- ♦ Erlenmeyer de 100, 150 y 250 mL
- ♦ Probetas de 50 y 100 mL
- ♦ Matraces aforados de 250 y 1000 mL
- ♦ Plancha de calentamiento o mechero

#### *Reactivos*

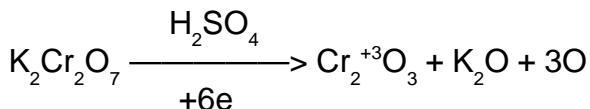
- ♦ Solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$
- ♦ Solución 0.5 N de sulfato ferroso amónico o sal de Mohr  $[(2Fe(NH_4)_2SO_4)] \cdot 6H_2O$
- ♦ Indicador Ortofenantrolina
- ♦ Ácido sulfúrico concentrado



*Preparación de soluciones*

**Solución 1 N de  $K_2Cr_2O_7$**   $K_2Cr_2O_7$  PM= 294.21 g,  
EQ = 294.21/6= 49.035

Para hallar el equivalente químico del bicromato de potasio, se divide su peso molecular entre 6, porque en la reacción de oxidación-reducción, el bicromato gana seis electrones.



1. Pese 49.035 g de bicromato de potasio químicamente puro o su equivalente según su pureza
2. Disuélvalos en 250 mL de agua
3. Transfiéralos a un matraz de 1000 mL, añada agua y cuando todo el reactivo esté disuelto, enrase y agite.

Esta solución es fotosensible, por lo que es recomendable guardarla en un frasco color ámbar.

En algunos textos se recomienda verificar la normalidad de esta solución utilizando un patrón primario: Por ejemplo, el tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ ). Sin embargo, tomando en cuenta que el bicromato de potasio tiene un peso molecular alto y que es una sal estable, se puede tomar como patrón primario, siempre que el técnico trabaje con precisión.

Solución 0.5 N de sal de Mohr ( $Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ )  
PM= 392.158 g, EQ=392.158 g

Porque:  $Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3}$

En la reacción de oxidación-reducción, el Fe pasa de ferroso ( $Fe^{+2}$ ) a férrico ( $Fe^{+3}$ ), por lo que pierde 1 electrón.

- ♦ Pesar 196.1 g de sal de Mohr químicamente pura o la cantidad equivalente, según la pureza del reactivo y transferir a un matraz aforado de 1000 mL. Añada agua

para disolverlo. Añada 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Enfríe, añada agua hasta el enrase y agite. Esta solución se valora con una solución 1 N de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Se conserva en frasco ámbar y en lugar oscuro. En condiciones normales el  $\text{Fe}^{+2}$  se oxida a  $\text{Fe}^{+3}$ , por lo que es necesario comprobar su concentración periódicamente.

- ♦ Cuando no se disponga de sal de Mohr, se puede utilizar solución 0.5N de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Esta se prepara de la forma siguiente:

PM= 245.85 g

EQ= 245.85 g

- ♦ Pesar 122.925 g de ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) o la cantidad equivalente según su pureza. Transfiéralos a un matraz aforado de 1000 mL. Añada agua para disolverlo. Adicione 40 mL de ácido sulfúrico concentrado. Llevar a temperatura ambiente y después añadir agua hasta enrasar y agitar.

Se conserva en iguales condiciones que la solución de sal de Mohr.

### **Ortofenantrolina (indicador)**

- ♦ Pese 1.5 g del indicador de Ortofenantrolina y 0.7 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (si no tiene sulfato ferroso puede usar 1.04 g de sal de Mohr). Transferir ambos reactivos a un matraz aforado de 100 ml. Añada agua para disolverlos. Posteriormente se enrasa con agua y se agita.

### **Técnica analítica**

1. Se agita bien la muestra para lograr una mezcla homogénea de los sólidos con los líquidos y se miden con probeta 50 ml de ésta, se transfieren a un Erlenmeyer de 250 mL.
2. Se evapora en baño de María o a fuego directo hasta casi sequedad o pasta (nunca totalmente seco).



3. Se toma con pipeta un volumen exacto de 30 mL de solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$  y se transfieren al Erlenmeyer.
4. Se agita bien para formar una mezcla homogénea durante un minuto aproximadamente.
5. A continuación se añaden, con probeta, 30 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, poco a poco, y logrando que el residuo se mezcle bien con el sulfúrico y el Bicromato. Realice esta operación en la campana de extracción de gases.
6. Posteriormente se deja en reposo durante 30 minutos.
7. Conjuntamente con las muestras se prepara un "blanco" con 10 mL de solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$  y 10 ml de  $H_2SO_4$  concentrado y se procede de la misma forma que lo indicado para las muestras.
8. Pasados los 30 minutos transfiera la muestra con los reactivos para un volumétrico de 250 mL, haciendo lavados cuantitativos con agua para que todo el residuo pase al volumétrico. Enfríe si es necesario y enrase.
9. Mida con pipeta aforada 25 mL de esta solución y transfíralos a un Erlenmeyer de 100 ó 150 mL.
10. Añada tres gotas del indicador de Ortofenantrolina y valore 0.5 N con sulfato ferroso hasta que cambie de color verde brillante a rojo.
11. Valore el blanco directamente, añadiendo al Erlenmeyer 50 mL de agua y cuatro gotas del indicador de Ortofenantrolina.
12. Anote el volumen de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  gastado por el blanco.

### *Cálculos*

El contenido de materia orgánica de la muestra se calcula utilizando la siguiente fórmula:



$$\text{MO (g.L}^{-1}\text{)} = \text{mL de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0.138$$

Para utilizar esta fórmula debe conocer:

- a) Determinar el volumen (mL) de solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1N que se consume en la valoración. Para ello es necesario determinar la normalidad del  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , lo cual se hace con los resultados de la valoración del blanco.

$$\text{Así: N de FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = (\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 1 N}) / (\text{mL sol. FeSO}_4 = \text{N}_1 \text{ cons. en la val. del blanco})$$

- b) Tomar en cuenta que: 1 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 N = 0.0069 g de MO
- c) Calcular el volumen de  $\text{FeSO}_4$  1 N consumido en la valoración.

$$\text{Así: V}_1 = \text{mL FeSO}_4 \text{ 1N} = \text{mL FeSO}_4 \text{ consumidos en la valoración de la muestra} \times \text{N}_1 \times 10$$

$$\text{Donde: } 10 = (250 \text{ volumen total}) / (25 \text{ parte alícuota})$$

$$\text{N}_1 = \text{Normalidad del FeSO}_4 \text{ obtenida en el blanco.}$$

- d) Calcular el volumen de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  combinados

$$\text{V}_2 = \text{mL de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ utilizados en la valoración} - \text{V}_1$$

$$\text{Donde: V}_1 = \text{mL de FeSO}_4 \text{ 1N consumidos en la valoración}$$

$$\text{V}_2 = \text{mL de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ combinados}$$

- e) Entonces: MO (g) en la muestra =  $\text{V}_2 \times 0.0069$

- f) Calcular la cantidad de MO en  $\text{g.L}^{-1}$  que tiene la muestra y se obtiene por regla de tres:

$$\text{MO g.L}^{-1} = (\text{V}_2 \times 1000 \times 0.0069) / 50$$

$$\text{MO g.L}^{-1} = 0.138 \times \text{V}_2$$

Donde:  $\text{V}_2 = \text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  consumidos en la valoración

Ejemplo:

1. Muestra de residual utilizada = 50 mL. Se llevó a 250 mL y se tomó una parte alícuota de 25 mL. Factor de dilución =  $250/25 = 10$
2. El volumen de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1N utilizado en la muestra = 30 mL



## **Determinación de materia orgánica en residual de levadura torula**

La determinación de materia orgánica en residual de levadura *Torula* se realiza utilizando el mismo método que se empleó para el análisis de residuales de azúcar crudo; solo se introducen algunas modificaciones, que son:

### *Técnica analítica*

1. Se agita bien la muestra para homogeneizarla, se toman con pipeta 20 mL y se transfieren a un Erlenmeyer de 250 mL.
2. Se evapora en baño de María o a fuego directo hasta casi sequedad o pasta (nunca totalmente seco).
3. Se toma con pipeta un volumen exacto de 30 mL de solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$  y se transfieren al Erlenmeyer.
4. Se agita bien para formar una mezcla homogénea durante un minuto aproximadamente.
5. A continuación se añaden, con probeta, 30 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, poco a poco, y logrando que el residuo se mezcle bien con el sulfúrico y el Bicromato. Realice esta operación en la campana de extracción de gases.
6. Posteriormente se deja en reposo durante 30 minutos.
7. Conjuntamente con las muestras se prepara un "blanco" con 10 mL de solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$  y 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y se procede de la misma forma que lo indicado para las muestras.
8. Pasados los 30 minutos transfiera la muestra con los reactivos para un volumétrico de 250 mL, haciendo lavados cuantitativos con agua para que todo el residuo pase al volumétrico. Enfríe si es necesario y enrase.





9. Mida con pipeta aforada 25 mL de esta solución y transfíralos a un Erlenmeyer de 100 ó 150 mL.
10. Añada tres gotas del indicador de Ortofenantrolina y valore 0,5 N con sulfato ferroso hasta que cambie de color verde brillante a rojo.
11. Valore el blanco directamente, añadiendo al Erlenmeyer 50 mL de agua y cuatro gotas del indicador de Ortofenantrolina.
12. Anote el volumen de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  gastado por el blanco.
13. Cálculos. Para hacer los cálculos se toma en cuenta la parte alícuota (20 mL) y se sigue el procedimiento empleado en la técnica analítica utilizada en la determinación de MO en residual de crudo, para determinar el volumen de solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 N (pág. 29). Determinado ese volumen para el cálculo se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{MO g.L}^{-1} = \text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ combinados} \times 0.345$$

### **Determinación de materia orgánica en aguas residuales de la producción de alcohol**

Las vinazas son los residuales que tienen mayor concentración de MO, alcanzando en ocasiones hasta  $60 \text{ g.L}^{-1}$ . Por ello se hace necesario tomar partes alícuotas pequeñas para utilizar volúmenes de solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  que no sean excesivos. Por lo general, se toman partes alícuotas de 5 ml.

#### *Técnica analítica*

1. Se agita bien la muestra para lograr homogeneizarla bien. Se toman 5 mL con pipeta y se transfieren a un Erlenmeyer de 150 mL.
2. Se pone el recipiente al calor en plancha eléctrica o mechero, con cuidado, para evaporar hasta lograr una pasta, evitando que quede completamente seco.



3. Añada con pipeta o bureta 50 mL de solución 1 N de  $K_2Cr_2O_7$ . Agite para formar una mezcla homogénea. A continuación añada 50 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, póngalas en reposo durante 30 minutos.
4. Conjuntamente con las muestras se prepara un “blanco” con 10 mL de solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$  y 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y se procede de la misma forma que lo indicado para las muestras.
5. Pasados los 30 minutos transfiera la muestra con los reactivos para un volumétrico de 250 mL, haciendo lavados cuantitativos con agua para que todo el residuo pase al volumétrico. Enfríe si es necesario y enrase.
6. Mida con pipeta aforada 25 mL de esta solución y transfíeralos a un Erlenmeyer de 100 ó 150 mL.
7. Añada tres gotas del indicador de Ortofenantrolina y valore 0.5 N con sulfato ferroso hasta que cambie de color verde brillante a rojo.
8. Valore el blanco directamente, añadiendo al Erlenmeyer 50 mL de agua y cuatro gotas del indicador de Ortofenantrolina.
9. Anote el volumen de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  gastado por el blanco.

### *Cálculos*

Para hacer los cálculos se toma como base la parte alícuota (5 mL) y el volumen de solución 1N de  $K_2Cr_2O_7$  combinados y se sigue el procedimiento indicado en la técnica analítica de la página 29. Tomando en cuenta ese procedimiento, se llega a la siguiente fórmula:

$$MO \text{ g.L}^{-1} = (\text{mL } K_2Cr_2O_7 \text{ combinados}) \times 1.38$$



7. Mida con pipeta aforada 25 ml de esta solución y transfíralos a un Erlenmeyer de 100 ó 150 mL.
8. Añada tres gotas del indicador de Ortofenantrolina y valore 0.5 N con sulfato ferroso hasta que cambie de color verde brillante a rojo.
9. Valore el blanco directamente, añadiendo al Erlenmeyer 50 mL de agua y cuatro gotas del indicador de Ortofenantrolina.
10. Anote el volumen de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  gastado por el blanco.

### **Cálculos**

Para hacer los cálculos se toma en cuenta la parte alícuota tomada en cada caso y el volumen de solución 1N de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  combinados en la valoración.

a) Mezclas de residual de crudo con residual de torula.

Parte alícuota — 30 mL.

Fórmula:  $\text{MO g.L}^{-1} = \text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ combinado} \times 0.23$

b) Mezclas de residual de crudo con vinaza

Fórmula:  $\text{MO g.L}^{-1} = \text{mL Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ combinados} \times 0.69$

El factor para multiplicar los mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se calcula por la fórmula:

$$f = 6.9/(\text{parte alícuota})$$

Ejemplo para el residual de crudo: Parte alícuota: 50 mL

Fórmula:  $\text{MO g.L}^{-1} = \text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ combinación} \times 6.9/50$

$\text{MO g.L}^{-1} = \text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ combinación} \times 0.138$

## **DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TOTALES EN AGUAS RESIDUALES**

Digestión de la muestra por el método sulfuro-selenio.

El método Kjeldahl está basado en la digestión de los componentes orgánicos de las aguas residuales.



- ♦ Para conocer el valor fertilizante de los residuales, especialmente se contenido de N, P y K totales, es necesario hacer una digestión de los residuos orgánicos con  $H_2SO_4$  concentrado utilizando el digestor Kjeldahl.
- ♦ La digestión debe ser lenta hasta la completa mineralización de la muestra (Lake *et al.* 1951). La digestión se realiza con desprendimiento de humos blancos, tomando la muestra un color amarillo a blanco transparente.

#### *Equipos y utensilios*

- ♦ Baño de arena de 390-410°C o digestor Kjeldahl
- ♦ Balones Kjeldahl de 100 y 500 mL
- ♦ Balanza analítica
- ♦ Probetas de 5, 100 y 1000 mL
- ♦ Beaker de 2000 mL
- ♦ Matraces aforados de 100 mL

#### Reactivos

- ♦ Mezcla ( $H_2SO_4$ -Se)
- ♦ Selenio metálico en polvo
- ♦  $H_2SO_4$  concentrado

#### Preparación de soluciones

##### **Mezcla Sulfúrico-Selenio**

- ♦ Se pesan 8 g de Selenio metálico en polvo y se transfieren para un balón Kjeldahl de 500 ml. Se añaden 100 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, se mezclan bien y se pone al calor en baño de arena o en digestor Kjeldahl hasta que se logre la digestión completa, es decir, que la solución quede clara. Logrado esto se separa del calor, se deja enfriar y se transfiere para un Beaker de 2000 mL. Se añaden 900 mL de  $H_2SO_4$  concentrado Se agita hasta lograr una mezcla homogénea y se deja en reposo por 24 horas a más. Después se decanta



el líquido claro y se conserva para hacer las digestiones de las aguas residuales.

### *Técnica analítica*

1. Agite bien la muestra del residual para lograr que esté homogénea. Tome con pipeta 50 mL y transfíralos a un balón Kjeldahl de 100 mL (si la muestra tuviera muchas partículas sólidas en suspensión, el volumen se mide con una probeta de 10 mL, de forma alta, con medidas aproximadas de 15 cm de alto por 1.5 cm de ancho).
2. Se pone el balón al calor, en baño de arena o mechero, agitando a intervalos para evaporar el líquido hasta obtener un “estado de pasta”, no a sequedad.
3. Cuando se haya evaporado el líquido añadir al balón 12 mL de la mezcla de  $H_2SO_4$ -Se y poner al calor en baño de arena hasta obtener la digestión total, la cual se logra cuando el contenido del balón se torne incoloro y transparente.
4. Cuando se logre la digestión total se separa el balón del calor y se deja enfriar, posteriormente se añade agua por las paredes del balón y se transfiere de forma cuantitativa a un matraz aforado de 200 mL. Se enfría, se enrasa y se agita.
5. Esta dilución se conserva para utilizarla en las determinaciones de los elementos totales (N, P y K) (dilución de 1:10).

### **Determinación de fósforo total**

El fósforo total se determina a partir de la solución obtenida de la digestión con  $H_2SO_4$ . La técnica analítica utilizada en este caso es la misma que la utilizada en la determinación de fósforo soluble.



### *Equipos y utensilios*

- ♦ Pipetas aforadas de 5, 10 y 20 mL
- ♦ Matraces aforados de 25 y 1000 mL
- ♦ Fotocolorímetro Especol o Espectrofotómetro que aprecie 650 nm
- ♦ Balanza analítica
- ♦ Beakers de 500 mL
- ♦ Papel milimetrado
- ♦ Frascos goteros

### *Reactivos*

- ♦ Ácido Perclórico concentrado
- ♦ Molibdato de Amonio
- ♦ 1 Amino-2 Naftol-4 Sulfónico
- ♦ Solución estándar de 50 ppm de P
- ♦ Solución patrón de 5 ppm de P
- ♦ Ácido Sulfúrico concentrado
- ♦ Bisulfito de Sodio
- ♦ Sulfito de Sodio
- ♦ Fosfato Ácido de Potasio ( $\text{KPO}_4\text{H}_2$ )

### *Preparación de soluciones*

#### **Solución molibdato de amonio ( $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )**

- ♦ Pesar 25 g de Molibdato de amonio y diluirlos en 200 mL de agua caliente 60–70°C. Enfriar. Añadir 75 mL de ácido sulfúrico concentrado y transferir a un volumétrico de 500 mL. Después que se enfríe la disolución enrasar y agitar. Conservar en frasco color ámbar.

#### **1 Amino-2 naftol-4 sulfónico (indicador)**

- ♦ Pesar 0.5 g de ácido Amino Naftol Sulfónico, 30 g de Bisulfito de sodio y 6 g de Sulfito de sodio, transferirlos a un Beaker de 500 mL. Añadir 250 mL de agua para



disolver. Dejar en reposo durante la noche y luego filtrar. Esta solución debe emplearse fresca, se conserva en refrigerador o lugar fresco y se prepara cada 15 días.

### **Solución estándar de P de 50 ppm**

- ♦ Pesar 0.1078 g de  $\text{KPO}_4\text{H}_2$  químicamente puro o su equivalente según la pureza del reactivo, previamente secado en estufa durante 3 horas a  $105^\circ\text{C}$ .

Ejemplo: Si la pureza del  $\text{KPO}_4\text{H}_2$  es de 99.5% entonces la cantidad a pesar será:

$$\text{KPO}_4\text{H}_2 = [(0.1098) \times (100)]/99.5 = 0.1104 \text{ g}$$

Se transfiere a un matraz aforado de 500 mL, se añade agua para disolverlo se enrasa y se agita. Con esta solución se prepara la solución patrón de 5 ppm de P.

### **Solución patrón de 5 ppm de P**

- ♦ Tomar con pipeta aforada 50 mL de la solución estándar de fósforo de 50 ppm.
- ♦ Transferirlos a un volumétrico de 500 mL. Añadir agua y enrasar. Esta solución, que tiene una concentración absoluta de 5 ppm de P equivale a una concentración relativa de 25 ppm de P para una dilución de 1:5. Con esta solución se preparan los patrones para confeccionar el gráfico de 0-20 ppm de P (concentración relativa) con una dilución de 1:5.

### **Solución de HCl 4N**

- ♦ Medir 352 ml de HCl de 34 % de pureza y  $1.17 \text{ g.mL}^{-1}$  de densidad o su equivalente para tener 140 g de HCl puro. Transfiéralos a un matraz aforado de 1000 mL. Añadir agua, enfriar, enrasar y agitar.

### **Solución de 2–4 Dinitrofenol (indicador)**

- ♦ Pesar 5 g de 2–4 Dinitrofenol y transferirlos a un Beaker de 250 mL. Añadir 100 mL de agua y agitar. Dejar en reposo un ahora. Filtrar.





**Solución de NH<sub>4</sub>OH 4N**

- ♦ Tomar 300 mL de NH<sub>4</sub>OH de 24 % de pureza y 0.912 g.L<sup>-1</sup> de densidad o la cantidad equivalente para tener 68 g de NH<sub>3</sub>. Transfiéralos a un matraz aforado de 1000 mL. Añadir agua, enfriar, enrasar y agitar.

**Solución NaOH al 45 %**

- ♦ Pesar 225 g de NaOH reactivo y transferirlos a un Beaker de 100 mL. Añadir aproximadamente 300 mL de agua. Agitar para disolverlo. Enfriar y transferir a un matraz aforado de 500 mL. Enrasar y agitar.

Preparación de la curva patrón: Para determinar la cantidad de P de las muestras se confecciona un gráfico de 0 a 4 ppm de P de concentración absoluta (equivalente de 0 a 20 ppm de concentración relativa con dilución de 1:5) de la siguiente forma: preparación de los patrones para confeccionar el gráfico, se toman 11 matraces aforados de 25 mL y se numeran del 1 al 11. A cada uno se le añade en orden las cantidades de solución patrón de 5 ppm que se expresan en la Tabla 5.

**Tabla 5. Cantidades de solución patrón**

No. matraces	mL solución patrón 5 ppm	Concentración de P en ppm	
		Absoluta	Relativa
1	0	0	0
2	2	0.4	2
3	4	0.8	4
4	6	1.2	6
5	8	1.6	8
6	10	2.0	10
7	12	2.4	12
8	14	2.8	14
9	16	3.2	16
10	18	3.6	18
11	20	4	20

Para calcular las cantidades de solución patrón a añadir en cada uno de los matraces se utiliza la fórmula:

$$V = [(Cd) \times (Vf)]/Cp$$

$$V = (Cd \times 25) / 25$$

$$V = Cd$$

Donde:

V= mL necesarios del patrón

Cd= concentración deseada.

Vf= volumen final

Cp= concentración del patrón

- ♦ Las cantidades correspondientes a cada concentración del patrón se miden con Bureta de forma exacta y se transfieren a su matraz correspondiente. Se añade agua hasta tres cuartas partes del volumen y después se añaden:  
7 gotas de ácido perclórico concentrado  
7 gotas de solución sulfúrica de molibdato de amonio  
5 gotas del indicador ácido amino-naftol-sulfónico
- ♦ Posteriormente se enrasa y se agita. Se pone en reposo durante 20 minutos. Pasado este tiempo se determinan en el colorímetro ajustando a longitud de onda 650 nm o con filtro, las lecturas correspondientes a cada concentración (puede ser densidad óptica o transmisión).
- ♦ Con los valores de las lecturas (transmitancia o absorbancia) y sus correspondientes concentraciones se confecciona el gráfico.

### *Técnica analítica*

Sólo se introducen algunas variaciones que son:

#### *Reactivos*

- ♦ HCl concentrado
- ♦ Solución de HCl 4 N
- ♦ NH<sub>4</sub>OH concentrado
- ♦ Solución de NH<sub>4</sub>OH 4 N
- ♦ Indicador 2-4 Dinitrofenol.



### **Cálculos**

Para determinar la concentración de P utilice la siguiente fórmula.

$$P = 0.5 \times C$$

Donde:

C= a la concentración de P en ppm obtenido en el gráfico

$$P_{ppm} = [(C) \times (\text{Dilución normal})]/(\text{dilución de trabajo}) = (1/5)/(10/25) = 0.5$$

Pppm= 0.5 x C donde C=P en ppm obtenida en el gráfico.

Donde:

Dilución normal 1/5: Como la curva se confeccionó con patrones de dilución 1:5 los ppm de concentración de la curva representan 1/5 de su valor.

Dilución de trabajo 10/25: Es la dilución empleada en la Técnica analítica.

Si utilizamos diluciones diferentes a las indicadas se tiene que variar el factor de dilución de trabajo de la fórmula.

Cuando las muestras objeto de análisis presentan turbias es necesario filtrarlas o centrifugarlas antes de hacer el análisis para eliminar la turbidez, si no se logra eliminar esta, los resultados no son confiables.

### **Determinación de nitrógeno total**

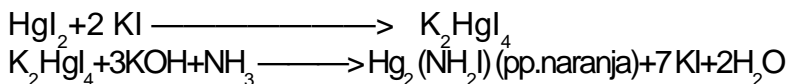
Para determinar el N total por el método colorimétrico con reactivo de Nessler en las aguas residuales es necesario hacer una digestión total del residual con  $H_2SO_4$  y pasar todas las formas de N de la muestra a forma amoniacal ( $NH_4^+$ ).

- ♦ Posteriormente esa solución se somete a tratamiento con el reactivo de Nessler' y se obtiene coloración amarilla, que, dentro de cierto rango, esa coloración es proporcional a las concentraciones de  $NH_4^+$  en la muestra.



- ♦ Para su valoración cuantitativa se prepara un gráfico con soluciones de  $\text{NH}_4^+$  conocido y se utiliza como referencia para determinar el  $\text{NH}_4^+$  en las muestras problemas.
- ♦ Nessler (Partington, 1933) determinó que el  $\text{NH}_3$  cuando se pone en presencia del yoduro de mercurio ( $\text{HgI}_2$ ) y el KI en medio alcalino forma un complejo de fórmula  $(\text{OHg}_2)\text{NH}_2\text{I}$  o quizás  $\text{NHg}_2\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Hg}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{I})$  Oxyoduro de mercurio y amonio de color naranja.
- ♦ Dentro de ciertos límites la intensidad del color es proporcional a las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y por lo tanto este método puede ser utilizado para determinar el N de forma cuantitativa.

Reacciones:



El método de Nessler es muy utilizado para determinar N por colorimetría en soluciones que tienen un bajo contenido y siempre que las diluciones que sean necesarias hacer permitan obtener resultados confiables.

#### *Equipos y utensilios*

- ♦ Balanza analítica
- ♦ Matraces aforados de 25, 500 y 1000 mL
- ♦ Beakers de 250 mL
- ♦ Erlenmeyer de 125 mL
- ♦ Pipetas aforadas de 10, 15 y 20 mL

#### *Reactivos*

- ♦ Solución estándar 100 ppm de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- ♦ Solución patrón de 5 ppm de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- ♦ Mezcla de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - NaOH
- ♦ Reactivo de Nessler
- ♦ Yoduro de Potasio (KI)

- ♦ Yoduro de Mercurio ( $\text{HgI}_2$ )
- ♦ Hidróxido de Potasio ( $\text{KOH}$ )

Preparación de soluciones

### **Solución estándar de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de 100 ppm**

- ♦ Se pesan exactamente 0.4717 g de sulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  químicamente puro o su equivalente según la pureza del reactivo, previamente secado en estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante dos horas.
- ♦ Se transfiere para un matraz aforado de 1000 mL. Se añade agua para diluirlo, se enrasa y se agita.
- ♦ El peso molecular del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132.146$  g y su equivalente en  $\text{N} = 28.016$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  con pureza = 100 % y es equivalente a 21.20 % de N.

La solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de 100 ppm equivale a 0.1 g de N por litro.

### **Solución patrón de 5 ppm de N**

- ♦ De la solución estándar de 100 ppm de N se toman con pipeta exactamente 25 mL y se transfieren a un matraz aforado de 500 mL, se añade agua hasta el enrase y se agita.
- ♦ Se rotula y conserva como “solución patrón de 5 ppm de N”. Esta solución tiene una concentración relativa de 50 ppm de N con dilución de 1:10.

### **Mezcla de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{NaOH}$**

- ♦ Pesarse 33 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y diluirlo en 300 mL de agua.
- ♦ Pesarse 66 g de  $\text{NaOH}$  y diluirlo en 300 mL de agua.
- ♦ Transferir las dos soluciones a un matraz aforado de 1000 mL. Añadir agua hasta el enrase y agitar (si es necesario filtre esta mezcla antes de usarla).

### **Reactivo de Nessler**

- ♦ Este reactivo puede tenerse preparado de las firmas que se dedican a fabricar y vender reactivos químicos.

También se puede preparar en el laboratorio de la forma siguiente:

### **Solución A**

- ♦ Pese 17.5 g de KI y disuélvalos en 100 mL de agua. Añada 22.75 g de  $I_2Hg$  y disuélvalo conjuntamente con el KI.
- ♦ El  $HgI_2$  es poco soluble en agua, pero por acción del “ion común” (I) se disuelve formando el yoduro doble de potasio y mercurio
- ♦  $(K_2HgI_4)$ . Su solubilidad se facilita calentando a 60-80°C mientras se agita.

### **Solución B**

- ♦ Pese 56 g de KOH (ó 40 g de NaOH) y disuélvalos en 100 mL de agua.
- ♦ Transferir la solución A y la B a un matraz aforado de 500 mL. Enfriar, enrasar y agitar.
- ♦ Si la solución queda turbia se deja en reposo varios días y el líquido claro que sobrenade se decanta y se pasa a un frasco color ámbar. Se conserva en lugar fresco.

Confección del gráfico: En condiciones normales los gráficos de N con el reactivo de Nessler solo pueden llegar de 0-2 ppm y con esas magnitudes se cometen errores de aproximación. Por eso para el uso práctico en el laboratorio es recomendable confeccionar los gráficos con dilución de 1:10.

Se procede de la siguiente forma: Se toman 11 matraces aforados de 25 mL, a cada uno se le añaden los mL de solución patrón de 5 ppm de N (50 ppm concentración relativa con dilución 1:10) que se expresan en la Tabla 6.



**Tabla 6. Cantidades de solución patrón**

N (ppm)	mL de solución patrón de 5 ppm de N
0 blanco	0
2	1
4	2
6	3
8	4
10	5
12	6
14	7
16	8
18	9
20	10

Para calcular los volúmenes de solución patrón se utilizó la fórmula:

$$V = (Cd \times Vf) / Cp$$

En cada uno de los matraces se agrega agua hasta la mitad, se añade 1.5 mL de la mezcla de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -NaOH y se agita. Se le añaden 0.5 mL de la solución reactivo de Nessler. Se le añade agua hasta el enrase, se agita de nuevo y se deja en reposo durante 20 ó 25 minutos. Después de desarrollado el color se lee en un fotocolorímetro utilizando una longitud de onda de 440 NM o filtro azul. El matraz 0 (blanco) se utiliza para ajustar el equipo de 0 -100 % de absorbancia o transmitancia relativamente. Con las lecturas obtenidas en el fotocolorímetro se determina el gráfico de lectura vs concentración de N.

#### *Técnica analítica*

- ♦ De la solución obtenida de la digestión total hecha anteriormente con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Selenio se toma una parte alícuota de 20 mL medidos con pipeta y se transfiere a un volumétrico de 25 mL.
- ♦ Añada 3 mL de la mezcla de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -NaOH y agite.
- ♦ Añada 0.5 mL del reactivo de Nessler y agite.







1<sup>ra</sup>. dilución de trabajo= 10:100

Factor de dilución: 10 mL de muestra en 100 mL de solución

2<sup>da</sup>. dilución de trabajo= 20:25

Es la dilución empleada en la técnica analítica.

Nota: Cuando se toma una alícuota muy grande (15-20 mL), porque la muestra tiene muy bajo contenido de N, se tiene que aumentar el pH y por ello se le agrega el doble de la mezcla de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -NaOH (3 mL) de lo que le agregamos a la curva (1.5 mL).

## **CRITERIOS PARA LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**

Cuando las aguas residuales de la producción de azúcar y sus derivados se utilicen en el fertirriego de la caña de azúcar y otros cultivos, es necesario tener criterios de evaluación de sus diferentes componentes para poder diagnosticar su influencia sobre las características de los suelos y la biología y fisiología de los cultivos, y por consiguiente, de los rendimientos. Los profesionales y técnicos que se ocupen de los análisis de esos residuales y su aplicación, deben disponer de criterios de evaluación para determinar sus posibles efectos sobre el suelo y las plantas y poder elaborar recomendaciones para que se haga un uso adecuado de esos residuales. Es importante que se conozca que en esas aguas residuales existen elementos que pueden ser perjudiciales para el suelo y las plantas y otros que aumentan la fertilidad del suelo e influyen favorablemente en el desarrollo de los cultivos. A continuación se darán criterios de evaluación para los elementos que contienen esas aguas:





En estos casos los valores promedio oscilan:

Ca: entre 30 y 400 ppm

Mg: entre 20 y 100 ppm

K: entre 5 y 100 ppm

- ♦ Para las aguas de producción de levadura torula y alcohol los contenidos de calcio y magnesio pueden presentar un comportamiento similar a su respectivo contenido en las aguas de crudo y refino.
- ♦ El potasio siempre tendrá contenidos muy altos, especialmente en residuales que provienen de la producción de alcohol.
- ♦ En los residuales de torula, los valores medios de K deben ser 1500 ppm aproximadamente, mientras que en los de alcohol pueden ser hasta 40000 ppm.

### **Sodio**

- ♦ El sodio es un elemento perjudicial para los suelos y las plantas y, por tanto, su contenido puede ser limitante para su aplicación. Para su evaluación se tienen los siguientes criterios:

Contenido de sodio (Na) ppm	Criterios de evaluación
<150	Bajo
150–300	Medio
>300	Alto

- ♦ En estos residuales el sodio suele tener valores muy altos, siendo en ocasiones hasta más de 500 ppm.
- ♦ La influencia del Na sobre los suelos y las plantas está determinado por la relación que existe de este elemento con el Ca y Mg; por tanto, para su evaluación es importante determinar la relación de absorción de sodio (RAS), que se expresa por la siguiente ecuación:  
$$RAS = Na / ((Ca + Mg) / 2)^{1/2}$$

Donde:

Na, Ca y Mg están expresados en mEq.l<sup>-1</sup>.





- ♦ Los criterios de evaluación son los siguientes:

Bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) ppm	Criterios de evaluación
<300	Bajo
>300 a <500	Medio
>500	Alto

### **Cloruros**

- ♦ Al igual que los carbonatos y bicarbonatos los cloruros se consideran nocivos para las plantas, por lo que al alcanzar valores considerables pueden limitar el uso de esas aguas para el riego.

Cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) ppm	Criterios de evaluación
<250	Bajo
250-500	Medio
>500	Alto

### **Sulfatos**

- ♦ Las cantidades de sulfatos que contienen las aguas residuales son limitadas y no se consideran perjudiciales ni para los suelos ni para las plantas. Por lo general, el contenido de sulfato de las aguas no es superior a 50 ppm.

### **Materia orgánica**

- ♦ La MO es el elemento más importante y beneficioso que existe en las aguas residuales, por lo que mientras mayor sea su cantidad mayor valor tendrá el agua para el fertirriego.
- ♦ Las aguas residuales de la producción de crudo y refino tiene bajo contenido de MO, mientras que las aguas procedentes de la producción de levadura torula y alcohol presentan altos contenido de MO.



Materia orgánica (MO) g.L <sup>-1</sup>	Criterios de evaluación
<3	Bajo
3-6	Medio
>6	Alto

### **Nitrógeno**

- ♦ Los contenidos de N de las aguas residuales están en dependencia de su contenido de MO y en la medida que aumente su valor, aumentará el beneficio que aporten esas aguas como fertilizante.

Nitrógeno (N) ppm	Criterios de evaluación
<80	Bajo
80-200	Medio
>200	Alto

**Este Manual recoge las técnicas analíticas fundamentales para la caracterización de las aguas residuales de la Industria Azucarera, con vistas a su utilización en el fertirriego de la Caña de Azúcar, siendo un complemento de la Metodología elaborada por el INCA y el MINAZ para la utilización de las aguas residuales para tal fin.**

**Se describen las técnicas analíticas para la determinación de pH, conductividad eléctrica (CE), calcio, magnesio, potasio, sodio, cloruros, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, materia orgánica, fósforo total, nitrógeno total y la relación de absorción de sodio (RAS).**

**Además se presentan los métodos para tratar las aguas residuales procedentes de la producción de alcohol y levadura torula, que por sus orígenes, son oscuras.**

**Las técnicas analíticas aquí descritas pueden ser utilizadas en otras aguas residuales de diversas procedencias**

ISBN 978-959-7023-50-0



9 7 8 9 5 9 7 0 2 3 5 0 0