

Conferencia 5

Análisis químico y calidad de las aguas minerales

*Luis Sánchez Rodríguez, Juan Reynerio Fagundo. Patricia González,
Margaret Suárez.*

Centro Nacional de Termalismo "Víctor Santamarina"

Principios generales de los análisis químicos de las aguas

La determinación de las propiedades químico-físicas de un agua natural o mineral, constituye una herramienta imprescindible para los hidrólogos, hidrogeólogos, carsólogos, geomorfólogos, ingenieros sanitarios y otros especialistas relacionados con el agua.

La primera fase de todo trabajo hidrogeoquímico, comprende el estudio bibliográfico y visitas de reconocimiento en el área objeto de estudio. En esta etapa también se toman muestras, las cuales se analizan con fines de orientación.

Para la aplicación de los métodos hidrogeoquímicos en el estudio de la disolución hídrica, es necesario tomar en cuenta el balance hídrico y parámetros geoquímicos que caractericen a cada sistema, relacionando el volumen de infiltración y circulación del agua con la composición química de la misma en el área de descarga del acuífero. Con ese objetivo, en la segunda fase del trabajo se seleccionan los puntos o estaciones de observación sistemática y se instalan los equipos de registro o medición necesarios para el control de las precipitaciones, los caudales y el quimismo de las aguas.

La composición química de las aguas meteóricas está controlada por los equilibrios químicos de los carbonatos y varía al cabo del tiempo. Por esta razón, los análisis químicos y las mediciones de pH, así como la conductividad eléctrica deben hacerse "in situ". En muchos países, lamentablemente se acostumbra a hacer los análisis y mediciones en el laboratorio, muchas veces hasta semanas después de tomada la muestra, cuando éstas en la práctica, carecen de valor para interpretar los fenómenos de la naturaleza.

En el caso de las aguas minerales, estos equilibrios químicos son más sensibles, de ahí que debido a la mala manipulación de las muestras, se produzcan cambios en el estado de los equilibrios y la composición química que se obtiene en el laboratorio, en muchas ocasiones, dista mucho de la que posee realmente el agua en la fuente mineromedicinal.

Otra práctica inadecuada consiste en tomar la muestra dejando una cámara de aire, lo cual favorece el escape del CO₂ y el H₂S disueltos en el agua hacia la fase gaseosa, donde estos gases son más solubles. Esto da lugar a la recombinación de iones y a la precipitación de minerales (con disminución en la conductividad eléctrica) y al aumento del pH.

Los cambios en la composición química de las muestras resultan usualmente de la pérdida de CO₂, pérdida de calcio por precipitación de CaCO₃, oxidación de H₂S a sulfato (SO₄²⁻), precipitación de dióxido de silicio (SiO₂) en forma de cuarzo o calcedonia; así como oxidación y precipitación de hierro y manganeso.

Entre los componentes que prácticamente no se afectan por el almacenamiento de la muestra se encuentran el sulfato (siempre que no haya H₂S pues es ese caso éste, al oxidarse, incrementaría el contenido de SO₄²⁻), litio, sodio, potasio, fluoruro, bromuro, yoduro y boro. Otros microconstituyentes, sin embargo, tienden al cabo del tiempo a adherirse a las paredes del frasco acusando una concentración menor a la real. Por tal razón se suele preservar parte de la muestra, mediante tratamiento con un ácido mineral como el ácido nítrico y conservación en frío antes de enviar al laboratorio.

La precisión de los análisis químicos se controla mediante diferentes métodos, entre éstos la diferencia entre aniones y cationes que no debe exceder de un cierto valor. También se suele emplear la ecuación de balance:

$$e = \frac{\text{Suma de cationes} - \text{Suma de aniones}}{\text{Suma de cationes} + \text{Suma de aniones}} \cdot 200$$

donde, e: Error, en %.

En aquellos casos en que el error calculado por la ecuación anterior sea superior al 10 %, se debe repetir el análisis o desechar la muestra.

Otro método útil para calcular el error del análisis consiste en la comparación entre la conductividad eléctrica real y la teórica, calculada mediante la ecuación:

$$\log CE_T = \log \sum C_i S_i - 0,03 \log C_i$$

donde, CE_T: Conductividad eléctrica teórica a 25 °C.

S_i: Conductividad específica equivalente de cada ion i a dilución infinita y 25 °C.

C_i: Concentración de cada ion i, en miliequivalente por litro (meq/l).

Para calcular el error del análisis se puede emplear la fórmula:

$$e = \frac{CE_T - CE_R}{CE_R} \cdot 100$$

donde:

CE_R: Conductividad eléctrica real a 25 °C.

Las determinaciones se consideran precisas cuando el porcentaje de error es menor de 5. En el caso de los análisis de campo, no se conocen los contenidos de los iones Na⁺ y K⁺, se calcula por diferencia entre los aniones y el resto de los cationes, y se puede tomar Na⁺ + K⁺ = Na⁺, teniendo en cuenta que en las aguas naturales Na⁺ >> K⁺.

Hoy día, también se incluyen en las marchas analíticas aquellos indicadores de la actividad del hombre en el medio ambiente, especialmente los componentes de los ciclos del nitrógeno (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) y el fósforo (ortofosfato y fosfato total); la demanda química de oxígeno (DQO) y otras técnicas empleadas en la caracterización de aguas residuales.

Otros métodos de medición empleados en los estudios hidroquímicos son los llevados a cabo con equipos electrónicos portátiles o sistemas automatizados de registro o adquisición de datos, que miden uno o varios indicadores como: temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto; así como algunos iones mediante sensores y electrodos selectivos.

Análisis químico de las aguas minerales

El análisis de un agua mineromedicinal tiene que incluir necesariamente, los valores cuantitativos de los parámetros físico-químicos y la concentración de las sustancias presentes, magnitudes necesarias para poder clasificarla inequívocamente en un grupo definido (Armijo-Castro, 1994a).

Es por esto que se debe realizar un correcto análisis de los componentes de dichas aguas teniendo en cuenta primeramente una adecuada toma de muestra (se deben tomar entre 2 y 2.5 l y las mismas deben llevarse rápidamente al laboratorio para que se inicien los exámenes en las primeras veinticuatro horas después de la toma) y finalmente la utilización de una técnica analítica apropiada.

El análisis cuantitativo se compone de:

1. Determinaciones organolépticas: color, olor, sabor, turbidez.
2. Determinaciones físico-químicas en la fuente: conductividad, pH, potencial redox, temperatura.
3. Determinación de sustancias ionizadas:

Elementos mayoritarios indispensables: cloruros, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, calcio, magnesio, sodio.

Otros elementos mayoritarios: nitratos, potasio.

Elementos traza: hierro, litio, fluoruros, azufre reducido (sulfuros y sulfhidratos).

4. Determinación de gases: anhídrido carbónico, sulfuro de hidrógeno y oxígeno disuelto.
5. Determinación de elementos no ionizados: sílice.
6. Determinaciones auxiliares: residuo seco, dureza, alcalinidad, acidez.
7. Determinación, de ser necesario, de la radioactividad.

Las técnicas más utilizadas para realizar estos análisis son:

A) Análisis gravimétrico:

En este análisis el elemento, radical o compuesto que se desea determinar, se aísla del resto de los constituyentes en forma de un compuesto poco soluble de composición definida, que se separa, por filtración, determinándose el peso de la sustancia aislada o de algún derivado formado por la calcinación. La exactitud de un análisis gravimétrico depende de la insolubilidad del precipitado, de la calidad de las técnicas de separación y de la pureza del precipitado.

B) Análisis volumétrico:

En este tipo de análisis cuantitativo, una disolución valorada reacciona directa o indirectamente con la sustancia que se trata de determinar. Como resulta fácil la medida de un volumen de líquido, los métodos volumétricos son más sencillos y rápidos y permiten trabajar con muestras más pequeñas. Las reacciones del análisis volumétrico deben ser de oxidación-reducción, neutralización, precipitación o formación de complejos y además deben ser cuantitativas, estequiométricas, rápidas y con un procedimiento fácil de manifestar el punto de equivalencia.

C) Conductimetría:

En este tipo de volumetrías se miden las variaciones de la conductividad de la disolución a valorar, como función del volumen de reactivo añadido.

D) Potenciometrías:

Una potenciometría es una volumetría en la que el punto de equivalencia se determina por medio de una medida de potenciales.

Las volumetrías en las que se produce un cambio capaz de traducirse en una variación del potencial de la disolución pueden realizarse por vía potenciométrica, utilizando un electrodo de referencia como potencial patrón y un electrodo indicador para captar el potencial de la disolución. La exactitud de las potenciometrías depende principalmente de la calidad de los dos tipos de electrodos.

E) Nefelometría:

La nefelometría se basa en medir la intensidad de la luz dispersada cuando un haz luminoso atraviesa un sistema disperso que contiene partículas de pequeño tamaño. La

nefelometría se utiliza en la determinación de sustancias susceptibles de formar suspensiones estables y con partículas de tamaño parecido.

F) Espectrofotometría:

La espectrofotometría o colorimetría, consiste en determinar la absorción que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución o un gas. Comprende los métodos que se refieren a la medida de la absorción de la luz ordinaria y de la ultravioleta; donde de la intensidad de la absorción producida se deduce la concentración de la disolución.

Estos métodos se aplican a la determinación de compuestos coloreados o incoloros, cuando estos últimos se convierten en coloreados por reacción con un reactivo adecuado.

G) Espectrometría de llama:

Esta técnica está basada en que al colocar en una llama una solución, el agua se evapora disociándose los solutos en forma de átomos o radicales. Estos productos excitados por aporte energético de la llama, emiten una radiación de frecuencia característica, al retornar al estado fundamental. La intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento en la solución.

La determinación suele realizarse mediante lectura directa de las soluciones del agua problema, comparada con una curva de calibración calculada con tres o cuatro soluciones patrón. El método es sólo aplicable a ciertos cationes.

H) Espectrofotometría de absorción atómica:

Cuando los átomos de un cierto elemento se excitan por la acción de la energía que les proporciona una llama, de manera semejante a lo que ocurre con la fotometría de llama, los mismos pueden absorber una radiación de frecuencia bien definida y propia del elemento.

Este elemento, dispersado en forma de vapor de llama, de manera que sus átomos estén disociados, absorbe una radiación incidente de manera proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

I) Electrodo selectivos:

Los electrodos selectivos para iones constituyen la base de una técnica analítica que proporciona mediciones directas, tanto de cationes como de aniones, así como de ciertos gases en disolución como el anhídrido carbónico, el oxígeno o el amoníaco.

El fundamento de esta técnica se basa en que la diferencia de potencial existente entre un electrodo selectivo y un electrodo de referencia colocados en una solución diluida es una función de la concentración de los iones correspondientes al electrodo específico.

J) Cromatografía iónica:

La cromatografía iónica es un método físico de separación en la que los componentes de una mezcla se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye una fase estacionaria de gran desarrollo superficial y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo del lecho estacionario.

En la cromatografía iónica se utilizan resinas de intercambio iónico como fases estacionarias, en las que los iones se separan sobre la base a sus afinidades relativas en relación con el intercambiador, siendo detectadas a la salida de la columna por un sistema de detección adecuado, normalmente el de conductividad con supresión de eluyente. La fase estacionaria se dispone dentro de una columna de relleno añadiéndose la fase móvil mediante una bomba. La migración de los componentes se va produciendo hasta que éstos emergen ya separados de la fase estacionaria.

Representación gráfica de la composición química de las aguas minerales

La representación gráfica de los datos hidroquímicos constituye una herramienta de trabajo muy eficiente en la interpretación de las propiedades de un agua, así como para hacer comparaciones. También permite ver con facilidad el comportamiento y evolución de un agua en un territorio determinado y a través del tiempo (Fagundo, 1996).

Para la representación gráfica de los análisis de las aguas mineromedicinales son muchos los métodos propuestos, pero ninguno alcanza el ideal de expresar de manera clara y rotunda la mineralización total y la concentración porcentual en miliequivalentes de los diferentes iones, parámetros indispensables para clasificar un agua (Armijo-Castro, 1994b).

Entre los métodos gráficos más utilizados se destacan los siguientes: diagrama de barra, diagrama circular, diagrama de Stiff, diagrama triangular, diagrama vertical.

Los diagramas de barras o de columna se han empleado ampliamente por su sencillez. La composición química se puede expresar en mg/l, meq/l o % meq/l. La forma más común consiste en presentar en la columna de la derecha los tantos por ciento de los miliequivalentes de aniones en el orden Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- de arriba hacia abajo y en la columna de a izquierda, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

El diagrama circular expresa la composición mediante un círculo, cuyos ángulos son proporcionales a las concentraciones y sus radios o diámetros al total de sólidos disueltos, mientras que la suma de los aniones y de los cationes es igual a 180^0 . Constituye uno de los métodos más útiles para expresar la composición química en el mapa de una zona.

El diagrama de Stiff emplea un sistema de ejes horizontales paralelos y un eje vertical. En cada uno de estos se coloca un ion determinado. Una forma adecuada consiste en colocar en los ejes de la izquierda las concentraciones (meq/l) de los iones $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} y Mg^{2+} de arriba hacia abajo y, en el mismo orden, en los ejes de la derecha, los iones Cl^- , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, así como SO_4^{2-} .

Este método permite apreciar y comparar en forma rápida los diferentes tipos de agua, cuando éstas se encuentran en cantidades limitadas. Es especialmente útil cuando se quieren apreciar

cambios en el comportamiento de un agua en determinado tiempo, por características climáticas, hidrogeológicas o efectos antrópicos.

Los mapas hidrogeoquímicos ofrecen una valiosa información sobre las relaciones existentes entre el quimismo de las aguas y las condiciones geológicas, así como físico-geográficas, cuando se superponen en el mismo, la litología presente, la red de drenaje y los diagramas (circulares o de Stiff) con la composición química de las aguas.

Otro método gráfico utilizado para la representación de la composición química de un agua es el de tipo triangular. El más sencillo consiste en el empleo de dos triángulos equiláteros, uno para los aniones y otro para los cationes, donde cada vértice representa 100 % de un ion particular. Schoeller ha propuesto el uso de un triángulo único, en el cual sobre los ejes se representa la concentración (% meq/l) de Cl^- y Na^+ ; $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ y Ca^{2+} ; SO_4^{2-} y Mg^{2+} . Las concentraciones aniónicas determinan un punto y las catiónicas otro. El agua queda definida por el eje que une ambos puntos.

Los diagramas triangulares de Hill y Piper tienen como ventaja con relación a los anteriores, que permiten representar un gran número de muestras en un sólo gráfico. En éstos, los triángulos de aniones y cationes ocupan los ángulos inferiores izquierdo y derecho con sus bases alineadas. La parte central del diagrama posee forma de rombo y sobre éste se proyectan los puntos de cada uno de los triángulos por medio de una recta paralela al borde superior del rombo. La intersección de estas dos rectas representa la composición del agua con respecto a una determinada agrupación de aniones y cationes.

Se debe destacar las posibilidades que ofrecen los diagramas de tipo vertical en la representación gráfica de la composición química de un grupo numeroso de muestras. En estos diagramas se coloca en el eje de ordenadas la concentración (en mg/l, meq/L o % meq/L) y en el eje de las abscisas los distintos iones presentes. El más usado de estos es la variante propuesta por Schoeller, en la cual la composición química se expresa en unidades logarítmicas.

Recientemente se ha propuesto por Defrancesco (1991) un tipo de diagrama circular en el cual se representa en una escala logarítmica tanto macro como microconstituyentes y en la misma gráfica se representa la composición de la muestra estudiada y la del patrón de agua potable, mineral o de bebida envasada según la norma correspondiente (Tillán et. al, 1996).

Bibliografía

Armijo-Castro F. (1994a). "Análisis y técnicas analíticas de las aguas mineromedicinales". En: Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia, Ed. Computense, Madrid, 119-129.

Armiejo-Castro F. (1994b). "Expresión de resultados del análisis de aguas mineromedicinales. En: Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia", Ed. Computense, Madrid, 133-139.

Defrancesco F. (1991). "Aqua. Appunti introduttivi alla scienza, alla tecnica, alla difesa delle acque naturali". Ed. TEMI, Trento (Italia), 187 Págs.

Dioxian Y. "Some characteristic of groundwater protection in karst area", 19 th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2) 135-142, 1987.

Exposito J.L. y R. Barea. "Resultados obtenidos en el cálculo de zona de protección sanitaria alrededor del pozo *Lobatón* sobre la base de métodos geofísicos". En: Libro Resumen XXIX Congreso de la Sociedad Internacional de Técnicas Hidrotermales, La Habana, 1993, 69, 1993.

Fagundo, J. R. (1996). Química del agua kárstica en: "Hidroquímica del Karst". Ed. OSUNA, Universidad de Granada (España), 13-212.

Fritz F. and A. Pavicic. Hydrogeological aspect of protection of the karst spring Jadro in Croatia, 19 th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2): 161- -167, 1987.

García J.M. y O. Beato. Muestreo de las Aguas. Recomendaciones Técnicas Generales, Ed. Inst. Hidroeconomía, La Habana, pp. 25, 1979.

García J.M. "El control de la contaminación de las aguas: monitoreo y estudios intensivos", Tesis C. Dr. Ciencias Técnicas, Ciudad de La Habana, pp. 116, 1988.

González A. y S. Jiménez. "La protección sanitaria a los acuíferos cársicos cubanos: un problema actual". I Parte, Voluntad Hidráulica, 77: 3-18, 1988.

Iraola S. y R. Lugo. "Diferentes modelos matemáticos para el cálculo de las zonas de protección sanitaria". En: Libro Resumen XXIX Congreso de la Sociedad Internacional de Técnicas Hidrotermales, La Habana, 1993, 69, 1993.

Kullman E. ": Protection of groundwaters in fissure karst rock environments", 19 th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2) 234-239, 1987.

Ruz Pina I., M. Campo Cordero y H. González. "Protección de los yacimientos de aguas mineromedicinales y de mesa. Experiencia en Cuba". En: Libro Resumen XXIX Congreso de la Sociedad Internacional de Técnicas Hidrotermales, La Habana, 1993, 61, 1993.

Tillán G., I. Vinardell, J.R. Fagundo, V. Ferrera, P. González y L. Sánchez. "SACAN: sistema automatizado para la caracterización de aguas naturales". En: Contribución a la Hidrogeología y el Medio Ambiente. Ed. J.R. Fagundo, D. Pérez Franco, J.M. García, A. Alvarez Nodarse, I. Morell, 113-121, 1996.