

Modelación de la Deriva del pH en Función del Tiempo en Muestras de Agua Potable

Investigación

Dr. Rodolfo Trejo Vázquez e Ing. Lidia Esmeralda García Díaz

Departamento de Ing. Química y Bioquímica. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. López Mateos 1801 Ote., Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, Ags. México C.P. 20256, Tel (449) 9105002 ext 159, Fax (449) 9700423, e-mail: dr_trejo2004@yahoo.com.mx

Resumen

En este trabajo se aborda el problema de evaluar los errores en la determinación del pH en muestras de agua potable cuando estas son analizadas tiempo después de haber sido colectadas. El resultado obtenido es una metodología de tratamiento de datos que puede ser aplicable a muchos otros casos, y un modelo propuesto para el cálculo del valor correcto del pH, ajustado para el caso de la ciudad de Aguascalientes.

Palabras clave: deriva del pH, agua potable.

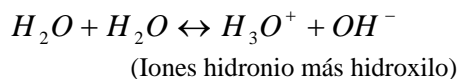
Abstract

This work deals with how to evaluate drifting in pH measurements of drinking water samples when they are analyzed some time later of its collection. The results are a data treatment methodology, for general use and a fitted model for the case of Aguascalientes City.

Key words: pH drifting, drinking water.

Introducción

La palabra pH es la abreviatura de "pondus Hydrogenium". Que significa literalmente "el peso del hidrógeno". El pH es un indicador del número de iones de hidrógeno. Este concepto se deriva del hecho de que el agua, siendo una molécula polar, se ioniza parcialmente en iones hidrógeno (H^+) e hidroxilo (OH^-):



Simplificadamente: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

La constante de equilibrio de la ionización del agua es

$$K_{eq} = \frac{[H][OH]}{[H_2O]}$$

En esta expresión se tiene en el numerador el producto de las concentraciones iónicas de los

componentes del agua y en el denominador la concentración molecular de ésta.

Debido a que el producto iónico del agua a 25 °C es 10^{-14} , se tiene que:

$$\log(10^{-14}) = -\log(H^+) - \log(OH^-)$$

En 1909, el químico danés Sørensen definió el potencial hidrógeno (pH) como el logaritmo negativo de la concentración molar (más exactamente, de la actividad molar) de los iones hidrógeno. Esto es:

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

Desde entonces, el término pH ha sido universalmente utilizado por la facilidad de su uso, evitando así el manejo de cifras largas y complejas. Por ejemplo, una concentración de $[H^+] = 1 \times 10^{-8}$ M (0.00000001) es simplemente un pH de 8 ya que $pH = -\log[10^{-8}] = 8$. La escala completa del pH va del 0 al 14, lo que equivale a decir que $14 = pH + pOH$.

Cuando una solución es neutra, el número de protones iguala al número de iones hidroxilo. Este punto se alcanza a un pH de 7. A otras condiciones, cuando el número de iones hidroxilo es mayor, la solución es básica, Cuando el número de protones es mayor, la solución es ácida. El método de referencia para medir el pH se basa en una medición electrométrica, la cual determina el pH, midiendo el potencial generado (en milivolts) por un electrodo de vidrio que es sensible a la actividad del ión H^+ , este potencial es comparado contra un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH. El electrodo de referencia que se utiliza es de calomel saturado con cloruro de potasio, el cual sirve como puente salino que permite el paso de los milivolts generados hacia el circuito de medición [1].

La cadena electroquímica de este sistema de medición es:



En la Figura 1 se muestra un esquema del arreglo de electrodos para la medición del pH.

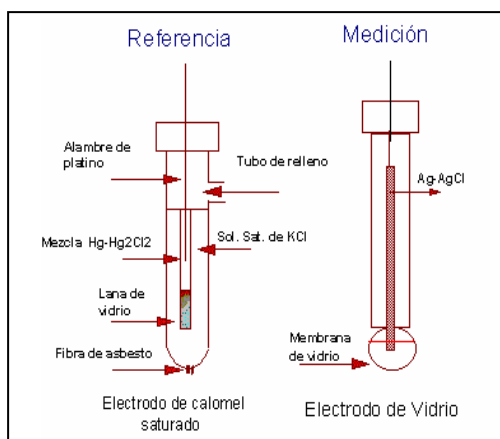


Figura 1.
Electrodos utilizados en la medición del pH.

Existen sin embargo, diversas situaciones en las cuales la medición del pH puede resultar errónea. El objetivo de este trabajo fue analizar los factores que afectan el pH del agua, especialmente cuando transcurre algún tiempo entre la toma de muestra y la medición en laboratorio, y proponer una manera de cuantificarlos para el caso de muestras de agua potable.

Fundamentos teóricos

En el proceso de extracción y potabilización del agua, el pH de ésta es afectado por la absorción de gases de la atmósfera, y por la adición de los productos químicos que se usan durante el acondicionamiento del agua. Este acondicionamiento incluye en muchos de los casos, un proceso de coagulación y en todos los casos un proceso de desinfección.

Coagulación

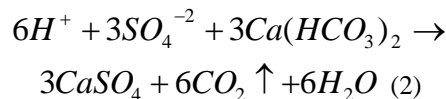
La coagulación es un proceso químico utilizado para desestabilizar partículas coloidales presentes de forma natural en el agua extraída. El mecanismo exacto es aún tema de discusión, pero operativamente consiste en agregar un producto químico que aporta iones con carga positiva al agua que contiene coloides con carga negativa [2].

Aunque existen otras alternativas, la sustancia química más empleada como coagulante es el sulfato de aluminio grado industrial: $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (denominado alumbre). El alumbre se ioniza en el agua produciendo iones Al^{+3} y SO_4^{-2} . La mayor parte de los iones Al^{+3} se combinan con iones OH^- del agua para formar $Al(OH)_3$ coloidal el cual retiene iones positivos de la solución:



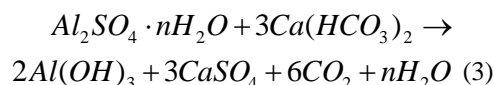
Luego el $Al(OH)_3$ en soluciones con carga positiva ayuda a neutralizar los coloides negativos, y el exceso es neutralizado por SO_4^{-2} para producir un precipitado de $Al(OH)_3$ y sulfatos.

El exceso de iones H^+ que se forma en la ecuación (1) tiende a deprimir el pH del agua, lo cual detendría la formación de $Al(OH)_3$, ya que ésta favorece al pH alcalino. Normalmente el exceso de iones H^+ es neutralizado por la alcalinidad (HCO_3^-) presente en el agua de acuerdo con la ecuación:



Si la alcalinidad presente en el agua es insuficiente para que las reacciones se lleven a cabo, ello se resuelve aumentando el pH por adición de hidróxido de calcio (cal) $Ca(OH)_2$ o de sodio $NaOH$, o bien carbonato de sodio Na_2CO_3 .

La reacción global que abarca las ecuaciones (1) y (2) es:



Cuyo efecto neto es una disminución del pH del agua, entre otras cosas. El pH óptimo para la coagulación con alumbre es de 6.

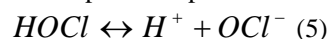
Desinfección

La desinfección de aguas destinadas al consumo humano es un proceso obligado para asegurar la inocuidad del líquido. Aunque existen otras alternativas, la cloración es el método más común para desinfectar el agua en México. Consiste en agregar cantidades suficientes de cloro gaseoso o hipoclorito al agua en el último paso del acondicionamiento para eliminar las bacterias patógenas y virus que pudieran estar presentes.

El cloro gaseoso se hidroliza en el agua de forma casi completa para formar ácido hipocloroso:



El ácido hipocloroso $HOCl$ se disocia en iones hidrógeno e iones hipoclorito por la reacción:



Y por lo tanto la adición de cloro durante la desinfección del agua, reduce el pH de ésta a causa de los iones H^+ que se producen [3]. El ácido hipocloroso, que es el agente desinfectante primario, predomina a un pH menor de 7.5 y es alrededor de 80 veces más eficaz que el ión hipoclorito, que predomina a un pH mayor de 7.5. Por todo lo anteriormente dicho es de vital importancia medir el pH del agua de consumo humano durante su acondicionamiento y sobre todo al llegar al domicilio del usuario, como parte de un programa continuo de control de calidad, en distintos puntos de la red de distribución.

Inestabilidad de valores del pH en muestras de agua

Como ya se ha visto, el resultado de la medición del pH depende de una serie de factores que hacen recomendable medirlo *in situ*; ya que con el tiempo y el manejo, se inducen cambios.

En los monitoreos llevados a cabo durante los programas de control de calidad del agua potable de las ciudades, es común que se tomen muestras de muchos puntos y se analicen en un laboratorio hasta el día siguiente del muestreo por carecer de la cantidad necesaria de medidores portátiles de pH, arrojando resultados erróneos del pH de las muestras. Los autores del presente artículo se enfrentaron a un problema de este tipo, y lo resolvieron mediante un procedimiento empírico, como se muestra más adelante. La deriva que se tuvo del pH en este caso, puede no ser la misma en otros casos, pues corresponde al manejo dado a las muestras por los operadores de campo y a la composición química y temperatura de las aguas muestreadas; sin embargo, la metodología de tratamiento de los datos y el modelo propuesto sí son aplicables a cualquier caso.

En el caso que se reporta en este trabajo, era necesario determinar el pH de un número considerable de muestras de agua potable, correspondiente a los pozos de abastecimiento de la ciudad de Aguascalientes.

Si se utilizan recipientes de materiales químicamente inertes y de paredes opacas a la luz, y si la temperatura de la muestra no es significativamente distinta de la de la fuente al momento de la determinación, el factor más significativo sobre el cambio de pH en muestras de agua potable es la absorción de gases. Se requería pues de un método para estimar los cambios de pH con el tiempo debidos a este factor y a las condiciones de manejo que se tuvieron.

Materiales y métodos

Las muestras se colectaron en recipientes con las siguientes características: frascos de 100 ml, hechos

de polietileno, con tapa del mismo material con rosca hermética.

El procedimiento de la toma de muestra fue el siguiente: Las muestras se tomaron en domicilios aledaños a cada uno de los pozos de la ciudad, directamente de la tubería que proviene de la red de abastecimiento, evitando tomarla de agua almacenada, ya fuese en el aljibe o en el tinaco (ya que el agua debía ser fresca). Previamente a la toma de muestra, se abrió la llave y se dejó correr el agua por 20 litros, medidos en una cubeta. Acto seguido, se enjuagó el frasco con el agua a muestrear por 3 veces y finalmente se tomó un volumen de 100 ml, de manera que quedara el menor espacio posible de aire en el frasco. Inmediatamente se colocó un termómetro de mercurio en la muestra y después de 2 minutos de permanencia, se leyó su temperatura. Se anotó la hora a la que se tomó la muestra y se etiquetó ésta con los datos del pozo o domicilio de donde procede. La muestra fue colocada en un recipiente térmico junto con las otras muestras preservándolas de la luz y se continuó con el muestreo. La temperatura ambiente promedio durante el muestreo fue de 26°C. Una vez tomadas todas las muestras, se llevaron al laboratorio, y en un plazo no mayor de 24 horas, se les determinó el pH por el método de referencia [4]. La temperatura promedio en el laboratorio durante la medición fue de 23 °C. Las muestras se midieron 2 veces y se reportó como resultado el promedio de las mediciones, siempre y cuando estas no discreparan en más de un 5%. En caso de discrepancias mayores, se desechó la muestra y se tomó otra, repitiendo el procedimiento. La lectura de pH obtenida en el laboratorio fue corregida como se indica a continuación.

Estimación de la deriva del pH con el tiempo

Para estimar la deriva del pH debida a la absorción de gases y reacciones en el seno del líquido durante el tiempo transcurrido entre la toma de muestra y la determinación de su pH en laboratorio, se diseñó un experimento, consistente en tomar 5 muestras de agua, de sitios escogidos al azar entre los mismos pozos muestreados (ver Figura 2).

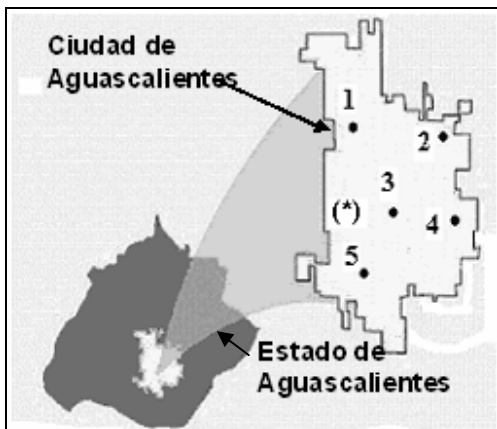


Figura 2.

Puntos de donde proceden las muestras usadas para estimar la deriva del pH en función del tiempo. Utilizando un potenciómetro portátil marca HACH modelo SENSION 156 previamente calibrado, se midió el pH de las muestras *in situ*. Posteriormente, se les determinó el pH a intervalos de 1, 2, 3, 4, 8, 12, y 24 horas. Los datos obtenidos se redujeron a una forma normalizada y posteriormente se ajustaron por un procedimiento empírico para estimar el valor del pH de las muestras a tiempo cero. La expresión fue probada con datos de otro punto de la ciudad seleccionado al azar (indicado por un (*) en la Figura 2).

Resultados

Los datos de pH de las muestras en función del tiempo se presentan en la Tabla 1.

Tiempo (hrs)	Puntos de muestreo				
	1	2	3	4	5
0	7.37	7.46	6.95	7.2	6.71
1	7.47	7.56	7.12	7.34	6.8
2	7.52	7.63	7.26	7.44	6.89
3	7.62	7.73	7.39	7.58	6.93
4	7.75	7.87	7.44	7.64	7.04
8	8.05	8.09	7.62	7.88	7.22
12	8.13	8.18	7.72	7.97	7.35
24	8.23	8.29	7.81	8.09	7.44

Tabla 1.

Valores de pH en función del tiempo para cinco puntos de muestreo al azar.

Como se observa, el pH aumenta con el tiempo, debido a que el agua se alcaliniza por la absorción de gases de la atmósfera. Los datos fueron normalizados con el fin de identificar el comportamiento de la

variación del pH sin el efecto de su magnitud, lo cual se llevó a cabo dividiendo todas las celdas entre el valor del pH a 24 horas, y promediados como se muestra en la Tabla 2.

Tiempo (hrs)	Puntos de muestreo					Promedio de la fila
	1	2	3	4	5	
0	0.89	0.89	0.88	0.89	0.90	0.8954
1	0.90	0.91	0.91	0.90	0.91	0.9105
2	0.91	0.92	0.92	0.91	0.92	0.9219
3	0.92	0.93	0.94	0.93	0.93	0.9346
4	0.94	0.94	0.95	0.94	0.94	0.9469
8	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.9748
12	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.9872
24	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0000

Tabla 2.

Valores normalizados del pH en función del tiempo. Nota: Se presentan solo dos de las cuatro decimales de cada cifra, por razones de espacio, excepto en la columna de los promedios.

Como puede verse, los datos de cada fila en forma normalizada son muy próximos entre sí, de modo que se pueden representar por su valor promedio. Dividiendo en esta misma Tabla 2, el dato correspondiente a tiempo cero de la columna de promedios entre todos los datos de su columna, se obtiene un factor $f(t)$ mostrado en la Tabla 3, el cual permite recuperar el valor del pH a tiempo cero a partir de un valor conocido a otro tiempo:

$$pH_0 = pH_t f(t) \quad (6)$$

Donde:

$$pH_0 = \text{pH en tiempo 0.}$$

$$pH_t = \text{pH medido a un tiempo posterior a 0.}$$

$$f(t) = \text{Factor de la Tabla 3.}$$

Tiempo (hrs)	f(t)	
0	Factor 1	1,0000
1	Factor 2	0,9834
2	Factor 3	0,9713
3	Factor 4	0,9581
4	Factor 5	0,9457
8	Factor 6	0,9185
12	Factor 7	0,9070
24	Factor 8	0,8954

Tabla 3.

Factores calculados para estimar el pH.

Una forma más compacta puede lograrse ajustando los datos de la Tabla 3, mediante una ecuación empírica (7)

que sirve para estimar el pH a tiempo cero de una muestra cuando se conoce el pH a otro tiempo.

$$pH_0 = pH_t [a(t^b) + c] \quad (7)$$

Parámetros de ajuste de la ecuación:

a = -0.0302387, b = 0.4310138 y c = 1.00442, que fueron obtenidos con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9490$.

t = tiempo transcurrido desde la toma de muestra hasta la determinación del pH en horas.

Para comprobar el buen funcionamiento del método, se tomó una muestra más de agua de pozo, ubicada en la Figura 2 como (*). El valor de campo del pH a tiempo cero fue de 6.64 y la deriva ocurrió como se muestra en la Tabla 4.

Se predijo el pH a tiempo cero por los dos métodos descritos antes, y los resultados se muestran en la Tabla 5. Hay que notar que un error del 10% en el valor del pH de la muestra significa alrededor de 460% de error en la concentración de iones H^+ .

Tiempo (hrs)	pH medido
0	6.64
1	6.77
2	6.88
3	6.95
4	7.06
8	7.18
12	7.27
24	7.49

Tabla 4.

Deriva del pH con respecto al tiempo.

El uso de la ecuación facilita los cálculos en tiempos distintos a los mostrados en la tabla y el error promedio es muy similar al obtenido por medio de factores, debido al buen ajuste de la ecuación.

Como puede verse, la determinación de pH tras un tiempo considerable de la toma de muestra, puede acarrear errores importantes. Corrigiendo la lectura por el método propuesto en este trabajo se obtuvieron aproximaciones para el valor de pH dentro del 1% para la muestra estudiada, lo que representa un 16.5% de error en términos de la concentración de iones H^+ , por lo que se consideró aceptable la aplicación de este método en la corrección a todas las lecturas.

Conclusiones

La demora por más de una hora en la determinación de pH en muestras de agua puede dar lugar a errores significativos.

Es posible predecir los valores de pH a tiempo cero de una muestra de agua a partir de un modelo empírico de ajuste de dos variables, evitando así el uso de potenciómetros portátiles.

Si bien los factores calculados en este trabajo pudieran no ser aplicables a cualquier red de agua potable, la metodología propuesta para estimar el pH a tiempo cero es aplicable a todos los casos.

Tiempo (hrs)	Desviación en valor absoluto con respecto al experimental		
	Sin aplicar corrección	Usando Factores	Usando la ecuación
0	0.00%	0.00%	0.44%
1	1.90%	0.27%	0.67%
2	3.60%	0.64%	0.15%
3	4.66%	0.28%	0.05%
4	6.30%	0.55%	0.95%
8	8.13%	0.68%	0.60%
12	9.48%	0.69%	0.31%
24	12.80%	1.01%	0.12%
	Promedio	0.515%	0.41%

Tabla 5.

Desviación en la predicción del pH a tiempo cero.

Referencias

- [1] Levine I. (2004), *Fisicoquímica*, Mc Graw-Hill 5a edición. México.
- [2] Glynn H., Heinke, G. (1996), *Ingeniería Ambiental*, Pearson Education. México.
- [3] Cotruvo J., Craun G., Hearne N. (1999), *Providing Safe Drinking Water in Small Systems*, Lewis Publisher. Boca Raton, Florida.
- [4] Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2000

Artículo recibido: 2 de abril del 2007

Aceptado para publicación: 4 de junio del 2007