



ANALYTICAL ASSESSMENT BY COLORIMETRIC METHOD OF ALUMINIUM DETERMINATION DISSOLVED IN WATER[‡]

Fredy Colpas-Castillo, José Jaime-Morales, Carlos A. Severiche-Sierra*

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Programa de Química, Universidad de Cartagena, campus San Pablo. Cartagena de Indias-Colombia

Keywords: *Water, dissolved aluminium, colorimetric method.*

ABSTRACT

The verification test, one of the most important aspects to achieve this purpose; also constitutes a key factor providing analytical services. In the present study the colorimetric evaluation of the analytical method for the determination of dissolved aluminium in treated water of eriocromocianina R, was made. The aim of this study was to confirm that the laboratory properly applied standard method for the analysis of water, generating reliable and verifiable results, strictly being followed verification protocols. Satisfactory results were found in precision and accuracy. [‡]*Original Spanish title: Evaluación analítica de las determinaciones de aluminio disuelto en aguas tratadas por método colorimétrico*

*Corresponding author: cseveriches@gmail.com

INTRODUCCION

El aumento en la demanda de agua potable se debe al crecimiento demográfico mundial, al rápido desarrollo económico y social, a la urbanización acelerada, y a las mejoras en el nivel de vida y de los ecosistemas circundantes (Cheng y col., 2009; Sarabia, 2011). El control de la potabilidad y la calidad del agua son muy importantes, ya que éste es el medio de transporte de todas las sustancias y compuestos tanto biológicos como fisicoquímicos (Arboleda, 2000). Para llevar a cabo la inspección, vigilancia y control, es necesario realizar un seguimiento de las características fisicoquímicas y microbiológicas del proceso de potabilización de agua y del producto terminado, con el fin de comparar con los valores normativos (Simanca y col., 2010; EPA, 2007).

El aluminio es uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre. Es liberado al medio por procesos naturales, procesos de erosión del suelo y erupciones volcánicas, y por acciones antropogénicas. La mayor parte de la ingesta humana de aluminio proviene de la alimentación, a través de diferentes fuentes: Por el contenido natural del metal en los alimentos, en el agua para cocinar y beber y por el uso de alimentos elaborados que contienen aluminio como sustancias conservadoras, leudantes y colorantes (Trejo y Hernandez, 2004).

Por décadas se pensó que el aluminio era uno de los metales menos tóxicos. No fue sino hasta 1970, cuando se puso de manifiesto que la alta concentración de aluminio en el agua de diálisis, estaba relacionada con la presencia de este metal en los tejidos del cerebro y los huesos de dichos pacientes (Gonzalez y Hernandez, 1994). Este metal tiene una amplia aplicación en la industria alimenticia, farmacéutica, del papel, de la construcción y en el tratamiento de agua para beber y agua residual. Sin embargo, no se ha dado énfasis a los posibles daños a la salud originados por el consumo de este elemento. Una de las enfermedades que ha sido asociada a la ingesta de este elemento es el Alzheimer y se corre el riesgo de desarrollar otros padecimientos. (Trejo y Hernandez, 2004; Mora y Cedeño, 2006; Gonzalez y Hernandez, 1994).

El aluminio es un elemento muy abundante en la corteza terrestre y se encuentra en minerales, rocas y arcillas. Esta amplia distribución explica su presencia en prácticamente todas las aguas naturales, bajo la forma de sales solubles, coloidales o insolubles. El sulfato de aluminio y potasio (alumbre) se usa en los procesos de floculación en los sistemas de tratamiento de aguas por lo que el aluminio se puede encontrar en las aguas tratadas como un residuo (APHA-AWWA-WEF, 2012). Su ocurrencia en aguas es controlada por el pH: Al^{3+} predomina a $pH < 4$ mientras que en medio básico, la forma disuelta predominante es $Al(OH)_3$. Para su cuantificación, los métodos de espectroscopia atómica, son preferidos por presentar menos interferencias aunque el método colorimétrico con



eriocromocianina R es muy utilizado por su simplicidad, en especial, la instrumentación (APHA-AWWA-WEF, 2012).

Las soluciones diluidas de aluminio tamponadas a pH 6 producen con eriocromocianina R, un complejo de color rojo a rosado que presenta un máximo de absorción a 535 nm. La intensidad del color depende de la concentración de aluminio, el pH, el tiempo de reacción, la temperatura y la concentración de otros iones en la muestra (APHA-AWWA-WEF, 2012).

En Latinoamérica los compuestos de aluminio (sulfato y cloruro de aluminio) son ampliamente usados en el tratamiento de agua como floculantes. Esta tecnología data de los años 1960's y en los países desarrollados ha sido reemplazada por el uso de floculantes de segunda generación (policlorosulfatos de aluminio básicos) e incluso por floculantes de tercera generación (policlorosulfatos de aluminio de alta basicidad), los cuales ofrecen excelentes propiedades floculantes y mucho menos riesgo de solubilización del aluminio en el agua tratada (Trejo y Hernandez, 2004). Pero en Colombia y México se siguen usando en las plantas de tratamiento las sales de aluminio más baratas, que conllevan los más altos riesgos de solubilización (Trejo y Hernandez, 2004).

La concentración máxima de aluminio permitida en agua potable varía según el país, entre 0.03 a 0.2 mg/L de agua, siendo el límite superior el adoptado por México (Trejo y Hernandez, 2004). La reglamentación Colombiana especifica los criterios y los valores respectivos para evaluar las condiciones físicas, químicas y microbiológicas de las aguas destinadas para consumo humano a través la resolución 1575 del 2007, y establece como valor máximo admisible 0.2mg/L para el aluminio disuelto (MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, 2007).

En el presente trabajo se llevó a cabo la verificación del método colorimétrico para la determinación de aluminio disuelto en aguas tratadas. La técnica estudiada es aplicable a un rango de 0.020 a 0.120 mg/L Al+3, rango de interés, ya que la mayoría de muestras analizadas en el laboratorio están en este intervalo.

SECCION EXPERIMENTAL

Material y Métodos. El Método de referencia aplicado es el descrito en la edición 22 de los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, Método 3500-Al (APHA-AWWA-WEF, 2012). Este es aplicable a aguas crudas naturales con bajo color y turbiedad, aguas de proceso, aguas residuales incoloras y aguas tratadas. No obstante, está dirigido fundamentalmente a verificar el cumplimiento de la legislación vigente para aguas potables, siendo esta matriz nuestra única meta. En la medición de la absorción del complejo formado, pueden interferir color y turbiedad (APHA-AWWA-WEF, 2012). Esta última puede disminuirse con filtración. Para muestras con color, es necesario analizar un blanco de muestra leyendo la absorción de ésta a 535 nm sin adicionar los reactivos para el desarrollo del color. Posteriormente habría que realizar la corrección y el cálculo de la concentración a partir de la curva de calibración. Las interferencias de Fe y Mn son evitadas con la adición de ácido ascórbico (APHA-AWWA-WEF, 2012). Fluoruros, polifosfatos y sulfatos pueden interferir negativamente cuando se hallan a niveles no habituales en nuestras aguas. El rango de trabajo va hasta 0,12 mg/L de Al+3; hecho por lo cual, el laboratorio utiliza el método debido al tipo de muestras que se analizan con frecuencia (APHA-AWWA-WEF, 2012).

Se muestra a continuación en detalle la ruta desarrollada:

- **Recolección, preservación y almacenaje de muestras:**
 - Las muestras pueden colectarse en frascos de plástico o vidrio, limpios con ácido nítrico. Se recomienda analizar sin dilación y evitando alterar condiciones originales que como el pH, pudieran cambiar la proporción de aluminio disuelto. Las muestras con turbiedad alta deben ser filtradas por membrana de 0.45 μ m antes de analizarse, con el fin de eliminar la materia suspendida y, por tanto, el aluminio asociado a ella y que pudiera disolverse al acidificar la muestra. En las aguas potables, este paso no es necesario. Pueden almacenarse a temperatura ambiente hasta seis meses, previa filtración y acidificación con HNO₃ a pH < 2.

- **Equipos y materiales:**
 - Espectrofotómetro para trabajar a 535 nm con cubetas de vidrio de 5 cm de paso óptico.
 - Vidriería (vasos de precipitado y matraces aforados).

- **Reactivos:**

Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se empleará agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico, excepto se indique alguna especificación.



- Solución Madre de Aluminio: utilizar solución estándar comercial de aluminio de 1 mg/mL mientras esté vigente. Como alternativa puede prepararse a partir de sulfato de aluminio y potasio (alumbre de potasio), $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- Solución Patrón de Aluminio: diluir 1.0 mL de la Solución madre de Aluminio a 200 mL con agua en balón volumétrico. Añadir 3-5 mL de HNO_3 para garantizar $\text{pH} < 2$ y enrasar. Un mL de esta solución equivale a 0.005 mg de Al. Es estable hasta por seis meses.
- Ácido Sulfúrico 0.02 N: emplear solución comercial, de forma alternativa, diluir 20 mL de H_2SO_4 1 N a 1000 mL con agua desionizada.
- Ácido Ascórbico 0.1%: disolver 0.1 g de ácido ascórbico con agua desionizada a 100 mL en balón volumétrico. Este reactivo se debe preparar en el momento de su uso.
- Reactivo tampón de Acetato de Sodio: disolver 136 g de acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en aproximadamente 950 mL de agua. Agregar ácido acético glacial gota a gota con agitación y verificando el pH con pHmetro. Cuando éste sea aproximadamente 6, enrasar con agua desionizada a 1000 mL.
- Solución de Tinción de Reserva: disolver 300 mg de eriocromocianina R en 50 mL de agua. De ser necesario, ajustar el pH a 2.9 con ácido acético 1:1. Llevar a 100 mL con agua. Puede almacenarse por un año.
- Solución de Tinción de Trabajo: diluir 10 mL de la solución de tinción de reserva a 100 mL con agua desionizada. Es estable durante 6 meses.

- Procedimiento:

Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo.

A. Preparación de la curva de calibración:

1. Pipetear volúmenes crecientes de la Solución Patrón de Aluminio y completar a volumen con agua desionizada en matraces aforados de 50 mL para obtener al menos cinco concentraciones comprendidas en el rango 0.00- 0.12 mg/L.
2. Transferir los estándares anteriores a vasos de precipitado de 100-200 mL. Añadir los siguientes reactivos mezclando bien después de cada adición: 1 mL de ácido sulfúrico 0.02 N; 1 mL de ácido ascórbico 0.1%; 10 mL de reactivo tampón y 5 mL de solución tinción de trabajo. Dejar reposar 5 a 10 minutos para desarrollar color. Deben tener un pH próximo a 6.
3. Leer en espectrofotómetro a 535 nm en celdas de 5 cm de espesor. El color se empieza a desvanecer después de 15 minutos.

B. Verificación de la curva de calibración:

Cada vez que se analicen muestras, no es necesario construir una nueva curva de calibración, sino verificar la validez de la existente para lo cual se preparan dos estándares 0.04 y 0.10 mgAl/L respectivamente y se leen como muestras. Si el resultado es coincidente $\pm 10\%$, se considera que la curva es válida y se procede a preparar y leer las muestras (APHA-AWWA-WEF, 2012). En caso negativo, repetir el/los estándar(es). Si el problema persiste, verificar los reactivos, en particular, la solución madre de Al y si es necesario, prepararlos y construir una nueva curva de calibración (APHA-AWWA-WEF, 2012).

C. Determinación de aluminio en muestras:

1. Transferir 50 mL de muestra (previamente filtrada si la muestra lo amerita), a un vaso de precipitados de 100-200 mL. Adicionar, mezclando después de cada adición, los mismos reactivos que a los patrones: 1 mL de ácido sulfúrico 0.02 N, 1 mL de ácido ascórbico, 10 mL de reactivo tampón y 5 mL de solución tinción de trabajo; el pH debe ser aproximadamente 6. Dejar reposar 5 a 10 minutos para desarrollar color y no leer pasados 15 minutos.
2. Preparar y analizar un blanco de reactivos con agua desionizada.
3. Leer en espectrofotómetro a 535 nm con celdas de 5 cm de espesor. Si la absorbancia de la muestra resultase mayor que la del mayor patrón, es necesario repetir el proceso mediante la lectura de diluciones de la muestra. Para esto, debe realizarse como mínimo dos diluciones, se calculará el coeficiente de variación y si éste no supera 10 %, se informará el valor promedio; en estos casos, es necesario multiplicar previamente por el factor de dilución.

En función del espectrofotómetro utilizado, el resultado se obtendrá directamente en la curva de calibración del equipo. Se expresará con tres cifras decimales. La concentración mínima a reportar se establece en 0.020 mg/L, siendo este valor 10 veces menor que el establecido como máximo admisible para agua potable según la legislación actual.



RESULTADOS

De acuerdo con los protocolos de verificación se evaluaron los siguientes parámetros: límite de cuantificación, límite de detección, precisión, exactitud (Cortés y García, 2009; Cortés, 1999; Cortes, 2010), no es necesario evaluar: identificación, selectividad, especificidad ni robustez, ya que se trata de un método normalizado (Velázquez y col., 2011).

A continuación se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se realizaron siguiendo el procedimiento de análisis referenciado. Este método fue acreditado en 2007 por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM, con base a los resultados experimentales de la prueba de evaluación de desempeño de 2006 (80 puntos).

El método continuó bajo control, lo que se demuestra en los resultados satisfactorios hasta 2012. Pruebas de desempeño del IDEAM: 2007 (70 puntos), 2008 a 2010 (100 puntos) y 2011 (80 puntos).

El único cambio importante ocurrió a fines de 2010, con la entrada de un nuevo analista y la sustitución del espectrofotómetro, siendo estas causales de una nueva verificación del método modificado, buscando así pruebas que evidencien repetibilidad y reproducibilidad.

Exactitud:

Adicional a las pruebas de evaluación de desempeño, en la Tabla 1, se muestra que desde el cambio de equipo y analista se tienen los siguientes datos para muestras certificadas.

Tabla 1. Datos de exactitud para patrones

concentración en mg Al/L	Z score
1.07	1.04
1.04	1.60
3.97	1.75

Se observa que el método no presenta tendencia alguna que indique sesgos ni errores sistemáticos apreciables debido a interferencias presentes en la matriz de las muestras ni al proceso de análisis mismo, y se concluye que la exactitud es satisfactoria. El puntaje Z score es un método aceptado para la comparación de los resultados en pruebas Interlaboratorio, siendo los valores cercanos a cero los más exactos (Cortés y García, 2009).

Precisión:

Para tal fin se tiene el análisis de muestras de agua potable y patrones. Como se muestra en la Tabla 2 y con base a los contenidos de aluminio disuelto y la tabla de Horwitz, puede considerarse satisfactoria la repetibilidad.

Tabla 2. Datos de repetibilidad

Tipo de muestra	CV%	n
agua potable (0.025 mg/L)	0.0	5
patrón 0.1 mg/L	0.6	4

Para la reproducibilidad interna, se analizaron, Patrones de control interno de 0.100 mg Al/L y Patrones de control interno de 0.040 mg Al/L, y se considera también satisfactoria,

Tabla 3. Datos de precisión patrón 0.100 mg Al/L

año	CV%	veces analizado
2011	4.2	304
2012	4.7	282

En la tabla 3, se expone la concentración que corresponde al doble de la concentración mínima reportar y en la tabla 4 datos de coeficiente de variación para el 83% del valor más alto de la curva de calibración, lo cual nos da fiabilidad de la precisión a lo largo de todo el rango dinámico lineal.

Tabla 4. Datos de precisión patrón 0.040 mg Al/L

año	CV%	veces analizado
2011	3.6	274
2012	4.4	231



Curva de calibración:

Intervalo de trabajo: 0.020-0.120 mg/L

Coefficiente de correlación: 0.9996

CV método: 3.8 %

Límite de detección ($X_{bl} + 3 S_{bl}$): 0.0053 mg Al/L

Límite de cuantificación ($X_{bl} + 10 S_{bl}$): 0.015 mg Al/L

Concentración a reportar: 0.020 mg Al/L

De la curva de calibración y dado que la legislación actual para agua potable (Decreto 1575/2007), establece el valor máximo aceptable de 0.2 mg/L para aluminio disuelto, por lo que la concentración mínima a reportar, se establece en 0.020 mg/L, siendo 10 veces más bajo y satisfactorio para el análisis de agua.

CONCLUSIONES

El método estandarizado presenta adecuadas características de desempeño, al ser preciso (coeficientes de variación <10%), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y una concentración mínima a reportar, baja (0.020mg/L).

Estas características permiten que el mismo se ajuste al propósito para el cual fue diseñado, que consiste en la determinación de aluminio disuelto en muestras de aguas tratadas.

El uso de este método es una ventaja en tiempo y la extensión del rango dinámico lineal hasta 0.010 a 0.120mg/L, lo cual implica maximización de análisis, en muestras con aluminio en rangos rutinarios y habituales, con un mayor volumen de capacidad.

REFERENCIAS

1. APHA-AWWA-WEF. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. Washington 3-61 a 3-64, método 3500-Al
2. Arboleda J. Teoría y práctica de la purificación del agua. 2000. Colombia: Ed Mc Graw Hill, p.31
3. Cheng H, Hu Y, Zhao J. 2009. "Meeting China's water shortage crisis: current practices and challenges". Environm. Sci. Techn. J. 43(2):240-244.
4. Cortes G. Lineamientos para el control de calidad analítica. 1999. Ed Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM. Colombia, p.11.
5. Cortés G, García R. 2009. Validación con base en los criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas. Ed. Entidad Mexicana de Acreditación. México, p.25.
6. Cortés G. Validación de métodos. 2010. Docto. No. MP-CA005-02. Ed Entidad Mexicana de Acreditación. México, p.37.
7. EPA. Guidelines for Water Reuse, EPA- Part III, 40 CFR, Part 122, U. S2007. Environmental Protection Agency U.S. Agency for International Development, USA, p.136.
8. Gonzalez M, Hernandez C. 1994. Determinación de aluminio en el agua potable de Valencia y localidades cercanas. Revista Ingeniería UC. Número 3.
9. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. 2007. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Resolución 1575 de 2007, Bogotá, D.C.: Ministerio de la Protección Social; Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial.
10. Mora V, Cedeño J. 2006. Determinación fisicoquímica y bacteriológica del agua en las etapas de tratamiento en planta de potabilización. Revista Universidad, Ciencia y Tecnología. Número 10.
11. Sarabia I. 2011. "Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México". Rev. Int. Contam. Ambient. 27(2):103-113.
12. Simanca M, Álvarez B, Paternina R. 2010. "Calidad física, química y bacteriológica del agua envasada en el municipio de Montería". Temas Agrarios. 15(1):71-83.
13. Trejo-Vásquez R, Hernandez-Montoya V. 2004. Riesgos a la salud por presencia del aluminio en el agua potable. Revista Conciencia Tecnológica. Número 25.
14. Velázquez M, Pimentel J, Ortega M. 2011. "Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado". Rev. Int. Contam. Ambient. 27(1): 9-30.