



Proyecto Integrador Profesional

Aguas, Sales, Fangos y Arcillas:

Materiales con potencial aplicación en terapéutica y cosmética

Autora: Evelyn Gamboa Alcaraz

Directora: Dra. Miria Baschini

Co-Director: Mg. Raúl Barbagelata

*Establecimiento: Laboratorio de Aguas y Arcillas
Departamento de Química*

Carrera: Ingeniería Química

Neuquén, noviembre 2018

Resumen

Diversos materiales naturales han sido utilizados desde la antigüedad por sus propiedades terapéuticas, aún cuando se desconocía la composición de los mismos y las propiedades que le conferían dichos atributos. Entre ellos podemos mencionar a las aguas, sales, fangos y arcillas. Los tres primeros suelen encontrarse asociados entre sí en sitios naturales tales como Copahue (Neuquén), o Laguna de Mar Chiquita (Córdoba, Argentina), siendo aplicados sobre pacientes que presentan afecciones muy diversas, con resultados curativos medibles.

En este trabajo fueron seleccionadas muestras de aguas y fangos de distintas procedencias del país, así como arcillas regionales, sobre las cuales se llevaron a cabo diversos estudios que contribuyen a comprender su potencial uso en terapéutica y cosmética. Se avanzó sobre un conocimiento detallado de la composición fisicoquímica de las aguas naturales seleccionadas, así como un reconocimiento de las sales presentes, tanto disueltas como precipitadas, a través de los diversos modos de cristalización de las mismas y su evaluación mediante microscopía.

También fueron evaluadas especialmente las propiedades térmicas en los fangos analizados, así como su capacidad adsorbente, en forma comparativa a la que presentan las arcillas naturales tales como las esmectitas.

Tanto los componentes, con sus estructuras químicas y composición mineralógica, como sus propiedades, definen el potencial terapéutico de estos materiales.

Palabras Claves: Aguas, sales, fangos, arcillas, terapéutica y cosmética.

Abstract:

Since ancient times, various natural materials have been used because of their therapeutic properties, even when their composition and the properties that conferred these attributes were unknown. Among them we can find the waters, salts, mud and clays. The first three are usually associated with each other in natural sites such as Copahue (Neuquén) or Laguna de Mar Chiquita (Córdoba, Argentina). These materials had been applied on patients with very diverse conditions and measurable healing results were obtained.

In this work, samples of water and mud from different parts of the country were selected, as well as regional clays. Several studies were carried out on the sample in



order to understand their potential use in therapeutics and cosmetics. We advanced on a detailed knowledge of the physicochemical composition of the selected natural waters. In addition, we identified the present salts, both dissolved and precipitated, through the different forms of crystallization and their evaluation by microscopy.

In the same way, thermal properties in the analyzed sludge were also evaluated, as well as their adsorbent capacity. This capacity was compared to that presented by natural clays, such as smectites.

The therapeutic potential of these materials, is defined by their components, as well as their chemical structures, mineralogical composition and properties.

Keywords: waters, salts, clays, mud, therapeutic and cosmetic.

Agradecimientos:

- A mis padres, Mari y Omar, por acompañarme incondicionalmente todos estos años en mi carrera.
- A mis hermanas, Dany, Caro y Nadia, por ser incondicionales, escucharme y alentarme en toda esta etapa.
- A mi novio, Néstor, que me acompañó y me alentó cada vez que lo necesité.
- A mi directora del proyecto, Miria Baschini, que me acompañó, guió y alentó en esta etapa final de mi carrera y que siempre me recibió con una sonrisa y un abrazo.
- A Raúl Barbagelata, mi co-director, que siempre estuvo para ayudarme en todo lo que necesité.
- A mis compañeros de la facultad, a mis amigas Antonella y Claudia que me acompañaron y se alegraron en cada logro.
- A mi compañera de laboratorio, Micaela, que con ella hice parte de este trabajo final.
- A Eugenia Roca Jalil, por ser una compañera, amiga y ayudarme en cada momento que lo necesité.
- A todo el equipo de Laboratorio de Aguas y Arcillas, Carlos, Andrea, Vanina, Karina, Victoria, Lucia y quienes siempre estuvieron predispuestos y me ayudaron en cuanto lo necesité.

CONTENIDO

Capítulo I-Fundamentos teóricos	10
1.1 INTRODUCCIÓN	10
1.2 OBJETIVO GENERAL	11
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
Capítulo II- Caracterización de aguas naturales.....	12
2.2-CARACTERIZACIÓN GENERAL DE LAS MUESTRAS DE AGUAS	14
2.2.1- <i>Potencial de hidrógeno</i>	14
2.2.2- <i>Determinación de conductividad</i>	15
2.2.3- <i>Alcalinidad</i>	18
2.2.4- <i>Determinación de durezas en aguas</i>	21
2.2.5- <i>Determinación de cloruros</i>	25
2.2.6- <i>Determinación de sulfatos: Método Turbidimétrico</i>	27
2.2.7- <i>Determinación de sodio y potasio</i>	32
2.2.8- <i>Sólidos</i>	36
2.2.9 <i>Salinidad</i>	38
Capítulo III: Formación de sales	46
3.1-FORMACIÓN DE CRISTALES EN MUESTRAS DE AGUA	46
3.2-CRISTALES AL MICROSCOPIO	49
ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS SÓLIDOS:.....	50
CRECIMIENTO CRISTALINO	51
SISTEMAS CRISTALINOS DE MINERALES	51
Capítulo IV: Sistema Copahue, Aguas, Fangos y Arcillas.....	59
4.1-AGUAS DEL VOLCÁN: CARACTERIZACIÓN.....	59
4.2-CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.....	68
4.3- FANGOS Y ARCILLAS	74
4.3.1- <i>Determinación de la capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)</i>	79
4.3.2- <i>Capacidad de adsorción en fangos</i>	84
4.3.3- <i>Propiedades térmicas de los fangos</i>	91
4.4-ENSAYO DE RECONSTITUCIÓN	96
Conclusiones Generales	100
Anexos.....	102
Bibliografía	107

FIGURAS

Figura 2.1-Diagrama de trabajo para muestras de aguas.....	12
Figura 2. 2-Localización de las muestras naturales.....	12
Figura 2. 3- a-Conductímetro de campo, b-Conductímetro de mesada.....	17
Figura 2. 4- a-Punto final de titulación a la fenolftaleína,.....	21
Figura 2. 5- Determinación de Dureza Total en la muestra “AA” agua del Arroyón, indicador NET, a-antes de la titulación, b- Punto final de la titulación con EDTA.	23
Figura 2. 6- Titulación de la muestra “AM” Salinas de Mendoza, indicador Calcón, a-Antes de la titulación, b- Punto final de la misma.	25
Figura 2. 7- Agua de Mar Chiquita (MC), a-Primer punto de color al agregar el indicador mixto, b-Punto final de la titulación.	27
Figura 2. 8- Espectro electromagnético.....	28
Figura 2. 9-Partes y funcionamiento de un espectrofotómetro.....	30
Figura 2. 10- Equipo espectrofotómetro	30
Figura 2. 11-Regresión lineal de la curva de calibración	31
Figura 2. 12-Fotómetro de llama.....	33
Figura 2. 13-Curva de calibración del ión Sodio.....	34
Figura 2. 14- Gráfica de la línea regresión de la curva del ión potasio	34
Figura2. 15- Porcentaje de miliequivalentes totales de aniones y cationes en función de cada anión y catión calculado	35
Figura 2. 16- a-Muestras de aguas antes de poner a evaporar, b-sales disueltas totales de la Laguna de Epecuén, evaporada toda el agua.	38
Figura 2. 17- Curva de calibración del cloruro de potasio, medición con equipo de mesada y de campo	41
Figura 2. 18- Conductividad en función de mg/L de sólidos disueltos totales. Comparación entre los STD calculados y mediciones con conductímetro de campo.....	42
Figura2. 19- Curva de calibración del sulfato de calcio.....	43
Figura 2. 20- Curva de calibración del sulfato de sodio.....	43
Figura 2. 21- Curva de calibración del cloruro de sodio	44
Figura 3. 1-Interferencias constructivas y destructivas de onda.....	47
Figura 3. 2-Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material	47
Figura 3. 3-Microscopio óptico.....	49
Figura 3. 4-Se muestran los iones de sodio (gris) y los iones de cloruro(verde), (a) Una unidad de estructura cristalina de cloruro de sodio. (b) Celda unitaria, tamaños relativos de la Na y Cl(c) Una sección transversal de la estructura del NaCl, patrón de repetición.	50

Figura 3. 5- a) Cloruro de cesio, CsCl, cúbica simple. b) Cloruro de sodio, NaCl, cúbica centrada en las caras. c) Sulfuro de cinc, ZnS, cúbica centrada en las caras con cuatro iones Zn ²⁺ (gris) y cuatro iones S ²⁻ (amarillo) por unidad de celda.	51
Figura 3. 6- Minerales y Sistema Cristalino al cual corresponde.....	52
Figura 3. 7- Cristales de cloruro de potasio (KCl). a) Desecador, 10x, b) Estufa, 60x, c) En fresco, 60x	53
Figura 3. 8- Cristales de cloruro de sodio (NaCl). a) En fresco, 4X, b) y c) Estufa 10x.....	53
Figura 3. 9- Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄). a) Estufa 4x, b) En fresco 40x.....	53
Figura 3. 10- Cristales de Sulfato de calcio (CaSO ₄).a) En fresco 4x, b) Estufa 10x	54
Figura 3. 11- Cristales de Carbonato de calcio (CaCO ₃). a) En fresco 40x,	54
Figura 3. 12- Laguna Mar Chiquita. Cristales observados al microscopio, muestras procesadas en desecador. a) 10x, b) 20x.....	55
Figura 3. 13- Laguna Epecuén. Cristales observados al microscopio, muestras procesadas en estufa. a) 4x, b) 10x, c) 20x, d) 40x.....	56
Figura 3. 14- Salina de Mendoza. Cristales observados al microscopio con muestras procesadas en desecador. a) y b) 20x, c) 40x	57
Figura 3. 15- Lago Pellegrini. Cristales observados al microscopio con muestras procesadas en desecador a) 60x y b) 60x.....	57
Figura 4. 1- Mapa del volcán Copahue	64
Figura 4. 2- Esquema del volcán Copahue.....	65
Figura 4. 3- Agua del volcán, luego de calentar y agregar amoníaco en solución, sólido precipitado, hierro.....	65
Figura 4. 4- Porcentaje de cationes	66
Figura 4. 5- Porcentaje de aniones	67
Figura 4. 6- Resultados de análisis físico químico del año 2013	67
Figura 4. 7- Lugar de las muestras, usados en el complejo termal.....	69
Figura 4. 8- Tipos de métodos.....	70
Figura 4. 9- Curva de calibración, método FRAP	73
Figura 4. 10- Muestras de aguas, color azul claro, propiedad antioxidante	74
Figura 4. 11- Resultados de la capacidad antioxidante.	74
Figura 4. 12- Tipo de color para cada tiempo de maduración.....	78
Figura 4. 13- Esquema de una arcilla no expandible, se indican los cationes adsorbidos por la carga negativa.....	80
Figura 4. 14-(a) Sustitución del ion Al ³⁺ en la capa octaédrica de la estructura cristalina.....	80
Figura 4. 15- Curva de calibración con su respectiva curva de calibración.	82

Figura 4. 16- a- Solución patrón de Cu-TEA para la curva de calibración, b-muestras de fangos con el reactivo.....	83
Figura 4. 17- Diagrama de barras de los resultados obtenidos.....	83
Figura 4. 18- Estructura Cristal Violeta	86
Figura 4. 19- Isoterma de Langmuir.....	87
Figura 4. 20- Curva de calibración del cristal violeta	88
Figura 4. 21- Isoterma de adsorción de M6.....	89
Figura 4. 22- Ajuste al modelo de Langmuir- fango M6.	90
Figura 4. 23- Equipo detector del lado izquierdo y baño termostático del lado derecho.	92
Figura 4. 24- Curvas de enfriamiento de M4, M6, M8 y LCH.	92
Figura 4. 25- Linealización de la curva de enfriamiento de la Bentonita.....	94
Figura 4. 26- Linealización de la curva de enfriamiento de M8	95
Figura 4. 27- Linealización de la curva de enfriamiento de la Laguna del Chancho	96
Figura 4. 28- Linealización M4.....	97
Figura 4. 29- Linealización, 1° Reconstitución.....	97
Figura 4. 30-2° Reconstitución.....	98
Figura 4. 31- Linealización, 2°Reconstitución.....	98
Figura 4. 32- Curvas de enfriamiento, fango M4 original, 1°Reconstitución y 2°Reconstitución.	99

TABLAS:

Tabla 2. 1-Lugar de las muestras y su identificación	13
Tabla 2. 2- Resultados de pH y Conductividad	17
Tabla 2. 3- Relación de volúmenes en el análisis de mezclas que contienen hidróxido,	19
Tabla 2.4- Resultados de dureza total en mg/L.....	23
Tabla 2.5- Resultados de Dureza cálcica expresando los resultados en mg/L de CaCO ₃ y Valor promedio para las distintas muestras analizadas.	24
Tabla 2. 6- Resultados de la concentración de Dureza Total, Ca ²⁺ y Mg ²⁺ en mg/L.	24
Tabla 2.7- Resultados de las concentraciones de cloruro de las muestras	26
Tabla 2. 8- Datos y resultados de la curva de calibración	31
Tabla 2. 9- Concentración de sulfatos en las muestras analizadas.	32
Tabla 2. 10- Valores de las soluciones patrones de Na ⁺ para la curva de calibración.....	33
Tabla 2. 11- Concentración de Na ²⁺ del sistema natural elegido	34
Tabla 2. 12- Valores de las soluciones patrones de K ⁺	34
Tabla 2. 13- Concentración de K ⁺ del sistema natural elegido.....	35
Tabla 2. 14- Concentración de sólidos disueltos totales por evaporación y mediciones del equipo del campo.....	38

Tabla 2. 15- Conductividades molares a dilución infinita (λ° , S x (cm ² /mol)) para distintos iones a 25°C	40
Tabla 2. 16- Datos para curva de calibración en función de la concentración en mg/L.....	41
Tabla2. 17- Datos de conductividad y salinidad de las muestras analizadas	42
Tabla 2. 18- Relación aproximada de la concentración que tiene cada muestra con respecto a la curva de calibración.....	45
Tabla 3. 1- Indicación del porcentaje de preponderancia del mineral que se encuentre	48
Tabla 3. 2- Abundancia mineralógica	48
Tabla 3. 3- Celda unidad, descripción, y ejemplos de minerales	52
Tabla 3. 4- Concentración de cationes y aniones según análisis físico químico y sales detectadas mediante DRX	54
Tabla 4. 1- Tabla de pH y Conductividad del sistema natural elegido.....	65
Tabla 4. 2- Resultados de las concentraciones de aniones y cationes por análisis fisicoquímico	66
Tabla 4. 3- Resultados de cationes y aniones en mg/L.	67
Tabla 4. 4- Identificación de las muestras naturales.	69
Tabla 4. 5- Concentración de la oxidación del hierro para determinar la curva de calibración. .	73
Tabla 4. 6- Resultados de la determinación de la capacidad antioxidante por el método FRAP	73
Tabla 4. 7- Valores de ph, Conductividad y porcentaje de humedad del sistema natural elegido.	79
Tabla 4. 8- Curva de calibración de la solución Cu ²⁺ -TEA.....	82
Tabla 4. 9- Resultados de la capacidad de intercambio iónico de las muestras de fangos	83
Tabla 4. 10- Curva de calibracion de Cristal Violeta (VC).....	88
Tabla 4. 11- Resultados de la concentración del cristal violeta adsorbidos por el fango M6.	89
Tabla 4. 12- Resultados obtenidos de las isotermas de adsorción de Langmuir	90
Tabla 4. 13- Resultados de la bentonita, obtenidos de la regresión lineal.....	94

Capítulo I-Fundamentos teóricos

1.1 Introducción

Desde tiempos remotos los seres humanos han utilizado materiales naturales para usos externos asociados a la terapéutica y a la cosmética, llegando en algunos casos a consumirlos incluso (práctica conocida como geofagia). Entre estos materiales se encuentran las aguas y los fangos, siendo los más reconocidos a nivel mundial los procedentes del Mar Muerto, ubicado en Israel y Jordania, resultando ser un referente a nivel mundial del uso en terapéutica y cosmética de materiales obtenidos desde un ecosistema natural.

Estos materiales no solo se utilizan en el sitio de localización del recurso natural, sino que también se han desarrollado una serie de productos derivados de los mismos que se comercializan en todo el mundo (Monasterio A., 2012; Baschini M. *et al.*, 2010; Monasterio A. *et al.*, 2015)

En Argentina se encuentra una serie de lagunas salobres distribuidas en las provincias de Córdoba, Buenos Aires, Santa Fe, La Pampa, Mendoza, San Luis, entre otras, de las cuales se obtienen ya o pueden llegar a obtenerse materiales tales como aguas, sales y fangos con esta clase de propósito.

Según la Sociedad Internacional de Hidrología Médica, los peloides (fangos, barros) son «productos naturales formados por la mezcla de agua mineral, incluida la del mar o lagos salados, con materias orgánicas o inorgánicas, resultantes de acciones geológicas y/o biológicas, utilizadas en terapéutica en forma de aplicaciones locales o baños». Diferentes propiedades en los fangos resultan relevantes al momento de su aplicación. En relación a ellas puede verse más o menos facilitada la aplicación del mismo sobre la piel, el intercambio de sustancias que realice con la misma, la capacidad de conservación del calor, etcétera (Maggio A., 2016).

La Hidrología Médica, como rama de la Terapéutica, se ha incorporado plenamente a la evolución científica de nuestro tiempo mediante el estudio de la composición de las aguas minerales, sus acciones sobre órganos y funciones en organismos sanos y enfermos, la apreciación precisa de los resultados terapéuticos, etc. Se considera un agua mineromedicinal aquella solución natural difícilmente reproducible artificialmente, que por sus especiales características físicas químicas y biológicas (especialmente mineralógica y temperatura), se ha acreditado como agente

terapéutico. Durante el tratamiento, además de los efectos mecánicos y térmicos, se produce la absorción de los componentes minero-medicinales (transmineralización). Este último efecto no se produce en las prácticas de hidroterapia y es aquí donde radica la diferencia entre ambas técnicas (Maggio A., 2016).

Los depósitos salinos costeros resultan abundantes, por ejemplo en cercanías de la Laguna Mar Chiquita (Córdoba), Guatraché (la Pampa), Lago Pellegrini (Río Negro) y pueden aportar sales del tipo de la tenardita, sulfato de sodio y la halita ampliamente utilizadas como sales de baño. En este sentido, tanto desde dichos depósitos salinos como a partir de la evaporación del agua de la laguna, pueden obtenerse sales con importantes usos en terapéutica y cosmética (Monasterio A, 2012). A partir del desarrollo de este proyecto se propone entonces caracterizar diversos materiales que puedan ser potencialmente utilizados en salud, estética y cosmética, procedentes de diferentes ecosistemas naturales, así como propiciar la obtención de sales a partir de procesos de evaporación de aguas naturales.

1.2 Objetivo general

- Evaluar propiedades de aguas, sales y fangos naturales y madurados, con el propósito de poder utilizarlos en aplicaciones terapéuticas y cosméticas

1.3 Objetivos específicos

- Analizar composición y propiedades de aguas naturales de diversas procedencias y diluciones de las mismas para su potencial uso en técnicas de hidroterapia y balneoterapia.
- Determinar las condiciones experimentales requeridas para producir precipitación de sales, a partir de sistemas acuosos salinos naturales, tales como lagunas de aguas salobres.
- Determinar propiedades más relevantes de fangos naturales y madurados para ser utilizados como peloides.
- Analizar las posibilidades de secado y reconstitución de fangos de uso terapéutico.

Capítulo II- Caracterización de aguas naturales

En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de trabajo, que se realizó para cada una de las muestras de agua estudiadas y a continuación en la Figura 2.2 se muestran las distintas localizaciones de donde se efectuaron las extracciones de las muestras. Se seleccionaron aguas procedentes de diferentes lugares del país: Laguna de Mar Chiquita, Córdoba; Agua del Arroyón, Río Negro y Neuquén, Laguna Epecuén, Buenos Aires; Lago Pellegrini, Río Negro y Salina de Mendoza, Mendoza.

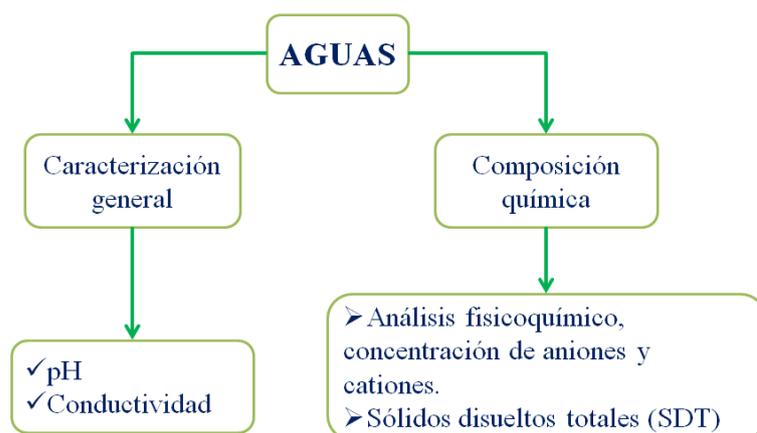


Figura 2.1-Diagrama de trabajo para muestras de aguas



Figura 2. 2-Localización de las muestras naturales

Descripción del sistema natural elegido:

La laguna Mar Chiquita o Mar de Ansenúza, en lengua indígena, se encuentra en la provincia de Córdoba, es la laguna más grande de la Argentina y la quinta de aguas salobres del mundo. Posee escasa profundidad y su superficie varía según el agua aportada por los ríos. Cubre una superficie de aproximadamente 1.000.000 de Ha. (6,25% de la superficie provincial)¹.

La laguna de Epecuén es parte de un sistema endorreico de Lagunas Encadenadas del Oeste de la provincia de Buenos Aires. Se encuentra a unos 7 Km al norte de la ciudad de Carhué. Estudios realizados desde 1886 en adelante explican que la altísima concentración de minerales, que la hace hiper marina, es comparable únicamente con el Mar Muerto.²

El Lago Pellegrini, es una depresión natural, se encuentra en la provincia de Río Negro³ que se originó de manera artificial a partir de la construcción del Dique Ing. Ballester, sobre el río Neuquén. Cuenta con un solo afluente llamado *Arroyón*, que es un desviador del dique sobre el Río Neuquén. No tiene efluentes por lo que soporta un proceso continuo de concentración.

Salina de Mendoza, es una laguna con bañados, formada por dos brazos principales y varios más pequeños del río Atuel, que discurren por la planicie antes de alcanzar la desembocadura al embalse El Nihuil.

En la Tabla 2.1 se presenta un detalle de las distintitas muestras indicando su lugar de origen y sus respectivas identificaciones.

Tabla 2. 1-Lugar de las muestras y su identificación

Denominación	Sistema natural	Ubicación
MC	Mar Chiquita	Córdoba
EP	Epecuén	Buenos Aires
AM	Salina de Mendoza	Mendoza
LP	Lago Pellegrini	Río Negro
AA	Agua del Arroyón	Río Negro y Neuquén

¹ <http://marchiquitacordoba.blogspot.com.ar/>

² <http://www.conocelaprovincia.com.ar/lago-epecuen/>

³ Aguas y sedimentos costeros del Lago Pellegrini, Río Negro: potenciales materiales de uso terapéutico ("et al." Débora Dietrich¹, Massimo Setti²Raúl Barbagelata¹Miria Baschini¹)

2.2-*Caracterización general de las muestras de aguas*

2.2.1-*Potencial de hidrógeno*

La medición del potencial de hidrógeno (pH) es sin duda una de las determinaciones fisicoquímicas más importantes que se efectúa en los controles analíticos de calidad que se realizan en las distintas etapas del proceso de potabilización de un agua a ser suministrada a las poblaciones, como también en el tratamiento de aguas residuales. Entre estas etapas puede mencionarse los tratamientos: ácido – base, de neutralización, ablandamiento, precipitación, coagulación, desinfección y control de corrosión.

La intensidad del carácter ácido o básico de un sistema acuoso está indicada por el pH o la actividad de iones hidrógenos, teniendo esto una dependencia directa con la temperatura. La alcalinidad se expresa en miligramos de CaCO_3 por litro, siendo esta la suma de carbonatos y bicarbonatos que se explica más adelante.

El pH se lo define como:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

La determinación del pH se puede realizar de manera no muy precisa pero rápida, mediante el empleo de tiras reactivas, o de manera más exacta mediante el empleo de un potenciómetro, conocido como Peachímetro (pH-metro) que es un instrumento que permite medir la diferencia de potencial entre dos electrodos: uno de referencia (generalmente de plata/cloruro de plata) y un electrodo indicador de vidrio, que consiste en una delgada membrana de vidrio que tiene la particularidad de ser sensible a las variaciones del pH.

Procedimiento para la de calibración del pH-metro:

1°- Se enjuaga la sonda de pH con agua destilada y se seca cuidadosamente ya que es un electrodo de vidrio, se usan dos buffer para la calibración del mismo, un buffer a pH: 4 y otro a pH: 7, se controla que la lectura de los mismos no difieran 0,1 unidades y que la temperatura se mantenga en un rango de 24°C a 26°C.

2°-Luego de realizar la calibración del equipo, se procede a leer el pH de la muestra, controlar que la temperatura este entre los 24-26°C. Este análisis se debe hacer dentro de las 24 horas una vez ingresada la muestra. En la tabla 2.2 se informan los datos obtenidos de las muestras de aguas, MC, AA, LP, AM y EP.

2.2.2-Determinación de conductividad

Desde el punto de vista físico-químico, los conductores más importantes son los del tipo electrolíticos, conocidos como electrolitos. Existen dos grupos de conductores electrolíticos, el primero está conformado por sustancias puras (por ejemplo: las sales fundidas) y el segundo por disoluciones. De éste último los ejemplos más completamente estudiados son disoluciones de ácidos, bases y sales en agua.

La *conductividad eléctrica* de las soluciones se relaciona con la corriente eléctrica, la corriente eléctrica pasa a través de una disolución siendo la carga arrastrada por el movimiento de aniones y cationes. Éste movimiento de los iones al momento de la disociación ocurre por solvatación, que es la combinación de las moléculas o iones del soluto con las moléculas del solvente. El conductor es un material que ofrece una mínima resistencia al paso de la corriente eléctrica; por su parte, el inverso de la resistencia específica es conocido como *conductividad*.

Los fenómenos estudiados relacionados con la electrólisis fueron estudiados por M. Faraday (1832-1833), y la nomenclatura que utilizó, la cuál es aún empleada hoy en día, fue ideada por W. Whewell. Los alambres o placas que conducen la corriente al interior del electrolito y fuera del mismo son conocidos como electrodos, estos se denominan ánodo y cátodo respectivamente. El primero es el unido al que, por convección, se denomina polo positivo de la batería, mientras que el otro está conectado al polo negativo.

Para explicar las observaciones efectuadas durante el paso de la corriente a través de un electrolito, supuso Faraday que el flujo de la electricidad va asociado con el movimiento de partículas cargadas, aunque no especulase acerca de su origen; éstas se denominan iones (del griego: caminante). Las partículas que llevan una carga positiva y se mueven en la dirección de la corriente eléctrica, es decir hacia el cátodo, se conocen como cationes, y las que teniendo una carga negativa se mueven hacia el ánodo, se denominan aniones. Se supone que al llegar estos iones a los electrodos neutralizan sus cargas y se depositan en forma de átomos o moléculas normales.

Las disoluciones, al igual que los conductores metálicos obedecen la Ley de Ohm, excepto en condiciones tan anormales como voltajes muy elevados o corrientes de frecuencia muy alta. Si a un conductor de resistencia R se le aplica una presión eléctrica o fuerza electromotriz (f.e.m.) de valor E , según la Ley de Ohm la intensidad de la corriente I que pasa es:

$$I = \frac{E}{R}$$

Según la ecuación anterior, la corriente que pasa a través de un conductor dado, bajo la influencia de una f.e.m. constante, es inversamente proporcional a la resistencia, la cantidad $1/R$ será una medida del poder conductor, y se denomina conductividad, como se mencionó al principio. Viene expresada en ohmios recíprocos, esto es ohms^{-1} , llamados frecuentemente mhos.

Para evaluar la conductividad de las soluciones, lo primero que se debe tener presente es el tipo de corriente que debe ser utilizada: Si se utiliza corriente continua, la resistencia variará con el tiempo, esto es debido al efecto de polarización de cargas, lo cual generara una resistencia adicional en el sistema. Esto afectara en gran escala la facilidad del paso de corriente a través del mencionado sistema. Este inconveniente puede superarse si se realizan las medidas utilizando corriente alterna, con lo cual se evita dicha polarización al irse invirtiendo alternativamente la corriente.

La resistencia de un conductor varía directamente con su longitud l (cm) e inversamente con su superficie A (cm^2); esto es:

$$R = \frac{\rho \times l}{A} \text{ (ohms)}$$

ρ es una constante, llamada resistencia específica o resistividad de la sustancia conductora. Esta es la resistencia en ohmios de una muestra de 1 cm de longitud y 1 cm^2 de sección.

La *conductividad específica* que se designa por κ , de una sustancia dada se define como $1/\rho$ ($\text{ohmios}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$); por tanto, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$R = \frac{l}{\kappa \times A}$$

Si la conductividad de la disolución es representada por l :

$$C = \frac{1}{R} = \frac{\kappa \times A}{l} \text{ (ohmios}^{-1}\text{)}$$

De la ecuación anterior se obtiene:

$$\kappa = \frac{C \times l}{A}$$

Donde l/A se conoce como constante de la celda de Conductividad K , quedando finalmente:

$$\kappa = C \times K$$

La constante de la celda se determina, en la mayoría de los casos, con una disolución de cloruro de potasio, KCl.

En el laboratorio se cuenta con un instrumento para realizar mediciones de conductividad, figura 2.3, llamado conductímetro que posee una celda de inmersión de vidrio con electrodos de platino recubiertos con negro de platino coloidal. La constante de la celda es de 1cm^{-1} . El conductímetro proporciona directamente el valor de κ en $\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$ corregido a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Como la conductividad depende de la temperatura, es necesario referir todos los resultados a esta temperatura. Además, la conductividad depende de la concentración de la solución y de las movilidades de los iones presentes (Maron y Prutton, 1993). Los resultados medidos de las muestras se detallan en la Tabla 2.2.

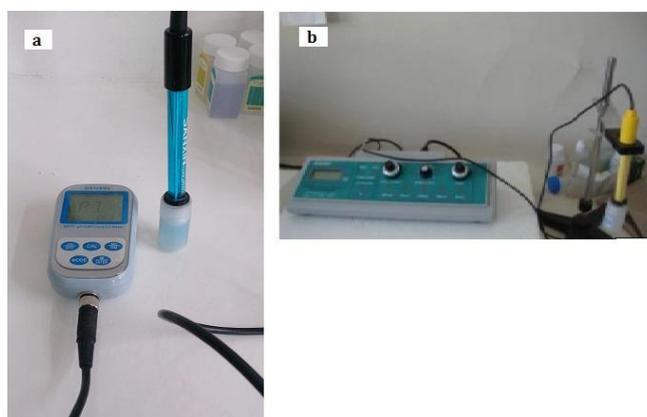


Figura 2. 3- a-Conductímetro de campo, b-Conductímetro de mesada

Resultados:

Tabla 2. 2- Resultados de pH y Conductividad

Sistema natural	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
MC	8,08	65700
AA	8,06	404
LP	8,20	3930
AM	8,80	45100
EP	8,96	164800

Conclusión

En la Tabla 2.2 se puede observar que todas las muestras de aguas procesadas, tienen un pH que oscila entre 8 y 9 (Valor promedio 8,42). Esto estaría justificado teniendo en cuenta que las muestras provienen de sistema naturales (lagos y ríos) por lo cual es de

esperar que contengan cantidades significativas de CO_2 disuelto como resultado tanto de la disolución del dióxido de carbono atmosférico como de la descomposición anaeróbica de la materia orgánica.⁴

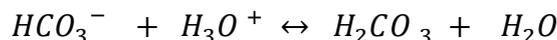
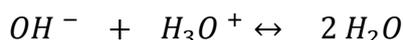
MC, EP Y SM tienen una conductividad mucho mayor que LP y AA. Esto se debe a que contienen una gran concentración de sales se explicara en la sección 2.2.9.

2.2.3- Alcalinidad

La alcalinidad total se define como la capacidad del agua para neutralizar ácidos y representa la suma de las bases que pueden ser tituladas. Este parámetro está definido por la presencia de las especies químicas compatibles de: hidróxido (OH^-); carbonato (CO_3^{2-}) y carbonato ácido, hidrógenocarbonato o bicarbonato (HCO_3^-).

Estas especies químicas deberán estar compensadas en el sistema hídrico con cargas positivas provenientes de bases minerales fuertes, como pueden ser Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , entre otras. El valor de pH es el que dependerá de las proporciones relativas de todas estas especies que pueden hidrolizar y que por lo tanto, determinan la concentración de protones.

A continuación se presentan las reacciones químicas que se pueden producir según la composición de la mezcla $\text{OH}^- / \text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ que pueda tener el sistema hídrico en estudio y cuando es valorado con un “ácido fuerte”.



Mediante el empleo de dos indicadores visuales ácido – base como son la Fenolftaleína y la Heliantina (Anaranjado de metilo) se puede determinar la composición cualitativa y cuantitativa de la mezcla que se encuentra presente en la muestra analizada.

Los intervalos de viraje de pH y cambio de color de ambos indicadores son los siguientes:

- Fenolftaleína: intervalo de pH 8,3 - 10 y cambio de color de incoloro a fucsia.
- Heliantina: intervalo de pH 3,1 - 4 y cambio de color de rojo a naranja.

⁴ Anexo N°1

Es necesario realizar dos titulaciones, una empleando el indicador que presenta intervalo de viraje de pH alcalino (Fenolftaleína) y una segunda empleando el indicador con intervalo de pH ácido (Heliantina).

A partir de las distintas relaciones que se pueden dar por comparación de los volúmenes relativos de ácido fuerte consumido para valorar las dos muestras de igual volumen se puede determinar la composición de la muestra.

En la Tabla 2.3 se presentan las distintas posibilidades para las relaciones de los dos volúmenes de ácido consumido y las correspondientes especies químicas presentes en cada caso.

Tabla 2. 3- Relación de volúmenes en el análisis de mezclas que contienen hidróxido, carbonato y carbonato ácido.

Componentes de la muestra	Relación entre V_F y V_H para la titulación de volúmenes iguales de muestra
NaOH	$V_F = V_H$
Na_2CO_2	$V_F = \frac{1}{2} V_H$
$NaHCO_3$	$V_F = 0$ y $V_H > 0$
NaOH y Na_2CO_2	$V_F > \frac{1}{2} V_H$
Na_2CO_2 y $NaHCO_3$	$V_F < \frac{1}{2} V_H$

V_F = Volumen de ácido requerido para el punto final con fenolftaleína; V_H = Volumen de ácido requerido para el punto final con heliantina – (Skoog, West, Holler, Crouch)

Una vez establecida la composición de la solución, con los volúmenes de ácido consumido se puede proceder a determinar la concentración química de cada componente en la muestra.

La técnica empleada consistió en medir dos alícuotas de la misma muestra y posteriormente colocarlas en sendos erlenmeyer de 250 mL. A uno se le colocó el indicador fenolftaleína y a otro se le colocó heliantina. Posteriormente se procedió a realizar la titulación con una solución de H_2SO_4 0,02 N, hasta obtener el cambio de color de los respectivos indicadores.

Con los volúmenes de ácido consumido y previa identificación de las especies químicas presentes (Tabla 2.3), se procedió a efectuar los cálculos mediante el empleo de la siguiente fórmula:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ o } [\text{CO}_3^{2-}] \text{ o } [\text{OH}^-] (\text{mg/l}) = \frac{V_{\text{titulación}} (\text{mL}) \times \text{Equivalentes}[\text{anión}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) \times 1000 \times f}{V_{\text{alícuota}} (\text{mL})}$$

Siendo:

- ❖ $V_{\text{titulación}}$: Volumen consumido de H_2SO_4 mililitros (mL).
- ❖ $V_{\text{alícuota}}$: Volumen de la muestra en mililitros (mL).
- ❖ $\text{Equivalentes}[\text{anión}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right)$: son los equivalentes del anión por la Normalidad del ácido sulfúrico; 0,02N; el anión a utilizar se determina por la tabla 2.3. Los equivalentes usados se calcularon de la siguiente forma:
 - $\text{eq.} [\text{OH}^-] \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) = 17 \frac{\text{g}}{\text{eq}} \times 0,02 \frac{\text{eq}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ gr}} = 0,34 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$
 - $\text{eq.} [\text{CO}_3]^{-2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) = 0,60 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$
 - $\text{eq.} [\text{HCO}_3]^{-} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) = 1,22 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$
- ❖ f : factor de corrección de la normalidad de H_2SO_4 (mL) es el resultado entre el valor experimental que se obtuvo de la valoración del ácido sulfúrico y el valor teórico, en este caso 0,02 N. El factor de corrección es 0,955.

Resultados

Los resultados obtenidos para las muestras que fueron procesadas oportunamente no pudieron ser tenidos en cuenta, porque para todos los casos el volumen de la fenolftaleína siempre fue igual al de la heliantina y ambos igual a cero, resultado no coincidente con ninguna de las alternativas posibles presentadas en la Tabla 2.3, pero además los mismos nos estarían indicando la no presencia de ninguna de las especies químicas posible: $\text{OH}^- / \text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$. No obstante este resultado obtenido estaría acorde a lo esperado teniendo en cuenta que las muestras, por motivos particulares y propios al procesamiento de las mismas, no pudieron ser procesadas dentro de las 48 horas de ingresadas al laboratorio. En la figura 2.4 se muestra los colores del punto final de titulación con indicador fenolftaleína y punto final de la titulación con el indicador heliantina.



Figura 2. 4- a) Punto final de titulación a la fenolftaleína,
b) Punto final de titulación a la heliantina.

2.2.4- Determinación de durezas en aguas

La dureza del agua se debe a cationes metálicos polivalentes como los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Este parámetro suele medirse aplicando el principio de quelación, siendo uno de los quelantes más comunes la sal disódica del ácido etiléndiaminotetraacético, Na_2EDTA . Este ácido es tetraprótico ($\text{pK}_1=2$; $\text{pK}_2=2,8$; $\text{pK}_3=6,2$; $\text{pK}_4=10,3$) y en su forma desprotonada tiene seis sitios potenciales para formar un enlace con un ión metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos.

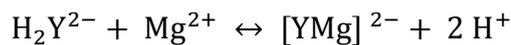
Determinación de Dureza Total: Iones Calcio y Magnesio

En la determinación de dureza total con EDTA, hay varios equilibrios competitivos. El pH de la disolución se ajusta a un valor de $10 \pm 0,1$ para mantener la estabilidad de los quelatos, y la necesidad de mantener en solución los iones metálicos; esto se consigue con una solución buffer ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$) que forme complejos débiles con los metales, de modo que se desplacen fácilmente al formarse los complejos con EDTA.

Como el EDTA y sus complejos son incoloros, se añade un indicador metalcrómico (complexométrico), como es el negro de eriocromoT (NET), para facilitar la detección del punto final. El NET es triprótico (H_3Y) y su forma principal a pH 10 es el anión divalente de color azul, H_2Y^{2-} . Antes de la valoración con EDTA se añade una pequeña cantidad de NET a la disolución y se forma un complejo de color rojo con el Mg^{2+} .

A medida que se añade EDTA, se combina primero con Ca^{2+} y después con Mg^{2+} en función de los complejos $[\text{YCa}]^{2-}$ y $[\text{YMg}]^{2-}$. Cuando el EDTA compleja todo el Mg^{2+} libre, elimina el Mg^{2+} del complejo rojo con NET formándose el color azul del indicador:





La sal Na_2EDTA también forma complejos estables con los iones Fe, Cu, Pb, Co, Zn, Mn y Ni. Estas interferencias pueden eliminarse por el agregado de cianuro de potasio (KCN), en cuya presencia pueden titularse muestras conteniendo concentraciones tan altas como 10 mg/L de los iones Fe, Pb, Zn o Cu. El Mn en estado de oxidación mayor que 2, reacciona rápidamente con el indicador, siendo necesario reducirlo a bivalente con el agregado de clorhidrato de hidroxilamina.

Para la determinación de concentración de dureza total se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Dureza total } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \text{ O ppm de CaCO}_3 = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times \text{PM}_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{V_{\text{alícuota}}}$$

Donde:

- ❖ V_{EDTA} : Volumen consumido de EDTA (mL)
- ❖ M: Molaridad del EDTA (0,0118 M)
- ❖ $\text{PM}_{\text{CaCO}_3}$: Peso molecular del CaCO_3 (100 g/mol)
- ❖ $V_{\text{alícuota}}$: Volumen utilizado de la muestra (mL)

Se realizaron titulaciones por duplicado para determinar la concentración de dureza presente en las distintas muestras de agua. Se tituló con una solución de EDTA concentración 0,0118 M hasta observar cambio de color del indicador, registrando el volumen consumido de EDTA (mL).

Resultados

A continuación se muestra el cálculo correspondiente de la determinación de concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} (mg/L) para MC, a modo de ejemplo; el resto de los valores obtenidos se representan en la tabla 2.4, en esta misma se presentan resultados finales con sus respectivas correcciones por el factor de dilución.

● Laguna Mar Chiquita

Los valores de volumen obtenidos en las titulaciones fueron los siguientes:

$$V_1 = 0,78 \text{ mL} \quad V_2 = 0,8 \text{ mL}$$

$$\text{Dureza} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ o ppm de } \text{CaCO}_3 \right) = \frac{0,78\text{mL} \times 0,0118 \text{ M} \times \frac{100\text{g}}{\text{mol}} \times 1000}{30\text{mL}}$$

$$\text{Dureza} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ o ppm de } \text{CaCO}_3 \right) = 30,68 \text{ mg/L}$$

Tabla 2.4- Resultados de dureza total en mg/L

Muestra	Dilución	Muestra (mL)	Solución EDTA (mL)		Dureza Total (mg/L CaCO ₃)		
			V 1	V 2	1	2	Promedio
MC	1/100	30	0,78	0,80	3068	3147	3108
AA	1	10	1,52	1,54	179	182	181
LP	1	10	4,90	4,90	578	578	578
AM	1/100	30	0,92	0,94	3619	3697	3658
EP	1/100	30	0,40	0,38	1573	1495	1534

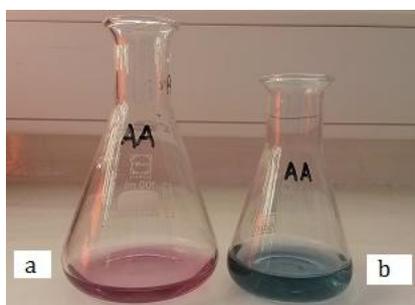


Figura 2. 5- Determinación de Dureza Total en la muestra “AA” agua del Arroyón, indicador NET, a- antes de la titulación, b- Punto final de la titulación con EDTA.

❖ Determinación de calcio

Para la determinación de calcio se realiza una valoración, utilizando la sal disódica, Na₂EDTA- 0,0118 M, para lo cual se debe ajustar el pH a 12,5 utilizando una solución concentrada de NaOH al 50% (m/m). En este caso se utiliza el indicador metalcrómico, calcón, de color azul, el cual forma con los iones calcio un complejo coloreado púrpura, a este valor de pH el magnesio no forma ningún tipo de complejos. Por lo tanto el indicador calcón permite la determinación de calcio en presencia de magnesio. Al llegar al punto de equivalencia se observa un color azul brillante, figura 2.6.

Para las mismas muestras de agua, se llevó a cabo la determinación de la concentración de calcio (mg/L de CaCO₃), se detallan en la Tabla 2.5.

La concentración del catión calcio se calcula de la misma forma que para dureza Total:

$$[\text{Ca}^{2+}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ o ppm de } \text{CaCO}_3 \right) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times \text{PM}_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{V_{\text{alícuota}}}$$

Resultados

Tabla 2.5- Resultados de Dureza cálcica expresando los resultados en mg/L de CaCO₃ y Valor promedio para las distintas muestras analizadas.

Muestra	Dilución	Muestra (mL)	Solución EDTA (mL)		[Ca ²⁺] (mg/L CaCO ₃)		
			V 1	V 2	1	2	Promedio
MC	1/100	30	0,46	0,44	1809	1731	1770
AA	1	10	1,10	1,10	130	130	130
LP	1	10	2,70	2,62	319	310	314
AM	1/100	30	0,66	0,70	2596	2753	2674
EP	1	2	0,40	0,42	236	248	242

- La cantidad de calcio está expresada en mg/L de CaCO₃, entonces para obtener la cantidad de [Ca²⁺], se realiza el siguiente calculo:

$$\frac{40,0\text{gCa}^{2+}}{100\text{g CaCO}_3} \times 1,7700\text{g CaCO}_3 = 0,7080\text{g Ca}^{2+}$$

Expresado en mg/L, tenemos: [Ca²⁺] = 708 mg/L

- La cantidad de magnesio esta expresada en mg/L de CaCO₃, este valor se calcula haciendo la diferencia entre dureza total y concentración de calcio en carbonato de calcio. Una vez calculada la diferencia se realiza el mismo razonamiento que para el catión calcio:

Entonces la cantidad de Mg²⁺ se calcula:

$$\frac{24,30\text{gMg}^{2+}}{100\text{g CaCO}_3} \times 1,3373\text{g CaCO}_3 = 0,3250\text{g Mg}^{2+}$$

Expresado en mg/L, tenemos: [Mg²⁺] = 325,0 mg/L

La concentración de Ca²⁺ y Mg²⁺ (mg/L) finales se presentan en la tabla 2.6.

Tabla 2. 6- Resultados de la concentración de Dureza Total, Ca²⁺ y Mg²⁺ en mg/L.

Muestra	(mg/L CaCO ₃)			(mg/L)	
	Dureza total	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
MC	3107	1770	1337	325	708
LP	578	314	264	63	52
AM	3658	2675	983	236	126
EP	1534	242	1292	310	1070
AA	180	130	51	12	97

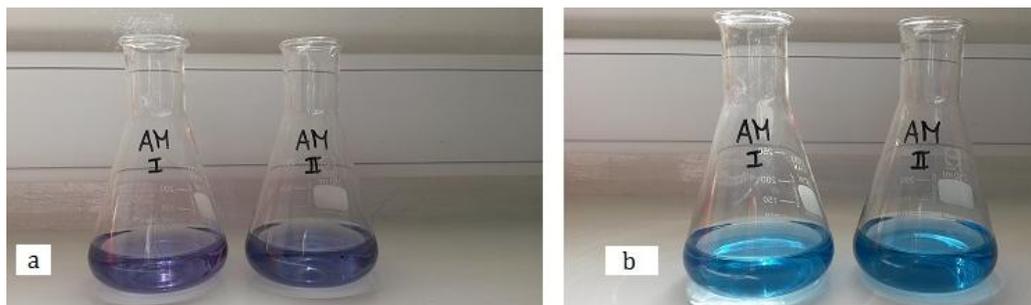
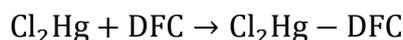
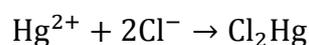


Figura 2. 6- Titulación de la muestra “AM” Salinas de Mendoza, indicador Calcón, a- Antes de la titulación, b- Punto final de la misma.

2.2.5- Determinación de cloruros

La determinación de cloruros se lleva a cabo mediante el *método del nitrato de mercurio* $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, según métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (17 Edición, 1989). El fundamento de esta técnica se basa en la formación de cloruro de mercurio (II), ligeramente ionizado y en medio ácido, utilizando ácido nítrico para el ajuste del pH. Se utiliza una solución de nitrato de mercurio (II) en presencia de un indicador mixto de difenilcarbazona – azul de bromofenol para la valoración de la muestra hasta la formación, en el punto final, de un complejo de mercurio – difenilcarbazona (DFC) con un viraje de color de amarillo a violeta (Dietrich, 2014).

Las reacciones son las siguientes:



Los reactivos a utilizar son los siguientes:

- ◆ Solución patrón de cloruro de sodio, NaCl (0,500 mg /mL)
- ◆ Solución de nitrato de mercurio, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,0141 N)
- ◆ Solución indicadora mezcla de difenilcarbazona y azul de bromofenol.
- ◆ Solución de ácido nítrico, HNO_3 (aprox. 0,2 N)

Procedimiento

1. Tomar un volumen definido de la muestra o una dilución de ella en un Erlenmeyer, la cual debe contener al menos de 10 mg de cloruro; para ello se mide previamente la conductividad que debe estar en un rango de 200-300 μS .
2. Agregar 10 gotas de indicador mixto; la solución se pone de color lila.

3. Agregar gota a gota ácido nítrico 0,2 N, HNO₃, hasta que el color cambie a amarillo (pH 3,6), luego de este punto de color se agregan 5gotas mas del mismo
4. Enrasar la microbureta con el agente titulante Hg(NO₃)₂ de normalidad 0,0141 N
5. Titular con la solución de Hg(NO₃)₂ hasta viraje permanente del indicador a color violeta.

Se observa los cambios de colores en la figura 2.7.

Parte experimental

A las muestras mencionadas: MC, AA, LP, AM y EP se les determinó la concentración de cloruros mediante la titulación detallada anteriormente. Una vez obtenidos los valores del agente titulado consumido, se hizo el cálculo de la concentración de cloruros mediante la ecuación correspondiente:

$$[\text{Cl}^-] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(V_{\text{titulación}} - V_{\text{blanco}}) \times N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \times \text{PM}_{\text{Cl}^-} \times 1000}{V_{\text{alícuota}}}$$

Donde:

- V_{titulación}: Volumen del titulante consumido (mL).
- V_{blanco}: Volumen del blanco; 0,09 mL
- N_{Hg(NO₃)₂}: normalidad experimental del Hg(NO₃)₂ ; 0,01661 N
- V_{alícuota}: volumen de la muestra (mL)
- PM_{Cl⁻}: peso molecular del cloruro; 35,45 g/mol.

Resultados

Tabla 2.7- Resultados de las concentraciones de cloruro de las muestras

Muestra	Volumen muestra	Dilución	Agente titulante(mL)		Concentración de Cl ⁻ (mg/L)		
			V 1	V 2	[Cl ⁻]1	[Cl ⁻]2	Promedio
MC	5	1/100	1,93	1,88	21669	21080	21374
AA	15	1	0,84	0,89	29	31	30
LP	2	1	3,19	3,21	913	918	915
AM	5	1/100	0,80	0,76	8361	7890	8125
EP	2	1/100	2,60	2,61	73897	74192	74044

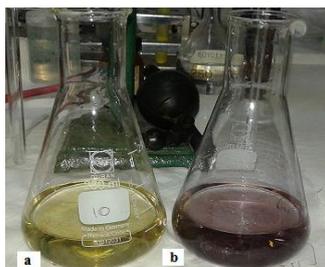


Figura 2. 7- Agua de Mar Chiquita (MC), a-Primer punto de color al agregar el indicador mixto, b-Punto final de la titulación.

2.2.6-Determinación de sulfatos: Método Turbidimétrico

Se define el término turbidimetría y nefelometría:

Turbidimetría: es la medición de la luz transmitida a través de una suspensión, tiene la ventaja de permitir la valorización cuantitativa, sin separar el producto de la solución. Las mediciones, pueden efectuarse con cualquier espectrofotómetro.

Nefelometría: mide la luz dispersada en dirección distinta a la luz emitida (generalmente con ángulos que oscilan entre 15 y 90°). Utiliza como instrumento el nefelómetro (en el que el detector se ubica con un ángulo que oscila entre 15 y 90° ej. a 90°). Se suele utilizar para concentraciones más diluidas. Permite mayor sensibilidad con concentraciones menores de partículas suspendidas. Constituye un método más exacto para la medida de la opacidad.

Espectroscopia UV-Visible

Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia tiene que tener una longitud de onda, λ , del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta ($\approx 1-400$ nm) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas.

La espectroscopia UV-Visible se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Figura 2.8

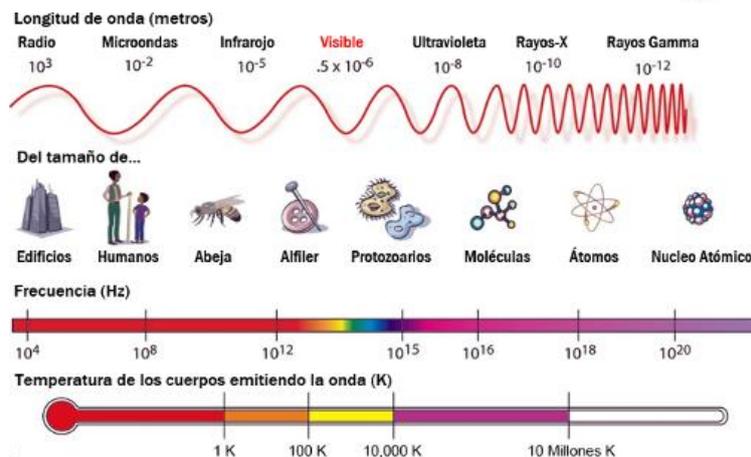


Figura 2. 8- Espectro electromagnético

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X, pasando esta al estado excitado, X*, el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.



Niveles energéticos sustancia X

$$\Delta E = E_f - E_0 = h \times \nu$$

ΔE es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

La proporcionalidad ente intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer.

Ley de Lambert-Beer

Es el resumen de dos leyes que nos permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para

cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud de onda a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

Si tenemos un haz de luz monocromática, “ I_0 ”, que pasa a través de un material de espesor, “ l ”, la disminución de la intensidad de luz transmitida, “ I ”, será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, “ c ”.

$$I = I_0 \times \exp(-\varepsilon \times l \times c)$$

El factor de proporcionalidad, “ ε ”, se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación tenemos:

$$\text{Log } I = -(\varepsilon \times l \times c) \times \text{Log } I_0$$

$$\text{Log } \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times l \times c$$

Donde: $\text{Log } \frac{I_0}{I}$ se denomina absorbancia (A)

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

Espectrofotómetro

El espectrofotómetro es el equipo que se utiliza para medir la absorción o transmisión de luz por parte de una muestra, consta de las siguientes partes:

- ▣ Fuente de luz: lámpara que emite una luz policromática, es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades, I_0 .
- ▣ Sistema óptico: a través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- ▣ Compartimiento muestra: es donde se coloca la muestra, normalmente una cubeta de 1cm de paso óptico, sobre la que se hace incidir el haz de luz monocromática
- ▣ Sistema óptico: recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda

- Detector: recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar.

En la figura 2.9 se observa el recorrido del haz de luz hasta llegar al detector, lo que se lee es la intensidad con que llega el haz de luz al pasar por la muestra, el software transforma la intensidad de luz por absorbancia, como ya se describió anteriormente.

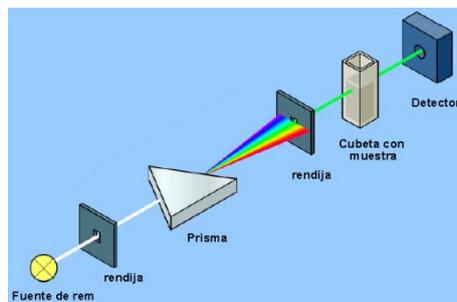


Figura 2. 9-Partes y funcionamiento de un espectrofotómetro

La determinación de sulfatos se realizó mediante la utilización de equipo espectrofotómetro UV- visible (T60 Quik Operate Guide), Figura 2.10, con el cual se mide la dispersión de la luz a pasar el haz por la cubeta y muestra, que contiene cristales de sulfato en suspensión, es decir que se basa en la turbidez. El ion sulfato precipita en medio ácido con cloruro de bario ($BaCl_2$) formando cristales de sulfato de bario ($BaSO_4$) de tamaño uniforme. La cantidad de cristales es proporcional a la concentración de sulfatos en la muestra e inversamente proporcional a la transmitancia luminosa de la suspensión.



Figura 2. 10- Equipo espectrofotómetro

Para la curva de calibración se selecciona la longitud de onda máxima a la que absorbe la sustancia y utilizando las muestras patrón se puede obtener los datos de absorbancia en función de la concentración, que debidamente representados dan lugar a una curva (Ecuación Lambert-Beer) de calibración. Esta curva sirve como análisis cuantitativo de una sustancia determinada.

Parte experimental

Reactivos:

- Cloruro de bario cristalizado (BaCl_2)
- Solución alcohólica de glicerina
- Solución ácida de cloruro de sodio (NaCl/HCl)
- Solución patrón de sulfato de sodio Na_2SO_4 (0,09 mg/mL)

Se preparan tubos de soluciones patrón de Na_2SO_4 , en cada uno se coloca el siguiente volumen de la solución patrón con micropipeta: 0,00; 0,15; 0,60; 0,90; y 1,20 mL. A cada uno agregar 1mL de solución glicerina/alcohol, 0,5mL de solución (NaCl/HCl) y completar con agua destilada hasta 6,5 mL de volumen final. Colocar cloruro de bario (BaCl_2), con punta de espátula, y mezclar en vortex. Luego medir la transmitancia en el espectrofotómetro a 460nm de longitud de onda y con cubeta de 1 cm de ancho. Cada vez que se quiere realizar una medición, se debe llevar a cabo previamente, la curva de calibración correspondiente. Se determinan los datos y resultados en la tabla 2.8. La gráfica de la curva de calibración, figura 2.11, se ajusta realizando una regresión lineal.

Tabla 2. 8- Datos y resultados de la curva de calibración

Muestra patrón	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mL)	Glicerina (mL)	NaCl/HCl (mL)	H_2O (mL)	BaCl_2 (g)	Transmitancia (%T)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mg/L)
p0	0	1	0,5	5,00	≈ 1	100	0
p1	0,15	1	0,5	4,85	≈ 1	97,6	2,1
p2	0,3	1	0,5	4,70	≈ 1	96,2	4,2
p3	0,6	1	0,5	4,40	≈ 1	91,4	8,3
p4	0,9	1	0,5	4,10	≈ 1	86,6	12,5
p5	1,2	1	0,5	3,80	≈ 1	82,3	16,6

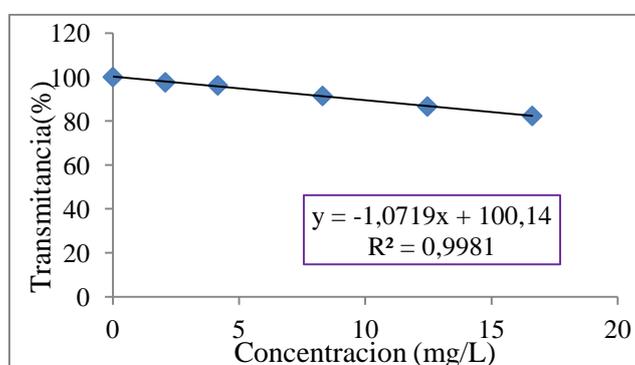


Figura 2. 11-Regresión lineal de la curva de calibración

Determinación de SO_4^{2-} en el sistema natural elegido

Para la determinación de la concentración de SO_4^{2-} (mg/L), en MC, AA, LP, AM y EP se procedió de manera similar a como fueron procesadas las soluciones patrón de Na_2SO_4 , se trabajo por duplicado.

Con el fin de poder obtener en las muestras, valores de concentración que estuvieran incluidos en el rango de trabajo de la curva de calibración para los SO_4^{2-} (figura 2.11) se procedió a efectuar diluciones que

fueron efectuadas tomando como referencia los valores de conductividad de las mismas. Los resultados obtenidos se observan en la tabla 2.9

Resultados

Tabla 2. 9- Concentración de sulfatos en las muestras analizadas.

Muestras	V (ml)	Dilución	%T ₍₁₎ (A)	[SO_4^{2-}] (mg/L)	%T (B)	[SO_4^{2-}] (mg/L)	Promedio
MC	0,5	1/100	91,5	10478	93,1	8538	9508
AA	0,5	1	93,8	77	93,7	78	77
LP	4	1/100	98,1	309	96,3	582	445
AM	1	1/250	90,65	14386	90,71	14295	14341
EP	0,1	1/100	94,91	31714	95,5	28137	29925

%T₍₁₎: Porcentaje de transmitancia

2.2.7- Determinación de sodio y potasio

Fotometría de llama

La determinación de sodio y potasio se realizó utilizando como técnica analítica *fotometría de llama*. Esta técnica de análisis, que sirve para la determinación de elementos alcalinos y alcalinotérreos, se basa en la excitación de electrones de un átomo por la energía térmica de una llama. Los electrones (inestables) ceden su exceso de energía al ambiente al pasar de un estado de mayor a otro de menor energía. Dicha energía se disipa en forma de luz y, dado que corresponde a uno o más niveles de energía, aparecen diferentes longitudes de onda en el espectro resultante. En condiciones constantes y controladas, la intensidad luminosa de la longitud de onda producida por cada uno de los átomos resulta directamente proporcional a la concentración de la sustancia de interés en la muestra. Así la fotometría de llama resulta adecuada para la determinación directa de la concentración de algunos metales, es decir, que resulta inmediata su aplicación como método cuantitativo.

En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Parte experimental

Para determinar los iones Na^+ en cada muestra de agua se realiza una curva de calibración utilizando soluciones de concentraciones patrones de 1, 2 y 3 parte por millón, ppm, midiendo la intensidad de emisión para cada una de ellas, ajustando inicialmente el equipo a cero. Para la curva de calibración correspondiente a los iones K^+ se utilizan soluciones patrones de 0,2; 0,4 y 0,6 parte por millón, ppm, ajustando inicialmente el equipo a cero. Los resultados de las lecturas se observan en las tablas 2.10 y 2.11 y se grafican los puntos haciendo un ajuste lineal, obteniendo así la ecuación de la recta, figuras 2.13 y 2.14. Una vez obtenidos estos datos, se mide la intensidad de emisión para cada muestra, realizando dilución si fuera necesario. En la figura 2.12 se muestra el fotómetro de llama utilizado para la cuantificación de sodio y potasio.



Figura 2. 12-Fotómetro de llama

En las tablas 2.11 y 2.13 se muestran los resultados de la concentración de Na^+ y K^+ en (mg/L) y (meq/L) de MC, AA, LP, AM y EP respectivamente.

Tabla 2. 10- Valores de las soluciones patrones de Na^+ para la curva de calibración

Curva Calibrado	
[Na+] ppm	Lectura
0	0
1	11,5
2	20
3	30

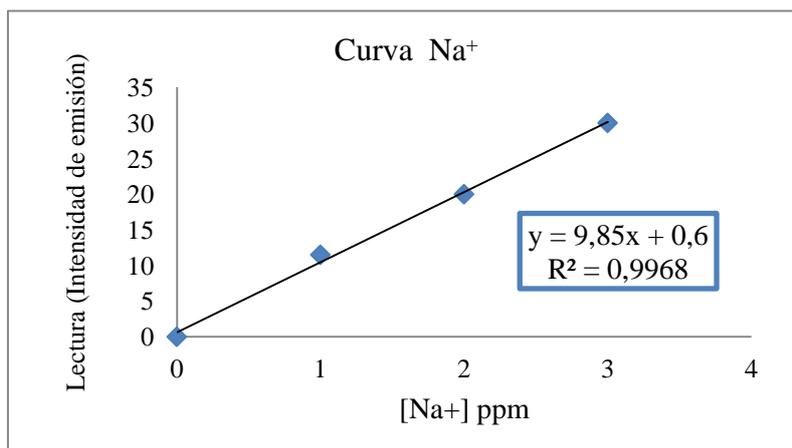


Figura 2. 13-Curva de calibración del ión Sodio

Resultados:

Tabla 2. 11- Concentración de Na²⁺ del sistema natural elegido

Muestra	Dilución	Lectura	[Na+]ppm dilución	[Na+]ppm	[Na+] meq/L
MC	3/50000	7	0,65	10829	471
LP	3/5000	6	0,55	913	40
AM	3/25000	12	1,16	9645	419
EP	1/40000	15	1,46	58477	2542

Tabla 2. 12- Valores de las soluciones patrones de K⁺

K ⁺	Lectura
0	0
0,2	0,4
0,4	0,8
0,6	1,3

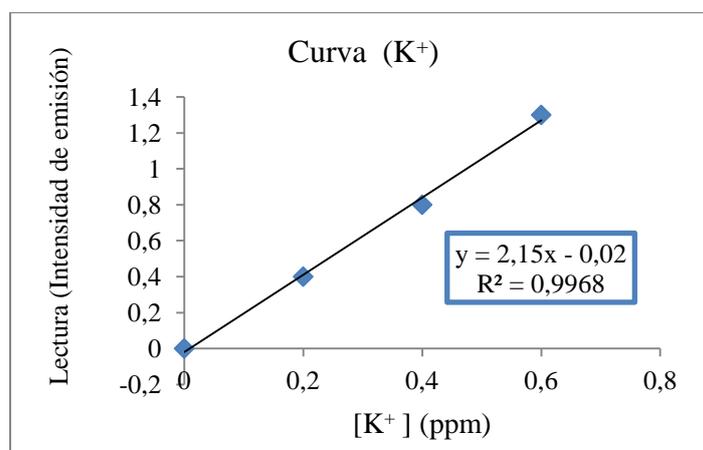


Figura 2. 14- Gráfica de la línea regresión de la curva del ión potasio

Resultados:

Tabla 2. 13- Concentración de K^+ del sistema natural elegido.

Muestra	Dilución	Lectura	$[K^+]ppm$ dilución	$[K^+]ppm$	$[K^+]$ meq/L
MC	1/500	0,9	0,43	214	5,5
LP	1/50	1,15	0,54	27	0,7
AM	1/250	1	0,47	118	3
EP	1/2500	1	0,47	1186	30,5

Conclusión

Las aguas LC, AA, LP, AM y EP dieron como resultado de los análisis fisicoquímicos, que el agua de EP contiene un porcentaje mayor Na^{2+} así como también del Cl^- , esto tiene concordancia con el valor de la conductividad, tabla 2.1, luego el agua MC contiene mayor porcentaje de Na^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} también tiene concordancia con el valor de conductividad.

AM tiene mayor porcentaje Na^{2+} y SO_4^{2-} , y en escala sigue el LP. Estos valores se pueden observar en la figura 2.15.

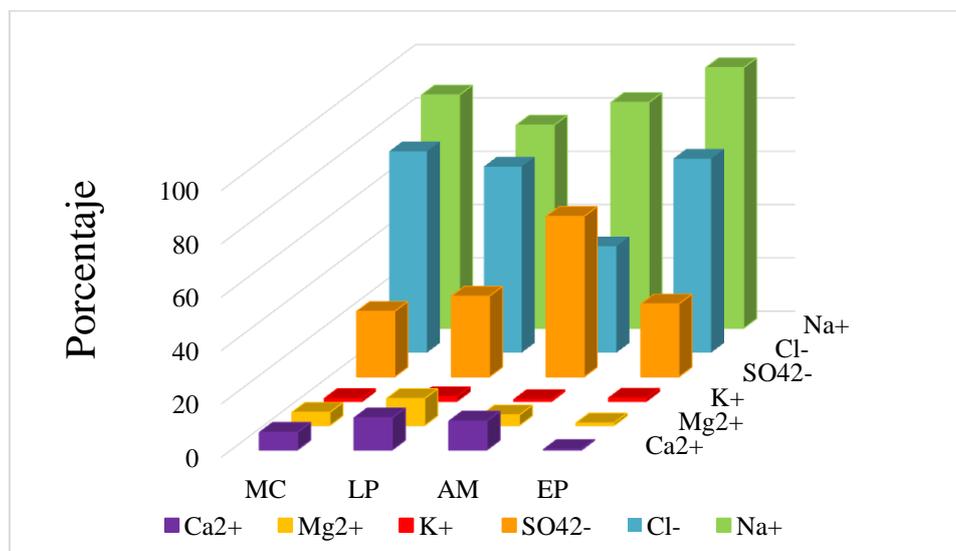


Figura 2. 15- Porcentaje de miliequivalentes totales de aniones y cationes en función de cada anión y catión calculado

Otro tipo de análisis físico químico es la determinación de sólidos disueltos totales que se encuentran en las muestras, este es otro parámetro que se relaciona con la salinidad y a su vez con la conductividad, a continuación se detalla las distintas técnicas para sólidos y cuál fue la utilizada.

2.2.8-Sólidos

Los *sólidos* se refieren a la materia suspendida o disuelta en aguas potables, superficiales y salinas, así como en aguas residuales domésticas e industriales. Los sólidos pueden afectar adversamente la calidad del agua o del efluente de varias maneras. Las aguas con alto contenido de sólidos disueltos generalmente tienen un sabor agradable inferior y pueden inducir una reacción fisiológica desfavorable en el consumidor transitorio, por lo que es deseable un límite de 500 mg de sólidos disueltos / L para aguas de consumo. Los análisis de sólidos son importantes para controlar los procesos de tratamiento del agua y de aguas residuales y evaluar el cumplimiento de los requisitos reglamentarios.

Sólidos fijos: son los sólidos totales, suspendidos o disueltos que permanecen en una muestra después de la ignición durante un tiempo específico a una temperatura específica. Las determinaciones de sólidos fijos y volátiles no se distinguen precisamente entre materia orgánica e inorgánica porque algunos compuestos inorgánicos se pueden perder durante la ignición. La materia orgánica se puede caracterizar mejor a través de los métodos de carbono orgánico total como la demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

Sólidos sedimentables: el material de una muestra que sale de la suspensión dentro de un período definido. Esto puede incluir material flotante, dependiendo de la técnica utilizada.

Sólidos totales disueltos (TDS): es la porción de sólidos totales en una muestra de agua que pasa a través de un filtro con un tamaño de poro nominal de 2,0 μm (o menor) en condiciones específicas.

Sólidos totales: es el material que queda en un recipiente después de la evaporación y el subsiguiente secado en estufa a una temperatura definida. Los *sólidos totales* incluyen *sólidos* suspendidos totales y sólidos disueltos totales, que se separan físicamente mediante filtración. El hecho de que una partícula de sólidos se filtre hacia la porción "suspendida" o "disuelta" depende principalmente del grosor, el área, el tamaño de los poros, la porosidad y el tipo de soporte de un filtro, así como la naturaleza física, el tamaño de las partículas y la cantidad de sólidos filtrado.

Sólidos suspendidos totales (SST): es la porción de sólidos totales en una muestra acuosa retenida en el filtro. Algunas arcillas y coloides pasarán a través de un filtro de 2 μm .

La temperatura de secado, la duración del calentamiento y la matriz de la muestra pueden afectar la pérdida de peso debido a la volatilización de la materia orgánica, el agua ocluida mecánicamente, el agua de cristalización y los gases de la descomposición química inducida por el calor. También pueden afectar el aumento de peso debido a la oxidación. Cuando las muestras de líquido se colocan directamente en cualquier estufa, calentado por encima de la temperatura de ebullición, pueden salpicar y perder parte del parámetro de interés. Por lo tanto, las muestras se pueden evaporar a sequedad o casi a sequedad a una temperatura inferior a la ebullición con un baño de vapor, placa caliente u horno antes de secarlas a peso constante según las especificaciones del método.

Los residuos secos en 103- 105 ° C pueden retener tanto el agua de cristalización y un poco de agua mecánicamente ocluida. El agua ocluida, la materia orgánica y la pérdida de carbonato como el dióxido de carbono (CO_2) pueden reducir significativamente el tiempo de secado. Los residuos secados a 180 ± 2 ° C deben perder agua ocluida mecánicamente, pero también pueden perder materia orgánica y algunas sales.

Secar las muestras a peso constante si es posible; esto implica múltiples ciclos de secado, enfriamiento y pesaje para cada muestra. Los resultados para los residuos con alto contenido de aceite o grasa pueden ser cuestionables debido a que tales muestras son difíciles de secar a peso constante en un plazo razonable. Cualquier muestra que no alcance un peso constante debe calificarse indicando el número de ciclos de secado y el cambio de peso final.

Procedimiento Sólidos disueltos totales:

El procedimiento consistió en poner a evaporar las muestras de agua, para ello se pesaron las cápsulas de porcelana vacías, luego se les agregó a las cápsulas 100 mL de la muestras elegidas y se colocaron en estufa a 70 °C, dejándolas durante cuatro días hasta desecación total. Después de este periodo se pesaron nuevamente las cápsulas, determinando por diferencia de masa, la cantidad de sales disueltas totales en las muestras (g/L). En la tabla 2.14 se muestran los resultados de sales por evaporación y sólidos disueltos totales medidos con equipo de campo.

Tabla. 14- Concentración de sólidos disueltos totales por evaporación y mediciones del equipo del campo

Sistema natural	Evaporación (g/L)	STD* (g/L)
MC	51,0	77,1
LP	3,0	3,06
AM	42,0	52,9
EP	179,0	228,2
AA	0,2	0,25

STD*: Medición equipo de campo

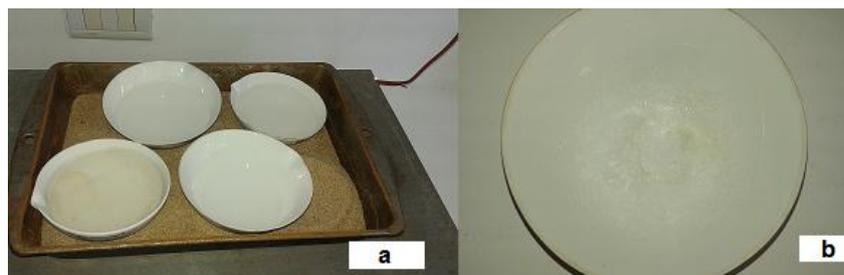


Figura 2. 16- a-Muestras de aguas antes de poner a evaporar, b-sales disueltas totales de la Laguna de Epecuén, evaporada toda el agua.

Conclusión

Dado que los métodos son diferentes, los resultados presentan diferencias en la exactitud de los valores, sin embargo, están todos dentro del orden numérico. Esto se debe a que el método de campo relaciona una propiedad del sistema con la cantidad de sólidos disueltos y en algunas situaciones puede sobrestimar este valor y en otras subestimarlos. Sin embargo, la pérdida de exactitud es tolerable, ya que si bien esto puede ser una desventaja, el método de campo presenta la ventaja de ser rápido y económico y por tanto, se pueden realizar un gran número de medidas en un corto espacio de tiempo, a diferencia del método de laboratorio, que es el método oficial (más preciso y exacto) pero que demora mucho más tiempo. Por lo dicho, el método de campo nos brinda una idea "in situ" bastante aproximada y rápida del contenido de sólidos disueltos, y el método de laboratorio nos permite aproximarnos con mayor exactitud al valor real de este parámetro.

2.2.9 Salinidad

Los sistemas salinos de lagunas y lagos presentan diferentes sales, entre las cuales es más común encontrar NaCl, KCl, SO_4^{2-} , entre otras, que pueden ser determinadas mediante diferentes metodologías, algunas más directas que otras, y permiten el reconocimiento de las características y composición de dichos sistemas. En ellos la

acumulación de sales se ha ido conformando durante procesos de disminución y elevación del nivel de las aguas, lo que influye en la variabilidad de los valores dependiendo del lugar y el momento. El agua ingresa a estos sistemas por el aporte de afluentes, ríos, canales, agua subterránea y se pierde predominantemente por el proceso de evaporación. Las sales permanecen disueltas en ese sistema, y cuando la evaporación supera la cantidad de agua que ingresa, la concentración salina se incrementa.

La salinidad es la cantidad de gramos de sólidos disueltos en 1kg de agua; dado que la determinación del contenido total de sales requiere de análisis químicos que consumen mucho tiempo, se utilizan en sustitución métodos indirectos para estimar la salinidad, como lo es la conductividad. La relación salinidad - conductividad depende de la naturaleza de las sales presentes.

Cuando se dispone de soluciones naturales o preparadas en el laboratorio, con elevada concentración de iones, la lectura de conductividad que se realiza con los equipos correspondientes, se ve afectada por la formación de pares iónicos, que disminuyen en parte la capacidad conductora de ese sistema. Por esa razón se recurre a la preparación de diluciones cuyas medidas de conductividad se correspondan con sistemas en los que los pares iónicos no alcancen a formarse, teniendo presente que las soluciones diluidas tienden a comportarse idealmente, mientras que las concentradas no lo hacen, por eso se preparan diluciones para realizar las curvas de calibración (Baschini, 2014).

Esto se debe a que la variación de la conductividad equivalente de un electrolito⁵ en función de la raíz cuadrada de la concentración es una línea recta. Aparecen dos tipos diferentes de comportamiento: aquellos electrolitos que presentan esencialmente variación lineal, se les agrupa entre los *electrolitos fuertes*; mientras que, los que se aproximan a la conductividad límite de forma casi tangencial, están agrupados como *electrolitos débiles*.

La conductividad del electrolito a dilución infinita se considera como resultado de las contribuciones de las dos clases de iones individuales que forman al electrolito. De esta forma, se introducen los conceptos de conductividades iónicas equivalentes, que para dilución infinita permiten establecer que:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \text{ (Idealidad)}$$

⁵Kohlraush Friedrich Wilhelm George (1840-1910) Físico, dejó importantes memorias sobre la conductividad de los electrolitos.

La conductividad a dilución infinita de un electrolito depende de las contribuciones independientes de los iones que lo conforman. La independencia de estas contribuciones se pone de manifiesto al comparar electrolitos que tienen algún ión común.

Tabla 2. 15- Conductividades molares a dilución infinita (λ° , S x (cm² /mol)) para distintos iones a 25°C

Catión	λ_+ (S cm ² mol ⁻¹)	Anión	λ_- (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	349,6	OH ⁻	199,1
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Zn ²⁺	105,6	SO ₄ ⁻²	160,0
Mg ²⁺	106,1	Ac ⁻	40,9
NH ₄ ⁺	73,4	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	442,3
Ba ²⁺	127,2	I ⁻	76,8

Con el objetivo de utilizar la medida de conductividad como parámetro para determinar los componentes salinos de las muestras de agua, se construyeron curvas de calibración con soluciones de concentración conocida de sustancias usadas como referencia: KCl, Na₂SO₄, CaCO₃, CaSO₄ y NaCl. Se eligieron dichas sales porque son las que más comúnmente se encuentran en los sistemas naturales, y el KCl porque sus soluciones se usan como patrones de calibración de conductividad.

Procedimiento

Se prepararon soluciones patrón con las sales mencionadas, considerando los valores de solubilidad⁶, se disolvió la masa correspondiente en agua destilada a un volumen final de 100 mL en matraz volumétrico, se realizó las curvas de calibración de cada patrón, conductividad en función de los mg/L.

Los mg/L calculados se determinaron teniendo presente la concentración de la solución de KCl, la cual fue preparada pesando exactamente 562,4 mg y disolviendo en volumen final de 100 mL. A partir de esta solución patrón, se prepararon diluciones colocando un volumen definido de la misma y llevando a volumen final de 8 mL, utilizando pipeta

⁶ <http://www.gtm.net/es/industrial/c.html>

automática. Se muestra en la figura 2.17 la curva de calibración del cloruro de potasio con su respectiva regresión lineal.

La cantidad de sólidos disueltos totales se calcula de la siguiente manera:

$$SDT \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Volumen KCl} * [\text{KCl}] * 1000 \text{ mL}}{\text{Volumen final} * 1\text{L}} \quad (1)$$

- ◆ Volumen de KCl, solución patrón añadido.
- ◆ [KCl]= 5,624 mg/mL, concentración de la solución patrón.
- ◆ Volumen final= 8 mL, volumen final de la dilución.

Se realizaron las mediciones correspondientes de conductividad utilizando conductímetro de mesada y de campo.

Tabla 2. 16- Datos para curva de calibración en función de la concentración en mg/L

Tubo N°	Volumen KCl (mL)	Conductividad ¹ (µS)	STD KCl calculados (mg/L)	Conductividad ² (µS)	STD KCl (mg/L)
1	1,5	1897	1054,5	1920	1360
2	1,2	1520	843,6	1561	1090
3	0,9	1153	632,7	1165	787
4	0,6	780	421,8	794	536
5	0,3	390	210,9	409	265
6	0,1	155	70,3	152	102

Conductividad¹: equipo de mesada

Conductividad²: equipo de campo

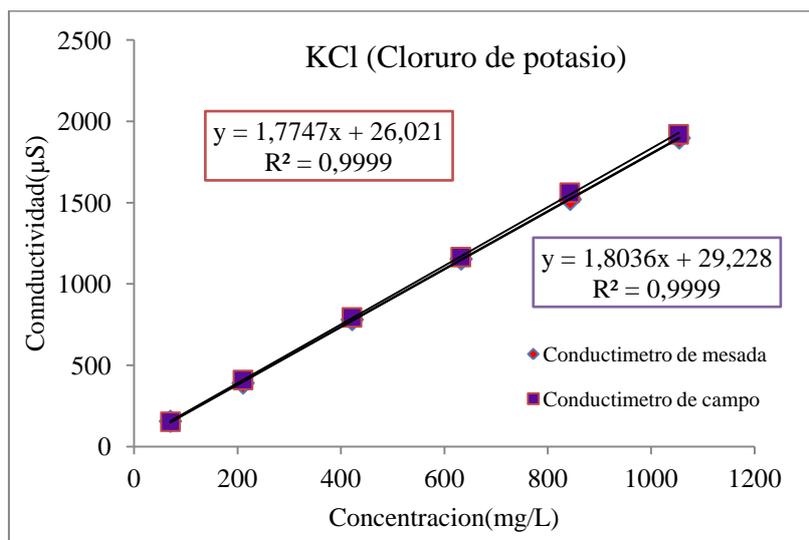


Figura 2.17- Curva de calibración del cloruro de potasio, medición con equipo de mesada y de campo

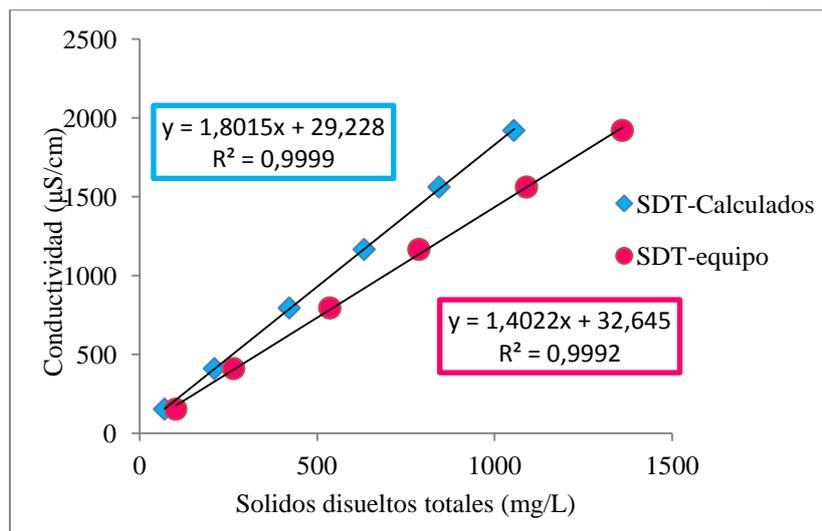


Figura 2.18- Conductividad en función de mg/L de sólidos disueltos totales. Comparación entre los STD calculados y mediciones con conductímetro de campo.

Las distintas conductividades de la solución patrón de KCl leídas por el equipo de mesada y por el equipo de campo se realizaron para asegurarnos que el equipo de campo tuviera una lectura exacta en la medición, en comparación con el equipo de mesada que se encuentra en el laboratorio, figura 2.3, se observa que la recta del equipo de mesada ajusta con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999 igual que el equipo de mesada y el error relativo entre el valor de la pendiente del equipo de campo y el valor verdadero del equipo de mesada es de 1,6% , es un error admisible, por lo tanto se usa el equipo de campo para el resto de las mediciones.

También se realizó para el KCl la medición de conductividad en función de los sólidos disueltos totales medidos por el equipo de campo y calculados analíticamente con la ecuación (1), se observa que hay una relación lineal entre la conductividad y la cantidad de sólidos disueltos, cuya ecuación sería la que utiliza el equipo para tal conversión. Esto se relaciona directamente con la definición de conductividad.

Por lo tanto la salinidad medida con el equipo de campo se muestra en la tabla 2.17

Tabla2. 17- Datos de conductividad y salinidad de las muestras analizadas

Sistema natural	Conductividad (µS)	Salinidad (g/L)
MC	65700	41,00
LP	3930	2,09
AM	45100	27,30
EP	164800	141,80
AA	404	0,18

A continuación se representan las gráficas de la conductividad medida con el conductímetro de campo en función de los mg/L de STD calculados a partir de las soluciones patrón, teniendo en cuenta la ecuación (1).

El procedimiento de la preparación de las curvas de calibración se realizó de la misma manera que la solución patrón de cloruro de potasio. En las siguientes figuras se podrá observar la curva de calibración del sulfato de calcio, sulfato de sodio y cloruro de sodio.

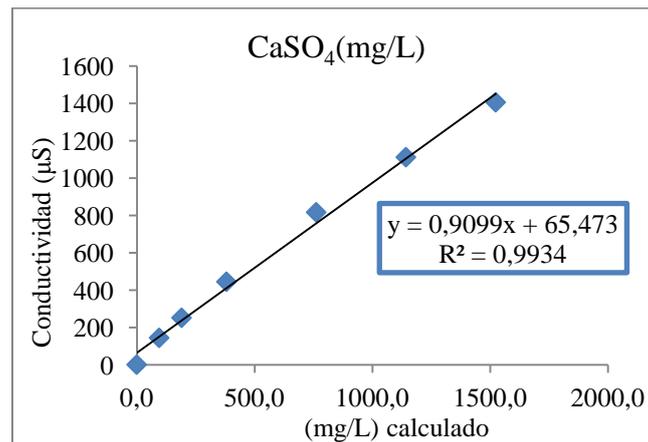


Figura2. 19- Curva de calibración del sulfato de calcio

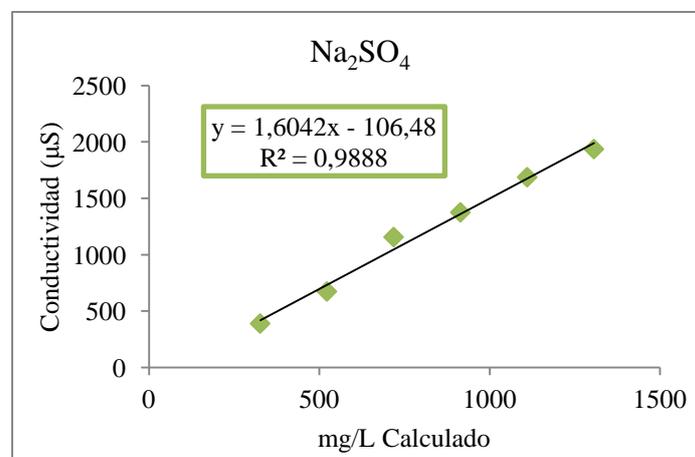


Figura 2. 20- Curva de calibración del sulfato de sodio

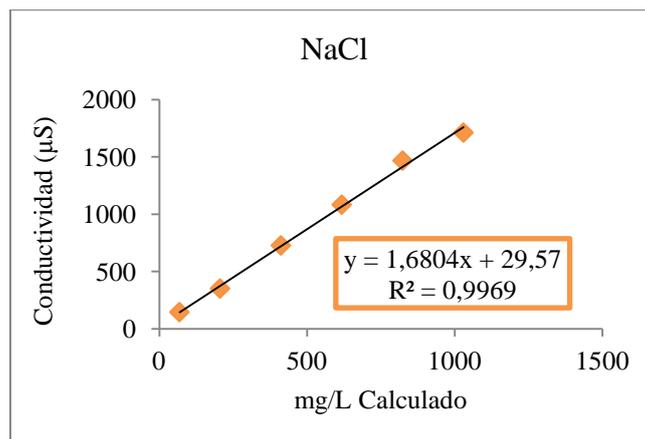


Figura 2. 21- Curva de calibración del cloruro de sodio

A partir de los valores obtenidos se puede observar que hay similitud entre los valores de las pendientes de las curvas de KCl, NaCl y Na₂SO₄. En cuanto a los valores de ordenada de los dos primeros casos se puede apreciar que se le suma a la conductividad casi el mismo valor, lo que nos indica que son similares las concentraciones de estas sales, lo cual es coherente ya que ambas corresponden a las concentraciones de cloruros (Cl⁻). En cuanto a la curva de Na₂SO₄, el factor que resta en la ecuación, hace que el valor de concentración obtenido sea mucho menor que en los casos anteriores.

El conductímetro de campo permite obtener el valor de STD tomando como patrón al KCl. Si se compara los valores de STD correspondientes a KCl obtenidos a partir de la curva y los obtenidos con el conductímetro, podemos establecer que en todos los casos es mayor el valor obtenido con el equipo que con las curvas. Hay valores que están cercanos a los STD (mg/L) calculados con las curvas del resto de las sales analizadas (NaCl, Na₂SO₄ y CaSO₄), por lo que se puede estimar que estaría midiendo también dichas sales.

Tabla 2. 18- Relación aproximada de la concentración que tiene cada muestra con respecto a la curva de calibración

Ecuación de las curvas	mg/L calculados según las ecuaciones				
	MC	EP	AM	LP	AA
$(\text{mg KCl/L}) = [\text{cond } (\mu\text{S/cm}) - 19,52] / 1,7768$ $R^2 = 0,9996$	52649,7	177352,5	33007,7	2704,2	216,4
$(\text{mg NaCl/L}) = [\text{cond } (\mu\text{S/cm}) - 29,57] / 1,6804$ $R^2 = 0,9969$	55072,0	186031,6	34303,1	2799,5	222,8
$(\text{mg Na}_2\text{SO}_4/\text{L}) = [\text{cond } (\mu\text{S/cm}) - 106,48] / 1,6042$ $R^2 = 0,9888$	66168,8	216070,3	44413,1	3780,6	318,2
$(\text{mg CaSO}_4/\text{L}) = [\text{cond } (\mu\text{S/cm}) - 65,437] / 0,9099$ $R^2 = 0,9994$	97761,0	333697,9	59405,1	4775,5	372,0
mg/L de sales obtenidas por evaporación	51000,0	179000,0	42000,0	3000,0	300,0

Conclusión

Analizando la tabla 2.18, en los casos de LP y AA podemos observar que las cantidades de sólidos disueltos por evaporación, los de lectura STD, la suma de cationes y aniones, y por salinidad, son similares, por lo que es posible medir este parámetro por diferentes metodologías.

En el caso de EP, se observa que todos los valores de sólidos totales disueltos (g/L) son coincidentes entre los obtenidos por evaporación y la suma de aniones y cationes; mientras que el valor obtenido de lectura del equipo, da un valor mucho mayor, lo que puede deberse a que se tuvo que hacer una dilución para determinar su lectura, lo que aumentaría el valor de conductividad y por ende de STD.

En los casos MC y AM, hay una gran variación entre los valores de sólidos totales disueltos, pero hay más similitud en ambos casos entre los g/L obtenidos de la suma de cationes y aniones y los g/L de salinidad.

Capítulo III: Formación de sales

3.1-Formación de cristales en muestras de agua

Análisis mineralógicos

Para determinar la composición mineral del sistema de agua naturales del capítulo anterior, se utilizó el método de Difracción de Rayos X (DRX).

La DRX es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, figura 3.1.

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 3.2.

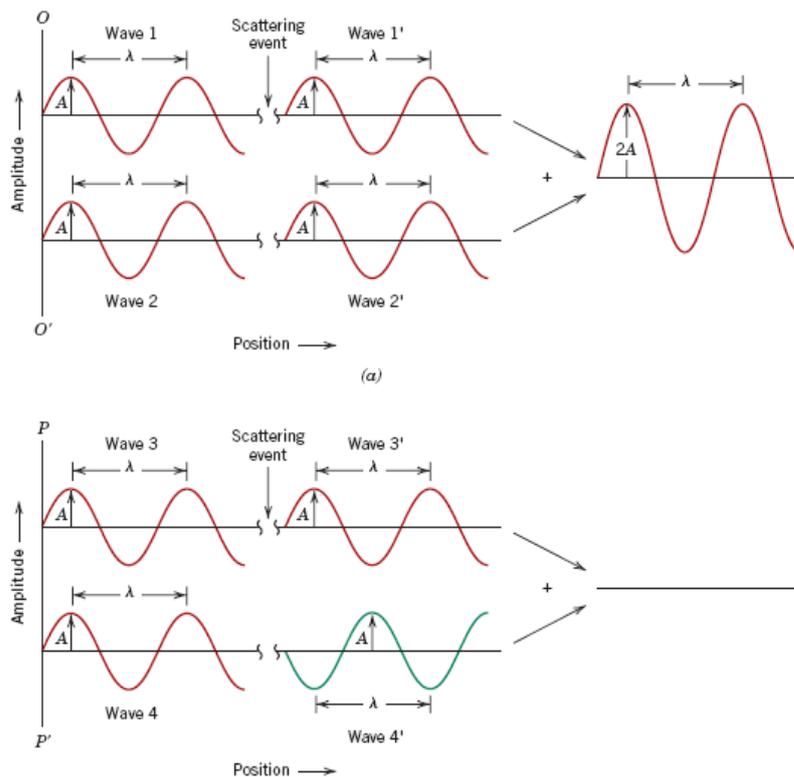


Figura 3. 1-Interferencias constructivas y destructivas de onda

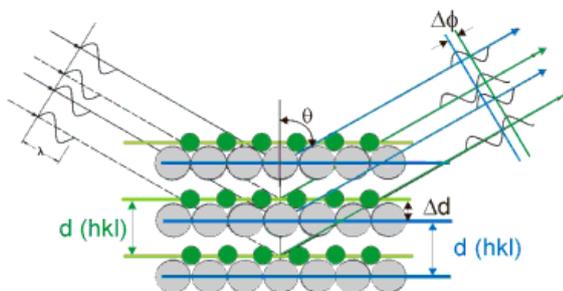


Figura 3. 2-Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Por lo tanto las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n \times \lambda = 2 * d * \text{sen } \theta$$

- n es un número entero, representa el orden de la difracción,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,

- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen } \theta = \frac{n \lambda}{2 d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

En la tabla 3.2 se podrá observar los resultados de los rayos X de las muestras LP, EP, MC y SM, además se indica la preponderancia de cada mineral en referencia al porcentaje de abundancia, tabla 3.1.

Posteriormente se compararon dichos resultados con los análisis físico - químicos ya analizados, y con las imágenes obtenidas por observación de cristales con el microscopio óptico, lo cual se detallará posteriormente.

Tabla 3. 1- Indicación del porcentaje de preponderancia del mineral que se encuentre

	Porcentaje	Referencia
Preponderante	>30%	****
Abundante	20-30%	***
Presente	10-20%	**
Pobre	<10%	*

Tabla 3. 2- Abundancia mineralógica

Minerales	Fórmula química	Muestras			
		LP	EP	MC	SM
<i>Halita</i>	NaCl	***		***	
<i>Cuarzo</i>	SiO ₂	**			
<i>Basanite</i>	CaSO ₄ 0,5H ₂ O	**		**	
<i>Yeso</i>	CaSO ₄ 2H ₂ O	**		**	
<i>Calcita</i>	CaCO ₃	**		**	
<i>Thenardita</i>	Na ₂ SO ₄	***			
<i>Cristobalito</i>	SiO ₂	*			

3.2-Cristales al microscopio

Los sistemas salinos presentan en su composición diferentes sales y minerales cuya solubilidad va variando de acuerdo al ambiente en el que esté inmerso. Mediante métodos de evaporación de aguas naturales en el laboratorio, es posible obtener la masa de sales presentes y utilizando el método de DRX su posterior identificación. Los cristales que se forman debido al proceso de cristalización por evaporación pueden ser observados mediante el microscopio electrónico y compararse con imágenes de muestras patrón. Esta información complementa a los datos obtenidos por DRX.

El objetivo del siguiente apartado, es mostrar y comparar diferentes imágenes de cristales, observadas a través del microscopio óptico, tanto de muestras de aguas, proveniente de sistemas naturales como cristales patrones, seleccionados.

Equipo a utilizar: microscopio óptico, figura 3.3.

En la actualidad, se utiliza varios tipos de microscopios ópticos: de campo claro, contrastes de fases, campo oscuro y fluorescencia. El microscopio de campo claro es el que generalmente se emplea en cursos básicos de biología y de microbiologías y se compone de dos series de lentes (lentes del objetivo y lentes del ocular) que funcionan conjuntamente para producir la imagen. Con este tipo de microscopio las muestras se visualizan gracias a las diferencias de contraste entre ellas y el medio que las rodea. Las diferencias de contraste se producen porque las células absorben o dispersan la luz en diferentes grados (Brock, 2003).

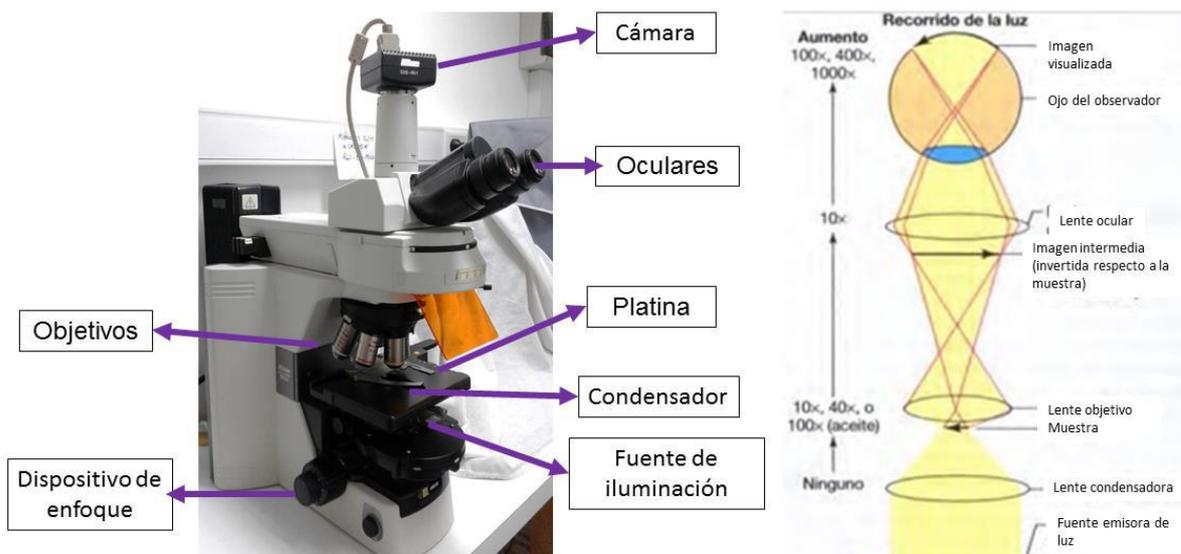


Figura 3. 3-Microscopio óptico

Estructura cristalina de los sólidos:

La celdilla de la unidad se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que las posiciones de los átomos en el cristal se pueden representar desplazando a distancias discretas la celdilla unidad a lo largo de los ejes. De este modo, la celdilla unidad es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella.

La mayoría de las sales cristalizan como sólidos iónicos con iones que ocupan la celda unitaria, por ejemplo el NaCl que se muestra en la figura 3.4. Muchas otras sales cristalizan en el NaCl (red cúbica centrada en las caras), algunos ejemplos son los haluros de Li, K, Rb, óxidos y sulfuros.

Tales como MgO, CaO, CaS y MnO, otras dos estructuras iónicas comunes son las del cloruro de cesio, CsCl (red cúbica simple) y sulfuro de zinc, ZnS (red cúbica centrada en las caras) como se muestra en la figura 3.5. Las sales que son isomorfas con la estructura de CsCl incluyen al CsBr, CsI, NH₄Cl, TlCl, TlBr y Tl. Los sulfuros de Be²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, junto con CuBr, CuI, AgI y ZnO, son isomorfas.

Los iones en un sólido iónico pueden vibrar sólo alrededor de sus posiciones fijas, por lo que los sólidos iónicos son pobres conductores eléctricos y térmicos. Los compuestos iónicos líquidos (fundidos) son excelentes conductores debido a que sus iones son libremente móviles.

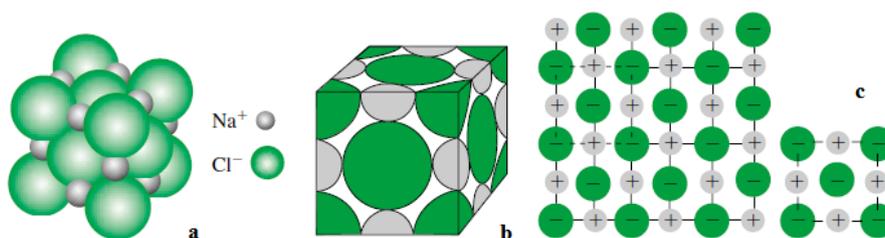


Figura 3. 4-Se muestran los iones de sodio (gris) y los iones de cloruro (verde), (a) Una unidad de estructura cristalina de NaCl (b) Celda unitaria, tamaños relativos de Na⁺ y Cl⁻ (c) Una sección transversal de la estructura del NaCl, patrón de repetición.

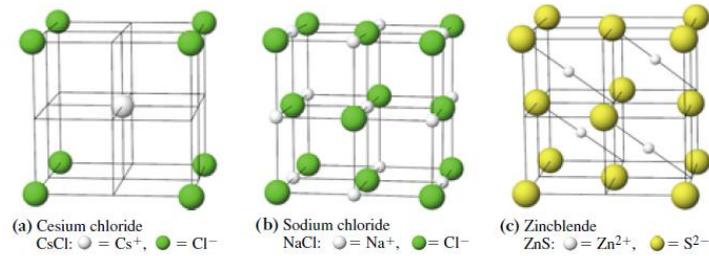


Figura 3. 5- a) Cloruro de cesio, CsCl, cúbica simple. b) Cloruro de sodio, NaCl, cúbica centrada en las caras. c) Sulfuro de cinc, ZnS, cúbica centrada en las caras con cuatro iones Zn^{2+} (gris) y cuatro iones S^{2-} (amarillo) por unidad de celda.

Crecimiento cristalino

A modo de síntesis, el crecimiento de los cristales comienza en la etapa de nucleación, donde se origina el núcleo (o semilla), a partir del cual el cristal crecerá si se supera un tamaño crítico. La nucleación del cristal y su crecimiento comienza cuando la concentración de los elementos alcanza un cierto nivel de sobresaturación, que puede ser el resultado de la evaporación de una disolución, de un descenso de temperatura o cambios de presión (*Pozo et al., 2007*).

Sistemas cristalinos de minerales

Existen muchas estructuras cristalinas diferentes y es conveniente clasificarlas en grupos de acuerdo con las configuraciones de las celdillas unidad y/o a la disposición atómica. Uno de estos esquemas se basa en la geometría de la celdilla unidad, la forma del paralelepípedo sin tener en cuenta la posición de los átomos en la celdilla. Se establece un sistema x, y, z de coordenadas cuyo origen coincide con el vértice de una celdilla; los ejes x, y, z coinciden con las aristas del paralelepípedo que salen de este vértice. La geometría de la celdilla unidad se define en función de seis parámetros: la longitud de tres aristas a, b y c y los tres ángulos interaxiales α , que representan otros tantos sistemas cristalinos. Estos siete sistemas cristalinos son el cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclinico, tabla 3.3, en la figura 3.6 se muestran los siete minerales.

Tabla 3. 3- Celda unidad, descripción, y ejemplos de minerales

Sistema	Longitudes	Ángulos	Ejemplo (nombre común)
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl (halita)
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO ₂ (rutilo)
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	MgSO ₄ · 7H ₂ O (epsomita)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	CaSO ₄ 2H ₂ O (yeso)
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K ₂ Cr ₂ O ₇ (dicromato de potasio)
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	SiO ₂ (Sílice)
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	CaCO ₃ (Calcita)

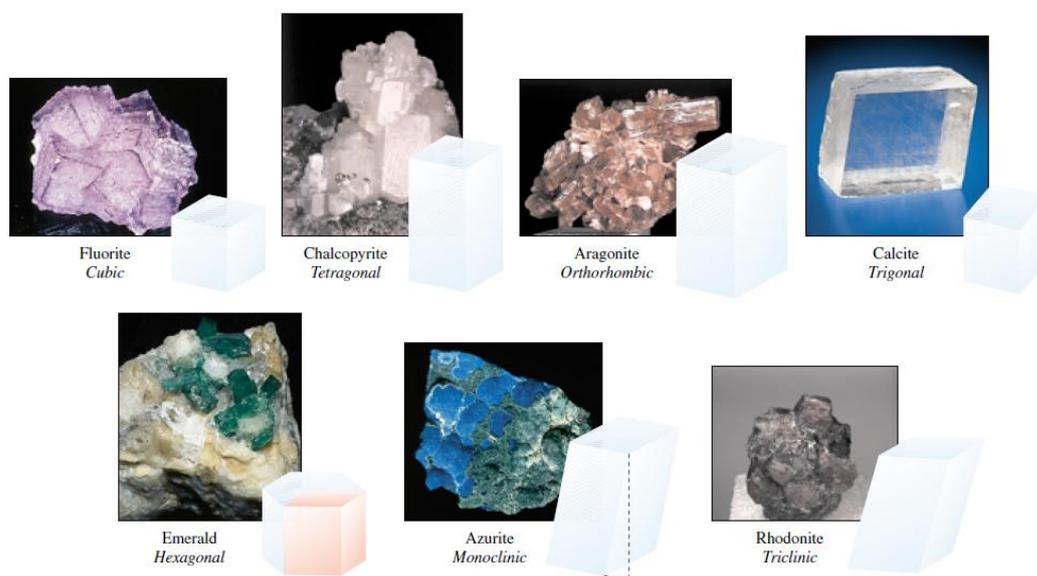


Figura 3. 6- Minerales y Sistema Cristalino al cual corresponde.

Procedimiento:

La preparación de las disoluciones saturadas de KCl, NaCl, Na₂SO₄, CaSO₄ y CaCO₃ se realizó previa evaluación de la solubilidad de las distintas sustancias.

De cada patrón se prepararon tres portaobjetos colocando en cada uno, en un extremo una gota del sobrenadante de la disolución y en el otro una gota más concentrada obtenida de la interfase líquido - sólido de la muestra.

Cada porta objeto fue sometido a un proceso de desecado diferente: el primero se colocó en estufa a 70°C, el segundo, en desecador con sílica gel granulado y el tercero se observó al microscopio, directamente en fresco y previa colocación de un cubre objeto sobre cada una de las gotas de la muestra.

En las figuras 3.7; 3.8; 3.9; 3.10; 3.11; se presentan las imágenes obtenidas para las distintas muestras de sales patrones y que fueron utilizadas como referencia al momento de evaluar las muestras procedentes de los sistemas salinos naturales. En las mismas se presentan las imágenes de menor a mayor aumento del objetivo a partir de la izquierda de cada figura especificando además el proceso con el que fuera tratado previamente cada portaobjetos en el paso previo a la observación en el microscopio.

Resultados: Cristales muestras patrón

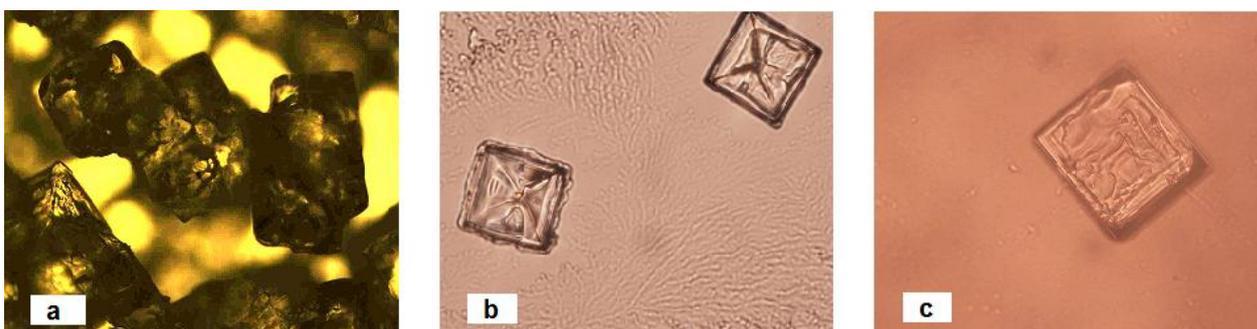


Figura 3. 7- Cristales de cloruro de potasio (KCl). a) Desecador, 10x, b) Estufa, 60x, c) En fresco, 60x

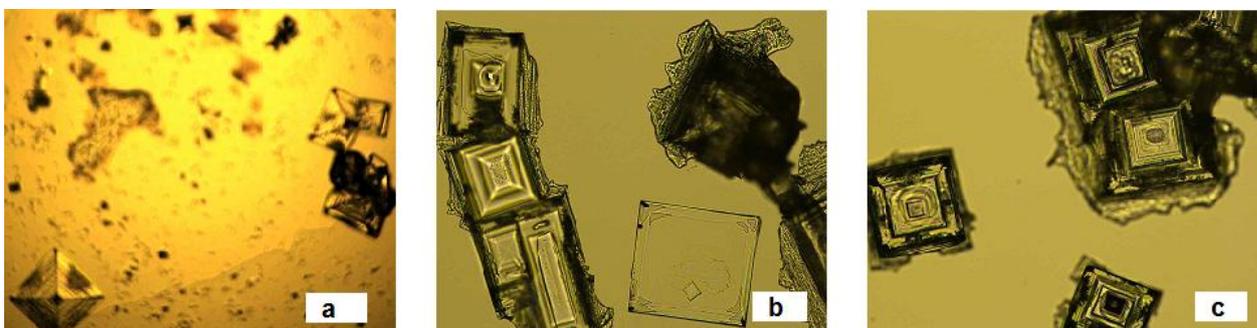


Figura 3. 8- Cristales de cloruro de sodio (NaCl). a) En fresco, 4X, b) y c) Estufa 10x

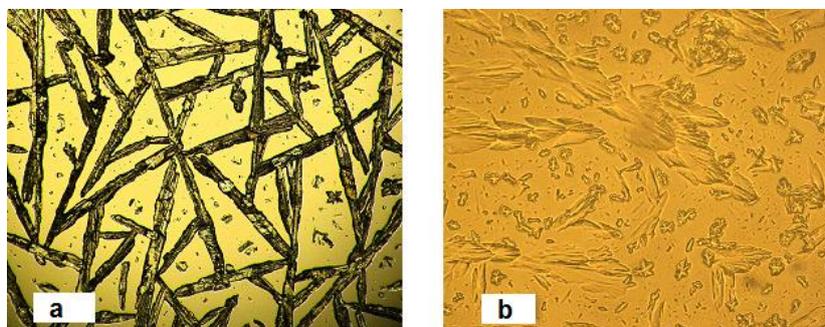


Figura 3. 9- Sulfato de Sodio (Na_2SO_4). a) Estufa 4x, b) En fresco 40x

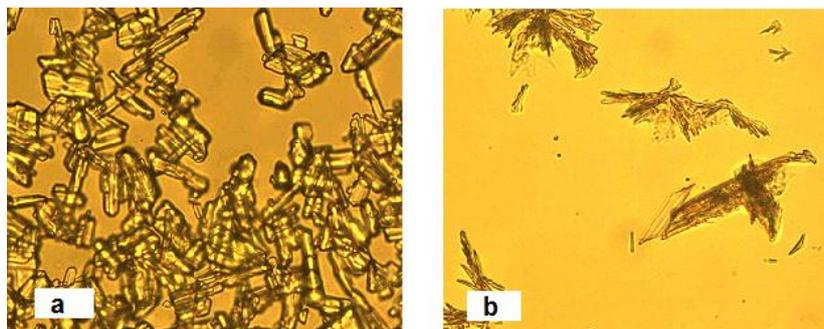


Figura 3. 10- Cristales de Sulfato de calcio (CaSO_4). a) En fresco 4x, b) Estufa 10x

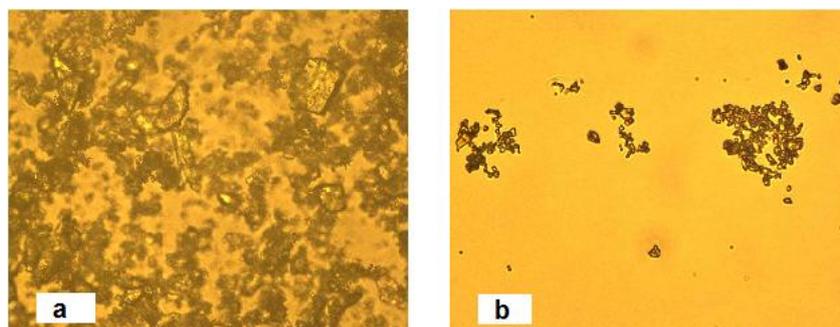


Figura 3. 11- Cristales de Carbonato de calcio (CaCO_3). a) En fresco 40x,
b) Desecador 60x

Comparación de sales en ecosistemas naturales frente a patrones

Se llevó a cabo la preparación de las muestras de agua que se utilizaron en el capítulo anterior, MC, LP, AM, EP para luego ser observadas al microscopio; el procedimiento utilizado fue idéntico al que ya se detalló para muestras patrón.

Para comparar la composición de cationes y aniones con las imágenes obtenidas del microscopio se presenta la tabla con los valores de las determinaciones realizadas previamente, tabla 3.4.

Tabla 3. 4- Concentración de cationes y aniones según análisis físico químico y sales detectadas mediante DRX

Muestra	[Ca ²⁺] meq/L	[Mg ²⁺] meq/L	[K ⁺] meq/L	[Na ⁺] meq/L	[Cl ⁻] meq/L	[SO ₄ ²⁻] meq/L	Sales DRX (2)
MC	35,4	26,4	5,5	470,8	603,1	205,9	Halita (3) Thenardita (4)
LP	6,3	5,2	0,9	39,7	25,8	11,5	Halita Thenardita
SM	53,5	19,4	3,0	419,3	229,3	346,3	Halita Thenardita
EP	4,8	25,5	30,4	2542,5	2089,3	785,9	Halita

(1)Relación: cationes-aniones (2) Sales DRX: Diagrama de difracción de rayos X (3) Halita: NaCl(4),

Thenardita: Na₂SO₄

Imágenes y análisis de resultados:

■ *Mar Chiquita:*

En la figura 3.12-a y 3.12-b se observa la muestra de origen natural de Mar Chiquita, procesada en desecador, empleando en el microscopio objetivo 10x y 20x de aumento. En la imagen “a” se visualizan cristales de estructura cúbica y cristales con ramificaciones en punta y estructuras en forma de varillas delgadas mientras que en la imagen “b” se puede observar cristales con estructuras cúbicas definidas.

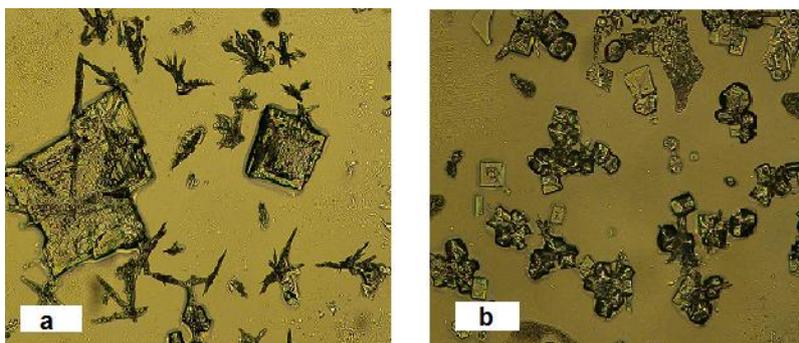


Figura 3. 12- Laguna Mar Chiquita. Cristales observados al microscopio, muestras procesadas en desecador. a) 10x, b) 20x

Por comparación de estas imágenes con las muestras patrones de laboratorio, se puede observar una mayor coincidencia de la imagen “a” con los cristales de la figura 3.8 correspondiente a NaCl, con los cristales de Na₂SO₄, figura 3.9, y cristales de CaSO₄, figura 3.10, y mientras que para la imagen “b”, la coincidencia es mayor con los cristales de la figura 3.8, que corresponden a los cristales de NaCl.

De lo comentado anteriormente se puede estipular que la muestra natural procedente de la laguna Mar Chiquita, contiene en sus aguas preponderantemente sales de NaCl, Na₂SO₄, CaSO₄, lo que podría ser validado mediante los resultados fisicoquímicos y los datos aportados por DRX que indican que la muestra contiene halita (NaCl) y thenardita (Na₂SO₄) como cristales naturales.

■ *Laguna Epecuén*

En la figura 3.13 se observan imágenes con distintos aumentos de una muestra procedente de la laguna Epecuén, las mismas fueron procesadas previamente mediante secado en estufa. Se pueden observar cristales superpuestos, con estructura cúbica,

vértices bien definidos y en forma de pirámides. A medida que se intercalan objetivos de mayor aumento se pueden ver las imágenes de los cristales unidos entre sí.

A partir de estas imágenes, podemos estimar que los cristales observados en la muestra presentan una similitud apreciable con los de la figura 3.8 correspondiente a los cristales de NaCl de la muestra patrón, los que a su vez por su elevada similitud con los de KCl de la figura 3.7, también podría considerarse la presencia de los mismos en la muestra, aún cuando el DRX no da cuenta de su existencia. De todas maneras el análisis fisicoquímico de las aguas indica presencia de K^+ , por lo cual entre las sales precipitadas podría encontrarse KCl.

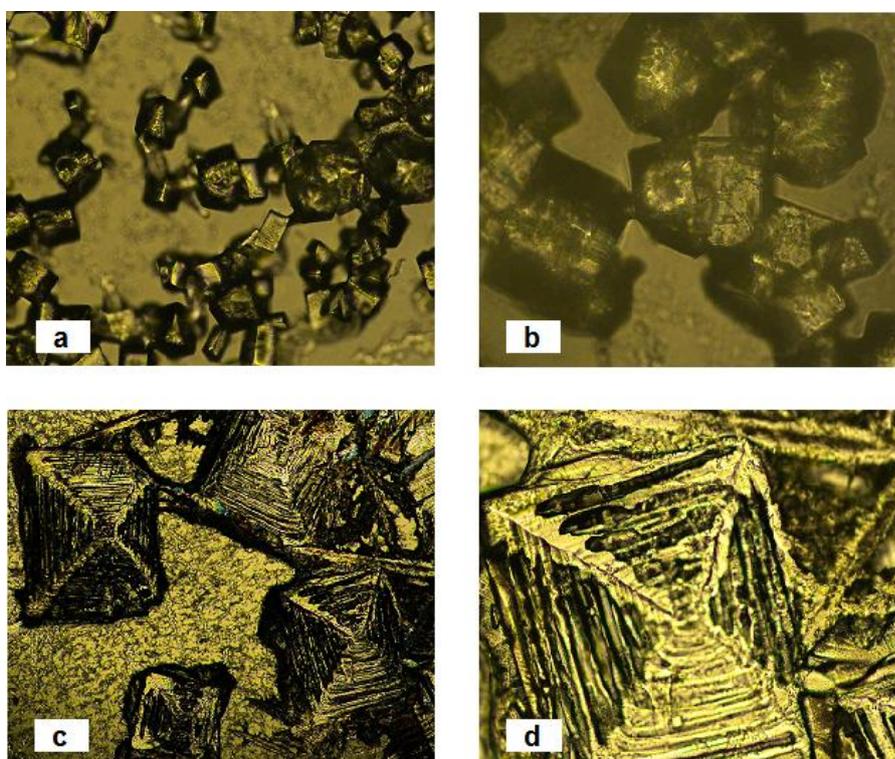


Figura 3. 13- Laguna Epecuén. Cristales observados al microscopio, muestras procesadas en estufa. a) 4x, b) 10x, c) 20x, d) 40x

■ *Salina de Mendoza:*

En la figura 3.14 se presenta la muestra de agua de la salina de Mendoza. La técnica de procesamiento previo fue la de secado en desecador. Se puede visualizar la presencia de aglomeración de cristales con estructuras cúbicas, en cadenas y además cristales agrupados en forma de puntas bien definidos.

Es posible establecer en la figura “a” la presencia de sales tales como KCl y NaCl (ramificaciones, agrupaciones y estructura cúbica) al compararla con las imágenes

patrones de las figuras 3.7 y 3.8. Observándose en la misma un predominio de cristales de NaCl.

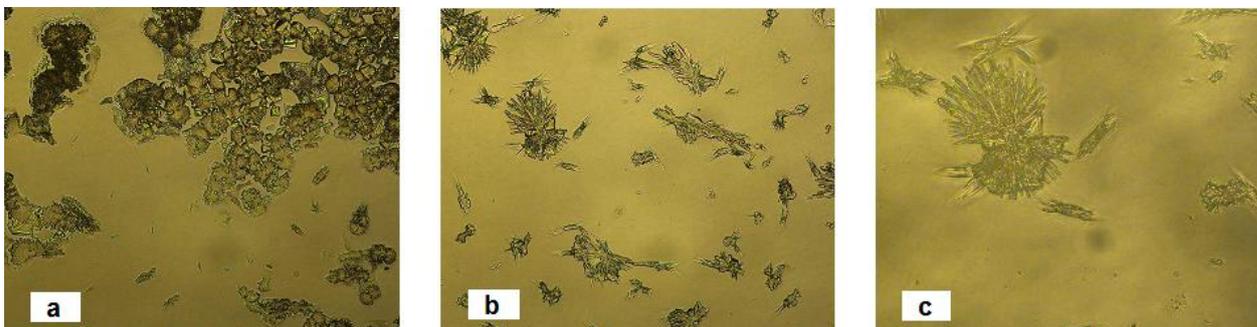


Figura 3. 14- Salina de Mendoza. Cristales observados al microscopio con muestras procesadas en desecador. a) y b) 20x, c) 40x

Por otra parte en las figuras “b” y “c” se pueden observar cristales con estructuras en forma de puntas ramificadas con determinada similitud a los de la figura 3.9 y 3.10 por lo que nos permite predecir que se está observando predominantemente cristales de Na_2SO_4 acompañados por cristales de CaSO_4 en menor proporción. Siendo estos resultados coincidentes con los obtenidos por DRX (Tabla 3.4).

■ *Lago Pelegrini:*

En la figura 3.15 se presenta la muestra procedente del Lago Pellegrini. El tratamiento previo a la observación en el microscopio fue de secado en desecador. Se observan cristales con estructuras cúbicas aglomeradas y ramificaciones en puntas definidas y agrupadas.

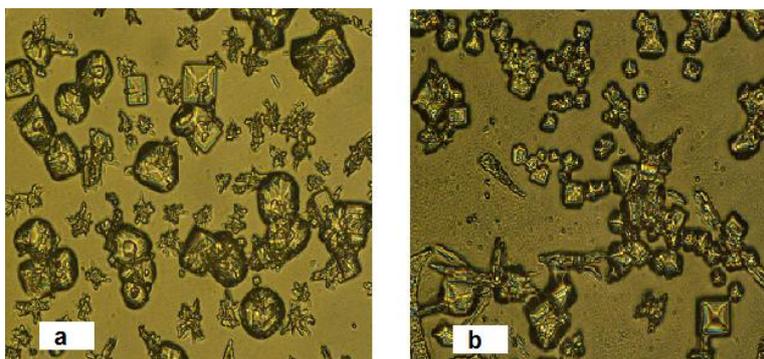


Figura 3. 15- Lago Pellegrini. Cristales observados al microscopio con muestras procesadas en desecador a) 60x y b) 60x.

En la figura “a” se pueden observar estructuras cúbicas que guardan similitud con los cristales de KCl (Figura 3.7) y NaCl (Figura 3.8). En la figura “b” se pueden observar los cristales con ramificaciones en puntas como los de Na_2SO_4 (Figura. 3.9). Estos



resultados son coincidentes con los obtenidos por los análisis fisicoquímicos de laboratorio y los DRX. (Tabla 3.4).

A pesar de que se preparó en el laboratorio una muestra patrón como modelo de comparación de cristales de CaCO_3 (Figura 3.11), no fueron observados en las muestras de los sistemas naturales estudiados en este trabajo.

CAPÍTULO IV: SISTEMA COPAHUE, AGUAS, FANGOS Y ARCILLAS

4.1-Aguas del volcán: Caracterización

Aguas minerales y mineromedicinales:

El agua pura es una especie química definida, formada por hidrógeno y oxígeno, por lo que el agua pura y el agua natural es siempre mineral. No obstante, de acuerdo a su posible utilización pública o colectiva, se suelen distinguir dos tipos de aguas: aguas potables o de consumo ordinario y aguas mineromedicinales (AMm), utilizables como agentes terapéuticos o con fines industriales. Estas últimas constituyen un recurso natural que yace en estratos acuíferos subterráneos y se diferencian claramente de las aguas de consumo ordinario por su grado de mineralización, la presencia de determinados componentes y por poseer estables la composición química, la temperatura, el caudal y la microflora saprofítica (Armijo y San Martín, 1994), están protegidas contra los riesgos de contaminación y son bacteriológicamente sanas. Estas características les confieren propiedades favorables para la salud.

Las AMm son soluciones naturales que no se pueden reproducir artificialmente y que poseen propiedades y características peculiares de acuerdo a su composición, condicionada a la vez por el origen de las mismas. Estas propiedades son constantes y particulares de cada agua y pueden ser utilizadas con fines terapéuticos. Los efectos terapéuticos de las AMm están vinculados a sus cualidades físicas, químicas y biológicas, especialmente a la mineralización y la temperatura.

Se han establecido clasificaciones por diferentes autores atendiendo a diversos criterios como uso, origen (clasificación de tipo geológico de poco valor práctico), temperatura, tonicidad, mineralización global, composición química, acciones fisiológicas, actividad terapéutica, caudal, etc.

A continuación se repasan las clasificaciones con más relevancia y más utilizadas en hidrología médica.

Clasificación según las *propiedades físicas* de las aguas:

Basada en la *Temperatura*: de gran interés ya que dependiendo de ésta los efectos sobre el organismo son distintos y pueden tener interesantes aplicaciones terapéuticas. Así, se puede decir que en general las aguas calientes son relajantes, sedantes y combaten la fatiga muscular, mientras que las aguas frías son tónicas y estimulantes.

- Frías: <20°C
- Hipotermiales: entre 20-30°C

- Mesotermiales: entre 30-40°C
- Hipertermiales: >40°C

Basada en la *Presión osmótica* (descenso crioscópico) de las aguas en relación a los fluidos orgánicos:

- Hipotónicas: inferior a 0,55° C
- Isotónicas: entre 0,55 y 0,58° C
- Hipertónicas: superior a 0,58°C

Clasificación según la *mineralización global* de las aguas:

Atendiendo al *residuo seco (RS) a 180°C*:

- Oligominerales: RS < 200mg/L
- Mediominales: RS entre 200 y 1000 mg/L
- Minerales: RS > 1000 mg/L

Atendiendo al *residuo seco a 110°C* (según el Código Alimentario Español):

- Oligometálicas: RS < 100 mg/L
- De mineralización muy débil: RS entre 100 y 250 mg/L
- De mineralización débil: RS entre 250 y 500 mg/L
- De mineralización media: RS entre 500 y 1000 mg/L
- De mineralización fuerte: RS > 1000 mg/L
- De mineralización marina o hiper-marina: con concentración igual o superior a la del agua del mar.

Al contenido *aniónico y catiónico* predominantes:

Aguas minerales con *más de 1 g/L* de sustancias mineralizantes:

- Cloruradas: Predomina el anión cloruro y los cationes predominantes suelen ser el sodio, el calcio o el magnesio.
 - ▶ Fuertes: más de 50 g/L
 - ▶ Medianas: entre 10 y 50 g/L
 - ▶ Débiles: menos de 10 g/L
- Sulfatadas: Predomina el anión sulfato con diferentes cationes.
 - ▶ Sódicas, Magnésicas y Cálcidas
- Mixtas: Cloruradas
 - ▶ Bicarbonatadas
- Bicarbonatadas: Predomina el anión bicarbonato.
 - ▶ Sódicas, Cálcidas y Mixtas

Aguas minerales con *elementos mineralizantes especiales*:

- ▶ Sulfuradas o Sulfureas: más de 1 mg de S tit/L
- ▶ Sódicas
- ▶ Cálcicas
- ▶ Cloruradas
- ▶ Ferruginosas: más de 10 mg/L
- ▶ Radiactivas: más de 1,82 nCi/L ó 67,3 Bq/L

Aguas *oligometálicas o indeterminadas* (mineralización inferior a 1 g/L):

- ▶ Débil mineralización: menos de 0,2 g/L
- ▶ Mediana mineralización: entre 0,2 y 1 g/L

Clasificación mixta según la *composición y la acción terapéutica* de las aguas:

- Sulfuradas: Antirreumáticas, antialérgicas, desintoxicantes y antiflogísticas
- Cloruradas: Anticatarrales y antiinflamatorias
- Sulfatadas: Colagogas y purgantes
- Cálcicas: Antialérgicas, sedantes y antiinflamatorias
- Bicarbonatadas: Antidispépticas, antiácidas y anticongestivas
- Ferruginosas: Antianémicas y reconstituyentes
- Oligometálicas: Estimulantes del catabolismo y diuréticas
- Radiactivas: Equilibradoras y sedantes

Presencia de azufre en las aguas mineromedicinales:

El cuerpo humano contiene un 0,64% de azufre, siendo este componente el sexto en importancia, lo que representa cerca de 150 gr que se excretan en forma de sulfatos, por heces y orina (Scalabrino y col., 1994).

El azufre (S) es un elemento químico utilizado desde la época de Hipócrates con fines medicinales. En las AMm existe una clara relación entre el contenido en azufre y las propiedades terapéuticas de las aguas que lo contienen.

El azufre pertenece al grupo VI, subgrupo B, de la tabla periódica (nº atómico 16), tiene como valencias principales: -2, +3, +4 y +6, y en función del estado de oxidación se pueden originar gran cantidad de oxiácidos y sulfuros que se encuentran como ácidos y sales. En relación a las AMm interesan los compuestos cuyo grado de oxidación es -2 (sulfuro de hidrógeno, sulfhidratos y sulfuros), y también los de estado +6 (sulfatos).

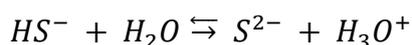
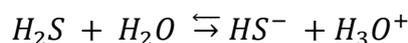
El átomo de azufre tiene un estado de oxidación de -2, con este estado de oxidación el azufre puede formar los iones sulfuro (S^{2-}) y sulfhidratos o hidrosulfuros (HS^-). Los sulfhidratos son fácilmente solubles en agua; de entre los sulfuros, los alcalinos se disuelven también fácilmente, sufriendo fuerte hidrólisis según la siguiente ecuación:



En las AMm, cuando el azufre se encuentra en forma reducida (valencia -2), puede estar bien como molécula no dissociada (H_2S) o como ion (HS^-) y ocasionalmente como sulfuro (S^{2-}). La relación entre las distintas formas es función del pH. A menor valor del pH la forma predominante es el H_2S debiendo descartar la posibilidad de presencia de sulfuros con valores de $pH < 10$. Por tanto, no es suficiente con conocer la cantidad total de azufre reducido contenido en una determinada agua, siendo preciso tener en cuenta su pH, para saber la cantidad de azufre reducido que se encuentra como H_2S o HS^- , ya que a partir de valores de $pH > 6$ predomina el HS^- y por debajo de 6, el H_2S (San Martín y Armijo, 1994).

Aguas sulfuradas

Las aguas sulfuradas, también denominadas erróneamente sulfurosas, son aquellas que poseen más de 1 mg/L de azufre titulable, de azufre bivalente biológicamente activo con frecuencia en forma de H_2S o HS^- , aunque pueden estar presentes otros compuestos azufrados en estados variables de oxidación, encontrándose entre ellos polisulfuros, tiosulfatos, etc. En el agua, a $pH < 6$ existe un predominio del sulfuro de hidrógeno (H_2S) sobre HS^- , entre 7 y 11 esta relación se invierte, mientras que a partir de un pH por encima de 11, desaparecen H_2S y HS^- dando lugar al ion sulfuro (S^{2-}) (San Martín y Armijo, 1994).



Estas últimas aguas son las que se podrían denominar sulfurosas, pero en las aguas minerales es infrecuente encontrar un pH tan elevado, por lo que es más correcto designarlas sulfuradas o sulfúreas.

El sulfuro de hidrógeno se encuentra en las AMm sulfuradas, así como en los gases expulsados por los volcanes, siendo un gas inflamable, de olor característico a “huevos podridos”, perceptible en el aire con sólo concentraciones de 2 $\mu g/L$. Es un gas venenoso cuya máxima concentración tolerada durante largo tiempo es de 20 mg/L, siendo tan tóxico como el ácido cianhídrico en concentraciones de 1000 mg/L. Es soluble en agua, disolviéndose 1 gr en 187 ml, a una temperatura de 10°C y su solubilidad desciende a medida que aumenta la temperatura del agua. El sulfuro de hidrógeno es un ácido débil con $pK_1 = 7,04$ y $pK_2 = 14,92$ por lo que sus sales se hidrolizan intensamente. Es un agente reductor que se oxida fácilmente y los productos de oxidación obtenidos van a depender de los agentes oxidantes y de su concentración.

En las AMm los agentes oxidantes se limitan generalmente al oxígeno del aire, el hierro trivalente y los nitritos que oxidan el sulfuro de hidrógeno en solución acuosa a azufre.



Esta es la causa de formación de azufre coloidal que a veces se encuentra en las AMm y en sus biogleas. El H_2S también se puede producir por reducción en las capas profundas de agua con escaso contenido de oxígeno y elevada concentración de fitoplancton (San Martín y Armijo, 1994).

Se distinguen varios tipos de aguas sulfuradas en función de los aniones o cationes predominantes:

- ▶ Sulfurado sódicas, normalmente de baja mineralización y pH alcalino, muchas son hipertermales y, en ocasiones, radiactivas. Tienen origen profundo y se caracterizan por tener caudal, temperatura y composición constante.
- ▶ Sulfurado cálcicas, suelen ser de mineralización más elevada y pH próximo a la neutralidad, el desprendimiento espontáneo de H_2S les da el olor característico a huevos podridos; su temperatura no suele ser elevada y tienen bajo contenido radiactivo, pero la riqueza en el catión calcio les confiere propiedades especiales. Su origen es superficial aunque, su paso por el subsuelo y acúmulo en acuíferos les facilita su especial mineralización y temperatura.
- ▶ Sulfurado mixtas (sulfurado sódicas, sulfurado cálcicas, sulfurado cloruradas, rara vez sulfurado arsenicales, etc.). Aunque participan de las características propias de las aguas sulfuradas, los factores mineralizantes sobreañadidos les otorgan propiedades especiales.

Las principales acciones terapéuticas de estas aguas son antirreumática, antialérgica, desintoxicante y antiflogística, pero también antiinflamatoria y antiácida. Se utilizan sobre todo en afecciones reumatológicas, de la piel, de las vías respiratorias y otorrinolaringológicas (San Martín y Armijo, 1994). Las aguas sulfuradas son las que tienen mayor número de indicaciones terapéuticas, lo que las hace especialmente valiosas en el mundo termal. Principalmente se aplican en forma de bareginas y/o en forma de peloides. Las bareginas, también denominadas gleínas, constituyen el componente orgánico de las aguas sulfuradas. Las aguas sulfuradas forman un ecosistema complejo, denominado “sulfuretum”, donde tiene lugar el crecimiento de las bacterias del ciclo del azufre que se acumulan formando un gel péctico, mucilaginoso, de aspecto filamentoso y muy untuoso al tacto, que flota en la superficie del agua sulfurada. La coloración de las gleínas es variable según el tipo de bacterias que

predomine: color verdoso si predominan las cianobacterias, color rojizo si predominan las bacterias rojas del azufre, o color blanquecino si las que predominan son las bacterias blancas del azufre. Otra forma de aplicación de las aguas sulfuradas son los peloides también denominados popularmente “fangos”. El peloide se define como un producto natural, consistente en la mezcla de un agua mineral (incluye también el agua de mar y de lago salado) con materias orgánicas o inorgánicas, proveniente de procesos geológicos y/o biológicos, utilizados con fines terapéuticos bajo la forma de envolturas o de baños (Pina, 2006).

✚ *Agua del volcán:*

El sistema geotermal del volcán Copahue (situado en 37°51' S y 71°10' O, a 2977 msnm), se encuentra ubicado al noroeste de la provincia de Neuquén, Argentina. A partir de este volcán Andesítico, que presenta una pequeña laguna en su cráter y dos fuentes termales ácidas, nace el Río Agrio Superior, que descarga en el Lago Caviahue, a partir del cual, nace el Río Agrio Inferior. En la figura 4.1 se podrá observar el mapa⁷ del Volcán Copahue y las zonas más características del lugar.



Figura 4. 1- Mapa del volcán Copahue

En la figura 4.2 se muestra un esquema del volcán. La laguna cratérica se alimenta esencialmente de los glaciares que la rodean y de las precipitaciones, a la vez que experimenta el efecto de las fumarolas de los gases que escapan del interior del volcán.

⁷ Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue–Caviahue Volcanic Complex (Argentina)

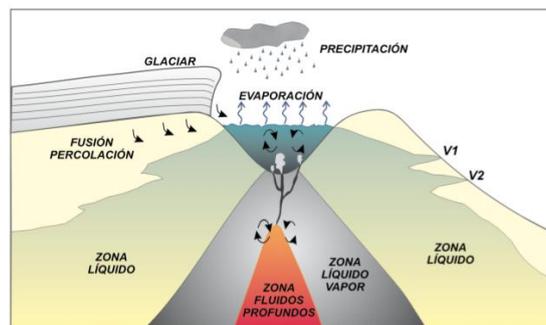


Figura 4. 2- Esquema del volcán Copahue

EL agua de volcán presenta características muy especiales permitiendo que sea utilizada de diversas maneras. La misma debe ser trasladada desde su vertiente, de difícil acceso, cercana al cráter del volcán Copahue. Es un agua hipertermal de fuerte mineralización, sulfatada, clorurada y ferruginosa es muy ácida, rica en magnesio y calcio. Es utilizada en baños de inmersión e hidromasaje en las instalaciones termales de Caviahue y Neuquén donde es diluida de manera controlada en agua potable.

Se analizaron estas dos aguas, el agua del volcán (AV) y el agua del volcán diluida con agua potable (AV baños). En la figura 4.3 se observa el agua del volcán luego de que se calentó hasta su punto de ebullición y se agregó tres gotas de amoníaco en solución para que precipite el hierro, las aguas se encontraban muy turbias por el hierro en solución y esto ocasiona interferencias al momento de hacer las determinaciones fisicoquímicas. En la tabla 4.1 se muestran los valores de conductividad y pH de las mismas, estos procedimientos fueron explicados en el capítulo 2.

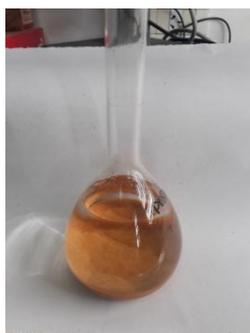


Figura 4. 3- Agua del volcán, luego de calentar y agregar amoníaco en solución, sólido precipitado, hierro.

Tabla 4. 1- Tabla de pH y Conductividad del sistema natural elegido:

Muestra	pH	Conductividad(μ S)
AV	1,71	58200
AV baños	2,50	3350

Se realizó el análisis físico químico de las mismas, como se determinó en el capítulo 2, se presenta una tabla con los resultados obtenidos⁸, tabla 4.2, además se determinó si en las muestras se encontraba hierro (III), esta técnica se realizó por colorimetría y se detalla en el *Anexo N° 2*.

Resultados:

Tabla 4. 2- Resultados de las concentraciones de aniones y cationes por análisis fisicoquímico.

Muestra	[Ca ²⁺] meq/L	[Mg ²⁺] meq/L	[Cl ⁻] meq/L	[Na ⁺] meq/L	[K ⁺] meq/L	[SO ₄ ²⁻] meq/L	[Fe ³⁺] meq/L
AV	5,2	86,9	2139,3	35,8	2,2	2425,2	21,3
AV baños	1,3	4,1	38,1	2,3	0,2	28,5	0,2

Conclusión:

Se puede observar que el agua del volcán contiene una gran concentración de Cl⁻ y SO₄²⁻ además de contener Mg²⁺. En comparación con el agua que se usa en las piletas, contiene también en la misma proporción de Cl⁻ y SO₄²⁻ y Mg²⁺, figura 4.4 representa al porcentaje de cationes y la figura 4.5 al porcentaje de aniones.

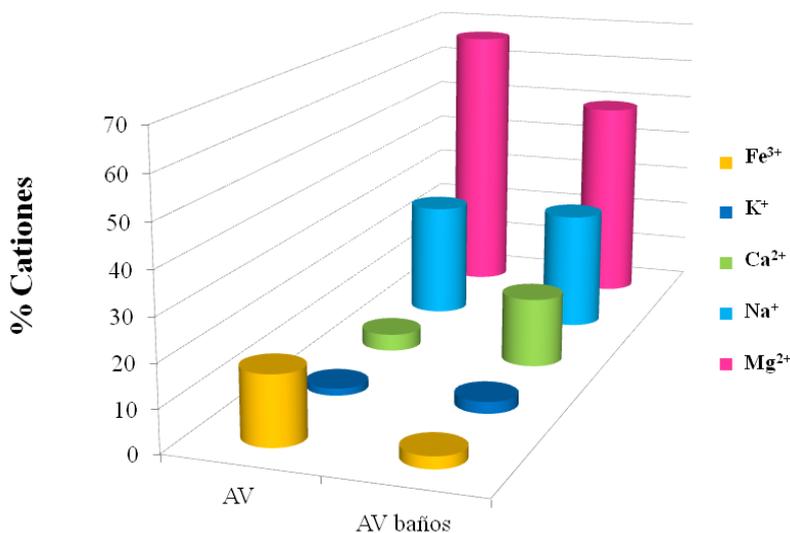


Figura 4. 4- Porcentaje de cationes

⁸ *Anexo N°1*

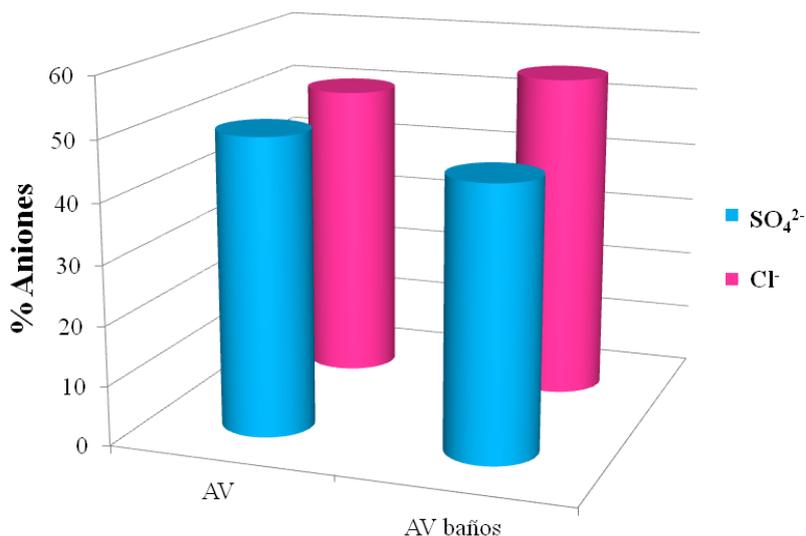


Figura 4. 5- Porcentaje de aniones

En la tabla 4.3 se procesan los resultados en mg/L ya que se quiere comparar el agua de volcán con los resultados de la misma procesada en el año 2017, figura 4.6.

Tabla 4. 3- Resultados de cationes y aniones en mg/L.

Muestra	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Cl ⁻]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[Fe ³⁺]
Volcán	262,67	4515,24	3792,03	825	86,15	5068,94	1190,35
V Piletas	67,05	209,44	202,16	53,07	8,82	226,07	12,89

Parámetro	Unidades	Valor
pH*		1,17 ± 0,02
Conductividad*	μS/cm	78500 ± 800
STD a 105 °C	ppm	45428 ± 2000
STD a 180 °C	ppm	33420 ± 1200
Alcalinidad	mg/L de CaCO ₃	0
Dureza	mg/L de CaCO ₃	39238 ± 400
Calcio	mg/L de CaCO ₃	4436 ± 80
Sodio	ppm	691,5 ± 28
Potasio	ppm	360,0 ± 12
Hierro	ppm	634,0 ± 63
Cloruros	ppm	8473,0 ± 160
Sulfatos	ppm	14600 ± 600
Sulfuros	ppm	Menor de 0,1 ± 0,1

* Mediciones realizadas en laboratorio a 21 °C.

Figura 4. 6- Resultados de análisis físico químico del año 2017

Se observa que inicialmente la conductividad de la muestra del año 2018 es menor a la del 2017 y por ende las concentraciones de SO₄²⁻ y Cl⁻ son más bajas, pero la concentración de Fe³⁺ es mayor, esto quiere decir que las aguas mineromedicinales cambian año tras año, pero no en su totalidad.

4.2-Capacidad Antioxidante

Se eligió el siguiente sistema natural para determinar la capacidad antioxidante. Las aguas naturales son procedentes de Copahue (figura 4.7) y se extrajeron de los siguientes lugares: Laguna Verde (LV), Laguna de Maduración (LM), Sulfurosa Manantial (SM), Baño 9 (B9), Sulfurosa Nebulización (SN), tabla 4.4.

Laguna Verde: El agua de la laguna es hipotermal, ácida, presenta una fuerte mineralización sulfatada, cálcica, sódica con presencia de hierro, magnesio y gas radón. Su color se debe a la presencia de un rico componente orgánico de cianobacterias y algas microscópicas, siendo la clorofila la responsable principal. Son termófilas, del tipo de la *Chlorella Kessleri*, que liberan al medio distintos tipos de sustancias como ácidos orgánicos, alginatos de calcio y sustancias con capacidad antibióticas.

Laguna Sulfurosa: Presenta un agua de mineralización fuerte, sulfatada. Presencia de calcio, hierro y magnesio. La temperatura va desde los 55 °C hasta los 90 °C. El fondo de la misma contiene fango gris sulfurado. Por la elevada temperatura el agua es extraída por bombas y utilizada en el complejo de balneoterapia. Existen también múltiples serpentinas donde se calienta agua a utilizar en distintos sectores. Sus efectos y por lo tanto sus indicaciones principales se dan en piel y sistema osteomioarticular.

Laguna de Maduración: Se encuentra a 100 metros de la laguna Sulfurosa, se realizó un mezclado de arcillas regionales en y con aguas del lugar, con mezclado periódico, ha dado como resultado materiales que adquieren propiedades similares a las de los fangos madurados.

Baño 9: Sector de fangoterapia, donde se utiliza el fango sulfurado, madurado de manera natural y obtenido de la laguna sulfurosa. El fango de color gris plomo es recolectado y trasladado por los barreros desde su origen hasta el sector en contenedores donde, luego de fraccionarlo, es aplicado manualmente por los auxiliares termales.

Sulfurosa Manantial: Es un agua hipertermal, con débil mineralización y predominancia de iones bicarbonato, calcio, sodio y magnesio. Presenta azufre bivalente reducido biológicamente activo y fácilmente absorbible. Comparte los efectos de la débil mineralización de las aguas precedentes. También posee efectos similares por su riqueza de contenido iónico. El azufre bivalente reducido alcanza rápidamente el torrente circulatorio y es distribuido a los distintos tejidos. Debe ser aprovechado al pie del manantial.

Sulfurosa-Nebulización: Proviene de la laguna de Sulfurosa y llega al sector de las nebulizaciones.

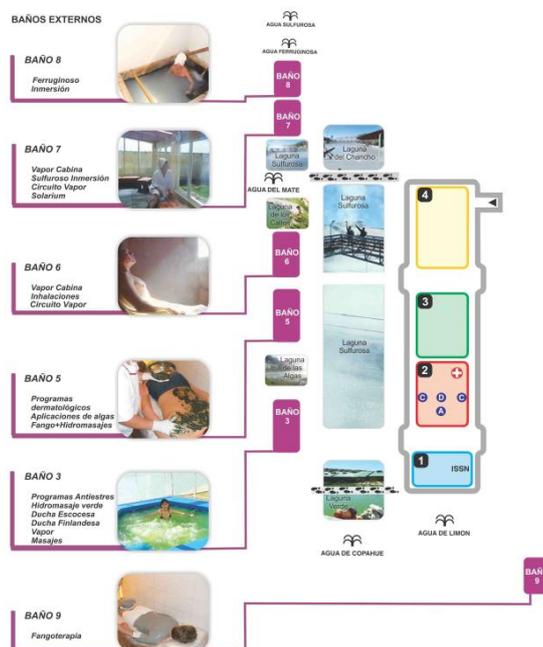


Figura 4. 7- Lugar de las muestras, usados en el complejo termal.

Tabla 4. 4- Identificación de las muestras naturales.

Sistema Natural	Identificación
Laguna Verde	LV
Laguna Maduración	LM
Sulfurosa Manantial	SM
Baño 9	B9
Sulfurosa-Nebulización	SN

Los métodos de determinación de la actividad antioxidante se basan en distintos sistemas generadores de radicales libres. Dichos radicales reaccionarían con la muestra y en virtud de la capacidad antioxidante de esta se inhibiría la generación de los primeros. Así, lo que se determina realmente es el efecto antioxidante ya que la actividad antioxidante no se puede medir de forma directa. Lo ideal sería medir la actividad antioxidante de cada componente de la muestra por separado, sin embargo, y sobre todo en el caso de muestras naturales, es muy difícil determinar el número y concentración de los compuestos antioxidantes presentes en la misma.

En la actualidad, debido a la complejidad de los procesos de oxidación, no existe un método que refleje de forma completa el perfil antioxidante de una muestra, por tanto, es bueno trabajar con varios métodos para facilitar la comparación e interpretación de los resultados. Las características “ideales” que debe reunir un método de determinación de capacidad antioxidante son: sencillez, mecanismo químico definido y punto final fijo, reproducibilidad, adaptabilidad a sustancias antioxidantes hidrofílicas y lipofílica y elevado rendimiento de análisis.

Las medidas de la actividad antirradicalaria se pueden realizar mediante dos estrategias distintas, en función de la información que se desea obtener (Sánchez-Moreno, 2002):

- **Determinación directa:** El radical se emplea como un factor de cuantificación (produce una señal analítica). La adición del antioxidante, antes o después de la generación del radical, provoca una disminución de la señal. En el ensayo de post-adición se forma el radical en ausencia de la muestra y así, cuando se añade la sustancia antioxidante se produce un descenso en la señal debido a la disminución de la concentración del radical. En ensayos de inhibición, la muestra se añade a los sustratos de oxidación antes que sea generado el radical, la reacción comienza con la adición del oxidante.
- **Determinación indirecta:** La presencia de radicales libres produce la pérdida o aparición de un reactivo, y por tanto, en presencia de un antioxidante se provoca el aumento o disminución de la señal (métodos, ORAC, FRAP, etc).

En la figura 4.8 se muestra los tipos de métodos para determinar la presencia de la capacidad antioxidante y se señala el método utilizado en este trabajo.

Method	Radical	Measurement and Method	Result Expression	Samples	Refs.
TRAP	AAPH	- Consumed oxygen - Oxygen Electrode	Equivalents of TROLOX	Foods, biological samples	a
ORAC	AAPH/H ₂ O ₂ -Cu ²⁺ /CuSO ₄	- Inhibition of fluorescent decrease of PE or PL - Fluorimetry			
DCFH-DA	AAPH	- Inhibition of DCFH.D oxidation - Spectrophotometry/Fluorimetry			
Crocin Assay	ABAP	- Inhibition of crocin oxidation - Spectrophotometry	Equivalents of TROLOX	Biological samples	e
DPPH	DPPH*	- Decrease of DPPH*	EC50 (sample amount reduce DPPH* to 50%)	Phenols, foods	f-g
ABTS	ABTS**	- Spectrophotometry - Decrease of ABTS**	Equivalents of TROLOX	Phenols, foods, biological samples	h-i
FRAP		- Spectrophotometry - Reduction (TPTZ-Fe ³⁺ to TPTZ-Fe ²⁺)	$\mu\text{mol Fe}^{2+} / \text{L}$	Foods, biological samples	j
Luminol Assay	Luminol*	- Inhibition of quimioluminescence - Quimioluminescence	Equivalents of TROLOX	Biological samples	k
TOSC	ABAP	- Inhibition of α -ceto- γ -m-butyric oxidation - Gas chromatography	Related to 1 μM of antioxidant	Pure compound, tissues	l

Método	Medición y método	Expresión de los resultados	Ejemplos	Referencias
FRAP	Reducción (TPTZ-Fe ³⁺ a TPTZ-Fe ²⁺) Espectrofotometria	$\mu\text{mol Fe}^{2+} / \text{L}$	Alimentos, muestras biológicas.	J; Benzie and Strain, 1996

Figura 4. 8- Tipos de métodos

Método FRAP (Poder antioxidante reductor de iones férrico)⁹

En este método se determina la capacidad antioxidante de forma indirecta. Se basa en el poder que tiene una sustancia antioxidante para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} . El complejo férrico-2, 4, 6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) incoloro es reducido al complejo ferroso coloreado.

Se trata de un método espectrofotométrico que mide la absorbancia del Fe^{2+} . Así, cuanto más antioxidante es la sustancia objeto de estudio, mayor es la reducción, mayor la concentración de Fe^{2+} y más alta la señal de absorbancia. El complejo va a poder ser reducido por productos con potenciales redox menores a 0,7 V (potencial redox del Fe^{3+} -TPTZ).

Debido a que el potencial redox del Fe^{3+} -TPTZ es comparable con el del ABTS (2,2'-azinobis-(ácido 3- etilbenzotiazolino-6-sulfónico) se pueden analizar compuestos similares con ambos métodos aunque las condiciones de la reacción sean distintas. El mecanismo del FRAP es de transferencia de electrones, a diferencia de otros métodos donde se produce captura de radicales libres, según esto, el FRAP puede ser útil, en combinación con otros métodos, en la determinación de la capacidad antioxidante de productos que contengan distintos tipos de antioxidantes.

Reactivos:

- Ácido clorhídrico 37%, (HCl), densidad 1.19 g/mL, concentración 40mM.
- Solución TPTZ 10 mM.
- Solución $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mM.
- Buffer de acetato a 0,3 mM-pH 3,6.
- Solución FRAP: Esta solución de trabajo deberá de prepararse a diario. Mezclar 2,5 ml de solución TPTZ con 2,5 ml de solución $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mM y 25 ml del buffer acetato. Esta preparación debe mantenerse durante todo el proceso en el baño a 37°C.

Procedimiento:

- i. Solución $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mM:

⁹ Benzi y strain, 1996; Pulido y col; 2000

Esta solución se realiza para la curva de calibración, pesar en balanza analítica 0,027801g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y llevar a un matraz de 50 mL con agua destilada. Esta solución tiene una concentración de 0,02 mM, realizar en el día.

ii. Solución HCl 0.04M:

Se prepara en un matraz de 500 mL, utilizando micropipeta, se toman 1,66 mL de HCl, 37% de pureza y se lleva con agua destilada a 500 mL finales.

iii. Solución $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,02M: preparar la solución en el día

Pesar 0,135g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y llevar a un matraz de 25 ml con agua destilada, concentración final es de 0,02 M.

iv. Solución de TPTZ (2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine) 0,01M:

Pesar 0,078 g de TPTZ, disolver con mucho cuidado con HCl 0,04 M y llevar a un matraz de 25 ml, realizar en el día.

v. Buffer acetato 0,3 M – pH: 3,6

Para 250 ml, disolver 0,0061 g de acetato sódico (NaAc) en 200 mL de agua destilada. Ajustar el pH a 3,6 utilizando HCl 40mM, y completar hasta los 250 mL con agua destilada.

vi. Reactivo FRAP

Se prepara una solución de 2,5 mL de TPTZ (2, 4, 6-tris (2-pyridyl)-s-triazine) 10 mM + 2,5 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mM + 25 mL buffer acetato 0,3M (pH: 3,6).

☐ Centrifugar sólo en caso de utilizar muestras sólidas (25°C – 5000rpm – 5min).

Utilizar el sobrenadante obtenido para realizar la lectura de la absorbancia.

☐ Calentar las muestras 37°C.

☐ Espectrofotómetro, utilizar cubeta de cuarzo de 1cm de ancho, longitud de onda 595nm.

Curva de calibración:

Se uso la siguiente relación de muestra más agregado de reactivos:

- Volumen de alícuota: 90 μL
- Reactivo FRAP: 2700 μL
- Agua destilada: 270 μL

Para la curva de calibración se utilizo 120 μL de la solución stock $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mM, se agrego 3600 μL del reactivo FRAP y 360 μL de agua destilada, de esta solución se tomaron volúmenes de alícuotas de 0,05-0,005 mL y se completaron con agua

destilada hasta 5 ml en tubos de ensayo, se leyeron las lecturas de absorbancias a los 5 minutos de iniciar la reacción, se podrán observar en la tabla 4.5.

Tabla 4. 5- Concentración de la oxidación del hierro para determinar la curva de calibración.

Muestras	Fe ³⁺ -TPTZ (ml)	Agua destilada (ml)	%A	Fe ²⁺ (mM)
A	0,50	4,50	0,264	0,002
B	0,40	4,60	0,221	0,0016
C	0,30	4,70	0,153	0,0012
D	0,20	4,80	0,103	0,0008
E	0,10	4,90	0,050	0,0004
F	0,05	4,95	0,024	0,0002

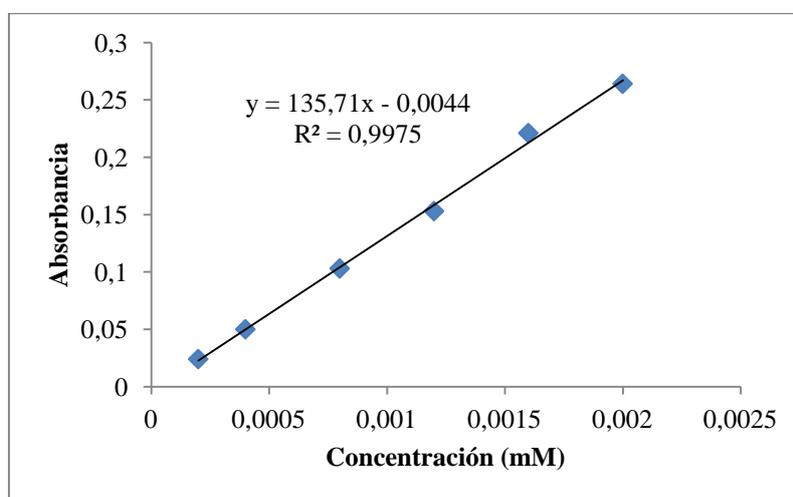


Figura 4. 9- Curva de calibración, método FRAP

Obteniendo la curva de calibración para el método FRAP, se determinan la capacidad de oxidación del sistema natural elegido (figura 4.10), siendo la concentración final en micro moles (μM), tabla 4.5.

Resultados:

Tabla 4. 6- Resultados de la determinación de la capacidad antioxidante por el método FRAP

Muestras	pH	Lectura 48hr		Lectura 96hr		[μM] (48hr)	[μM] (96hr)
		λ (nm)	%A	λ (nm)	%A		
LV	2,61	596	0,069	596	0,086	0,54	0,67
LM	2,34	595	0,100	596	0,132	0,77	1,01
SM	7,90	595	0,053	594	0,066	0,42	0,52
B9	2,29	597	0,131	598	0,155	1,00	1,17
SN	7,57	595	0,088	596	0,107	0,68	0,82

Conclusiones:

Se puede observar en la tabla 4.6 que el baño 9 presenta mayor capacidad antioxidante luego de las 96hr de transcurrir la reacción, con una concentración de 1,17 μM , luego la laguna de maduración con una concentración 1,01 μM . Esto quiere decir que todas estas aguas presentan capacidad antioxidante, figura 4.11.

En comparación con el agua de Mar Chiquita (Córdoba) la capacidad antioxidante por el mismo método dio como resultado 4,71 μM (Maggio, 2016). Lo que implica que las aguas de Copahue tienen una capacidad 4 veces más bajas que el agua de Mar Chiquita.



Figura 4. 10- Muestras de aguas, color azul claro, propiedad antioxidante

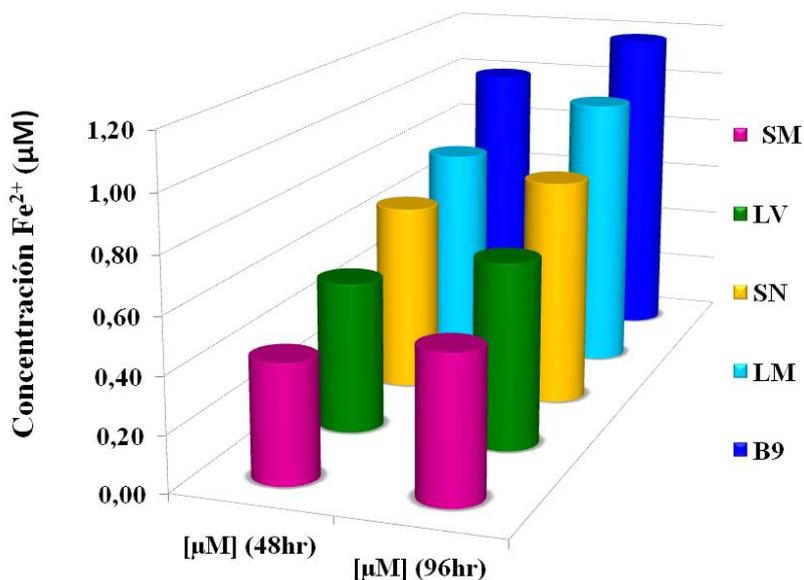


Figura 4. 11- Resultados de la capacidad antioxidante.

4.3- Fangos y Arcillas

Según la Sociedad Internacional de Hidrología Médica los fangos (peloides, barro) son «productos naturales formados por la mezcla de agua mineral, incluida la del mar o lagos salados, con materias orgánicas o inorgánicas, resultantes de acciones geológicas y/o biológicas, utilizadas en terapéutica en forma de aplicaciones locales o baños». El término peloides es más comúnmente utilizado en Europa y Cuba, mientras que en los

restantes países de América Latina es más habitual el uso de los términos “fango” y “barro” para definir a los mismos sistemas (Baschini M, et al., 2013).

Los fangos se pueden clasificar de acuerdo a su (Maraver F., et al., 2015).

- *Origen*: naturales y madurados;
- *Composición*: inorgánicos, orgánicos y mixtos;
- *Aplicación*: terapéuticos y cosméticos.

Cuando la maduración tiene lugar en el ambiente sedimentario natural en el que se generó se obtiene un *fango natural*. En caso de que dicha maduración se realice en tanques o piletas con agua mineromedicinal se denomina *fango madurado*. Se puede agregar otro tipo de fangos denominados *extemporáneos* que se preparan en base al barro seco y se mezcla con el agua mineromedicinal en el momento de su uso o aplicación (Failde R., et al., 2006).

La *peloterapia* o *fangoterapia* es la aplicación local o generalizada de fangos termales que se utiliza para la recuperación de diversas enfermedades originadas en huesos y músculos, para tratar afecciones de la piel, en cosmética y estética, además de la obtención de efectos de bienestar y relajación. Los efectos producidos en el paciente dependerán de la naturaleza de los componentes, tanto orgánicos como minerales, implicados en la fase sólida, como así también de la composición química del agua mineromedicinal en la que se ha llevado a cabo el proceso de maduración.

Para una adecuada terapia termal son requeridas ciertas características de los fangos: velocidad de enfriamiento baja, alta capacidad de intercambio de iones, buena adhesividad, retención de agua, fácil manejo y sensación agradable cuando se aplica sobre la piel (Veniale F., et al., 2007)

Muchos centros médicos spa utilizan los fangos que se producen in situ (peloides de origen natural), pero debido al agotamiento de estas reservas naturales, se comenzaron a preparar fangos madurados a partir de la mezcla de materiales arcillosos vírgenes con aguas mineromedicinales. La geoquímica de estas aguas (como la temperatura, pH, iones predominantes, sales solubles y residuo sólido) tiene una fuerte influencia en las características y en el comportamiento del peloide (Veniale F., et al., 2004). Para obtener características apropiadas en el fango madurado es importante la relación arcilla-agua de la mezcla y el tiempo de maduración, para que se produzcan las transformaciones físico-químicas adecuadas y el crecimiento microbiológico.

Existen diversos modos en los cuales se puede expresar la composición de los fangos. De todas esas maneras de expresarlos resulta más interesante identificar cuáles son los

minerales específicos que conforman la fase sólida de los mismos. Esto permite comprender más acabadamente el porqué de las acciones en terapéutica y/o cosmética que presentará el fango en su conjunto. Volvemos a mencionar la relevancia que en esto tiene la fase acuosa que compone a los peloides, donde es de fundamental importancia el contenido de iones de la misma, así como la proporción en la que se encuentran. En todos los fangos naturales que se utilizan en Copahue el contenido acuoso es del orden del 45 a 60 % de la masa total del mismo. Nos enfocaremos en este capítulo en diversos aspectos más relacionados con la fracción sólida que forma al peloide. Esa fase sólida, contiene partículas de tamaños diversos, también se caracteriza por la clase de minerales que la componen, eso implica el tipo de material, su organización química, si tiene o no tiene carga, etc., lo cual confiere características relevantes en cuanto a ejercer efecto terapéutico.

Algunos de esos componentes destacados son:

- *Caolinita*: este mineral arcilloso suele tener un tamaño de partícula de alrededor de 5 μm (0,005 mm) de diámetro, adquiere forma de tipo hexagonal y es muy común que se produzcan apilamiento de muchas partículas. En general son materiales sin cargas eléctricas, aunque suelen contar con algunas cargas positivas o negativas dependiendo del pH del medio. Como mineral puro se utiliza en cataplasmas con efectos antiinflamatorios.
- *Esmectita*: estos minerales se caracterizan por tener un menor tamaño de partícula que los caolines, mayor cantidad de átomos participando de la estructura, y cargas permanentes negativas en su superficie, de tal manera que pueden interactuar fácilmente con sustancias con carga positiva que se encuentren en su cercanía. Es especialmente este mineral el que aporta a los fangos su capacidad de intercambio de cationes (CIC), regulando notablemente la interacción con la zona de contacto, por ejemplo sobre la piel. Como mineral puro suele usarse en los spa para formular fangos, y tiene efectos como protector dérmico y antipruriginoso, en forma similar a la caolinita.
- *Azufre*: en los fangos de Copahue quizás la presencia de azufre en su estado elemental resulta la característica más destacada. Ese sólido amarillento con aspecto esponjoso que aparece por todas partes en la superficie de la localidad es, justamente, azufre, pero también se encuentra formando parte de los fangos. El azufre puede ser transformado por las interacciones del sistema, dando origen a otros minerales que contienen azufre pero combinado con otra clase de

elementos, pudiendo mencionarse en esta categoría a la alunita y la pirita. Una de las principales acciones terapéuticas reconocidas para el azufre es su capacidad desinfectante, queratolítica y antiséptica. La cantidad de azufre en los fangos naturales de Copahue llega a formar el 50 % del material correspondiente a la fase sólida, mientras que en los madurados a partir de las arcillas, en el baño 9, alcanza valores del 5 %. Muy probablemente esta diferencia sustancial está asociada al tiempo de contacto de las arcillas con el agua de la laguna, que, en el caso de las maduradas es mucho más corto que en los naturales. De todos modos es muy relevante lograr la incorporación de ese 5 % de azufre en el lapso de unos pocos meses de contacto de las arcillas con las aguas.

- *Pirita*: es un mineral que contiene azufre en forma reducida, sulfuro de hierro. Suele presentarse en tonos dorados, como anécdota puede mencionarse que a veces se lo confunde con el oro, sin embargo en algunas presentaciones toma un color algo más grisáceo.
- *Alunita*: en el otro extremo de las posibilidades de interacción del azufre con otros elementos (en su forma más oxidada) aparece la alunita, sulfato de aluminio y potasio, que también tiene un característico color amarillo.
- *Anatasa*: este es un óxido de titanio que, si bien aparece en bajas proporciones en el sistema y no están documentadas actividades terapéuticas específicas, su color oscuro puede ser uno de los responsables del color gris de los fangos.

Propiedad: Color:

El color natural de los peloides que pueden encontrarse en diferentes partes del mundo es muy variado, dependiendo fundamentalmente de la composición de los mismos. El color también se modifica de acuerdo a su estado: húmedo o seco. En los fangos de Copahue el color característico es el gris, otorgado por la presencia de pirita y muy probablemente de la anatasa. Los fangos más oscuros presentan la deseable capacidad de mayor absorción de la radiación electromagnética, cuya energía puede ser cedida al paciente luego de su aplicación y exposición al sol o a lámparas luminosas. En este caso la coloración gris de los fangos, de baja luminosidad (medida en laboratorio), contribuye a aumentar esa capacidad de los materiales. En los fangos naturales de las lagunas la coloración es siempre gris, mientras que en los fangos madurados en el baño 9 se comienza con un material del color de la caolinita y esmectita de origen, color

beige o crema, y en el lapso de apenas unos 4 meses se logra la coloración de los fangos naturales de Copahue, tal como muestra la figura 4.12.

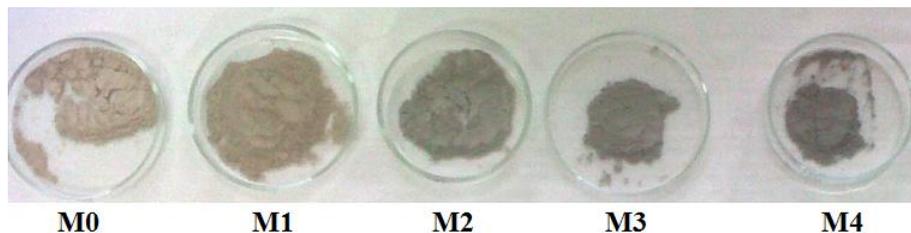


Figura 4. 12- Tipo de color para cada tiempo de maduración.

Al cabo de este breve tiempo se detecta claramente, por mediciones de difracción de rayos X, la aparición de azufre elemental, así como de pirita y alunita, materiales que no se encuentran en las arcillas de partida. Debido a la presencia de los mismos y la evolución del color desde el beige hacia el gris, puede concluirse que alguno o varios de estos nuevos componentes, así como la modificación estructural de la caolinita y esmectita originales, son los responsables de la coloración del fango. Este proceso de maduración se realizó en el baño 9, donde M0 corresponde al color de la mezcla de partida, mientras que M3 y M4 se corresponden con 4 meses y 1 año de contacto de las arcillas con las aguas, respectivamente.

Propiedad: Olor

En los fangos de Copahue, y en toda la localidad y sus zonas circundantes se destaca el intenso olor debido a los compuestos de azufre, lo cual incluye sulfuro de hidrógeno en bajas proporciones. En líneas generales para los pacientes este aspecto no se considera como desfavorable. Para las sesiones de baños y fangoterapia es habitual el uso de trajes de baño destinados para tal fin, debido a la intensa impregnación del aroma del lugar en las prendas utilizadas, sobre todo cuando se realizan inmersiones.

Los materiales estudiados por lo tanto, son peloides naturales y madurados en Copahue donde, dentro de los naturales se estudiaron los extraídos de las lagunas naturales Sulfurosa madre (LSM) y del Chanco (LCH) mientras que de los madurados se seleccionaron los correspondientes a 1 año (M4), dos años (M6) y cuatro años (M8) del baño 9.

Determinación de pH y conductividad de las muestras de fangos:

Procedimiento

Para la determinación de pH y conductividad se pesó 1 g de muestra seca a la cual se le agregó 10 mL de agua destilada, se homogeneizó en vórtex y se realizó la medición luego de 10 min. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.7.

✚ *Determinación de porcentaje de humedad:*

Procedimiento

Para la determinación del porcentaje de humedad, primero se peso las cápsulas de porcelana vacías y luego con las respectivas muestras, se llevo a estufa a 45°C, por tres días, luego se pesan y se determina por diferencia la cantidad de cada una de ellas. Los valore obtenidos se detallan en la tabla 4.7.

Tabla 4. 7- Valores de pH, Conductividad y porcentaje de humedad del sistema natural elegido.

Muestra	pH	Conductividad (μ S)	Composición del Peloide (%)	
			Agua	Sólido
<i>LSM</i>	4,85	5890	51,5	48,5
<i>LCH</i>	4,74	3970	54,3	45,7
<i>M4</i>	4,19	5600	63,7	36,3
<i>M6</i>	4,53	3280	57,3	42,6
<i>M8</i>	4,96	3130	63,7	36,3

4.3.1-Determinación de la capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como un proceso físico químico por el cual las partículas sólidas del suelo o fango adsorben cationes de la fase acuosa liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose el equilibrio químico entre ambas fases. La CIC refleja la suma total de los cationes intercambiables de un suelo o fango; depende de la cantidad y tipo de material arcilloso, del contenido de materia orgánica y de cualquier otro material con propiedades adsorbentes contenido dentro de la muestra analizada.

Los minerales arcillosos y los componentes orgánicos y metal-orgánicos en los suelos presentan importantes propiedades como la adsorción, absorción e intercambio de iones en el suelo, carga neta negativa, fijación de cationes, etc. Si bien otros tipos minerales, como la arena, tienen CIC, esta es muy baja si se compara con la que presentan dichos minerales arcillosos o componentes orgánicos.

En general, las arcillas tienen carga neta negativa, tal como se muestra en la Figura 4.13. Este es el caso de una arcilla no expandible, como la caolinita, en la cual no hay absorción de cationes entre unidades cristalinas.

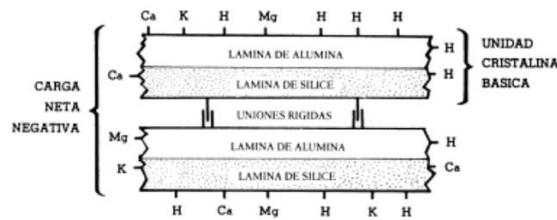


Figura 4. 13-Esquema de una arcilla no expandible, se indican los cationes adsorbidos por la carga negativa.

En las estructuras cristalinas de las arcillas (octaedros y tetraedros), cuando un ion de radio iónico similar y de menor valencia desplaza a otro elemento iónico de su posición original en la lámina, se produce un desbalance de cargas que le confiere una carga negativa neta. Este fenómeno se denomina sustitución isomórfica. Un ejemplo es el caso del Mg^{2+} que sustituye al Al^{3+} en una capa de octaedros. También se producen rupturas de enlaces en los bordes de las láminas, ya que los iones H^+ se pueden dissociar de los grupos OH quedando la estructura cristalina con una carga negativa:



Este mecanismo varía con el cambio de pH de la solución del fango. Los dos tipos de cargas adquiridas permiten a las arcillas adsorber cationes del medio; esto se esquematiza en la Figura 4.14.

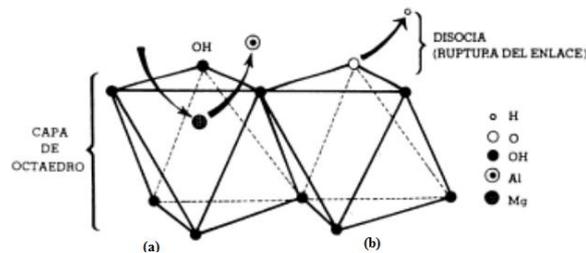
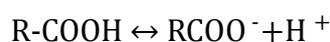


Figura 4. 14-(a) Sustitución del ion Al^{3+} en la capa octaédrica de la estructura cristalina.
(b) Disociación del H que formaba parte del grupo OH.

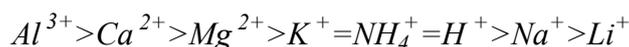
Cabe aclarar que las partículas orgánicas del suelo (humus) tienen un comportamiento similar a los minerales arcillosos, pudiendo adsorber o retener cationes disueltos y disponibles en la solución del suelo. Esta capacidad se debe a la disociación de los grupos funcionales orgánicos, como los carbonilos ($R-C=O$), alcoholes ($R-C-OH$) y carboxilos ($R-COOH$); siendo estos últimos los más importantes:



Las arcillas pueden retener cationes en su superficie externa, como la caolinita, cuya organización estructural y la unión de puentes de hidrógeno no permite su expansión y la captura interlaminar de cationes, por lo que presenta una baja CIC. Este mecanismo

de retención se llama adsorción y es un fenómeno de superficie. Otras arcillas pertenecientes al grupo de las esmectitas son capaces de retener cationes no sólo en su superficie sino también inter e intralaminarmente, lo cual les confiere un mayor valor de CIC.

El tipo de ion (catión) que es adsorbido por una arcilla dependerá de sus características. En general los iones divalente y trivalente (Al^{3+} , Mg^{2+}) son más fuertemente atraídos que los iones monovalentes (K^+ , Na^+). Un segundo factor que influye es el radio iónico y el grado de hidratación consecuente del ión: los iones de menor radio iónico se hidratan más (como el Ca^{2+}) y en consecuencia son adsorbidos conservando su esfera de hidratación, lo cual no sucede con aquellos de mayor radio iónico (K^+ , Na^+) que se hidratan menos. Por lo tanto, estos dos factores indican que la adsorción depende de la densidad de carga del catión, que es la carga dividida entre su volumen. Como regla general se puede establecer este orden de adsorción:



Un tercer factor es la concentración del ion en la solución del suelo o fango: como la adsorción se rige por principios de estequiometría química, a mayor concentración de un ion en el medio acuoso de la solución de suelo, mayor cantidad de él será retenido, hasta alcanzar su respectivo equilibrio químico.

La importancia de esta propiedad en fangos radica en la posibilidad de intercambiar iones, retirando los elementos tóxicos y nocivos de la interfase generada entre el fango y la piel (sudoración), y a la vez suministrar otros elementos que sean beneficiosos para el organismo (Pozo M. et al., 2015). Se han realizado diversas investigaciones estableciendo contacto entre fangos y una solución similar al sudor humano (compuesto principalmente por NaCl), analizando posteriormente la composición de los lixiviados. En estos casos se han detectado sustancias procedentes de los fangos, asociadas a sus características y composición mineralógica, evidenciando así el intercambio que se produce entre estos materiales y las soluciones fisiológicas de contacto. Por otra parte, se ha demostrado la incorporación de nutrientes desde las aguas de los sistemas de maduración hacia el interior de las arcillas que pretenden usarse con propósitos terapéuticos. En ambas situaciones es un parámetro de relevancia la capacidad de intercambio de iones (Carretero M. et al., 2010).

Procedimiento

El método para determinar CIC se basa en el intercambio completo de los cationes originales por el complejo Cu (II) trietilentetramina, el cual es estable y de coloración azul (Meier L. et al., 1999).

Se pesó 25 mg de cada muestra de fango previamente secado en tubos de ensayo, se agregaron 5 mL de agua destilada y se agitaron en vortex cada uno de los tubos. Luego se añadieron 3 mL de la solución 0,01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,01 M trietilentetramina disulfato (TEA). Se agitaron en vortex nuevamente y, luego de 24 horas, se centrifugaron los tubos durante 15 min a 8000 rpm en centrifuga de alta velocidad SORVALL RC 5C Plus Rotor SM-24. Se separó el sobrenadante y se registró la absorbancia a 580 nm. Para la cuantificación del complejo de cobre en el sobrenadante se construyó una curva de calibración con soluciones de cobre-TEA en un intervalo de concentraciones de 0,001-0,008 M, en la tabla 4.8 se muestran las absorbancias registradas. En figura 4.15 se muestra la curva de calibración de la misma.

Tabla 4. 8- Curva de calibración de la solución Cu^{2+} -TEA

Patrones	Cu^{2+} -TEA [M]	Absorbancia (%)
I	0,01	1,45
A	0,001	0,142
B	0,002	0,301
C	0,004	0,599
D	0,006	0,896
E	0,008	1,186

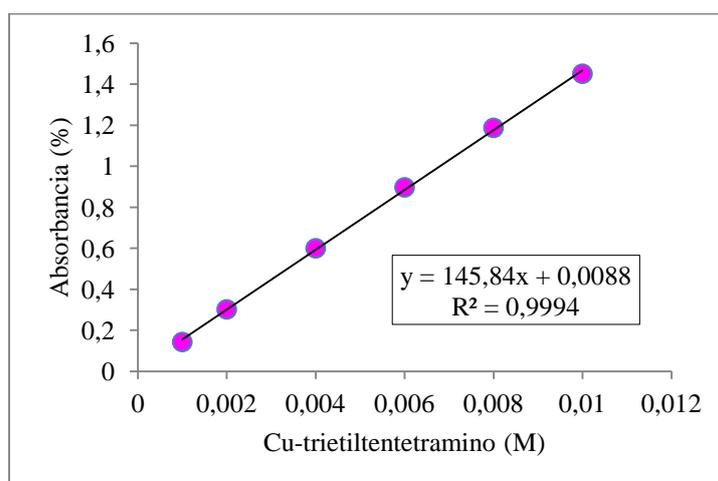


Figura 4. 15- Curva de calibración con su respectiva curva de calibración.

Resultados:

El blanco de muestra dio como resultado 246,53 mg de Cu^{2+} . En la tabla 4.9 se observan los resultados y en la figura 4.17 se representa con un diagrama de barras.

Tabla 4. 9- Resultados de la capacidad de intercambio iónico de las muestras de fangos

Muestras	A (%)	Cu^{2+} -TEA (M)	$[\text{Cu}^{2+}]$ (mg/L)	(mg/L) $R_{(1)}$	Cu^{2+} (mg) $_{(2)}$	CIC (meq/100g)
LSM	0,535	0,00373	236,95	9,58	0,0767	9,65
LCH	0,535	0,00373	236,95	9,58	0,0767	9,65
M4	0,531	0,00370	235,20	11,33	0,0906	11,41
M6	0,555	0,00387	242,18	4,35	0,0348	4,39
M8	0,557	0,00388	246,53	0	0	0

(1): mg de Cu^{2+} retenido en el tubo.
(2): mg de Cu^{2+} en los 8mL finales.



Figura 4. 16- a- Solución patrón de Cu-TEA para la curva de calibración, b-muestras de fangos con el reactivo.

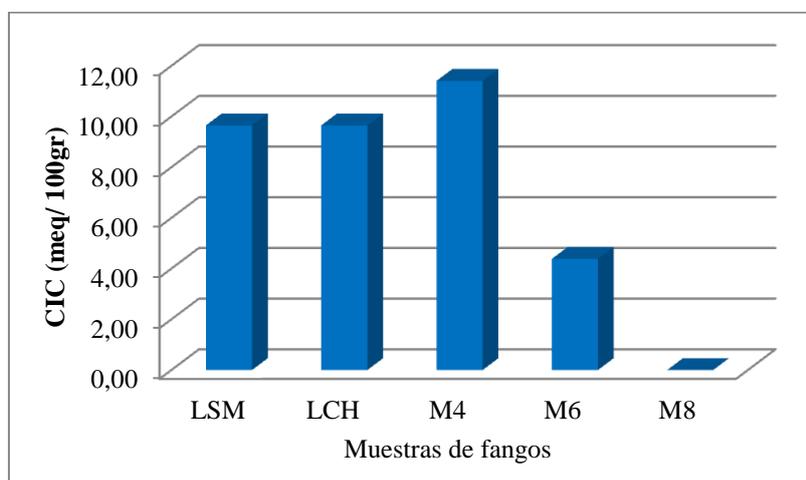


Figura 4. 17- Diagrama de barras de los resultados obtenidos.

Conclusiones:

La Tabla 4.7 muestra los valores encontrados en relación a los porcentajes de fase líquida y sólida, así como pH y conductividad de la fase acuosa de contacto, y en la tabla 4.9 la CIC de los peloides naturales y madurados en diferentes momentos. En la misma puede observarse que los valores de CIC de los peloides de las lagunas naturales

(LSM y LCH) son similares entre sí, mientras que los fangos madurados presentan inicialmente valores altos, debido a la presencia de esmectita en el sistema, que al cabo del tiempo van disminuyendo.

En los peloides naturales el porcentaje de agua y de sólido resultan más similares entre sí, superando la fase acuosa al material suspendido en ella, pero en los madurados se incrementa más aún la fase acuosa, resultando en materiales de consistencia menos cremosa que los peloides originales.

Los valores de pH y conductividad indican variaciones que de todas maneras se mantienen en el rango de sistemas ácidos, con elevada mineralización. Todos estos sistemas son a su vez hipertermales, ya que los valores de temperatura dentro de las lagunas se mantienen entre los 35 a 80 °C.

4.3.2-Capacidad de adsorción en fangos

Las fuerzas moleculares en la superficie de un sólido se encuentran sin balancear, por lo cual atraen hacia sí a las fuerzas de otras sustancias que se ponen en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido se denomina adsorción, y la sustancia atraída hacia la superficie se llama *fase adsorbida*, mientras que aquella a la que se adhiere es el *adsorbente*. La adsorción es distinta a la absorción; en este último caso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasando a su través, penetra y se distribuye por todo el cuerpo de un sólido o líquido.

El término adsorción es usado para indicar que la concentración de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido es mayor que en la fase gaseosa o en la solución.

La adsorción es tanto mayor cuanto menor es la temperatura y depende de la naturaleza del adsorbente, así como de la sustancia adsorbida y tiene en general un carácter específico.

Hay dos tipos de adsorción, la física y la química. En la *adsorción física* actúan fuerzas débiles, del tipo de Van der Waals que no es de carácter específico y donde los calores de adsorción son bajos, menores de 10 Kcal/mol. Este tipo de adsorción puede ocurrir en cualquier sistema a bajas temperaturas y las fuerzas son semejantes a las que causan la condensación de gases en líquidos o sólidos. La *adsorción química* o *quimiadsorción* por el contrario, es de naturaleza específica, con calores grandes entre 10 y 100

Kcal/mol y donde las fuerzas que actúan son las que corresponden a un tipo de enlace iónico (Cl^- en AgCl) o del tipo covalente (O_2 en metales).

Cuando una molécula adsorbible se aproxima a la superficie de un sólido se produce una interacción con las moléculas de la superficie que tiende a concentrar las moléculas adsorbibles sobre la superficie, de modo semejante a la de un gas que se condensa sobre la superficie de un líquido, cuando es del tipo físico y en este caso el calor molar de adsorción es del mismo orden que los calores molares de vaporización.

En el caso químico, las interacciones son más intensas. Se ha comprobado que la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente en el caso de soluciones, es una función de la concentración, pero no en forma lineal, aumentando con ésta, hasta llegar a un máximo. (P.W. Atkins “Química Física”, 6ª edición).

Los minerales de arcilla y los componentes orgánicos presentan cargas de superficie que pueden deberse a:

- La estructura del mineral: se trata de cargas permanentes ya que son independientes de las condiciones del medio. Suelen ser negativas, aunque hay casos positivas, como la clorita.
- Roturas en bordes y en los grupos funcionales: dependen de las condiciones de pH, es decir que se trata de cargas variables.
- Cargas localizadas en los bordes del mineral, en los que se producen roturas, como el caso de las caolinitas.
- En componentes orgánicos: la disociación y unión con iones H^+ afecta a los grupo funcionales hidroxilo ($-\text{OH}$), carboxilo ($-\text{COOH}$), fenólico, ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) y amina ($-\text{NH}_2$) de dichos componentes.

Para elegir el adsorbente (colorante) más adecuado es necesario conocer el compuesto que se desea retener sobre su superficie. Los colorantes son compuestos fácilmente hallables en los efluentes líquidos de industrias tales como la papelera, la textil y la de industrias gráficas.

Los colorantes se caracterizan por ser compuestos capaces de absorber o emitir luz en el intervalo visible del espectro (400 – 700 nm). Es importante distinguir entre colorantes y pigmentos. Estos últimos son insolubles en el medio en el que se dispersan por lo que

deben fijarse sobre el sustrato unidos a otros compuestos (por ejemplo polímeros); sin embargo los colorantes se aplican directamente desde un líquido en el que son solubles. Existen numerosas clasificaciones de colorantes, atendiendo a diversos criterios. En función de su origen se pueden distinguir colorantes naturales y artificiales. De manera general y en función de su estructura los colorantes pueden ser orgánicos o inorgánicos. En este caso se eligió trabajar con el colorante cristal violeta o violeta de genciana, figura 4.18, colorante catiónico, su peso molecular es de 393,5g/mol. Es un polvo cristalino verde oscuro brillante, higroscópico. Bastante soluble en agua, fácilmente soluble en etanol al 96%, y en cloruro de metileno. Colorante derivado del trifenilmetano con acción bactericida frente a numerosas bacterias. Suele ser una mezcla de los cloruros de tetra-, penta, y hexametilpararosanilina. Su actividad se incrementa con el pH alcalino.

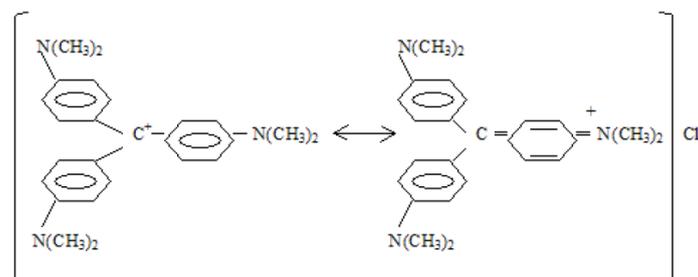


Figura 4. 18- Estructura Cristal Violeta

El método de *adsorción con cristal violeta (VC)* mide tanto la capacidad de retención de sustancias del material, como su superficie específica. Esta técnica se basa en las reacciones químicas que son activadas por un exceso de carga eléctrica negativa en las partículas minerales y la capacidad de intercambio iónico que tiene lugar entre el catión del mineral y los cationes del *cristal violeta* presentes en solución.

- ✚ El parámetro a determinar es la superficie específica S , del fango (adsorbente), por medio de la relación:

$$S = q_m N_0 a$$

Siendo:

- ▣ q_m : cantidad de adsorbato (cristal violeta) necesaria para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente, [m_{eq}/g].
- ▣ N_0 : Número de Avogadro, 6.023×10^{23} [moléculas/mol].
- ▣ a : Superficie cubierta por una molécula de cristal violeta adsorbida, [Å]

Para la determinación de q_m se obtuvieron las isotermas de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de soluto adsorbido en la superficie y la concentración en fase líquida de dicho soluto. El modelo más simple es la isoterma de adsorción de Langmuir (esquematisada en la Figura 4.19) que supone una adsorción en monocapa y una superficie homogénea del adsorbente.

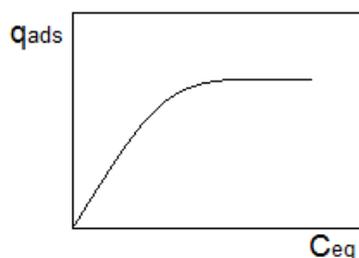


Figura 4. 19- Isotherma de Langmuir

La forma matemática para esta isoterma es:

$$\frac{C_{eq}}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_{eq}}{q_m}$$

Siendo:

- q_{ads} : Cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente, [meq/gr].
- C_{eq} : Concentración en equilibrio, [meq/L]
- K : constante relacionada con el calor de adsorción.

Procedimiento para la curva de calibración del cristal violeta:

1°-Realizar una solución patrón de cristal violeta de concentración 0,7208 mM, pesar en balanza analítica 70,9 mg del cristal violeta y llevar a un matraz de 250 ml con agua destilada. A partir de la misma preparar una solución intermedia de 0,05 mM.

2°-De la solución intermedia 0,05 mM se prepara en tubos de plástico de 8 ml las diluciones como se observa en la tabla, y se completa con agua destilada.

3°-Luego llevar a centrifuga a 800rpm durante 20 minutos; (Centrífuga de alta velocidad SORVALL RC 5C Plus Rotor SM-24).

4°-Usar equipo espectrofotómetro UV-visible, cubeta de vidrio de 1 cm y realizar un barrido espectral de 400nm a 750 nm. Leer en absorbancia.

Nota: Recordar hacer la línea base con agua destilada y llevar a cero la absorbancia para comenzar a leer en espectro.

Tabla 4. 10- Curva de calibracion de Cristal Violeta (VC)

Disolución	[VC] inicial (mM)	Volumen de VC (mL)	Volumen de H ₂ O (ml)	[VC] final	Absorbancia
A	0,05	0,3	9,7	0,0015	0,104
B	0,05	0,7	9,3	0,0035	0,250
C	0,05	1,0	9,0	0,0050	0,396
D	0,05	1,3	8,7	0,0065	0,503
E	0,05	1,6	8,4	0,0080	0,664
F	0,05	2,0	8,0	0,010	0,796
G	0,05	2,4	7,6	0,012	0,984
H	0,05	3,0	7,0	0,015	1,252
I	0,05	3,4	6,6	0,017	1,391

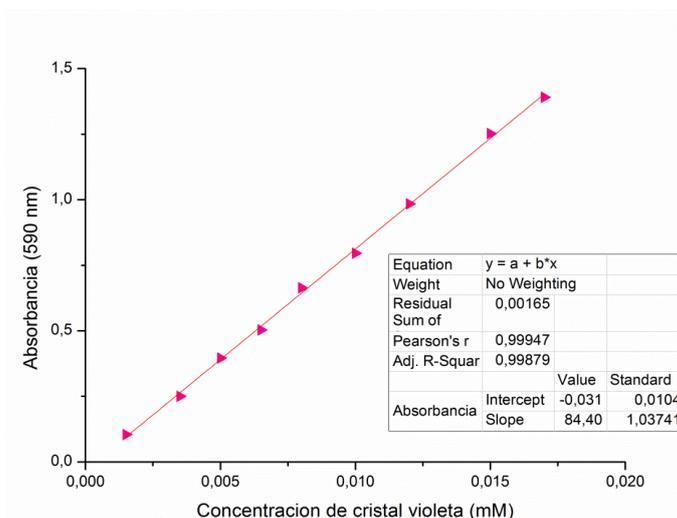


Figura 4. 20- Curva de calibración del cristal violeta

Luego de haber realizado la curva de calibracion del cristal violeta se procede a preparar el fango M6 (maduración 4años).

Procedimiento:

1°-Se peso en tubos de plasticos de 8 ml, 20 mg aproximadamente de fango M6, seco y tamizado, a los cuales se les colocó un volumen determinado de solución de cristal violeta y se completo con agua destilada; se mezcló en vortex.

2°-Se centrifugó a 8000 rpm durante 20 minutos.

Finalmente, se separó el sobrenadante de cada tubo y se procedió a leer la absorbancia de cada una de las muestras, utilizando el equipo UV-visible.

En la taba 4.11 se muestran los volúmenes con el agregado de cristal violeta y la concentracion (meq/g) de cristal violeta adsorbido por M6.

En la figura 4.21 se observa la isoterma de adsorción de M6 realizando cantidad adsorbida (meq/g) en función de la cantidad adsorbida en el sobrenadante (meq/L).

Se utiliza el modelo de Langmuir para ajustar la isoterma M6, figura 4.19

Resultados:

Tabla 4. 11- Resultados de la concentración del cristal violeta adsorbidos por el fango M6.

M6 (g)	Tubo	VC (mL)	H ₂ O (mL)	[VC] (mM)	Abs (590nm)	Abs real	[VC] meq/L	[VC] totales meq/g
20,1	1	1	7	0,0901	0,0420	0,0020	0,0008	0,0357
19,8	2	2	6	0,1802	1,0340	0,9940	0,0137	0,0671
19,8	3	3	5	0,2703	0,8610	0,8210	0,0657	0,0827
20,1	4	3,5	4,5	0,3154	0,3060	0,2660	0,1112	0,0811
20,1	5	4	4	0,3604	0,4110	0,3710	0,1580	0,0802
20,3	6	4,5	3,5	0,4055	0,4680	0,4280	0,1896	0,0859
20,2	7	5	3	0,4505	0,6300	0,5900	0,2362	0,0851
20,3	8	6	2	0,5406	0,8350	0,7950	0,3204	0,0872
19,8	9	7	1	0,6307	1,1400	1,1000	0,4313	0,0799
20,3	10	7,5	0,5	0,6758	0,6370	0,5970	0,4020	0,1079
0	22	1	7	0,0901	0,5530	6,1376	-0,9403	0,0000

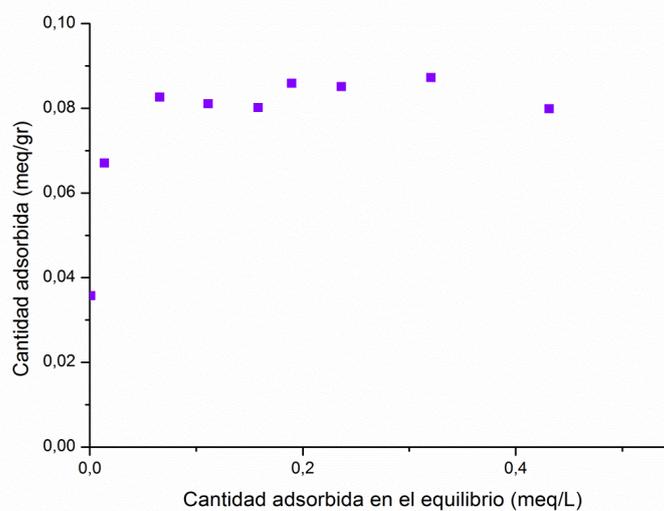


Figura 4. 21- Isotherma de adsorción de M6

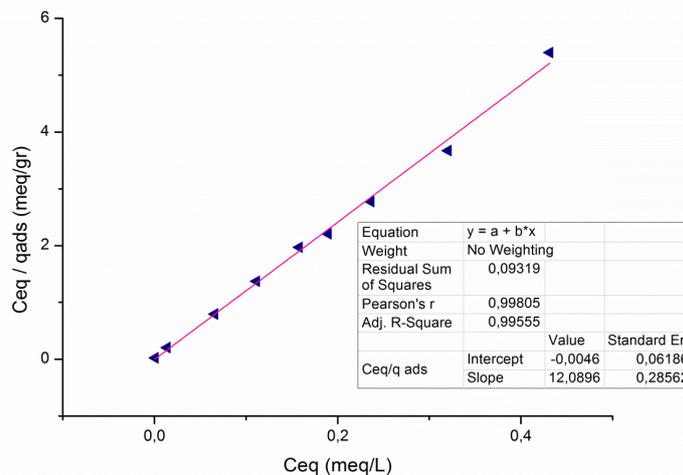


Figura 4. 22- Ajuste al modelo de Langmuir- fango M6.

Luego de obtener la linealización de M6 con el modelo de Langmuir siendo:

$$y = 12,0896x - 0,0046$$

se puede obtener las incógnitas, q_m , cantidad de soluto adsorbido y K , constante que relaciona la cantidad de calor adsorbida, y con esos valores obtener la superficie de adsorción del M6.

Se utiliza el valor de la superficie ocupada por una molécula de cristal violeta¹⁰ y el valor es de 225 \AA^2 .

Los valores extraídos y calculados de la recta de regresión, aplicados a las ecuaciones, se observan en la tabla 4.12.

Tabla 4. 12- Resultados obtenidos de las isotermas de adsorción de Langmuir

	Qm (meq/gr)	Qm (mg/gr)	k	S(m²/gr)
M6	0,083	32,54	2628,27	112,07

Conclusión:

La superficie específica de M6 por el método de Langmuir usando Cristal Violeta es de $112,07 \text{ m}^2/\text{g}$ y la superficie de M6 usando el mismo método y azul de metileno es de $60,73 \text{ m}^2/\text{g}$ (Maggio, 2016), el resultado es casi el doble ya que la molécula de cristal violeta ocupa una superficie de 225 \AA^2 y la molécula de azul de metileno ocupa una superficie de 112 \AA^2 .

¹⁰ Brina, R. y De Battisti, A., Determination of the Specific Surface Area of Solids by Means of Adsorption Data, *J. Chem. Educ.*, **64**(2), 175-176, 1987.

Los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción del M6, tabla 4.1, concuerda con el valor de la determinación de la CIC, figura 4.16 esto es debido a que, al ser el intercambio iónico uno de los mecanismos capaces de producir la adsorción, al aumentar la CIC también lo hace la capacidad de adsorción de un fango

4.3.3-Propiedades térmicas de los fangos

Otro parámetro de relevancia, relacionado con su comportamiento térmico, es la cinética de enfriamiento de estos fangos madurados. Este parámetro es de suma importancia dado que tiene directa relación con la posibilidad de utilizar terapéuticamente el peloide madurado y los del sistema natural, que corresponden a la Laguna Sulforosa Madre y Laguna del Chancho, estas cinéticas se comparan en este capítulo.

Curvas de enfriamiento

Las curvas de enfriamiento son una representación gráfica de la temperatura (T°) de un material frente al tiempo (t) conforme se produce su enfriamiento.

La cinética de enfriamiento es una de las propiedades más importantes para que el peloide sea usado en peloterapia, ya que el calor aportado por él es también un agente terapéutico, y por tanto para muchas aplicaciones terapéuticas el peloide debe mantenerse a una temperatura superior a la temperatura corporal durante el tiempo de aplicación al paciente (*Pozo et al., 2006*).

En un peloide, se considera al agua como el principio activo responsable de su acción termoterápica debido a su gran calor específico mientras que la fase sólida se la considera como el excipiente que le sirve de vehículo, mejorando su eficacia y tolerancia por el paciente, al moderar la transmisión de calor, con una textura y sensación agradable al aplicarlo sobre la piel (*Maraver et al., 2008*).

La Termoterapia consiste en la aplicación del calor sobre el organismo por medio de cuerpos materiales de temperatura más elevada que la corporal. En condiciones basales cuando no se realiza ningún trabajo o actividad externa, la energía metabólica se utiliza en el mantenimiento de las constantes vitales y como consecuencia se libera calor (1 Kcal/1 Kg. de peso corporal/hora). Ante una elevación de la temperatura, el organismo pone en marcha una serie de mecanismos termorreguladores, tales como la vasodilatación periférica, la hiperventilación pulmonar, de manera tal que le permiten al cuerpo eliminar calor. Como resultados de la termoterapia es posible mencionar que aumenta el consumo de oxígeno por los tejidos, la actividad enzimática y la síntesis

proteica, se produce relajación de musculatura en la zona de aplicación, entre otros (Díaz, 2005).

Parte experimental: procedimiento de curvas de enfriamiento

1. Pesar en balanza granataria la cantidad de material que se va a utilizar en un tubo de plástico de 50 ml.
2. Tapar el tubo y aumentar su temperatura en baño de agua, en un vaso de precipitado hasta aproximadamente 60°C (puede ser más) usando un sensor de temperatura dentro del recipiente. En el caso que se trabaje con fangos o arcillas, envolver con papel film el sensor para que no se dañe.
3. Sumergir el tubo con la muestra en el baño termostático regulado a 35°C, figura 4.3
4. Iniciar la lectura con el programa Testo, figura 4.3



Figura 4. 23- Equipo detector del lado izquierdo y baño termostático del lado derecho.

Luego de armar el equipo a utilizar se procedió a medir y a realizar las curvas de enfriamiento de los fangos a analizar, se puede observar en la figura 4.24

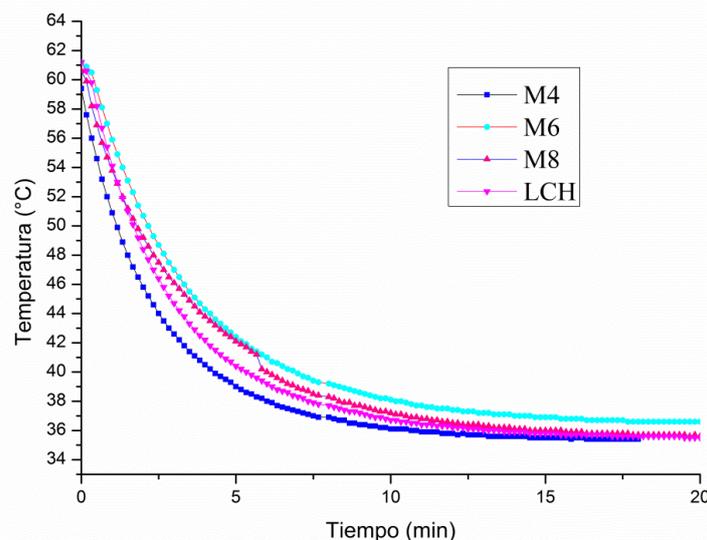


Figura 4. 24- Curvas de enfriamiento de M4, M6, M8 y LCH.

Como puede observarse en la figura 4.24, el peloide madurado después de un año de contacto se comporta de modo similar al de la Laguna del Chancho, mientras que el

incremento en los tiempos de maduración le otorga a estos materiales la propiedad de enfriarse un poco más lentamente, el peloide M8 se comporta casi igual al M6 lo cual resulta un aspecto sumamente favorable en relación a sus aplicaciones.

✚ Luego de esta observación se determina el calor específico de cada peloide:

La ecuación que describe el intercambio de calor entre un cuerpo caliente en contacto con un cuerpo frío está dada por:

$$T - T_{\min} = (T_{\max} - T_{\min}) \times e^{-k \times t}$$

$$\text{siendo } k = \frac{p}{C_k}$$

Donde T es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en un momento determinado en el tiempo t (minutos), T_{\max} es la máxima temperatura alcanzada, T_{\min} es la mínima temperatura, p es la constante del equipo, que debe ser determinada, y C_k ($\text{J}/^{\circ}\text{C} \times \text{g}$) la capacidad calorífica de la muestra.

Para linealizar esta ecuación y poder realizar su gráfica, se toma logaritmo natural a ambos lados:

$$\ln(T - T_{\min}) = -kt + \ln(T_{\max} - T_{\min})$$

Al representar $\ln(T - T_{\min})$ en función de t , se obtiene la pendiente de valor k , si se conoce el valor de C_k para la sustancia analizada, es posible calcular el valor de p , el cual es necesario averiguar para las determinaciones.

Curva de enfriamiento bentonita (CATAE)

La pasta de bentonita al 20% es utilizada como referencia para determinar la constante p característica del equipo utilizado

$$p = C_p m k \quad (1)$$

Siendo C_p ($\text{J}/\text{g} \times ^{\circ}\text{C}$) el calor específico de la pasta de bentonita, m (g) es la masa y k la constante de enfriamiento determinada a partir de su curva de enfriamiento.

El calor específico de la pasta se puede calcular como

$$C_p = X_b C_b + X_a C_a \quad (2)$$

Donde X_b es la fracción de bentonita y X_a es la del agua, C_b , es el calor específico de la bentonita y C_a el correspondiente al agua. Además la capacidad calorífica (C_k) se define como

$$C_k = C_p m \quad (3)$$

Parte experimental de la curva de calibración de la Bentonita

Se preparó una mezcla de agua y bentonita al 20% m/m. Para lograr una mezcla homogénea, se lo dejó estacionar durante una semana, de manera tal que la bentonita se hidratara completamente. Luego, se pesó aproximadamente 40 g de la pasta (el valor se registra exactamente a la cuarta cifra decimal) en un tubo de plástico de 50ml, utilizando balanza analítica electrónica, y se llevó a cabo el procedimiento de la curva de enfriamiento detallada anteriormente. Esta experiencia se hizo por duplicado.

A partir de la expresión matemática de la curva se obtiene la pendiente k , siendo el calor específico del agua ($C_{pa}= 4,18 \text{ J/ g x } ^\circ\text{C}$) y calor específico de la bentonita ($C_{pben}= 0,77 \text{ J/ g x } ^\circ\text{C}$), obtenidas de bibliografía, y los valores experimentales de temperatura, es posible determinar la capacidad calorífica y la constante p , del equipo.

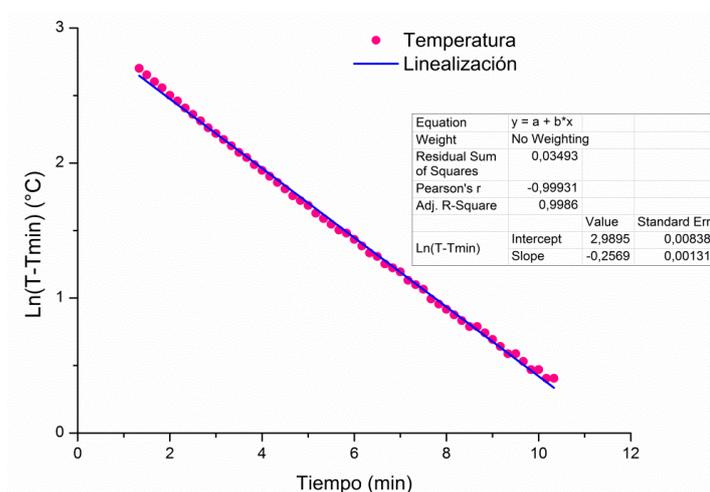


Figura 4. 25- Linealización de la curva de enfriamiento de la Bentonita

La muestra de bentonita presenta la siguiente recta:

$$y = -0,2569x + 2,98952$$

Teniendo el valor de $k= 0,2569$ y el valor del calor específico total $C_p= 3,498 \text{ J/g x } ^\circ\text{C}$

La capacidad calorífica es: $C = (3,498 \text{ J/}^\circ\text{C x g}) \times 39,6471\text{g} = 138,68 \text{ J/}^\circ\text{C}$ y de la ecuación anterior la constante del equipo, $\rho = 36,62 \text{ J/}^\circ\text{C}$.

Resultados:

Tabla 4. 13- Resultados de la bentonita, obtenidos de la regresión lineal.

K obtenida	C_p total (J/°C g)	Calor específico (J/°C)	Constante del equipo ρ (J/°C)	Promedio (J/°C)
0,2569	3,498	138,7	35,62	35,91
0,2610			36,20	

Obteniendo el dato de la constante del equipo que es 35,91 J/°C se calcula el valor de calor específico de M8 y de la Laguna del Chancho.

Calor específico M8:

Se pesó el peloide M8 en un tubo de plástico, m=41,3414g, se llevó al baño termostático para el cálculo del calor específico, se linealizó la curva de enfriamiento, figura 4.26, y se obtuvo la recta:

$$y = -0,308x + 2,7449$$

Se realizaron los siguientes cálculos:

Siendo p la constante del equipo que se determinó anteriormente, p=35,91 J/°C

$$p = k \cdot C_{kf} \rightarrow C_{kf} = p/k = 35,91 \text{ J/°C} / 0,308 = 116,59 \text{ J/°C}$$

Donde C_{kf} es la capacidad calorífica de la mezcla fango-agua, C_{pf} es el calor específico correspondiente al fango.

$$C_{pf} = C_{kf}/m = 116,59 \text{ J/°C} / 41,3414\text{g} = 2,82 \text{ J/°C g}$$

Por lo tanto el valor del calor específico del peloide M8 es de 2,82 J/°C x g.

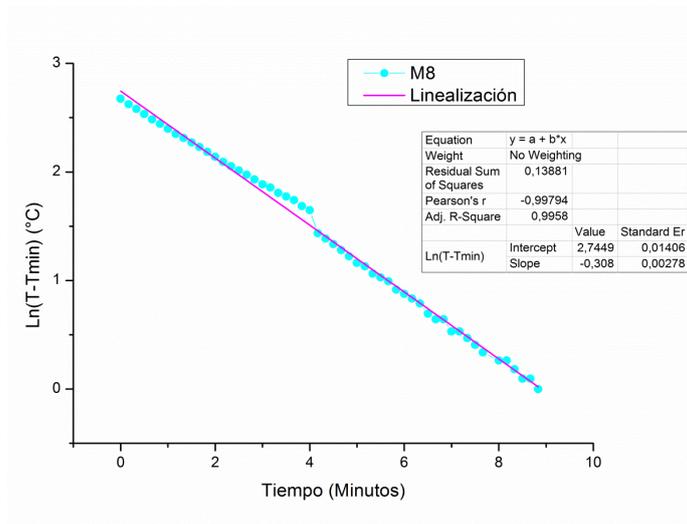


Figura 4. 26- Linealización de la curva de enfriamiento de M8

Calor específico LCH: (Se realiza el cálculo de la misma forma que para M8)

La recta de linealización se observa en la figura 4.27.

La masa que se usó es de: m= 46,4610g

Siendo:

■ $C_{kf} = 118,90 \text{ J/°C}$

■ $C_{pf} = 2,56 \text{ J/}^\circ\text{C g}$

El calor específico de la Laguna del Chancho es $2,56 \text{ J/}^\circ\text{C}$.

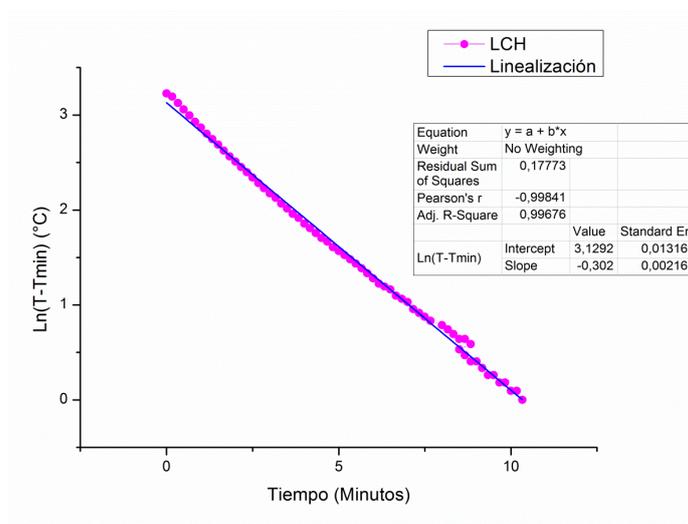


Figura 4. 27- Linealización de la curva de enfriamiento de la Laguna del Chancho

Conclusión:

Se puede establecer que el calor específico del fango M8 extraído del baño 9 mantiene casi el mismo calor específico que la Laguna del Chancho, observando esta relación con la figura 4.24 de las curvas de enfriamiento, hay una concordancia ya que el peloide M8 presenta un comportamiento de enfriamiento más lento que el de LCH.

4.4-Ensayo de reconstitución

En este ensayo de reconstitución lo que se quiere medir y observar es si el fango M4, maduración 1 año, reconstituyéndolo de dos formas distintas mantiene el mismo calor específico.

Primero se determina el calor específico del fango M4 húmedo, que se uso para la curva de enfriamiento del ensayo anterior.

Conociendo la constante del equipo, la recta de la curva que es $y = -0,3260x + 2,6562$, figura 4.28, y se peso del mismo una masa de 50,5455gr, se obtuvieron los siguientes datos:

■ $C_{kf} = 110,15 \text{ J/}^\circ\text{C}$

■ $C_{pf} = 2,18 \text{ J/}^\circ\text{C g}$

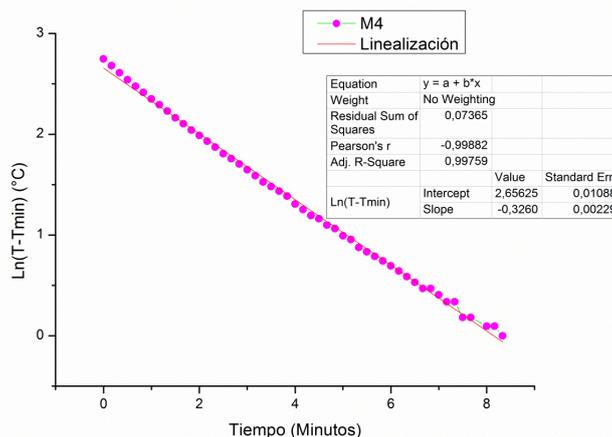


Figura 4. 28- Linealización M4

1° Reconstitución:

Se seco el fango en cápsula de porcelana, en estufa a 40°C. Una vez seco el fango, se molió en un mortero y se paso por un tamiz N°10, malla de 2 mm².

Conociendo el porcentaje de humedad, tabla 4.7, se determino una relación de fango-agua.

Entonces:

36,3% de sólido → 63,7% de agua

20g de sólido → 35,1g de agua

Esta primera reconstitución consistió en tener el sólido en un recipiente y agregarle el agua lentamente, homogenizando toda la preparación. De la curva de enfriamiento que se observa en la figura, se linealiza como ya hemos estudiado en el capítulo anterior, se obtiene la recta como se observa en la figura 4.29.

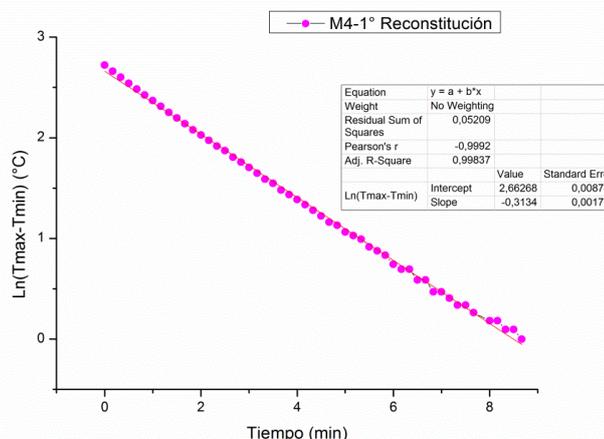


Figura 4. 29- Linealización, 1° Reconstitución

Se obtiene un valor de la recta de $y = -0,3134x + 2,6626$, y siendo una masa total de 55,1293g, entonces:

- $C_{kf} = 114,5820 \text{ J/}^\circ\text{C}$
- $C_{pf} = 2,07 \text{ J/}^\circ\text{C g}$

2° Reconstitución:

Para esta segunda reconstitución, se peso de M4, 20,0161 g y de agua destilada 35,1260g, por lo tanto la masa total para esta segunda reconstitución es de 55,1421g.

Consistió en tener el agua destilada en un recipiente, y agregarle el fango seco de forma cuidadosa. Se uso un agitador magnético. Figura 4.30.

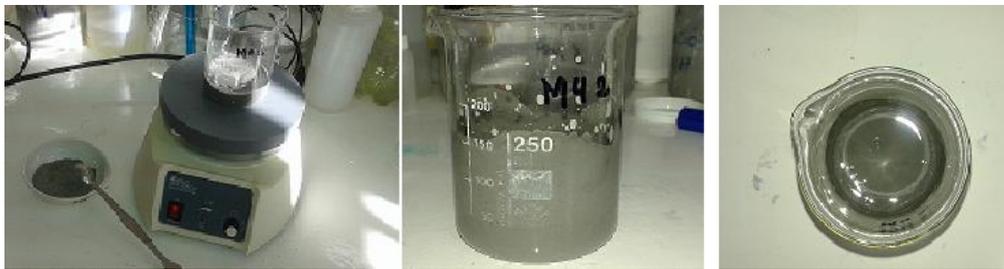


Figura 4. 30-2° Reconstitución.

De la curva de enfriamiento, figura, se realizo la regresión lineal, figura, se obtuvo el valor de la recta $y = -0,2099x + 2,4461$, los valores obtenidos son:

- $C_{kf} = 171,08 \text{ J/}^\circ\text{C}$
- $C_{pf} = 3,10 \text{ J/}^\circ\text{C g}$

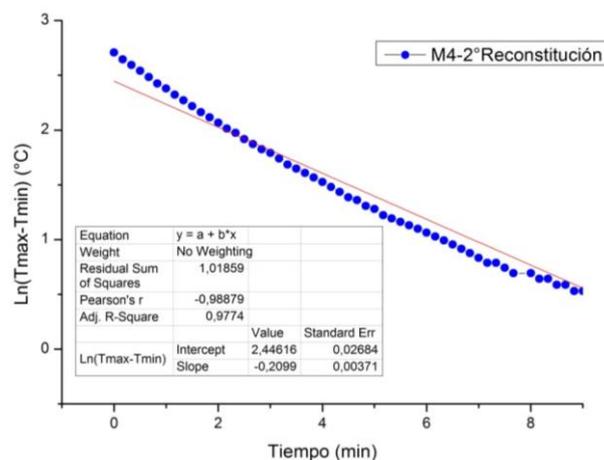


Figura 4. 31- Linealización, 2° Reconstitución

Conclusión:

Se puede observar que el fango de la forma 1° tiene un calor específico semejante al fango M4 original, y esto se informa en la figura 4.31, pero para la 2° reconstitución el calor específico es superior a M4 original, esto se debe a que el fango se homogeneizó de una forma distinta.

El ajuste lineal de la curva de la 1° reconstitución es de 0,998 y el de la 2° reconstitución es de 0,977, el ajuste para la primera es mejor que para la segunda.

La 2° reconstitución tiene un calor específico de 3,10 J/°C g, su forma de preparación es más compleja que la forma 1°, ya que se debe agregar el sólido a un recipiente con agua (previamente medida) de forma cuidadosa para que no se formen espacios vacíos entre el sólido y el agua.

La 1° reconstitución tiene un calor específico semejante al de la Laguna del Chanco, es más fácil de reconstituir a la hora de preparar la emulsión, ya que se agrega el agua al sólido.

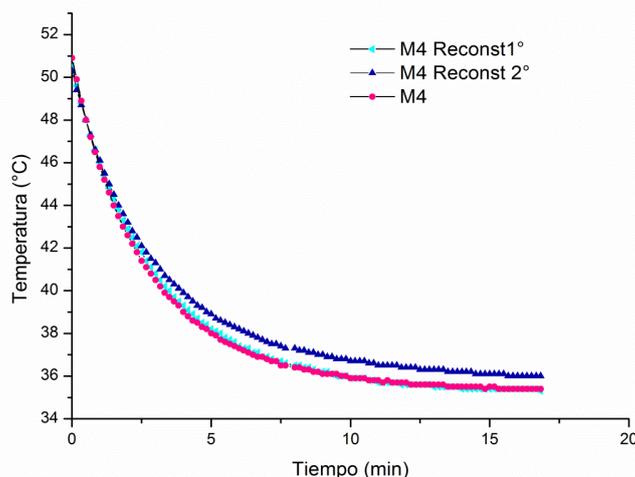


Figura 4. 32- Curvas de enfriamiento, fango M4 original, 1°Reconstitución y 2°Reconstitución.

Conclusiones Generales

En el presente trabajo se caracterizaron aguas salinas naturales provenientes de Mar Chiquita, Lago Pellegrini, Agua del Arroyón, Salina de Mendoza y Laguna de Epecuén, se obtuvieron cristales de las mismas a través del secado por evaporación y se caracterizaron dichas sales. Luego se trabajó particularmente con el sistema Copahue para el cual se estudiaron diferentes parámetros fisicoquímicos de aguas mineromedicinales como Agua del volcán, Laguna Verde, Laguna de Maduración, Sulfurosa Manantial, Baño 9, Sulfurosa Nebulización y agua de Maduración sin filtrar. En este mismo sistema se estudiaron también los fangos de la Laguna del Chancho, Sulfurosa Madre, M4, M6 y M8 (fangos madurados en una producción diseñada en Copahue) determinándose sus propiedades fisicoquímicas (CIC, isoterma de adsorción, propiedades térmicas), realizando además ensayos preliminares de reconstitución para una de las muestras, M4. Los resultados obtenidos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

-  A partir de los análisis fisicoquímicos de las aguas salinas se demostró que es posible establecer que las mediciones de conductividad en conjunto con las curvas de calibración de muestras patrón, permiten tener una buena aproximación de la composición salina de cada uno de estos sistemas.
-  La observación al microscopio de cristales obtenidos de ecosistemas naturales y su posterior comparación con otros elaborados artificialmente en el laboratorio a partir de sustancias patrones, puede considerarse una manera adecuada de realizar una caracterización preliminar. En este mismo sentido, ésta prueba puede ser útil para determinar la presencia de diferentes minerales solubles que forman parte de los sistemas naturales y contrastarlos con los análisis fisicoquímicos, difracción de rayos X y su relación de conductividad con la salinidad.
-  El agua del volcán, es un agua tipo sulfatada, clorurada y ferruginosa de fuerte mineralización con altas conductividades y pH fuertemente ácido.
-  Las aguas de Copahue contiene capacidad antioxidante leve, siendo esto una propiedad importante para el uso en la cosmética, de la cual no se registran mediciones previas.
-  La caracterización fisicoquímica de los fangos mostró que la capacidad de intercambio cationico de la laguna del chancho y la laguna sulfurosa madre son

similares entre si, mientras que los fangos madurados presentan inicialmente valores mas altos, debido a la presencia de esmectita en el sistema. Al cabo del tiempo, muy probablemente atribuido al ataque ácido del sistema sobre la esmectita original, dichos valores de CIC van disminuyendo.

- 📄 En la determinacion de la capacidad de adsorcion se observo que el fango M6 dio un resultado favorable para ser usado en la peloterapia.
- 📄 Los fangos madurados presentaron una velocidad de enfriamiento semejante a la de los naturales, lo cual resulta auspicioso, ya que es un importante factor que indica que pueden actuar como peloides termoterápicos.
- 📄 Los resultados de reconstitución mostraron que la forma menos engorrosa para preparar la suspensión es la de tipo 1, donde se agrega agua lentamente al sólido. No obstante, es importante considerar que faltaría incursionar en el estudio de otros factores, tales como forma de secado y molienda del fango, para poder lograr un material y condiciones recomendables sencillas de reconstitución.

Anexos

Anexo N°1:

En sistemas naturales de aguas la mayor parte del CO_2 disuelto está como CO_2 rodeado de moléculas de agua, parte estará en la forma de ácido carbónico (Fig N°1). Este ácido se encuentra en el sistema, en equilibrio dando lugar a la formación de protones y iones bicarbonato (Fig N°1). Por otro lado la mayor fuente de bicarbonatos en aguas naturales provienen del lavado de rocas calizas permitiendo de esta manera que parte de los carbonatos que contienen pasen al agua aumentando de forma natural el pH de estas aguas, ya que hidroliza parcialmente al agua dando OH^- , lo que lo convierte en una base moderadamente fuerte. Las aguas naturales expuestas a la caliza se denominan aguas calcáreas, ya que su contenido en carbonatos/bicarbonatos es notable. De esta forma, estas reacciones implican equilibrios que tienen lugar entre tres fases: aire, agua y rocas. En general, un agua va a ser finalmente rica en bicarbonatos ya que todos los equilibrios conducen a su formación. Que un agua sea finalmente ligeramente básica, como es lo habitual en un agua natural, se debe básicamente a la existencia de más carbonatos en disolución que ácido carbónico, lo que hace que el grado de hidrólisis para dar OH^- sea superior.

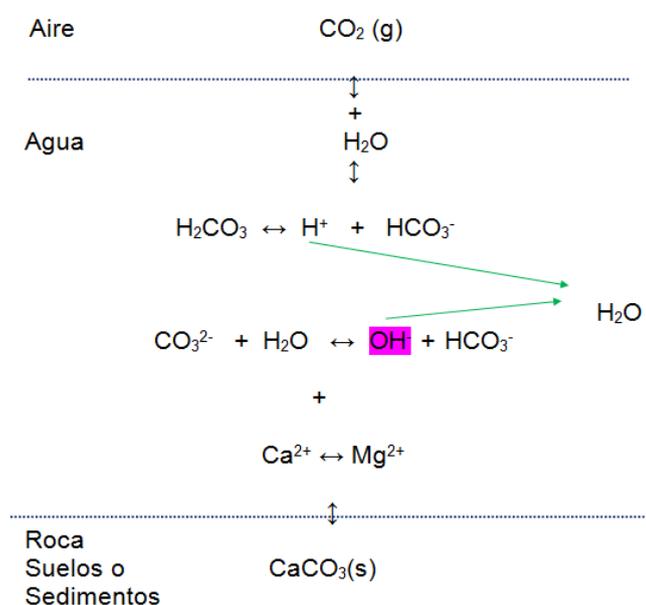


Figura N°1: Equilibrios del sistema CO_2 /Carbonato

Anexo N°2:

En las tablas siguientes se observa el resultado del análisis físico químico del agua del Volcán:

Tabla N°1: Alcalinidad

Alcalinidad	Volumen fenolftaleína	Volumen de heliantina
Volcán	0	0
Volcán piletas	0	0

Tabla N°2: Dureza Total

Muestra	Dilución	Volumen muestra (mL)	Solución EDTA (mL)		Dureza Total (mg/L CaCO ₃)		
			Volumen1	Volumen2	1	2	Promedio
Volcán	1/100	5	1,10	1,06	24332	23447	23889
V piletas	1/10	20	1,00	1,00	553	553	553

Tabla N°3: Determinación de Ca²⁺

Muestra	Dilución	Volumen muestra (mL)	Solución EDTA (mL)		[Ca] ²⁺ en mg/L de CaCO ₃		
			Volume1	Volume2	1	2	Promedio
Volcán	1	5	0,34	0,30	7520	6636	7078
Vpiletas	1	20	1,00	0,90	553	497	525

Tabla N°4: Determinación de Cl⁻

Muestra	Volumen muestra	Dilución	Agente titulante		Concentración de Cl ⁻ (mg/L)		
			Volumen1	Volumen2	[Cl ⁻]1	[Cl ⁻]2	Promedio
volcán	5	0.05	1,70	1,70	3840	3840	3840
V piletas	15	0.2	1,10	1,14	202	210	206

Tabla N°5: Determinación de Na⁺

Muestra	Dilución	Lectura	[Na ⁺]ppm dilución	[Na ⁺]ppm	[Na ⁺] meq/L
Volcán	1/100x1/3	28	2,75	825	35,87
V piletas	10/100x1/2	27	2,65	53	2,31

Tabla N°6: Determinación de K⁺

Muestra	Dilución	Lectura	[K ⁺]ppm dilución	[K ⁺]ppm	[K ⁺] meq/L
Volcán	1/100x1/3	0,5	0,28	86,15	2,20
V piletas	10/100x1/2	0,8	0,44	8,82	0,22

Tabla N°7: Determinación de SO_4^{2-}

Muestras	V_{muestra} (ml)	Dilución	% T ₍₁₎ (A)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mg/L)	% T (B)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mg/L)	Promedio
Volcán	0,5	2,5/100	91,3	5069	92,9	4244	4656
V piletas	2	20/100	87,9	213	87,1	226	219

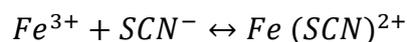
Anexo3:

Determinación de hierro (III):

El hierro se puede encontrar en el agua bajo diferentes formas. En las condiciones habituales, es decir para un pH que varíe entre 4,5 y 9, el hierro soluble presente esta generalmente en estado ferroso. Si el medio es reductor como en muchas aguas subterráneas, el hierro ferroso puede alcanzar cantidades elevadas. En ausencia de complejos, el hierro férrico no es soluble de un modo significativo más que a pH inferiores a 4; solamente en este caso se podrá hacer una distinción entre el hierro disuelto y el hierro en estado ferroso, aunque de hecho las aguas superficiales no contienen más que muy pequeñas cantidades.

Bajo la acción del aire, o por adición de cloro, el hierro se oxida pasando al estado férrico pudiendo hidrolizarse para dar un hidróxido de hierro insoluble. Generalmente esta es la forma en que se le encuentre en las muestras, salvo si la toma se ha realizado de modo que no se produzca ninguna oxidación. El hierro puede estar en solución en estado coloidal, más o menos combinado con la materia orgánica, en forma de complejos orgánicos o minerales o en forma de partículas en suspensión.

El método se basa en la reacción del hierro férrico con tiocianato según



Debido a la formación de especies complejas con diferente proporción de componentes, y a la respuesta distinta de estos respecto a la posición del máximo de absorción, se deben adecuar las condiciones de acidez del medio y concentración de reactivos para que la determinación sea reproducible y cuantitativa. Tales condiciones son:

Acidez: cuanto más bajo es el pH se favorece la especie Fe^{+3} previniéndose la hidrolisis del mismo. Lo ideal es usar HCl o HNO_3 en el rango 0,5-0,05N. No se recomienda usar H_2SO_4 , ya que este forma complejos colorantes.

- a- Concentración de tiocianato: es deseable usar un gran exceso para favorecer el desplazamiento del equilibrio y prevenir decoloraciones por degradación u otros motivos.

Interfieren cationes tales como Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ag^+ y Mn^{2+} , que reaccionan con el tiocianato y aniones que forman complejos con el hierro tales como F^- , PO_4^{3-} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. De ser necesario se precipita el hierro con un ligero exceso de amoníaco, se filtra y se disuelve el sólido con ácido nítrico. También puede realizarse una extracción del complejo en éter-alcohol amílico y se usa esta fase para la lectura en el espectrofotómetro.

Reactivos:

- KSCN al 6%: Disolver 30gr de la sal en 500 mL de agua destilada.
- HNO_3 0,2M: Diluir 7,2ml de HNO_3 65% en 500ml de agua destilada
- Solución stock de hierro: Pesar exactamente 0,5gr de hierro electrolítico en vaso de precipitado, llevar bajo campana y añadir 10mL de HNO_3 . Calentar suavemente hasta que cese el desprendimiento de vapores rojizos. Enfriar y diluir a 1000mL. Esta solución contiene 0,5mg/mL.
- Solución patrón de hierro: diluir 5mL de la solución stock de hierro a 100mL con HNO_3 0,2N.
- Espectrofotómetro, longitud de onda para lectura a 490nm, cubeta de 10nm de paso óptico (1cm de ancho). Lectura en % de transmitancia.

Procedimiento

Para la construcción de la curva de calibración se agregan en tubos de ensayo 0,05; 0,1; 0,3; 0,6; 0,9 mL de volumen de la solución patrón de hierro, la concentración del mismo es 0,025 mg/mL tomar y mezclar los volúmenes de reactivos indicados en la tabla 2.14, considerar que el volumen final es de 5 mL. Luego de añadir el KSCN debe ajustarse el volumen con HNO_3 inmediatamente y proceder a la lectura. Esto implica procesar los tubos de ensayo uno a uno. La curva de calibración se realiza graficando transmitancia en función de la concentración de hierro en mg/L, esta curva se ajusta con una recta, obteniendo la regresión lineal, figura N°2. Luego de realizada la curva de calibración tomar una alícuota de muestra y procesar de manera similar a los patrones.

Tabla N°8: Volúmenes agregados para la curva de calibración a partir de la stock patrón y lectura del valor de transmitancia.

Muestra patrón	V (mL)	V SCN ⁻ (mL)	V HNO ₃ (mL)	Transmitancia (%)	[Fe] (mg/L)
Blanco	0	2,5	2,5	100	0
P1	0,05	2,5	2,45	89,4	0,25
P2	0,1	2,5	2,4	81,6	0,5
P3	0,3	2,5	2,2	52,1	1,5
P4	0,6	2,5	1,9	43,4	3
P5	0,9	2,5	1,6	14	4,5

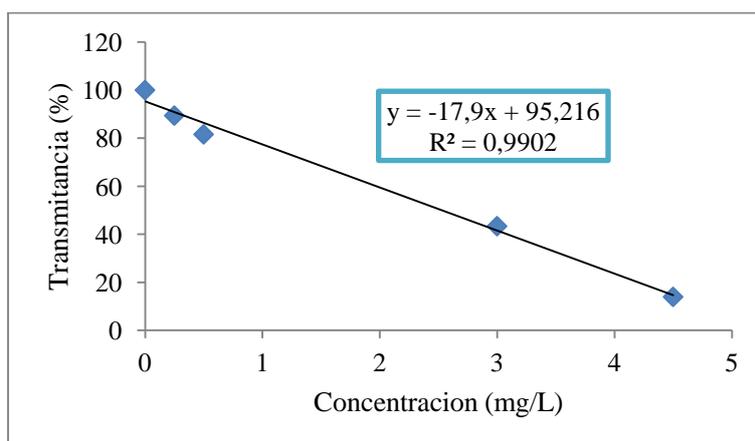


Figura N°2: Curva de calibración de ión hierro

Muestra	Dilución	Transmitancia (%)	[Fe ³⁺] (mg/L)	(meq/L) [Fe ³⁺]
Volcán	1/100	52,6	238,1	21,3
Vpiletas	1/10	90,6	2,6	0,2

Bibliografía

- Baschini, Piovano, López, Dietrich, Setti, (2014). *Peloterapia: Aplicaciones Médicas y Cosméticas de Fangos termales*, cap. 11. Composición y propiedades de fangos, aguas y sales procedentes de lagunas y lagos salinos usados con fines terapéuticos y cosméticos, Neuquén. Editorial BÍbilis.
- Baschini Miria, Anguiano Liliana, Soria Carlos, et al. (2009). *Química aplicada, manual para el laboratorio y el aula*. Neuquén. Editorial Educo.
- Baschini M., Pettinari G., Vallés J., Monasterio A. *Fangoterapia en Copahue* – Revista El ojo del Cóndor. Número 4 ISSN: 1853-9505 (2013).
- Baschini M., Pettinari G., Vallés J.M., Aguzzi C., Cerezo P., López-Galindo A., Setti M., Viseras C. *App. Clay Sci.* 49, 205–212. 2010.
- Bayer José Rodolfo. Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires. El empleo de mercurio y difenilcarbazida en la determinación volumétrica de ión cloruro, 1950.
- Brock, Madigan M.T., Martinko J.M., Parker J. (2003). *Biología de los Microorganismos*, décima edición. Madrid. Editorial Pearson Educación.
- Callister Jr. William D. (2007) *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 7a ed.* Editorial Reverte S.A.
- Cabrerizo Dulce María, Antón Bozal Juan Luis, Barrio Pérez Javier, Juan, Bozal Luis, Bozal Javier, (2008). *Física y Química 4º ESO*. Madrid. Editorial Editex.
- Carretero León, María Isabel, Pozo Rodríguez Manuel (2007). *Mineralogía Aplicada*. Madrid. Editorial Paraninfo.
- Carretero M. I., Pozo M., Martín-Rubí J. A., Pozo E., Maraver F. *Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas*. Applied Clay Science 48, 506–515 (2010).
- Cara S., Carcangiu G., Padalino G., Palomba M., Tamanini M, (2000). *The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy)*. Applied Clay Science 16, pp. 125–132.
- Díaz Lourdes M. (2005) *Utilización de arcillas, peloides, parapeloides y algas en medicina estética*. (U. Complutense, Madrid 15-12-05).
- Dietrich D. Y. (2014). *Fangos, aguas y sales de lagos salinos de argentina. Su potencial uso terapéutico y como promotores de enseñanza-aprendizaje*; Neuquén.

- Faílde, R., Mosqueira, L. *Afecciones dermatológicas y cosmética dermatomal*. Cap. 20 pp. 175-194. Técnicas y Tecnologías en Hidrología Médica e Hidroterapia - AETS (2006)
- Jackson M.L, (1976). *Análisis químico de suelos*, tercera edición. Barcelona. Ediciones Omega
- Mc Linden, M. I mc Call, S. (2002). *LearningThroughtouch: SUPPORTING, childrenwith visual impairment and additionaldificultiess (Aprendiendo a través del Tacto: apoyando a niños con impedimentos visuales y dificultades adicionales)*. Londres: David Fultonpublishers, ltd.
- Maggio A. *Caracterización y evaluación de productos naturales y maduros con potenciales usos en terapéutica y cosmética*. PIP. Neuquén: U. N. del Comahue. 2016.
- Maraver Eyzaguirre, F., Armijo Suárez, O., Armijo Castro, F. (2008) *Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica*.
- Maraver F., Fernández Torán M., Corvillo I., Morer C., Vázquez I., Aguilera L., Armijo F. *Peloterapia, una revisión*. Medicina naturista; Vol.9 - N.º1:38-46 I.S.S.N.:1576-3080 (2015)
- Maron Samuel y Prutton (1993). *Fundamentos de la fisicoquímica*. México. Editorial Limusa.
- Mourelle m. l., Medina c , j .l. Legido, m.l. Carretero y m. Pozo. (2006) *Cinética de enfriamiento de arcillas especiales para su empleo en peloterapia*.
- Meier L. P., Kahr G. *Determination of the cation exchange capacity (CEC) of Clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine*. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, No. 3, 38-388 (1999).
- Monasterio A. *Caminemos por las termas del Neuquén*. Ed. Caleuche, 2012.
- Monasterio A, Valles J, Pettinari G, Setti M, López-Galindo A, Baschini M, *Balnea*, 10, 255-264 2015.
- Pavón María, Gonzalez Laura, Martinez Silvia, Rivera Carmen, María de Lourdes Vaenzuela, (2007). *Química II en el CCH*. México. Departamento de Actividades Editoriales de la Secretaría de Servicios de Apoyo al Aprendizaje. Ciudad Universitaria, 04510.
- Pérez Casas César, Barbadillo Luis Javier (2007), *Taller de suelos, jardín botánico IEES Nuestra señora del Pilar (Tetuán)*.

- ▣ Porta, López Acevedo, Roquero, (2003). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Madrid. Ediciones Mundi-Prensa.
- ▣ Pozo Rodríguez Manuel, González Javier González y Robles, Elamos Jorge Giner Robles. (2005) *Geología práctica, Introducción al Reconocimiento de Materiales y Análisis de Mapas*. Madrid. Editorial Pearson.
- ▣ Pozo, M. *Importancia de la composición y propiedades físicas de las arcillas en la preparación de peloides*. Balnea (2015) Núm. 10, 187-206.
- ▣ Robinson, Gilbert Wooding, et al., (1967). *Los suelos, su origen, constitución y clasificación*. Barcelona. Editorial Omega.
- ▣ Skoog, West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Novena edición, 413-435.
- ▣ Travesset Adela, Viñas Josep Corominas, Areny María Fanes, Beltrán Alejandro, Martínez María Teresa, Mestres Ricard, Llopis Lidia, Puig María, Ugas Julia, (1986). *¿Eso es química?* Madrid. Editorial Alhambra, S.A.
- ▣ Veniale F., Bettero, A., Jobstraibizer, P. G., Setti, M. *Thermal muds: Perspectives of innovations*. Applied Clay Science 36 (2007) 141–147.
- ▣ Veniale F., Barberis E., Carcangiu G., Morandi N., Setti M., Tamaninic M., Tessiere D. *Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters*. Applied Clay Science 25, 135– 148 (2004).
- ▣ Whitten Kenneth, Raymond E. Davis, Peck m. Larry, Stanley George G, (2008), *Química*, (Octava Edición). México. Cengage Learning Editores, SA.
- ▣ Zamora, Cristancho, (2008). *La humedad en las propiedades físicas del suelo*. Universidad nacional de Colombia, Bogotá.
- ▣ APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1992.
- ▣ <http://www.construmatica.com/construpedia/Eflorescencias>
- ▣ <http://www.fc.n.unp.edu.ar/sitio/quimicainorganica/wpcontent/uploads/2010/08/Conductividad.pdf>
- ▣ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003269796902924>
- ▣ Fernandez-Panchon, M. S., Villano, D., Troncoso, A. M., & Garcia-Parrilla, M. C. (2008). Antioxidant Activity of Phenolic Compounds: From In Vitro Results to In Vivo Evidence. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(7), 649–671. doi:10.1080/10408390701761845
- ▣ Técnicas para la determinación de compuestos antioxidante en alimentos. – Laura Agudo Medina – ISSN: 1989-9041, Autodidacta.