

Determinación de la dureza total en agua con EDTA empleando una solución amortiguadora inodora de borato.

Total hardness water determination by EDTA using a odorless buffer borate

TARCISIO J CAPOTE L¹, SAIDA B MATUTE P², JESÚS R ROJAS V²

RESUMEN

La determinación de Dureza Total con EDTA en agua usando una solución amortiguadora de amonio pH 10 tiene la desventaja de generar vapores de gas amoníaco que suelen ser molestos o ser potencialmente dañinos para el sistema respiratorio del operario. El objetivo de este estudio fue utilizar una solución amortiguadora inodora de borato pH 10 en sustitución de una solución amortiguadora de amonio a pH 10 para la determinación de la dureza total en agua por la metodología de la norma COVENIN 2408-86 y determinar si existía diferencia estadísticamente significativa entre ambos procedimientos. Se determinó la Dureza Total usando la solución amortiguadora inodora de borato en 13 muestras de agua con diferentes grados de dureza (suave, dura y muy dura); los resultados obtenidos se compararon con los valores del procedimiento de referencia. La solución amortiguadora permitió una visualización rápida y definida del punto final durante la ejecución de la determinación volumétrica, los resultados mostraron que no existe diferencia estadísticamente significativa ($p \leq 0,05$) en los valores de dureza al emplear ambas soluciones amortiguadoras. Se concluyó que el empleo de la solución amortiguadora inodora de borato para la cuantificación de dureza total en agua es una alternativa a la solución amortiguadora de amonio.

Palabras Claves: Análisis del agua, Calidad del agua, Dureza total del agua, iones de calcio, iones de magnesio, tampón inodoro, solución amortiguadora de borato.

ABSTRACT

Total Hardness determination EDTA in water using ammonium buffer solution pH 10 has the disadvantage of generating ammonia gas vapors are usually upset or be potentially harmful to the respiratory system operator. The aim of this study was to use a buffer solution pH 10 borate odorless replacing ammonium buffer solution at pH 10 for the determination of total water hardness in the methodology of COVENIN 2408-86 standard and determine whether there was difference statistically significant between the two procedures. Total Hardness was determined using borate buffer odorless in 13 water samples with different degrees of hardness (soft, hard and very hard); the results obtained were compared with the reference method values. The buffer allowed rapid and sharp display of the end point during the execution of the volumetric determination, the results showed that there was no statistically significant difference ($p \leq 0,05$) in hardness values by using two buffers. It was concluded that the use of borate buffer odorless for quantification of total hardness water is an alternative to the ammonium buffer.

Keywords: Water analysis, Water Quality, Total hardness in water, calcium ions, magnesium ions, buffer odorless, borate buffer.

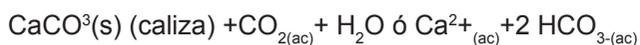
1 Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Decanato de Agronomía. Departamento Ciencias Biológicas. Tlf. 582512592393 tcapote@ucla.edu.ve

2 Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Decanato de Agronomía. Departamento Química y Suelos

INTRODUCCIÓN

El agua proveniente de fuentes naturales es una mezcla compleja de compuestos químicos en solución y sólidos suspendidos que requiere para su caracterización de análisis microbiológicos, físicos y químicos ⁽¹⁾. Uno de estos ensayos, que representa un parámetro indicador de la calidad de las aguas industriales y de consumo, es el denominado Dureza.

El término Dureza se ha utilizado tradicionalmente para referirse a los cationes alcalinotérreos que se hayan disueltos en el agua. Cuando se denomina Dureza Total, se refiere a la concentración total de iones calcio y magnesio. También, se emplea el término Dureza Temporal para indicar la concentración de calcio y magnesio disueltos que precipitan en forma de carbonatos; lo cual ocurre cuando, por efecto del calentamiento del agua a ebullición, se desplaza el equilibrio y se favorece la conversión del hidrogeno carbonato, HCO_3^- , en carbonato, CO_3^{2-} . La concentración de iones calcio y magnesio que permanecen en solución luego de someterse a ebullición el agua es denominada Dureza Permanente. Los iones de alcalinotérreos presentes en el agua son producidos cuando ácidos disueltos en el agua entran en contacto con rocas calizas (2):



En algunas zonas del país el agua posee elevados valores de Dureza Total que causan problemas domésticos o afectan de manera desfavorable los procesos industriales. Por ejemplo, para el estado Lara se reporta la formación de residuos en la ropa lavada, utensilios de cocina y obstrucción de tuberías ⁽³⁾, en el Distrito Capital es causa de incrustaciones en calderas e intercambiadores de calor por la formación de costras de material sólido en las tuberías de la industria farmacéutica ⁽⁴⁾, encarece el proceso de teñido de la industria textil ⁽⁵⁾ y en el estado Falcón afecta los intercambiadores de calor usados en la refinación de petróleo ⁽⁶⁾.

Aunque diversos iones metálicos polivalentes disueltos en el agua son causantes de la dureza, las elevadas concentraciones de iones calcio y magnesio en comparación a los iones restantes hacen que la Dureza Total, en términos analíticos, sea expresada solo por el contenido de calcio y magnesio. La determinación en el laboratorio de la Dureza Total del agua se hace por

complexometría empleando ácido etildiaminotetraacético, EDTA, siendo el método oficial de la American Society for Testing and Materials, ASTM, D1126-02 ⁽⁷⁾, Comisión Venezolana de Normas Industriales, COVENIN, 2408-86 ⁽⁸⁾ y 2771-91 ⁽⁹⁾.

El EDTA es un ácido débil con capacidad para formar compuestos complejos en proporción 1:1 con iones metálicos como Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+3} , V^{+3} , Th^{+4} . La extensión de la reacción está muy influida por el pH del medio, de forma que para cationes tetravalentes se favorece su formación en disoluciones cercanas a pH 1, cationes trivalente en disoluciones ligeramente ácidas y para cationes divalentes en un medio básico ⁽¹⁰⁾. La detección del punto final de la valoración se consigue con el empleo del indicador negro de eriocromo T el cual posee un rango de viraje de color azul cuando se encuentra libre a rojo cuando forma el complejo metálico.

Como se señaló en el párrafo anterior el pH del medio de reacción es un factor crítico para que la reacción entre el EDTA y el ión metálico sea completa, razón por la cual en la determinación de la Dureza Total se debe ajustar en pH 10,1 con el empleo de una solución amortiguadora o buffer. La acidez del medio a este pH solo permite formar un complejo estable entre el EDTA y los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} . Además para ese pH, en una curva típica de valoración de calcio, en la cercanía del punto final el punto de inflexión es muy amplio, de 4,0 a 4,5 unidades logarítmicas ⁽¹¹⁾ lo que minimiza el error de titulación. El control de pH en la disolución se logra con el empleo de una solución amortiguadora compuesta de amoníaco e ión amonio (buffer amoníaco/amonio) que tiene un rango de regulación de entre pH 8,2 y 10,2; además con su uso se asegura que el Mg^{+2} permanezca en solución formando el complejo amino y no precipite como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ⁽¹²⁾.

Del empleo de la solución amortiguadora de amonio es característico el olor de los vapores de amoníaco que se desprenden de la solución; siendo conocido que es un gas irritante que puede ser molesto para el operario o incluso ser causa de una reacción inflamatoria en la piel o las mucosas durante exposiciones prolongadas ⁽¹³⁾. Aunque el umbral de olor del amoníaco está determinado en 17 mg/mm^3 los máximos de seguridad recomendados por las organizaciones de salud

varían, así para la Occupational Safety and Health Administration, OSHA, el límite permisible es de 35 mg/mm³ y para la National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, de 18 mg/mm³ de manera que el olor no debe confiarse como advertencia para exposiciones potencialmente peligrosas ⁽¹⁴⁾. Una desventaja adicional del empleo de buffer amonio en nuestro país es la restricción de comercialización que lo hacen un reactivo de difícil acceso, por estar clasificada como una sustancia química controlada y sujeta a un régimen legal especial en la Ley Orgánica de Drogas ⁽¹⁵⁾.

Como alternativa al empleo del buffer amonio las normas COVENIN ^(8,9) y la American Public Health Association, APHA, ⁽¹⁶⁾ permiten la sustitución de dicho buffer por otro de olor reducido, recomendando el uso de una solución buffer de 2-aminoetanol o sus preparaciones comerciales disponibles. Una desventaja analítica del uso del buffer de 2-aminoetanol que señala la norma COVENIN 2408-66 es la lentitud de su reacción de titulación lo cual podría conducir a un error en la determinación del punto final. Por otra parte, el 2-aminoetanol es un reactivo que posee ciertas limitaciones por ser inflamable, higroscópico y propenso a la descomposición con la exposición al aire y la luz; tampoco es completamente inodoro debido que posee un ligero olor a amoníaco.

En la determinación de Dureza Total Millán y col. ⁽¹⁷⁾ utilizaron como solución reguladora un buffer borato pH 10 en un estudio comparativo en aguas de diferentes localidades de Venezuela, pero en el trabajo no justificaron su empleo ni validaron o señalaron referencia alguna que sustentara la modificación realizada a la metodología establecida por la Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).

El buffer borato es una solución reguladora formada por el equilibrio entre el ácido bórico, H₃BO₃, y su sal. El ácido bórico es un ácido débil con una constante de disociación de $K_{a1} = 5,81 \cdot 10^{-10}$, valor del mismo orden de magnitud a la constante del ión 2-aminoetanol $K_a = 3,18 \cdot 10^{-10}$. Esta característica de ambos compuestos es la que permite que desarrollen su mayor capacidad amortiguadora en las cercanías del pH 10 como es requerido en el ensayo de dureza total con EDTA. Como el ácido bórico no forma compuestos insolubles con el calcio tampoco existe la posibilidad de inter-

ferir en la reacción analítica. Además, el ácido bórico es una sustancia de baja peligrosidad y riesgo que no se encuentra sometida a restricciones legales de uso y por lo tanto de fácil adquisición, lo que representa una alternativa al empleo de buffer amonio/amoniaco o de 2-aminoetanol. En razón de las desventajas para la salud y limitaciones de uso que implican el empleo del buffer amonio en el laboratorio de análisis químico, en este trabajo se evalúa la factibilidad del empleo de un buffer de borato para sustituir el buffer de amonio/amoniaco en la determinación de dureza total en agua naturales y de consumo de diferentes grados de dureza provenientes del estado Lara y la región andina del país.

MATERIALES Y MÉTODOS

Equipo

Se utilizó un pHmetro marca ORION 420 con electrodo TRIODE pH/ATC para la determinaciones de pH y un conductímetro HANNA HI216 con sonda de cuatro anillos para las determinaciones de conductividad.

Soluciones amortiguadoras o buffer

La solución amortiguadora de amonio o buffer amonio se hizo pesando 70 gramos de cloruro de amonio (NH₄Cl) y 570,0 mL de solución concentrada de amoníaco (NH₃) aforando con agua destilada libre de CO₂ a un litro. La solución se conservó en frasco de borosilicato y utilizó en un tiempo no superior a los 30 días luego de su preparación, como recomienda la norma COVENIN 2408-86 (8) y COVENIN 2771-91 ⁽⁹⁾.

La solución amortiguadora de borato o buffer borato se hizo a partir de dos soluciones, una de ácido bórico, H₃BO₃, al 0,1 mol/L y otra de hidróxido de potasio, KOH, al 0,1 mol/L, ambas con agua libre de CO₂. Luego se mezclaron 16,0 mL de la solución de ácido bórico y 14,0 mL de la solución de hidróxido de potasio, con lo cual se obtuvo una solución de buffer borato de pH 10,1 la cual se utilizó para la cuantificación de la dureza total.

Indicador

Se utilizó negro de eriocromo T, de acuerdo con lo señalado por la norma COVENIN 2408-86 ⁽⁹⁾.

Solución de Mg-EDTA

Se disolvieron 1,179 g de sal disódica de EDTA y 0,664 g de MgCl en 50 mL de agua destilada libre de CO₂. A continuación se completó a un volumen de 250 mL con solución de buffer amonio o buffer borato.

Solución estándar de EDTA

La solución de EDTA se hizo a partir de una ampolla Titriplex (Merck) siguiendo las instrucciones del fabricante.

Muestras de agua

Se recolectaron las muestras de agua siguiendo el protocolo establecido en la norma COVENIN 2709:2002 ⁽¹⁸⁾ y se mantuvieron en sus respectivos envases plásticos hasta el momento de análisis. Un total de trece muestras de agua potable fueron colectadas entre noviembre de 2013 y marzo de 2014, provenientes del acueducto de la ciudad de Mérida, Municipio Libertador y la ciudad de Mucuchíes, Municipio Rangel, estado Mérida; de la ciudad de El Tocuyo, Municipio Morán, Barquisimeto, Municipio Iribarren, Cabudare, Municipio Palavecino y el agua envasada de Barinas, estado Barinas. Una muestra de agua proveniente del estado Lara fue sometida a ebullición (Acueducto 6) para la determinación de su Dureza Temporal.

Determinación del pH

Se determinó por el método potenciométrico con un pHmetro con electrodo integrado de temperatura, calibrado con soluciones patrón pH 4 y 10 según indicaciones del fabricante del instrumento en concordancia con lo establecido con el procedimiento COVENIN 2462:2002 ⁽¹⁹⁾.

Determinación de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se realizó con un conductímetro de cuádruple rango calibrado siguiendo instrucciones del fabricante y las recomendaciones establecidas en la norma COVENIN 3050-93 ⁽²⁰⁾.

Determinación de la Dureza Total

El método de referencia para las determinaciones de la Dureza Total, usando buffer amoníaco/amonio en concordancia con las normas COVENIN ^(8,9), fue deno-

minado COVENIN 2408-86. En los ensayos propuestos siguiendo el procedimiento COVENIN 2408-86 ⁽⁸⁾ y COVENIN 2771-91 ⁽⁹⁾ pero empleando buffer borato, se denominó COVENIN 2408-86 modificada. Cada muestra de agua fue analizada por quintuplicado.

Estabilidad del buffer borato en el tiempo

Una solución de buffer borato se conservó por un tiempo de 8 meses en recipientes de borosilicato, uno transparente y otro color ambar con tapón de silicón. Se midió el pH al inicio y al final del período. Se utilizó en la determinación de dureza en las aguas del ensayo y se comparó con los resultados de la determinación con un buffer amonio.

Análisis estadístico

Se utilizó el SPS versión 10.0 para la prueba t-students y el Microsoft office Excel 2007 para la curva de correlación entre el método de referencia y el método propuesto.

RESULTADOS

La identificación de las muestras de agua empleadas en el presente trabajo se muestra en la Tabla N° 1 donde se indica procedencia, pH y conductividad. Las aguas son ligeramente ácidas o básicas con valores de pH comprendidos entre los valores extremos de 6,38 y 8,01. Con respecto a la conductividad se observa un amplio margen de diferencia entre las aguas provenientes del estado Lara con valores de conductividad entre 720 y 1810 $\mu\text{s}/\text{cm}$ en comparación a las originarias de los estados Barinas y Mérida cuyos valores están entre 20 y 120 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Para la muestra de agua Acueducto 6 que fue sometida a ebullición (denominada Acueducto 7) se observó un incremento del pH y la reducción de la conductividad luego del tratamiento. La diferencia de Dureza Total Acueducto 6 contra Acueducto 7 representa su Dureza Temporal debida a hidrogeno carbonato.

Tabla N° 1
Lugar de procedencia, pH y conductividad eléctrica de las aguas

Origen	Procedencia Localidad, Municipio, estado	pH	Conductividad µs/cm
Pozo profundo	El Tocuyo, Morán, Lara	8,01	1810
Acueducto 1	Urb. Ch Briceño, Palavecino, Lara	6,38	930
Acueducto 2	Agua Viva, Palavecino, Lara	6,42	730
Acueducto 3	Tarabana 1, Palavecino, Lara	7,10	720
Acueducto 4	Tarabana 2, Palavecino, Lara	6,58	750
Acueducto 5	Urb. La Mora 1, Palavecino, Lara	6,28	970
Acueducto 6	Urb. La Mora 2, Palavecino, Lara	6,87	920
Acueducto 7	Urb. La Mora 2H, Palavecino, Lara*	7,75	820
Acueducto 8	Ruezga Sur, Iribarren, Lara	6,80	970
Acueducto 9	Santa Rosa, Iribarren, Lara	6,57	1300
Acueducto 10	Cerrajones, Iribarren, Lara	6,80	970
Acueducto 11	Milla, Libertador, Mérida	6,58	120
Acueducto 12	Muchuchíes, Rangel, Mérida	6,92	90
Envasada 13	Barinas, Barinas, Barinas	6,99	20

Tabla N° 2
Dureza Total de las aguas

Los resultados cuantitativos de la Dureza Total en las muestras de agua utilizando el método oficial COVENIN 2408-86 con buffer amonio y con el método COVENIN 2408-86 modificado con buffer borato se muestran en la Tabla N°2. Durante el desarrollo del ensayo de la Dureza Total utilizando el buffer borato, la solución analizada mostró un cambio rápido de color azul y un nítido punto final de la titulación.

La prueba de t-student para comparar las medias de las durezas totales de cada una de las aguas a un nivel de confianza $p \leq 0,05$ no mostró diferencia estadísticamente significativa en ningún caso para la determinación empleando el procedimiento de la norma COVENIN 2408-86 con buffer amonio contra la Norma COVENIN 2408-86 modificada empleando buffer borato.

Origen	Dureza total \pm DE (Desviación Estandar) (CaCO ₃ mg/L)	
	Buffer amonio	Buffer borato
Pozo profundo	1059,0 \pm 12,8a	1045,6 \pm 14,3a
Acueducto 1	454,4 \pm 11,5b	460,8 \pm 3,3b
Acueducto 2	397,6 \pm 7,8c	392,0 \pm 4,9c
Acueducto 3	376,6 \pm 9,2d	371,2 \pm 5,2d
Acueducto 4	408,8 \pm 3,3e	408,0 \pm 5,9e
Acueducto 5	496,9 \pm 5,9f	493,6 \pm 9,0f
Acueducto 6	516,8 \pm 4,4g	512,0 \pm 8,0g
Acueducto 7	444,0 \pm 1,0h	444,8 \pm 4,0h
Acueducto 8	222,4 \pm 3,6i	220,0 \pm 5,6i
Acueducto 9	625,6 \pm 2,2j	632,8 \pm 5,2j
Acueducto 10	157,6 \pm 6,0k	154,4 \pm 3,6k
Acueducto 11	32,8 \pm 1,8m	28,0 \pm 4,9m
Acueducto 12	32,0 \pm 2,8n	30,4 \pm 2,2n
Envasada 13	20,0 \pm 2,8r	20,0 \pm 2,8r

n=5 para cada muestra de agua. Pares de valores con la misma letra no difieren estadísticamente ($p \leq 0,05$)

La comparación gráfica entre el método oficial COVENIN 2408-86 y el método COVENIN 2408-86 modificado mostró una correlación de $R= 0,999$ y una curva lineal con la ordenada en el origen, $y=0,994x$.

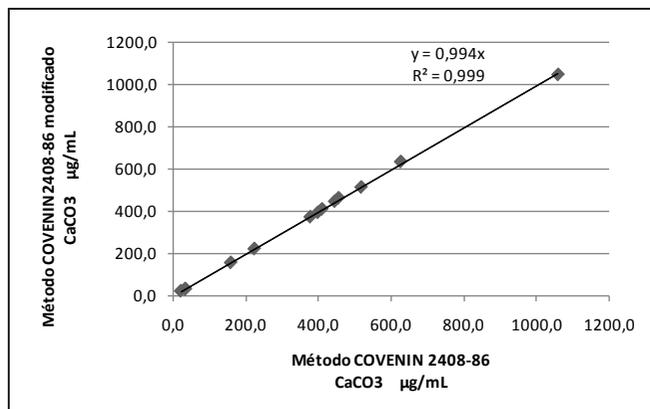


Gráfico N° 1 Correlación de resultados entre el método de referencia y el método propuesto

La estabilidad de la solución buffer se evaluó luego de conservarse por el tiempo de 8 meses. En la Tabla N° 3 se observan los valores de pH en el momento inicial de su elaboración y a los ocho meses, se puede notar que no se encontraron diferencias significativas a $p \leq 0,05$.

Tabla N° 3 Estabilidad del pH en el tiempo

Recipiente	pH	
	Inicial	8 meses
Transparente	10,00	9,75
Ambar	10,00	9,84

Al comparar la capacidad buffer de la solución conservada durante 8 meses con una solución fresca de buffer amonio, el promedio para 5 determinaciones no mostró diferencias estadísticamente significativas a $p \leq 0,05$, ver Tabla N° 4.

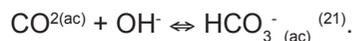
Tabla N° 4 Capacidad buffer transcurridos 8 meses

Dureza total (mg/L)		
Buffer amonio	Buffer borato vidrio transparente	Buffer borato vidrio ámbar
412,8 ± 6,4	410,4 ± 8,6	411,2 ± 5,3

n=5

DISCUSIÓN

Las características de las aguas en cuanto los tenores de pH mostrados en la Tabla N°1 concuerdan con los valores esperados para las localidades estudiadas de acuerdo con un estudio previo realizado en el país ⁽¹⁷⁾. De las aguas analizadas, tres (Acueducto 1, 2, 5) mostraron un valor de pH inferior al rango de pH 6,5-8,5 establecido en la legislación para el agua potable. La conductividad eléctrica de las aguas del estado Lara es elevada en comparación al agua de la región andina, lo que indica una mayor presencia de sólidos solubles. La Dureza Total y la conductividad en la muestra Acueducto 7 son reducidas como consecuencia de la precipitación de sales insolubles por incremento de la concentración de CO_3^{2-} a expensas del $\text{H}_2\text{CO}_3^{(ac)}$ disuelto en la solución, un comportamiento esperado en las aguas ricas en carbonatos del estado Lara. El incremento del pH luego del calentamiento de Acueducto 6 se explica por el desplazamiento del equilibrio en la reposición del dióxido de carbono en solución, $\text{CO}_2^{(ac)}$, desprendido durante el calentamiento;



La Dureza Total en las aguas estudiadas comprendió un amplio rango, desde 20 a 1045 mg/l CaCO_3 . La comparación estadística del Método COVENIN 2408-86 y COVENIN 2408-86 modificado se observa en la Gráfica N° 1. En el eje de las abscisas se encuentran los valores obtenidos con el buffer amonio y en las ordenadas para el buffer borato. Se observa el ajuste a una curva lineal que pasa por el origen ($Y=0,994X$) con un coeficiente de correlación de 0,999 con lo cual se corrobora que entre el método oficial y el método modificado no existen diferencias estadísticas.

Respecto a la estabilidad en el tiempo, el buffer borato se conservó inalterado por un tiempo de 8 meses, un lapso muy superior a los 30 días máximos de almacenamiento recomendado para el buffer amonio.

En el desempeño de la titulación, se observó que el buffer de borato permite un desarrollo adecuado de la titulación con una rápida y clara visualización del punto final.

CONCLUSIONES

Al considerar los objetivos de este estudio y los resultados obtenidos se tienen las siguientes conclusiones:

1. La Dureza Total de agua determinada por el método COVENIN 2408-86 modificado utilizando buffer borato no mostró diferencia estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$) con el método de referencia COVENIN 2408-86 en todo el rango de Dureza Total evaluado.
2. Se propone el uso del buffer borato en la determinación de la Dureza Total en agua con EDTA como alternativa a la solución buffer amonio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado por el apoyo del presente trabajo con el registro 014-RAG-2012.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Spiro TC, Stigliani WM. Hidrosfera/Litósfera. En: Química medioambiental. 2 ed. Madrid, España: Pearson Educación. 2004. p. 259-351.
- (2) Orozco Barrenetxea C, Pérez Serrano A, González Delgado MN, Rodríguez Vidal F, Alfayate Blanco J M. Tratamiento de aguas naturales. En: Contaminación Ambiental, una visión desde la Química. 3ra reimpresión. Madrid, España: Paraninfo; 2005. p. 139-192.
- (3) Iriarte N. Evaluación de la efectividad de una columna de intercambio iónico utilizando la ceniza de tuza de maíz para la remoción de la dureza total en aguas recolectadas en la urbanización La Mora del municipio Palavecino del estado Lara. Trabajo especial de Grado, Ingeniería Química. Barquisimeto, Venezuela: Universidad Nacional Experimental Politécnica; 2007.
- (4) Orta, RP. Evaluación tecno-económica de propuestas para una planta de agua potable para Laboratorios Vargas S.A. Informe de pasantía, Coordinación de Ingeniería Química. Caracas, Venezuela: Universidad Simón Bolívar; 2008.
- (5) Córdoba B JE, Díaz A NA. Influencia de la dureza del agua en los procesos de acabado de la industria textil. Trabajo especial de grado, Facultad de Ingeniería. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela; 2006.
- (6) Gutierrez E, Caldera Y, Valbuena F, Silva M. Post-tratamiento de aguas residuales municipales para alimentación a calderas utilizando intercambio catiónico. 2005. Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia. vol.28, n.3, pp. 171-178. Maracaibo, Zulia, Venezuela. Disponible: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702005000300001&lng=es&nrm=iso (Consultado el 31 de 10 de 2014).
- (7) ASTM. Standard test method for hardness in water D1126-02. Disponible en: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/003/astm.d1126.2002.pdf> (Consultado 12 de septiembre de 2014).
- (8) COVENIN. 2408-86. Agua. Determinación de Dureza Total y Calcico. Método Volumétrico. Determinación de Magnesio por Cálculo. Caracas, Venezuela: FONDO-NORMA; 1986.
- (9) COVENIN. 2771-91. Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de dureza. Caracas, Venezuela: FONDONORMA; 1991.
- (10) Skoog, DA, West DN, Holler FJ, Crouch SR. Reacciones y valoraciones de formación de complejos. En: Fundamentos de Química Analítica. 8 ed. México: Thomson Editores. 2005; p. 457- 498.
- (11) Silva M, Barbosa J. Valoraciones de Formación de Complejos. En: Equilibrios iónicos y sus aplicaciones analíticas. 1 ra reimpresión. Madrid, España: Síntesis; 2004; p. 127-169.
- (12) Burriel Martí F, Arribas Jimeno S, Lucena Conde F, Hernández Méndez J. Reacciones ácido-base. En: Química Analítica Cualitativa. 18 ed. Madrid, España: Paraninfo; 2001. p. 40-101.
- (13) IAE. Apuntes de Toxicología Ocupacional. Maracay, Venezuela: Servicio Autónomo Instituto Altos Estudios Dr. Arnoldo Gabaldón; 2011.
- (14) OSHA. Ammonia. United States Department of Labor. Occupational Safety and Health Administration. Chemical Sampling Information. 2012. Disponible en: https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_218300.html (Consultado 05 de diciembre 2014).

- (15) República Bolivariana de Venezuela. Ley Orgánica de Drogas. En: Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela (39510). Caracas, Venezuela: Imprenta Nacional; 15 de Septiembre de 2010. p. 379584-379601.
- (16) APHA. 2340C EDTA Titrimetric Method. En: Standard Methods for the Examination of the Water and Wastewater. 19 ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association; 1995. p. 2.36-2.38.
- (17) Millán F, Mathinson J, Alvares, M, Jarbough, W. Estudio comparativo de la dureza del agua en el estado Mérida y algunas localidades del centro y occidente de Venezuela. Revista Ciencia e Ingeniería. 2003, 24 (1):40-46.
- (18) COVENIN. 2709:2002. Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Guía para las Técnicas de Muestreo. Caracas, Venezuela: FONDONORMA; 2002.
- (19) COVENIN. 2462:2002. Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación del pH. 1 ra Revisión. Caracas, Venezuela: FONDONORMA; 2002.
- (20) COVENIN. 3050-93. Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación de Conductividad. Caracas, Venezuela: FONDONORMA; 1993.
- (21) Morel, F, Hering JG. Acids and bases: alkalinity and pH in natural waters. En: Principles and Applications of Aquatic Chemistry. Nueva York, USA: John Wiley & Song; 1993. p. 157-235.