

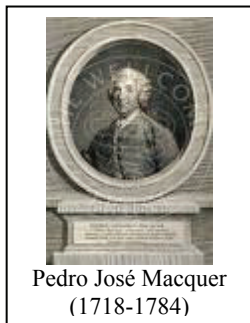
XI

Análisis Químico de las aguas en el Mundo

El control de la calidad del agua de bebida fue una ambición largamente deseada por las autoridades sanitarias interesadas en proporcionar un producto de calidad y con la suficiente seguridad sanitaria a las poblaciones que administraban. No le iban a la zaga, e incluso se adelantaron a este deseo, los estudiosos de las aguas mineromedicinales buscando conocer el porqué de las virtudes terapéuticas de estos manantiales.

Pero este análisis no resultaba fácil de realizar con los equipos y los conocimientos que disponían los analistas hasta el siglo XVIII y una prueba la tenemos en el texto del viajero e hispanista irlandés, **John Talbot Dillon**. Tuvo un escaño en el parlamento irlandés, aunque en la mayor parte del tiempo se dedicó a viajar por el extranjero dejando de lado las actividades políticas. Recorrió Italia y España.

Escribió varios libros sobre España y en su obra más conocida “Travels through Spain with a view to illustrate the natural history and physical geography of that kingdom in a series of letters”, cuenta como cuando visitó el balneario de Trillo y al querer conocer el análisis de las aguas recibió la siguiente respuesta del doctor **Casimiro Ortega**: *“Nos remitió al químico francés Pierre Joseph Macquer, y a otros químicos eminentes, quienes están de acuerdo en que los análisis del agua es la más difícil de las operaciones de química, ya que intenta descubrir esa composición, que la naturaleza al fluir y en etapas secretas, moldea el agua, y otras sustancias, en sus mociones mas sueltas”*. (254)



Este **Pedro José Macquer** fue un médico francés que se dedicó también con gran intensidad al estudio de la química, llegando a ser profesor adjunto de esta ciencia en la Academia de París. Fue el primero que identificó el arsénico como un verdadero metal y en su honor se dio en el siglo XVIII el nombre de sal de **Macquer** al arseniato potásico monobásico. (106)

Al hablar de la Química analítica hemos visto cómo la publicación en 1778 de la gran obra de **Torbern Olof Bergman**, “De analysi aquarum”, constituye la pieza

clave en el desarrollo del análisis cuantitativo de las aguas, siendo inmediatamente traducida al inglés y ampliada con análisis de aguas minerales suecas. (130)

Bergman no sólo creó métodos de análisis, sino que también introdujo el concepto de reactivo que nos es hoy tan familiar, definiéndolo como *“aquella sustancia que añadida a una solución muestra la presencia de ciertas sustancias mediante cambios de color inmediatamente o después de un corto periodo de tiempo”*. (236)

El químico sueco deseaba conocer la composición de las aguas y además quería comprobar la calidad de sus resultados analíticos, sintetizando las aguas posteriormente y fue capaz de aplicar sus conocimientos sobre las propiedades del dióxido de carbono y sus habilidades en el análisis para proponer un método de producir aguas minerales artificiales. (50)

Pero **Bergman** no era realmente el primero que se dedicaba a estos trabajos, pues hay noticias de varios antecesores, y así uno de los más detallados informes sobre el estudio de distintas aguas es el de un alumno de **Theophrastus Paracelso** (1493-1541) el médico **Leonhard Thurneysser** (1531-1596) que lo publicó en 1572 con el título “Pison oder von kaltem, warmen minerischen und metallischen Wassern”.

Pocos años después un trabajo de **Andreas Libavius** (1540-1616), publicado en 1597, ya indicaba que el análisis de las aguas minerales debía ser realizado cerca del manantial para que los *“spiritus”*, los componentes gaseosos, no se perdieran, veremos que algunos años después el médico hidrólogo español **Joaquín Eduardo Gurucharri** rechazaba la calidad de los análisis de algunas aguas españolas por carecer de este tipo de determinaciones. (236) (77)

Un siglo antes del tiempo que abarca nuestro trabajo, **Robert Boyle**, publicó en 1685 sus “Memoirs of a natural history of mineral waters”, que contenía sus aportaciones a los conocimientos que sobre este tema existían en aquel momento. (58)

Otra destacada publicación dedicada al análisis de las aguas es la del médico alemán, **Friedrich Hoffmann** (1660-1743) titulada “Methodus examinando aquas salubres”, publicada en 1703. En ella estudiaba la química de las aguas pero, como es natural, la parte médica de su libro es más importante, este autor era de la opinión de que las aguas eran unas sustancias complejas que contenían un componente salino y otro etéreo. (236)

Durante los años 1778 a 1787, el análisis de las aguas naturales fue una tarea que interesó vivamente a los químicos y a los físicos, quizá porque ya se admitía que *“L’analyse des eaux minérales est une des recherches chimiques qui exige le*

plus de ressources dans l'esprit de celui qui s'y applique" como decía la "Histoire de la Société Royale de Médecine" publicada en París en 1779. (51)

El autor de los artículos de química de la "Encyclopédie" de **Denis Diderot** (1713-1784) y **Jean d'Alembert** (1717-1783), el profesor de la Universidad de Montpellier, **Gabriel François Venel** (1723-1775), presentó varias memorias a la Académie des Sciences de París, donde estudiaba los fluidos desprendidos por las aguas minerales efervescentes. **Gabriel François Venel** separó y midió el "*aire sobreabundante*" de estas aguas e intentó imitar sus características mediante el empleo de mezclas de ácidos y álcalis, de modo semejante a como más adelante realizaría **Joseph Priestley**. (52)

El primer trabajo de este químico plenamente relacionado con los "*fluidos elásticos*" estuvo dedicado a los métodos de fabricación de aguas minerales efervescentes mediante el uso de *aire fijo*. Seguramente conoció los trabajos del médico **Joseph Black** a través de la obra del cirujano irlandés **David MacBride** (1726-1778) que había sugerido el uso del aire fijo para combatir el escorbuto. **Priestley** diseñó un aparato para preparar anhídrido carbónico y mezclarlo con el agua, que fue utilizado por algunos barcos británicos con este fin.

Decía el profesor **Francisco Bermejo Martínez** (1919-1992) que el análisis completo de un agua mineral comprendía: el examen de sus cualidades físicas, el análisis por medio de reactivos; es decir, el análisis cualitativo, el análisis por evaporación o análisis cuantitativo, frecuentemente dividido en el análisis de materias volátiles, y en el análisis del residuo y el examen de las propiedades médicas. (51)

Al principio, el análisis cualitativo se estudiaba principalmente como un arte, que consistía en la aplicación con destreza y habilidad de algunos métodos que se habían deducido empíricamente, a medida que la Química fue avanzando como ciencia, se ha demostrado que todos estos métodos se apoyaban en principio científicos. (79)

En el siglo XVIII comenzaban a utilizarse, aún de manera muy rudimentaria, las técnicas del análisis cualitativo y **Sigismund Andreas Marggraf** que fue uno de los más famosos químicos y farmacéuticos alemanes del período del flogisto, en su "Opusculum 2" relacionado con el examen químico del agua, adoptó ya la reacción con el azul de Prusia, ferrocianuro potásico, como prueba para reconocer el hierro en las aguas ferruginosas. (236)

El desarrollo del análisis cualitativo culminó con el establecimiento de la marcha analítica, que, propuesta en forma rudimentaria por **Andrés Livabio** (1540-1616) puede considerarse obra de varios analistas como **Christian Heinrich Pfaff**

(1773-1852), **Heinrich Rose**, **Klaproth**, **Frederick Pearson Treadwell** (1857-1918) y **Bunsen**, así como de **Remigius Fresenius** que resumió los conocimientos del análisis cualitativo en su “Anleitung zur qualitativen Chemischen Analyse” de 1841, que sirvió como libro de texto y consulta durante cerca de un siglo. (51)

Se sabe, que en 1778 se conocía la determinación de la cantidad absoluta de carbonato sódico que contenía la parte soluble del residuo de evaporación de las aguas naturales. El mismo **Lavoisier** hizo mención del método, **Bergman** lo describió, aunque no muy claramente y **Victor Amé Gioanetti** lo aplicó valorando con cantidades pesadas de ácido acético diluido, hasta el cese de la efervescencia, las aguas minerales de San Vicente y de Courmayeur en el ducado de Aosta en 1779. (116)

El primer texto completamente dedicado al análisis químico fue escrito por **Christian Heinrich Pfaff** titulado “Handbuch der analytischen Chemie”, publicado en 1821. En el capítulo dedicado al análisis de agua menciona que el método de evaporación y extracción es inferior al nuevo método recomendado por **John Murray**, consistente en determinar los principales componentes por adición de varios reactivos sin previa concentración de la muestra. (236)

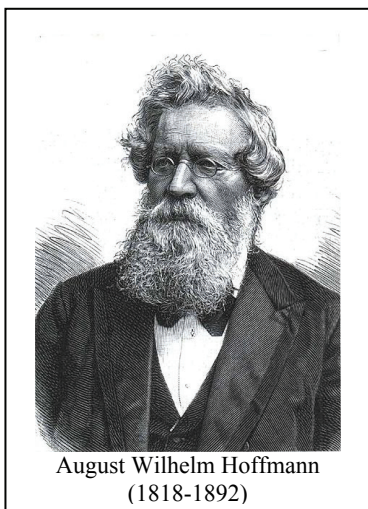
El médico y químico escocés **John Murray** que había obtenido su Diploma en Medicina en St Andrews en 1814, siendo también Lecturer, profesor de química, materia médica y farmacia en Edimburgo, expuso, en 1816 en una Carta al Editor de los “Annales of Pilosophy”, que las sales obtenidas en el análisis no eran necesariamente las disueltas en el agua. (130)

Parece ser que fue un profesor de química muy conocido y autor de dos libros “Elements of Chemistry” y “A System of Chemistry” que tuvieron varias ediciones. Sus revolucionarias propuestas aparecieron publicadas en el trabajo “Analysis of the Mineral Waters at Dunblane and Pitcaithly. Este manantial había sido descubierto recientemente y **John Murray** se propuso demostrar sus propiedades medicinales, utilizando una modificación del método de **Bergman** encontró en estas agua cloruro sódico, una pequeña cantidad de cloruro cálcico y sulfato cálcico, composición que no correspondía con las propiedades purgantes que tenían estas aguas.

No era el primero en reconocer estas anomalías, ante esta circunstancia otros habían propuesto que la eficacia de las aguas minerales se debía en gran parte al grado de pulverización de las partículas de sal en solución o alguna mística y no analizable propiedad que daba a las fuentes su eficacia.

John Murray explicó esta anomalía como una indicación de la necesidad de considerar las propiedades de la materia en disolución y explicó, que si daba el análisis como sulfato sódico y cloruro cálcico, las aguas de Dunblane tenían una composición acorde con sus efectos. Esta exposición estaba en desacuerdo con la ortodoxia química del momento que preconizaba la teoría de las afinidades desarrollada en el siglo XVIII.

El hidrólogo escocés realizó numerosas experiencias para explicar, de alguna manera, algo que quizás solo intuía y que con los conocimientos de su tiempo era imposible explicar. Faltaban setenta años de Historia de la Química para que **Svan-te Arrhenius** hablara de la existencia de iones en las aguas, verdaderos responsables de sus efectos.



August Wilhelm Hoffmann
(1818-1892)

Es una demostración de cómo desde diferentes orígenes se puede llegar a ideas similares, **John Murray** no era un fisicoquímico preocupado por las anomalías de las propiedades coligativas de las soluciones, sencillamente era un buen observador que necesitaba compaginar sus resultados médicos y químicos.

El profesor de Química del Royal Collage **August Wilhelm Hoffmann**, solucionó en parte el dilema de **Murray** presentando, en 1851, los análisis de las aguas de Londres, Kent y Hampstead en dos tablas una con los ácidos y bases, no como iones todavía, y otra con su posible estado de combinación en el agua. (130)

En esta línea de aplicación de la química analítica a las aguas minerales, tenemos que el análisis volumétrico de las de Seltz fue realizado en 1750 por **Gabriel François Venel** utilizando una solución patrón de ácido sulfúrico junto con un indicador, por primera vez, extracto de violetas para determinar el contenido de carbonato de las aguas.

La dureza de las aguas ha sido siempre tenida en cuenta, no sólo por los científicos, sino también por los usuarios que habían llegado a conocer sus efectos en las labores domésticas. Fue en el siglo XIX cuando distintos investigadores se dedicaron a estudiar la dureza del agua, que en aquellos momentos se determinaba de manera muy grosera, aunque en el siglo precedente algunos hombres de ciencia intentaron definirla y neutralizar sus efectos perniciosos.

En 1756, **Francis Home** (1720-1813) investigó el origen de la dureza y realizó una serie de experiencias con las sustancias que cuajaban el jabón. En su trabajo encontró hasta once agentes ablandadores como la “parte soluble de la cal”, que era la más importante seguida del aceite y del “espíritu del agua de mar”.

Fue en 1856 cuando el químico británico **Thomas Clark** (1801-1867) puso a punto el método que lleva su nombre, dejando definido el tipo de jabón a utilizar, el método de trabajo y la valoración del reactivo a partir de una solución de cloruro bórico. El método de **Thomas Clark** fue adoptado en Francia por el farmacéutico **Ch. Boutron** y el químico **F. Boudet**, que utilizaron el jabón de Marsella como reactivo. (99), (145)

El método hidrotimétrico de **Boutron** y **Boudet** se aplicó, pronto, a la higiene a la agricultura y a la industria, y su texto, premiado por la Academia de Ciencias de Paris en 1856, alcanzaba las siete ediciones en 1882. (54)

Como señala **Ferenc Szabadváry**, otra determinación de la dureza muy utilizada se realizaba con hidróxido sódico y carbonato sódico, método desarrollado por **Vince Wartha** (1844-1914) e **Ignác Pfeiffer** en 1882, que se mantuvo vigente hasta la introducción del EDTA por **Gerold Schwarzenbach** (1904-1978) ya en 1940. (236)

También en el análisis de las aguas se distingue otro farmacéutico del siglo XVIII, el francés **Simon Bolduc**, que entre otros trabajos interesantes para nosotros tiene el de haber sido el primero que encontró sulfato sódico en las aguas españolas de Vaciamadrid. (99)

Los farmacéuticos franceses tuvieron un gran protagonismo en estas fechas en el análisis de las aguas mineromedicinales y **M. Longchamps** fue pensionado por la Academia y el Estado para que realizara oficialmente los análisis de las aguas cuando se quería conseguir su clasificación como mineromedicinales y debemos al farmacéutico y profesor de Química de Lyon **M. Dupasquier** (1793-1848) el método para determinar los sulfuros volumétricamente mediante el yodo. (77)

Vemos como los químicos analizaban ya en el siglo XVIII las aguas minerales, pero en el siguiente, la atención había cambiado hacia al control de las de consumo público, desde el momento en que **John Simon** (1816-1904) demostró que algunas de las epidemias sufridas por ciudades industriales se debían al agua de la red.

Se necesitaba demostrar que la presencia de materia orgánica indicaba un peligro de contaminación y tenía que ser analizada. En 1865, **William Allen Miller**

(1817-1870) publicó el método para medir la materia orgánica existente en el agua por el consumo de permanganato potásico. (130)

La Química, como en otros muchos casos, había puesto en manos de los científicos un amplio abanico de técnicas para el control de la calidad de todo tipo de aguas con el consiguiente beneficio de los usuarios, ahora haremos un breve resumen de las biografías de alguno de estos pioneros

RICHARD KIRWAN 1735-1812

Nació en Irlanda en 1735, donde estudió y practicó la abogacía. Posteriormente en Dublín se interesó por las ciencias como un entretenimiento, principalmente el análisis químico. Falleció en Dublín en 1812.



Richard Kirwan
(1735-1812)

El principal motivo de su trabajo fue conseguir que los métodos de análisis de aguas de **Torbern Bergman** resultaran más rápidos y sencillos. Su trabajo fue publicado en Londres en 1799, con el título “An Essay on the Analysis of Mineral Waters”.

La primera parte del libro describe los compuestos que se pueden encontrar en el agua, en la segunda describe las pruebas que se pueden aplicar para identificar varios de ellos.

En su libro ya no utilizó la nomenclatura de los seguidores del flogisto y propuso un método para calcular el total de sales contenidas en el agua sin necesidad de un análisis cuantitativo. Este sistema se basaba en la determinación del peso específico, al que restaba una unidad y el resultado lo multiplicaba por 1,4. **Kirwan** reconocía que no era exacto pero el error no superaba el 1 ó 2 %.

Kirwan intentaba resolver el problema que ya inquietaba a muchos químicos, encontrar qué ácido y qué base habían reaccionado para formar la sal, así como su concentración, pero su método era irrealizable y complicado pues intentaba adelantar, a través del análisis de las aguas minerales, 85 años de la Historia de la Química. (236)

EDWARD FRANKLAND 1825-1899

Nació en Churchtown en 1825 y murió en Golas, Noruega en 1899. Tuvo como profesor a **Bunsen** en Alemania y se especializó en estudiar los compuestos órgano metálicos, al tiempo que inventó, en 1852, la teoría de la valencia que abriría la puerta a la tabla periódica de **Mendeléev**

Pero no es por estos importantísimos estudios por lo que traemos a este trabajo al químico inglés, sino por su gran trabajo iniciado en 1868, relacionado con la contaminación de los ríos de la industrializada Inglaterra, ya que desde 1865 a 1876 trabajó como analista oficial de las aguas de Londres.

Fue miembro activo de la comisión formada en 1868 para estudiar la contaminación de los ríos, el gobierno le proporcionó un laboratorio completamente equipado, en donde, durante seis años, llevó a cabo las investigaciones necesarias para conocer la contaminación de los cauces. (130)

Edward Frankland puso a punto un método para determinar carbono y nitrógeno en los residuos obtenidos por evaporación de muestras de agua, para calcular su contaminación, mediante oxidación con óxido de cobre y medida del anhídrido carbónico formado. (218)

Pero existieron otros muchos analistas dedicados al estudio de las aguas. El ya citado **William Allen Miller**, profesor de Química en el King College de Londres, publicó en 1865 su “Analysis of Potable Water” en el que incluía el análisis de materia orgánica, *putrefying matter*, verdadero problema en el caso del agua de la red, pero que ya se incluía en los informes de las aguas minerales. (130), (218)

Winslow Anderson publicó en 1889 un libro titulado “Mineral Springs and Health Resorts of California”, con un subtítulo que podríamos traducir como “con un completo análisis químico de cada una de las más importantes aguas minerales del mundo”.

El libro que utilizo para este trabajo es una versión facsímil adquirido este año y que carece de fecha de reimpresión. El texto recoge en veinte páginas los análisis de los principales manantiales europeos entre los que no se encuentra ningún español.

De los manantiales europeos analizados hay nueve franceses, uno de ellos realizado por la Academia de Ciencias de París. En Alemania se sitúan diez y ocho balnearios, con trabajos de analistas del prestigio de **Liebig**, **Bunsen**, **Hoffmann**, **Bauer**, y **Fresenius**, este en siete casos.

En la antigua Bohemia hay nueve manantiales analizados, y seis en Prusia con trabajos de **Liebig, Bischoff** y **Mohr**. En Inglaterra se sitúan siete balnearios con un trabajo de **Hoffmann**, y los restantes en Austria, Baviera, Moravia, Silesia, Bélgica y Suiza, en este país uno de los análisis lo realizó **Kekulé**.

El resto del libro está dedicado al análisis de casi doscientos manantiales californianos cuyos análisis están realizados, en su mayoría, por el autor del libro el doctor **Winslow Anderson**. (8)

El primer capítulo del libro de **Cristopher Hamlin** se titula “The most Difficult Operation in Chemistry: The Analysis of Mineral Waters”, exactamente las mismas palabras que hace más de doscientos años le dijo el químico **Casimiro Ortega** al viajero **John Talbot Dillon** cuando el viajero se interesó por los análisis de las aguas del balneario de Trillo. (130)

*“Dr Ortega, after referring us to Macquer, and other eminent chemists, who all agree, that the analysis of water, is the **most difficult operation of chemistry**, as it tends to discover that union, which nature by flow and secret steps, forms in water, and other sustances, in its most occult and abstruse motions.* (89)

Esta frase, cuya traducción ya hemos utilizado anteriormente y que ahora incluimos literalmente, pone de manifiesto el respeto que siempre han tenido los analistas a una sustancia tan compleja, controvertida por sus propiedades, beneficios y peligros, que utiliza el hombre de manera continua confiado en que otros la conocen bien y la controlan.

Para ayudar a los que nos dedicamos a esta tarea clasificada como difícil, el análisis químico de aguas hay un texto de referencia y, en mi opinión, verdadera Biblia y libro de cabecera, es el “Standard Methods” en sus diferentes ediciones. La primera de ellas data de 1905 y cada edición presenta mejoras significativas de la metodología analítica.

Les faltaron veinte años a los analistas incluidos en este texto para disponer de tan valiosa herramienta de trabajo. Pero ya por entonces, existía una gran inquietud profesional en los Estados Unidos de Norteamérica por disponer de un texto de referencia y en 1880 se creó un comité especial en la Chemical Section of American Association for the Advancement of Science encargado de preparar métodos uniformes y eficaces para el análisis de las aguas.

El trabajo de este comité dio sus frutos y en 1889 el J. Anal. Chem 3:398 (1889) publicaba un trabajo titulado “A method, in Part, for the Sanitary Examination of Water, and for the Statement of Results, Offered for General Adoption”. El informe

se refería sólo a cinco temas: amonio libre y albuminoideo, capacidad de consumo de oxígeno, nitrógeno total como nitratos y nitritos, nitrógeno como nitritos y presentación de resultados. (15)

Hay que destacar que en este primer informe se manifestaba la necesidad de conocer químicamente la presencia de posibles contaminaciones microbiológicas a través de los metabolitos y la importancia de ofrecer una correcta presentación de los resultados.

En 1895, los miembros de la American Public Health Association reconocieron la necesidad de utilizar métodos bacteriológicos para el examen de las aguas y convocaron una reunión con especialistas en el tema para discutir el problema, creándose una comisión cuyo trabajo cristalizó en un informe presentado en 1897, "Proc. APHA 23:56 (1897), cuyas conclusiones fueron rápidamente aceptadas.

En 1899, la APHA nombró otra comisión encargada de ampliar los procedimientos estándar a todos los métodos utilizados en el análisis de las aguas y su informe se publicó en 1905 con el título de "Standard Methods of Water Analysis" e incluía métodos físicos, químicos, microscópicos y bacteriológicos para el análisis de las aguas constituyendo, realmente, la primera edición de los "Métodos Estándar".

Periódicamente y con algunas variaciones en el nombre, han ido apareciendo sucesivas ediciones, con más contenido y facilidades de uso, hasta la actual edición número 21. Seguramente, los conocimientos y el espíritu de muchos de los analistas citados aquí citados fraguaron esta magnífica publicación.