



Proposta didàctica per a l'anàlisi de fosfats en aigües

Àngels Olivella Costa
INS Baix Empordà de Palafrugell. Departament d'Electricitat.
molivel6@xtec.cat

Liliu Martínez
INS Baix Empordà de Palafrugell

Maya Morales
INS Baix Empordà de Palafrugell

Salma Talhi
INS Baix Empordà de Palafrugell

Resum • El fosfat és un nutrient imprescindible per a la producció primària, igual que els nitrats, tot i que sovint és menys abundant i més limitant. Però, com tot paràmetre, si supera unes concentracions determinades es converteix en un risc de contaminació pel medi natural. Si n'hi ha en excés, provoca eutrofització (excés de nutrients, bàsicament nitrogen i fòsfor). Els fosfats presents en aigües poden tenir un origen natural, a causa del rentat de la conca (sobretot per meteorització de les roques amb fòsfor i per una posterior dissolució en l'aigua de la pluja) o antropogènic, causat per la contaminació de l'home. Aquesta experiència té com objectiu final que les alumnes aprenguin a quantificar els fosfats presents en aigües. Inclou l'aprenentatge dels següents aspectes didàctics.

Els fosfats

- Introducció

Principi de funcionament de l'espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus

- Preparació de la solució mare d'hidrogenfosfat de potassi (KH_2PO_4)
- Preparació de solucions per a les rectes de calibratge
- Determinació de la longitud d'ona de màxima absorbància
- Determinacions addicionals de la qualitat de l'aigua
- Determinacions d'ortofosfats per colorimetria

La següent experiència didàctica consta de set sessions amb una duració total de 8 hores. A continuació es descriu el contingut de les sessions. L'objectiu és que tot el treball es vegi reflectit en un blog que les estudiants elaboraran a mesura que fan l'experiència didàctica. El blog ha de seguir el mateix esquema que les sessions presentades en aquest document. Aquesta experiència didàctica s'ha dut a terme amb les tres alumnes de 4t d'ESO, que apareixen com a coautores, en l'assignatura de treball de recerca en ciències socials.

Paraules clau • contaminació aigües, fosfats, eutrofització, espectrofotòmetre visible

Didactic experience for the analysis of phosphates in waters

Abstract • Phosphate, as nitrates, is an essential nutrient for primary production, although it is often less abundant and more limiting. However, like any parameter, if it exceeds certain concentrations, it becomes an environmental risk by causing eutrophication (excess of nutrients, mainly nitrogen and phosphorus).



Phosphates present in water may have a natural origin, due to washing of the basin (mainly by the weathering of the rocks with phosphorus and by a subsequent dissolution in the water of rain), or an anthropogenic origin, caused by human contamination. The final objective of this experience will be that students learn to quantify phosphates present in water. It includes the following learning items:

Phosphates

- Introduction

Principle of operation of the visible spectrophotometer ONDA V-10 plus

- Preparation of the potassium hydrogenophosphate solution (KH_2PO_4)
- Preparation of solutions for the calibration curves
- Determination of maximum wavelength absorbance
- Additional analysis of water quality: pH and turbidity
- Analysis of ortophosphates by colorimetry

This science education experience involves seven sessions and a total of eight hours. The content of the sessions is described in this article. The final objective is for students' work to be shown in a blog that they themselves will elaborate while working on the experience mentioned above. The blog will include the same items mentioned above. This science education experience has been carried out with three students of 4th of ESO (secondary compulsory education) in the subject of "social sciences' research project".

Keywords • Water contamination, phosphates, eutrophication, spectrophotometer visible

SESSIÓ 1. ELS FOSFATS: ORIGEN, COM ELS REPRESENTEM, CONCENTRACIONS I CONCEPTE D'EUTROFITZACIÓ (1 h)

Activitat programada: Explicació sobre els fosfats que inclourà les següents seccions: (1) Introducció: vídeo explicatiu fet per les alumnes; (2) Els fosfats: a) El fòsfor, b) Origen, c) Conseqüències de l'excés de fosfats, d) Per què els mesurem i com els representem, e) Com podem evitar la contaminació per fosfats, f) Beneficis dels fosfats per la salut, g) Sabies que?, h) Exemples d'aigües eutrofitzades (Figura 1).



Figura 1: Mostra d'una aigua d'una bassa presa a Pals (bosc encantat de Pals, zona del Quermnay) amb un evident estat avançat d'eutrofització

Material: Es donarà una sèrie d'informació bibliogràfica per tal que les alumnes vagin introduint al blog.

Tasques docent: Donar les explicacions bàsiques sobre els fosfats i proporcionar diferents fonts sobre els fosfats. Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la SESSIÓ 1.

Tasques estudiants: Recollir les idees més importants. Formular preguntes després de cada explicació. Afegir al blog una subpàgina anomenada: Els fosfats. Els estudiants hauran d'incloure al blog la informació sobre aquest tema.

SESSIÓ 2. ESPECTROFOTOMETRIA: PRINCIPI DE FUNCIONAMENT DE L'ESPECTROFOTÒMETRE VISIBLE V-10 PLUS (1 h)

Activitat programada: Presentar l'espectrofotòmetre V-10 plus en el marc de l'espectrofotometria, les principals parts i el principi de funcionament. L'espectrofotometria és un mètode científic utilitzat per mesurar quanta llum absorbeix una substància química quan un feix de llum passa a través de la solució. La quantificació de la intensitat de llum que surt de la solució es basa en la Llei de Beer-Lambert. L'espectrofotometria visible és quan el feix de llum comprèn longituds d'ona compreses entre 380 nm i 780 nm (anomenat espectre visible).

Material: L'espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus es troba al departament d'electricitat del INS Baix Empordà (Figura 2).

Tasques docent: Explicar mitjançant uns esquemes ja preparats pel professor i les alumnes les activitats programades, explicar el funcionament del software de l'equip i els conceptes d'absorbància (relació entre intensitat de sortida i intensitat d'entrada $A = I_0/I$) i transmitància ($T = -\log(I_0/I)$). Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la SESSIÓ 2.

Tasques estudiants: Recollir les idees més importants de l'explicació. Formular preguntes després de l'explicació. Creació d'un blog on s'exposin les idees principals exposades i crear una pàgina dins del blog anomenada "Espectrofotometria" i una subpàgina anomenada "Espectrofotometria visible". La informació es pot recollir en forma de vídeo.

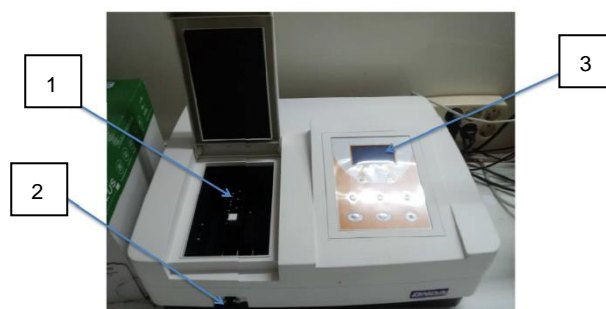


Figura 2: Espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus 1. Posició cubetes; 2. Maneta de canvi; 3. Lectura de les mesures.

SESSIÓ 3. PREPARACIÓ DE LA SOLUCIÓ MARE DE FOSFATS (1 h)

Activitat programada: Preparació solució mare de fosfats de concentració 100 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$

Material:

- Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
- Matràs de 500 mL amb tap
- Pipetes i pipetejador
- Aigua destil·lada i lleixiu
- Escovilló
- Hidrogenfosfat de potassi KH_2PO_4

Tasques docent: Plantejar el problema de càlcul dels grams necessaris de KH_2PO_4 per tal d'obtenir una solució de 100 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ (han de resultar 71,64 mg KH_2PO_4). Vetllar per la comprensió del contingut, aclarint dubtes. Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la SESSIÓ 3.

Tasques estudiants: Formular preguntes, fer el càlcul dels grams necessaris de KH_2PO_4 , cercar informació sobre el KH_2PO_4 i fer fotos del procediment per incloure-ho al blog.

SESSIÓ 4. PREPARACIÓ DE LES SOLUCIONS PER A L'OBTENCIÓ DE LA RECTA DE CALIBRATGE (2 h)

Activitat programada: Preparació de sis solucions de fosfats de concentracions de 1 mg/L, 3 mg/l, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L. Aquestes solucions serviran per preparar la recta de calibratge utilitzada per quantificar la quantitat de fosfats presents en aigües.

Material:

- Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
- Cubetes
- 6 Matrassos de 100 mL amb tap
- Pipetes i pipetejador
- Aigua destil·lada i lleixiu
- Escovilló
- Solució de 100 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$
- Flascons de 10 mL

Tasques docent: Supervisar els càlculs i atendre a les preguntes. Vetllar per la comprensió del

contingut, aclarint dubtes. Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la SESSIÓ 4.

Tasques estudiants: A partir de la solució mare de 100 mg/L (Sessió 3) preparar en matrassos aforats solucions de 1 mg/L, 3 mg/l, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L. Fer els càlculs corresponents. Prendre una mostra de 5 mL de cada solució i introduir-hi els reactius per a la determinació dels fosfats (les mostra s'han de deixar 6 h en un lloc fosc per tal que els reactius reaccionin i aparegui la coloració blava característica de la presència de fosfats). Fer fotos del procediment i penjar-ho al blog



Figura 3: Solució mare de 100 mg/L (matràs de 500 mL) i quatre solucions patró (matrassos de 100 mL)

SESSIÓ 5. DETERMINACIÓ DE LA LONGITUD DE MÀXIMA ABSORBÀNCIA CORRESPONENT ALS FOSFATS (1 h)

Activitat programada: Escollir la longitud d'ona en que els fosfats presenten una màxima absorbància. Aquesta longitud d'ona s'utilitzarà en tots els assajos. S'ha estudiat l'absorbància en el rang de longitud d'ona que va de 810 nm a 830 nm (variant de 1 en 1 nm).

Material:

- Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
- Cubetes
- Aigua destil·lada i lleixiu
- Escovilló
- Visocolor ECO Phospat Test
- Mostra de 5 mL de 40 mg/L de fosfats preparada en la sessió 4

Tasques docent: Mostrar com es determina l'absorbància amb el software de l'espectrofotòmetre. Recordar els conceptes d'absorbància i transmittància. Explicar els tipus de fosfats i quins són els que es determinen colorimètricament amb l'espectrofotòmetre visible: com s'afegeixen els reactius que donen la coloració blavosa, característica de la presència d'ortofosfats. Vetllar per la comprensió del contingut, aclarint dubtes. Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la SESSIÓ 5.

Tasques estudiants: Prendre una mostra de 40 mg/L preparada en la sessió anterior. Fer un gràfic Excel de les absorbàncies calculades per cada longitud d'ona (Fig. 4). L'absorbància es calcula a partir d'un protocol escrit i que s'ha traduït del manual de l'equip. Per a cada longitud d'ona s'ha d'anotar l'absorbància corresponent (mesura la quantitat d'intensitat absorbida per la mostra a una longitud d'ona donada). Seguidament s'anota la longitud d'ona que correspon una màxima absorbància (en el nostre cas ens va donar 824 nm). Aquesta és la que es farà servir en totes les mesures. Anotar el procediment i resultats en el blog.

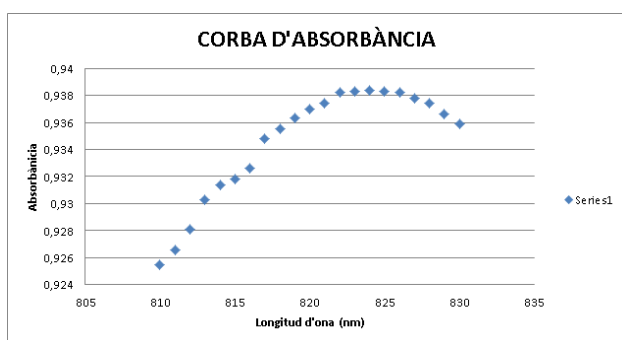


Figura 4: Perfil de la corba d'absorbància en funció de la longitud d'ona d'una mostra amb un evident grau d'eutrofització. La longitud d'ona que va donar una màxima absorbància va ser a 824 nm

Una altra tasca a fer és la taula 1 que relaciona les absorbàncies amb les concentracions de les solucions a 824 nm. Aquesta taula ens serà útil per predir de forma aproximada la concentració de fosfats en una mostra (prèvia mesura de l'absorbància) i així poder preparar en la sessió 7 la recta de calibratge que ens servirà per quantificar els ortofosfats d'una mostra.

Concentració (mg/L)	Concentració
1	
3	
5	
10	
20	

Taula 1: Relació entre absorbàncies i concentracions de les solucions patró.

SESSIÓ 6. DETERMINACIONS ADDICIONALS DE LA QUALITAT DE L'AIGUA: PH I TERBOLESA (1 h)

Activitat programada: Determinar la terbolesa i el pH de mostres d'aigües. Relacionar aquests paràmetres amb els fosfats.

Material:

- Turbidímetre
- Tires reactives per l'anàlisi del pH
- Mostres d'aigües
- Mostres de 5 mL de les solucions patró (preparades Sessió 4)

Tasques docent: Mostrar el funcionament del turbidímetre (Figura 5). Explicar els conceptes de pH i terbolesa i la seva relació amb els nutrients. Vetllar per la comprensió del contingut, aclarint dubtes. Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la SESSIÓ 6.

Tasques estudiants: Fer les determinacions de la terbolesa i el pH en una bassa que hi ha a l'escola (Figura 6). Fer fotos del procediment i incloure-ho en el blog.



Figura 5: Turbidímetre amb una mostra d'aigua que mesura la terbolesa.



Figura 6: Bassa de l'institut INS Baix Empordà. L'aigua de la bassa s'empra per regar l'hort ecològic.

SESSIÓ 7. DETERMINACIÓ D'ORTOFOSFATS PER COLORIMETRIA. (1 h)

Activitat programada: Configuració de la recta de calibratge i quantificació per colorimetria dels fosfats, en forma d'ortofosfats, presents en diverses mostres d'aigua i anàlisi del pH i la terbolesa.

Material:

- Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
- Cubetes
- Aigua destil·lada i lleixiu
- Escovilló
- Visocolor ECO Phospat Test

Mostres problema de 5 mL d'una aigua natural eutrofitzada (cada alumna prendrà una mostra)

Mostres de 5 mL de concentracions de 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L (preparades sessió 4)

Tasques docent: Mostrar el funcionament del software de l'espectrofotòmetre per tal de configurar els paràmetres per obtenir les rectes de calibratge i posterior quantificació del contingut de fosfats en les mostres recollides per l'estudiant. Explicar les diferències entre els orto, meta i piro fosfats. Vetllar per la comprensió del contingut, aclarint dubtes. Es demana a l'alumnat que elabori un blog que ha de contenir els punts de la sessió 7.

Tasques estudiants: Primer es mesurarà l'absorbància de la mostra problema i a partir de la

Taula 1 es predirà la concentració de la mostra. Es prendran tres punts de la recta de calibratge que compreguin la concentració problema. Per exemple si es prediu una concentració d'entre 10 i 20 mg/L es faran servir les solucions de 5, 10 i 20 mg/L. Seguir el protocol estandaritzat que la docent mostrarà per obtenir les rectes de calibratge (construïm una recta de 3 punts) i per quantificar la mostra. Cada alumna haurà de recollir una mostra d'aigua i afegir-hi els reactius per a l'anàlisi de fosfats (Figura 7) i fer les determinacions del pH i la terbolesa. Fer fotos o un vídeo del procediment i incloure-ho en el blog. Els resultats obtinguts de la qualitat de l'aigua de la bassa de l'escola es presenten a la taula 1.

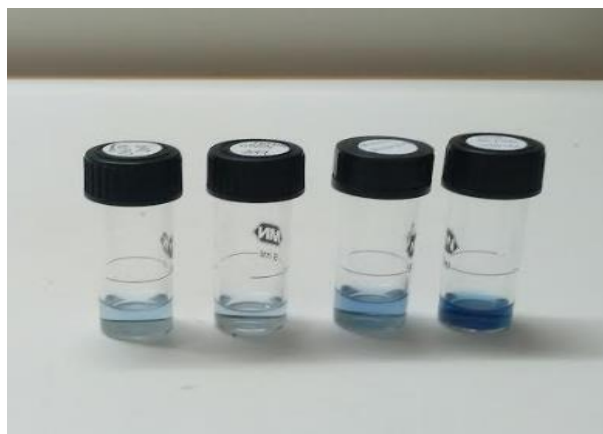


Figura 7: Mostres d'aigües un cop s'hi han afegit els reactius per a la determinació de fosfats

Vam mesurar la concentració de fosfats a la bassa de l'escola en tres dies diferents, i ho vam relacionar amb la terbolesa i el pH (Taula 2). Partim del dia 05/04 amb una concentració d'ortofosfats d'uns 4 mg/L (Figura 8). Feia pocs dies que la bassa s'havia omplert de l'aigua de l'aixeta. La bassa de l'escola, malgrat ser aigua neta, és una aigua que si el pH puja el procés d'eutrofització s'accelera de forma molt ràpida, ja que no hi ha moviment de l'aigua. Cal recordar que si bé l'eutrofització incipient en aigües corrents es troba entre 0.1 i 0.2 mg/L, en aigües tranquil·les és de 0.005-0.01 mg/L i que tant sols 1 gram de fosfat provoca el creixement de 100 grams d'algues. Aquestes algues moren, els processos de descomposició dels quals donen lloc a una demanda d'oxigen de 150 grams. Per això es considera que una aigua amb un procés avançat d'eutrofització és una aigua contaminant pel medi aquàtic. En vista del perill potencial per a les aigües

superficials, la directiva EU 91/271 /CEE s'especifica uns valors límit per a l'abocament de compostos de fosfats a les aigües receptores. En funció de la mida de l'EDAR, aquests valors són 2 mg / L P total (10.000 - 100.000 he) o 1 mg / L P total (> 100.000 he). El dia 12/04 la concentració de fosfats va augmentar considerablement (> 20 mg/L). No vam poder quantificar de forma exacta la concentració ja que no ens va donar temps de preparar una recta de calibratge que inclogués el rang de concentracions a mesurar.

Dia	Terbolesa NTU	pH	Fosfats mg/L	Temperatura aigua (°C)
5/04/2019	-	-	4	-
12/04/2019	9.35 6.97 6.83	8	>20	11
24/04/2019	10.90 47.75 9.91	7	9.1	11

Taula 2: Resultats obtinguts de la qualitat de l'aigua de la bassa de l'escola



Figura 8: L'aigua de la bassa el dia 05/04/2019. L'aigua es veu neta tot i que conté algunes petites partícules de fulles i branquetes

És important relacionar aquest augment de la concentració de fosfats amb la quantitat de pluja caiguda. Entre els dies 5 i 12 /04 la pluja acumulada va ser de 10.6 L/m² (http://www.meteopalafrugell.net/resum_dades.asp) fet que va provocar un increment de pH en l'aigua de la bassa. L'increment de pH i el fet que l'aigua

sigui estanca van afavorir el creixement de les algues de forma molt ràpida (Figura 9). Si comparem aquests resultats amb els obtinguts en el Riu Ter podem constatar que la quantitat de fosfats determinada en l'aigua de la bassa de l'escola és molt superior a la del riu (<http://www.ub.edu/barcelonarius/web/index.php/indicadors-fisicoquimics2016/fosfats>). A les zones de Vic i Manlleu les concentracions de fosfats superen els 0.5 mg/L, a les quals el risc d'eutrofització és molt elevat. Això és degut a que l'aigua analitzada és una aigua tranquil·la en que la concentració crítica per iniciar-se l'eutrofització és molt més baixa, tal i com s'ha dit anteriorment. Cal esmentar que el contingut de fosfats determinats en aquestes aigües és molt superior a la ingesta màxima permesa en humans que és de 2.2. mg/L. En quant a la terbolesa es pot observar que el dia 24/04 l'aspecte de l'aigua és molt heterogeni d'aquí que els mesuraments siguin tan dispars, ja que s'observa la presència de moltes fulles, insectes i partícules vegetals en suspensió. La terbolesa també és un indicador del grau d'eutrofització, ja que si aquesta és d'origen orgànic fa augmentar el pH de l'aigua i per tant el procés d'eutrofització s'accelera.



Figura 9: L'aigua de la bassa de l'escola el dia 12/04. S'observen restes vegetals flotant. L'aigua està tèrbola amb tonalitat verdosa amb clars símptomes d'eutrofització

Finalment dir que una de les principals dificultats que vam trobar és a l'hora de quantificar els fosfats i preparar la recta de calibratge en el rang correcta. La concentració de fosfats del dia 12/04 va ser més alta de l'esperada i no vam tenir temps de preparar la recta de calibratge per quantificar la concentració. Per a una correcta quantificació, la concentració

desconeguda de fosfats ha d'estar dins el rang de la recta de calibratge.

CONCLUSIONS

La valoració de l'experiència ha estat molt positiva. Les alumnes han après coneixements molt pràctics d'espectrofotometria, del concepte de recta de calibratge i quantificació d'un contaminant (preparació de solucions patró, relació entre absorbàncies i concentracions) i també conceptes d'anàlisi d'aigües. És cert que amb el test Visocolor ECO Phospat es pot quantificar el contingut de fosfats ja que aquest ofereix un anàlisi qualitatiu de

la concentració de fosfats en funció de la coloració blavosa un cop s'hi han afegit els reactius, però l'ús de l'espectrofotòmetre visible dona uns coneixements molt avançats de la quantificació d'un contaminant a nivell de laboratori, extrapolable a altres contaminants presents en aigües. L'avaluació ha estat en forma de treball i presentació power point. Els docents hem valorat de forma molt positiva el treball fet per les alumnes i l'aprenentatge resultant i s'ha pensat que per millorar el seu aprenentatge i la forma de presentació als seus companys seria millor la preparació d'un blog que les alumnes compartiran al llarg de totes les sessions.