

DETERMINACIÓN DE LA DQO MEDIANTE FIA CON DIGESTIÓN POR MICROONDAS Y ESPECIACIÓN DE CROMO EN FASE SÓLIDA ACOPLADO A ICP-OES.

César Almeida, Mariana Gutierrez, Soledad Oliva González; Miguel Mallea; Patricia González, Luis Martinez

Instituto de Química de San Luis, INQUISAL (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, San Luis, C.P. D5700BWQ, Argentina. almeida@unsl.edu.ar

Introducción

La demanda química de oxígeno (DQO) es el método más utilizado en la determinación de materia orgánica en sistemas acuosos [1-2]. La DQO está relacionada con la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica. Para ello se utiliza un oxidante fuerte, por lo general $K_2Cr_2O_7$; que se utiliza en combinación con ácido sulfúrico en ebullición. Después de una etapa de digestión de reflujo, llevado a cabo normalmente en recipientes abiertos, el exceso restante de oxidante se valora o la cantidad de Cr (III) generado por la reducción del Cr (VI) se determina espectrofotométricamente [3].

El objetivo de este trabajo fue desarrollar y optimizar un método para evaluar DQO en muestras de agua, reduciendo el uso de reactivos y tiempo de operación. Esto se logró empleando análisis por inyección de flujo (FIA); lo que permiten un rápido análisis de muestras, una rápida estandarización; buena repetitividad; una reducción considerable de consumo de reactivos, baja producción de residuos, y una buena sensibilidad analítica a través del acoplamiento a técnicas de preconcentración / separación. En este sistema FIA se utilizó la digestión por microondas (MW) que permite la reducción de tiempo; además se acoplo a una extracción en fase sólida, utilizando carbón activado (CA) para la especiación de cromo [4].

Resultados

Procedimiento y reacción

El sistema FIA empleado se muestra en la figura 1. Las muestras (2 mL) y solución oxidante fluyeron a través de líneas diferentes y se fusionaron justo antes del horno de microondas, donde se produjo la reacción (V1 la válvula en la posición a). La solución resultante se enfrió en un baño de hielo (4 °C) y este flujo se inyectó a través de una "T", dentro de un flujo de 10 veces mayor de una solución tampón (pH 5,0). Este flujo atraviesa la mini-columna de CA con la válvula en posición V1 en posición S y la válvula V2 en posición de carga (a) para permitir la retención de Cr (III) (tiempo transcurrido 2,83 minutos).

Después de la carga, la línea de muestra (S) se vació, mientras que la línea de solución tampón se mantuvo en flujo. La bomba peristáltica (P1) se detuvo y la válvula V2 fue cambiado a la posición de inyección (b). En este paso, la solución de HNO₃ (1%) pasa a través de la una minicolumna cónica, provocando la desorción de Cr (III), lo que hace que se dirija al detector del ICP-OES. La señal se registra como la altura del pico, que es proporcional a la cantidad de Cr (III) retenido, que a su vez, es proporcional a la materia orgánica en la muestra (tiempo transcurrido 0,84 min).

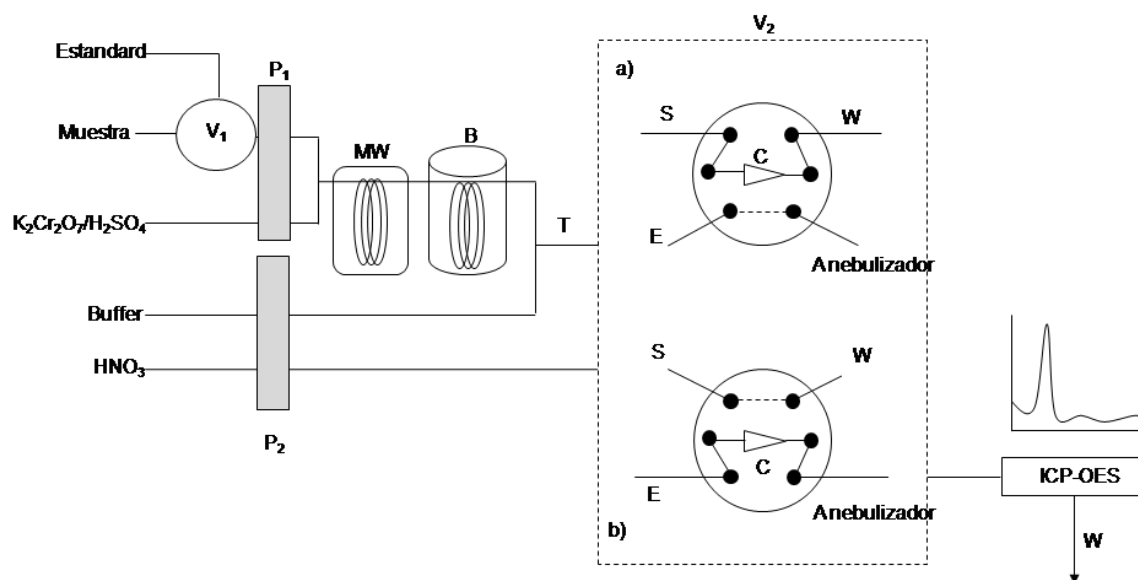


Figura 1. S, Muestra; B, buffer; E, eluyente; W, desecho; P₁ y P₂, bomba persitáltica; MW, microonda; B, baño de hielo; T, conector “T”; C, minicolumna con carbón activado; V₁ y V₂, válvula de inyección.

Optimización de tiempo de digestión y velocidad de flujo

La optimización de método se realizó mediante diseño experimental Doehlert. Para ello se empleó una solución de ftalato ácido de potasio (FHK) cuyo DQO teórico fue 200 mg O₂ L⁻¹. La matriz Doehlert y sus respectivos niveles se agrupan en la Tabla 2 y la superficie de respuesta obtenida se muestra en la figura 2. Los valores óptimos encontrados fueron de una velocidad de flujo 6,64 mL min⁻¹ y MW 360 W.

Cifras de mérito

La curva de calibrado se realizó con siete niveles de concentración (10, 20, 50, 100, 200, 500 y 850 mg O₂ L⁻¹). Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,999 y la desviación estándar relativa (RSD) calculada fue de 0,30%. El límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) fueron 0,936 mg O₂ L⁻¹ y 2,777 mg O₂ L⁻¹ respectivamente para 1 mL de solución de la muestra.

Factores	Niveles			
	(-) Bajo	(+) Alto		
Flujo (FR, mL min ⁻¹)	5	9		
Potencia microondas (W)	150	550		
Corrida	FR	W	DQO^a	Varianza
1	-1	0	111,46	2,77
2	-0,5	-1	55,43	2,02
3	-0,5	+1	89,05	1,28
4	0	0	199,25	4,48
5	+0,5	-1	42,36	3,20
6	+0,5	+1	98,39	2,40
7	+1	0	51,7	3,36

^a Replicas =5

Table 1. Diseño de Doehlert.

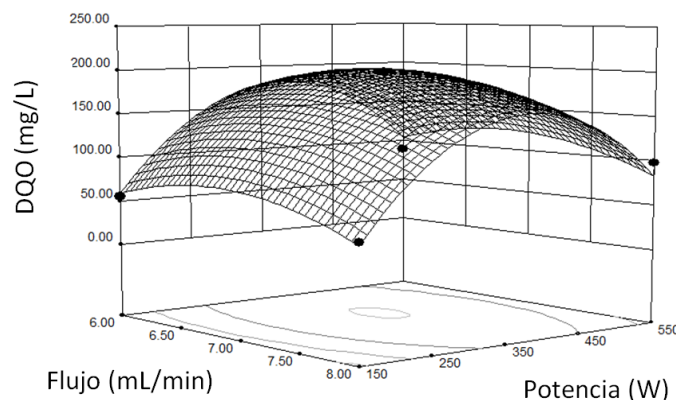


Figura 2. Superficie respuesta.

Estudio de recuperación y aplicación a muestras reales.

El método desarrollado fue aplicado a muestras de ríos y efluentes (tabla 2). Todas las muestras fueron analizadas por el método convencional de reflujo cerrado y el método propuesto. Los valores de recuperación fueron siempre > 96%, mostrando que el procedimiento es preciso.

Los cloruros son la principal fuente de problemas en la determinación de DQO, por lo general, este problema se resuelve mediante la adición de HgSO₄ a la muestra [3]. Se estudió este problema mediante la adición de una concentración de cloruros de tres veces mayor a la soportada por el método estándar (3000 mg Cl L⁻¹) (tabla 4) a la solución KHP estándar, sin añadir HgSO₄. Una prueba de ANOVA fue realizada, y no se observaron diferencias significativas (p < 0,05).

Muestra	Método estandar				Método propuesto			
	DQO (mg L ⁻¹)			R (%)	DQO (mg L ⁻¹)			R (%)
	inicial	agregado ^b	encontrado		inicial	agregado	encontrado	
Ef. doméstico	283 ± 6	100	382 ± 3	99	285 ± 6	100	382 ± 2	98
Ef. Industrial 1	476 ± 8	150	620 ± 3	96	478 ± 8	150	623 ± 2	97
Ef. Industrial 2	726 ± 7	150	870 ± 3	96	728 ± 7	150	872 ± 3	96
Río 1 (baja salinidad)	27 ± 2	25	52 ± 2	98	29 ± 1	25	54 ± 1	99
Río 2 (alta salinidad)	35 ± 2	25	59 ± 2	96	37 ± 2	25	61 ± 2	97

Tabla 2. ^a Media ± DS, n=5; ^b material orgánico como KHP; ^c Muestra analizada luego de dilución. R: recuperación, Ef: efluente

DQO (mg L ⁻¹) ^a			
Teórico	Agua destilada ^b	+1000 mg L ⁻¹ Cl ⁻ ^b	+3000 mg L ⁻¹ Cl ⁻ ^b
10	10.2 (1.6)	10.3 (1.8)	10.8 (3.9)
50	50.6 (2.3)	50.8 (2.5)	51.7 (2.9)
100	100.6 (2.2)	101.4 (3.1)	103.2 (3.8)
200	201.6 (3.1)	201.3 (2.7)	204.5 (3.2)

Tabla3. ^a número de réplicas =5. ^b Media ±DS.

Conclusiones

El método desarrollado permite analizar 18 muestras h⁻¹, reduciendo considerablemente tiempo de análisis. Cubre un amplio rango lineal de 2,78 a 850 mg O₂ L⁻¹, con un límite de detección excelente de 0,936 mg O₂ L⁻¹.

El método permite determinar efluentes con baja o elevada concentración de materia orgánica (previa dilución las muestras); incluso con elevada concentración de cloruros sin la necesidad de añadir HgSO₄.

La automatización del método; reducción de volumen de reactivo y la emisión de residuos peligrosos, junto a una buena reproducibilidad y precisión; hacen que el método sea una herramienta prometedora para los controles de calidad del agua.

En resumen, este método es simple, automático y ambientalmente sustentable.

Referencias

- [1] M.L. Davis, D.A. Cornwell, Introduction to Environmental Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, Boston, 1998.
- [2] C.N. Sawyer, P.L. McCarthy, G.F. Parkin, Chemistry for Environmental Engineering, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1994.
- [3] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., Centennial Ed, APHA-AWWA-WEF, Washington DC, 2005.
- [4] R.A. Gil, S. Cerutti, J.A. Gásquez, R.A. Olsina, L.D. Martinez. Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 531– 535.