# Evaluación Analítica para la Determinación de Demanda Química de Oxígeno en Aguas por Reflujo Cerrado y Colorimetría

Judith Luna-Jara<sup>a</sup>, Jose Jaimes-Morales<sup>b</sup>, Rosa Acevedo-Barrios<sup>c</sup> y Carlos Severiche-Sierra<sup>b,c\*</sup>

- <sup>a</sup> Aguas de Cartagena SA ESP, Laboratorio de Calidad de Aguas, Planta de Tratamiento de Agua el Bosque, Cartagena de Indias, Colombia
- <sup>b</sup> Universidad de Cartagena, Grupo Proyectos Alimentarios PROAL, Campus Piedra de Bolívar, Cartagena de Indias, Colombia
- <sup>c</sup> Universidad Tecnológica de Bolívar, Grupo de Investigaciones en Sistemas Ambientales y Materiales GISAM, Campus Tecnológico, Cartagena de Indias, Colombia

Recibido 14 de febrero de 2014, Aceptado 02 de abril de 2014

#### Resumen

En este trabajo se evaluó en términos de precisión y exactitud la metodología para las determinaciones de la demanda química de oxígeno en aguas por reflujo cerrado y colorimetría. El objetivo fue confirmar la aplicación correcta del método para el análisis de aguas, pues constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos. Se trabajaron muestras de agua superficial, pozo y residual, siguiéndose estrictamente los protocolos de verificación. Se encontraron resultados satisfactorios en precisión y exactitud.

Palabras clave: Agua, colorimetría, demanda química, oxígeno, reflujo cerrado.

#### 1. Introducción

El agua está ligada siempre al desarrollo de los países; es el compuesto químico más abundante del planeta y es indispensable para el desarrollo de la vida. Su disponibilidad escasea, debido a la contaminación generada por diversas fuentes incluyendo la descarga de aguas residuales de origen industrial, que amenazan con generar un profundo desequilibrio ambiental, económico y social. Las aguas residuales pueden ser definidas como aguas de composición diversa que provienen de las descargas de cualquier otro uso en actividades humanas, así como la mezcla de ellas. El crecimiento y el desarrollo de las ciudades han impulsado un aumento en la actividad industrial que trae, como consecuencia, el incremento de las cargas contaminantes vertidas a los cuerpos de agua urbanos [1].

La generación de aguas residuales es un producto inevitable de la actividad humana. El tratamiento y disposición apropiados de las aguas residuales supone el conocimiento de las características físicas, químicas y biológicas de dichas aguas; de su significado y de sus efectos principales sobre la fuente receptora [2]. La calidad del agua está afectada por diversos factores como los usos del suelo, la producción industrial y agrícola, los aumentos de población, y sus impactos relacionados, continúan ejerciendo una gran presión sobre los recursos de agua alrededor del mundo [3]. Al mismo tiempo, el aumento de residuos municipales y vertimientos, aguas de desagüe y productos derivados de la industria, además de los efectos climáticos globales y desequilibrios

ecológicos comprometen aún más la calidad del agua [3, 4].

La presencia de diversas sustancias químicas en aguas residuales puede constituir un problema no siempre de fácil solución. en términos generales la mayor parte de los componentes presentes son materia orgánica e inorgánica, nutrientes y microorganismos; un exceso en la carga de estos contaminantes dan lugar a cuerpos de agua y vertimientos con características de desequilibrio y poca depuración, haciendo necesario el monitoreo y seguimiento es aquí donde cobra relevancia caracterización química y microbiológica, la demanda química de oxígeno (DQO), es un parámetro químico que nos proporciona información valiosa de la calidad del agua [5], desde el punto de vista ambiental la medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua se le denomina DQO, esta materia orgánica en condiciones naturales puede ser biodegradada lentamente (oxidada) a CO2 y H2O mediante un proceso lento que pueda tardar, desde unos pocos días hasta unos cuantos millones de años, dependiendo del tipo de materia orgánica y de las condiciones de biodegradabilidad [6,7,8,9].

La DQO muestra la influencia antropogénica desde el punto de vista de la afectación del agua por la presencia de centros urbanos e industriales (que por sus características producen desechos líquidos de calidad diferenciable). Este parámetros permite reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana, hasta agua que muestra indicios o aportaciones importantes de

<sup>\*</sup>E-mail: cseveriches@gmail.com.

descargas de aguas residuales municipales y no municipales [10].

La DQO se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. Se prefiere como oxidante al ión dicromato que en medio sulfúrico y calor, oxida gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Después de completada la digestión, el Cr2O7 no reducido, se mide espectrofotométricamente a 600 nm para determinar la cantidad de dicromato de potasio consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente. La DQO se utiliza ampliamente para estimar la cantidad de materia orgánica de las aguas residuales. Si el agua residual sólo contiene alguna materia orgánica y no es tóxica, el ensayo de DQO, es una buena estimación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) [11].

En el presente trabajo se llevó a cabo el cálculo de precisión y exactitud en las determinaciones de la demanda química de oxígeno en aguas por reflujo cerrado y colorimetría.

## 2. Parte experimental

El método de referencia aplicado es el descrito en la edición 22 de los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, métodos método 5220 D [11], es apropiado para aguas naturales y residuales (tanto industriales como domésticas), cuyo contenido sea al menos de 50 mg/L de DQO. No es aplicable en aguas salobres o agua de mar, o en otras que contengan más de 2000 mg/L de iones cloruro. La limitación fundamental es que no se oxidan uniformemente todos los materiales orgánicos. Mientras que algunos compuestos como los carbohidratos son fácilmente oxidables, otros como los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal, requieren de sulfato de plata como catalizador para incrementar su oxidación. El cloruro es la principal interferencia debido a la precipitación de AgCl, lo cual inhibe la actividad catalítica de la plata; este efecto negativo se reduce con la adición de sulfato de mercurio (II). Nitrito y otras especies inorgánicas reducidas se oxidan cuantitativamente en las condiciones de digestión pero a las concentraciones habituales en aguas, el efecto es insignificante.

Se muestra a continuación en detalle la ruta desarrollada:

Colección, preservación y almacenaje de muestras:

Las muestras deben recolectarse en frascos de plástico o vidrio. Se recomienda realizar el análisis sin dilación aunque pueden almacenarse por un máximo de 28 días a 6°C y preservación con ácido sulfúrico concentrado a pH <

Equipos y materiales:

Agitador magnético, Balanza analítica, Digestor Hach para mantener 150°C durante 2 horas, Espectrofotómetro para trabajar a 600 nm, Minivibrador.

Vidriería volumétrica (balones aforados, pipetas aforadas y graduadas) clase A y diferentes volúmenes, barras magnéticas, celdas de 1 cm de paso óptico para espectrofotómetro y tubos Hach de 10 mL con tapa rosca y recubrimiento interior de teflón.

#### Reactivos:

Todos los reactivos son de grado analítico. Preparar la cantidad necesaria y desechar si hay cualquier signo de precipitación y/o crecimiento biológico en los frascos de almacenamiento.

Solución de catálisis: añadir 10.1 g de sulfato de plata marca Merck (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 1L de ácido sulfúrico concentrado marca Carlo Erba (H2SO4) de densidad 1.84. Antes de emplearse, dejar reposar durante 1-2 días para lograr la disolución; guardar en frasco ámbar.

Solución estándar de hidrogenoftalato de potasio marca Hach (1000 mg/L DQO): utilizar solución comercial trazable. De forma alternativa, disolver con agua desionizada, 0.851 g de hidrogenoftalato de potasio marca Merck (KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>), grado patrón primario (previamente triturado y seco a 110 °C); enrasar a 1 litro y guardar como máximo tres meses en botella ámbar y refrigeración.

Solución de digestión: añadir 10.216 g de dicromato de potasio marca Merck (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), grado patrón primario, (previamente secado a 103 °C, por dos horas), 167 mL de ácido sulfúrico concentrado marca Carlo Erba (H2SO4) y 33.3 g de sulfato de mercurio marca Merck (HgSO<sub>4</sub>), a 750 mL de agua desionizada, mezclar, dejar en reposo y completar a 1L con agua desionizada. Guardar en recipiente ámbar.

#### Procedimiento:

Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo.

Preparación, digestión y análisis de la muestra:

En un tubo de digestión de 10 mL, introducir 1.5 mL de solución digestora.

Adicionar 3.5 mL de la solución catalizadora, tapar el tubo, agitar bien empleando el Minivibrador y dejar reposar.

Una vez fría la anterior mezcla, agregar 2.5 mL de la muestra, cerrar el tubo, agitar y llevar al equipo digestor. Cuando se encuentren todas las muestras ubicadas en el

digestor, encenderlo, esperar a que el termómetro marque 150°C y activar el reloj para 2 horas de digestión a dicha temperatura.

Concluida la digestión, retirar los tubos del digestor y colocarlos en una gradilla hasta que alcancen la temperatura ambiente y sedimente la materia en suspensión si la hubiera. Esto requiere como mínimo 2-3 horas, por lo que una alternativa es realizar las lecturas al día siguiente.

Realizar la lectura espectrofotométrica a 600 nm en celdas de 1 cm de paso óptico.

Si la concentración de la muestra resulta > 1000 mg/L, analizar dos diluciones diferentes y aceptar los resultados si el coeficiente de variación < 10%.

## Preparación y análisis de blancos:

Simultáneamente con cada lote de muestras, deben analizarse dos tipos de blanco, donde los 2.5 mL de muestra se sustituyen por igual volumen de agua desionizada: blanco sin digerir: como solución de referencia para ajustar el espectrofotómetro; y blanco digerido: para comprobar la calidad de los reactivos y

determinar el blanco de DQO; si su valor es suficientemente bajo, puede utilizarse como solución de referencia.

#### Determinación de la curva de calibración:

Se construye con siete patrones: 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 mg/L. A partir de la solución estándar de hidrogenoftalato de potasio de 1000 mg/L, preparar las concentraciones inferiores. Una vez que tenga las diferentes concentraciones preparadas, realizar el mismo procedimiento que para las muestras, sustituyendo los 2.5 mL de muestra por igual volumen del respectivo patrón. Aunque la curva de calibración puede prepararse con cada lote de muestras, es posible utilizar curvas cuya vigencia no sea superior a un mes, previa comprobación de un patrón intermedio. En función del espectrofotómetro utilizado, el resultado se obtendrá directamente en la curva de calibración del equipo.

## Cálculos y presentación de resultados:

De haber sido necesario diluir la muestra, se multiplicará por el factor de dilución. Los valores se expresarán redondeados a la unidad.

## 3. Resultados y Discusión

De acuerdo con los protocolos de verificación se evaluaron los siguientes parámetros: precisión y exactitud [12, 13, 14, 15, 16]. Seguidamente se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se realizaron siguiendo el procedimiento de análisis referenciado, los datos descritos se obtuvieron con muestras de agua superficial y/o residual así como con muestras certificadas marca RTC, internas de control rutinario marca Hach y las empleadas en las pruebas de desempeño del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y Mollabs.

## Precisión:

Para el hallazgo de este parámetro estadístico de calidad analítica, se utilizaron la repetibilidad y la reproducibilidad interna, los datos de repetibilidad se muestran en la Tabla 1, Con base a los contenidos y la tabla de Horwitz, puede considerarse satisfactoria [16, 17].

Tabla 1. Repetibilidad con muestras de diferente

Tipo de agua (mg/L)	N	CV % Promedio (intervalo)
residual (135- 914)	15	2.4 (0.5-7.9)
natural (57-95)	6	6.2 (2.7-8.3)

Se detalla la reproducibilidad interna en la Tabla 2, se consideraron patrones internos y muestras certificadas que se analizaron en más de un día diferente y se consideraron los valores promedios y se considera también satisfactoria [18, 19].

Tabla 2. Datos de reproducibilidad interna

	CV%	Muestras	Notas
Tipo de muestra	CV %	Muestras	Notas
agua superficial	2.3	1	igual analista, 2 días diferentes
agua residual	0.4-4.2	12	igual analista, 2-4 días diferentes
estándar de 800 mg/L # 1	2.9	28	1 analista
estándar de 800 mg/L # 2	2.9	20	1 analista
estándar de 1000 mg/L # 1	3.1	20	1 analista
estándar de 300 mg/L # 1	2.9	32	1 analista
estándar de 300 mg/L # 2	1.6	28	1 analista
estándar de 300 mg/L # 3	2.7	58	1 analista

#### Exactitud:

Las pruebas de desempeño del IDEAM, muestras de agua residual y superficial, pruebas interlaboratorio Mollabs, muestras con añadido-recobrado y patrones internos son el derrotero para la consecución de este parámetro de calidad analítica. En la Tabla 3, se evidencian los resultados de estándares analizados rutinariamente.



Tabla 3. Estándares de 300, 800, 1000 mg/L analizados rutinariamente

	Error %		
Tipo de estándar	Promedio	Intervalo	
estándar de 300 mg/L	0.7	-4.7/7.3	
estándar de 800 mg/L	-0.7	-5.1/5.1	
estándar de 1000 mg/L	-0.2	-8.0/10.3	

En compendio, las pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM muestran resultados satisfactorios entre 2007 y 2011 con puntajes de 90 (2007 y 2011) ó 100 (2008 a 2010). Las pruebas Mollabs se tuvo un desempeño satisfactorio en un ejercicio de agua residual en 2009 (Zscore 0.53); para pruebas de añadidorecobrado: agua residual, superficial y de pozo y muestras certificadas (n=61), recobrados entre 76-124% con promedio de 100%., lo cual trae como consecuencia que el método estandarizado presenta adecuadas características de desempeño, al ser preciso y veraz.

Con respecto a concentraciones bajas y para el establecimiento de la concentración mínima a reportar, y dado que, la DQO es un parámetro que presenta valores bajos en aguas potables pero no está regulado por la legislación sobre la calidad de éstas. Su utilidad fundamental es la caracterización de aguas residuales. Aguas residuales domésticas con DQO de 250 mg/L [20], se consideran como débiles. El límite de detección de las curvas siempre es menor que 50 mg/L aunque el de cuantificación (10 S) ocasionalmente sobrepasa este valor. Se considera como concentración a reportar la de 50 mg/L para aquellas muestras cuyo resultado analítico sea inferior.

### 4. Conclusiones

El método estandarizado presenta adecuadas características de desempeño, al ser preciso (coeficientes de variación <10%), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y una concentración mínima a reportar se estima en 5 mg/L. Es una excelente técnica para muestras con concentraciones superiores a 50 mg/L.

Se vuelve entonces un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo en Colombia, al estar este parámetro acreditado ante el IDEAM, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional. El resultado se obtendrá de la curva de calibración.

#### 5. Referencias

- 1. A. Esponda, J. Monrroy, C. Duran, Tecnol. Ciencia. 2006, 21, 25-33.
- J. Romero, Tratamiento de Aguas Residuales. Escuela Colombiana De Ingeniería. Colombia, 2001, pp. 1232
- 3. J. Álvarez, J. Panta, C. Ayala, E. Acosta, Información Tecnológica. 2008, 19, 21-32.
- J. Romero, Tratamiento de Aguas Residuales, Teoría y Principios de Diseño. Escuela Colombiana de Ingenieros. Colombia, 2002, pp. 1244.
- Cárdenas, S. Yabroudi, A. Benítez, K. Páez, T. Perruolo, N. Angulo, I. Araujo, L. Herrera, Revista Colombiana de Biotecnología. 2012, 14, 111-120.
- M. Rosa, J. Peralta, D. Gili, D. Bosco, Información Tecnológica. 2008, 19, 11-18.
- Martínez, H. Massone, A. Ferrante, Revista Latino-Americana de Hidrogeología. 2004, 4, 57-65.
- G. Perez, A. Castillo, A. Rodríguez, Rev. Biol. Trop. 2008, 56, 1905-1918.
- 9. M. Garbagnati, P. González, R. Antón, M. Mallea, Ecología Austral. 2005, 15, 59-71.
- 10.[10] Muro, J. Escobar, R. Zavala, M. Esparza, J. Castellanos, R. Gómez, M. García, Rev. Int. Contam. Ambient. 2009, 25, 229-238.
- 11. APHA-AWWA-WEF. 2012, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. Washington, 5-20 a 5-24, método 5220 D.
- 12.G. Cortés, Validación con base en los criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas, Entidad Mexicana de Acreditación, México, 2009, pp.25.
- 13.G. Cortes, Lineamientos para el control de calidad analítica, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM, Colombia, 1999, pp.11.
- 14. G. Cortés, Validación de métodos. Docto. No. MP-CA005-0, Entidad Mexicana de Acreditación, México, 2010, pp.37.
- 15.G. Coy, Protocolo estandarización de métodos analíticos, Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios ambientales IDEAM, Colombia, 1999.
- 16. N. Blanch, Estadística aplicada a la investigación, 6ta. ed., Universidad Nacional de Córdoba: Argentina, 1997
- 17. X. Chamorro, G. Rodríguez, A. Enríquez, M. Rosero, Revista Luna Azul. 2010, 30, 10-23.
- S. Gómez, J. Martínez, F. Martínez, Revista Quim. Nova. 2010, 33, 1794-1799.
- 19.M. Velázquez, J. Pimentel, M. Ortega, Rev. Int. Contam. Ambient. 2011, 27, 9-30.
- 20. Metcalf & Eddy, Ingeniería de Aguas Residuales, Mc Graw-Hil, España, 1995.