

Análisis de contaminantes en matrices ambientales mediante el empleo de equipos automatizados

Lic. Adriana Masciotta, Lic. Flavia Berho, Tco. Pablo Buratti, Tca. María Paula Mejías y
Tco. Nicolás Moses
INTI Ambiente
alm@inti.gob.ar

OBJETIVO

Poner a punto y desarrollar metodologías de aplicación en aguas naturales y efluentes que permitan la determinación de analitos mediante los siguientes equipos automatizados: DBO (demanda bioquímica de oxígeno) respirométrico y FIA (Análisis de inyección en flujo).

DESCRIPCIÓN

El proyecto de ECONORMAS-MERCOSUR comenzó en diciembre del 2009, teniendo como objetivo mejorar la calidad y seguridad de los productos de la región y fortalecer su capacidad de conciliar el crecimiento de la actividad económica y comercial con la gestión sostenible de los recursos y el fortalecimiento de la protección ambiental. El proyecto comprende tres líneas de acción que se encuentran bajo el marco del subgrupo de trabajo Medio Ambiente, siendo una de ellas la implementación del Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (SGA) y creación de capacidades analíticas regionales.

En el marco de dicho proyecto, con la finalidad de fortalecer la infraestructura de los laboratorios de la región, el INTI recibe como donación de la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable equipamiento analítico. En particular INTI-Ambiente recibe los siguientes equipos: DBO respirométrico y el FIA

DBO respirométrico

La técnica tiene como finalidad determinar la Demanda Bioquímica de Oxígeno en cinco días, es decir la cantidad de oxígeno consumido por los microorganismos para la degradación bioquímica de la materia orgánica, de una muestra, en un intervalo de tiempo específico (cinco días) y a una temperatura determinada (20°C). En particular para la DBO por respirometría se usará el equipo de medición OxiTop® (ver figura 1). En este equipo, la muestra se encuentra dentro de una botella cerrada herméticamente con el cabezal de medición. Los microorganismos consumen el oxígeno presente en la fase líquida, por la degradación de la materia orgánica, dando como resultado CO₂ y agua, y

una disminución de la presión parcial de oxígeno en ambas fases, pues están en equilibrio. La eliminación de CO₂ se obtiene mediante la absorción con NaOH, colocado en el cuello de la botella. Se produce una diferencia de presión, por el consumo de oxígeno, que es medida por el sensor electrónico dentro del cabezal, el cual mediante un algoritmo transforma ese valor en un resultado de DBO₅ (mg O₂/l).

$$BOD = \frac{M(O_2)}{R \cdot T_m} \cdot \left(\frac{V_{tot} - V_l}{V_l} + \frac{T_m}{T_0} \right) \cdot p(O_2)$$

M(O₂): Molecular weight of oxygen (32000mg/mol)
R: Gas constant (83,144 L.hPa/(mol.K))
T₀: Temperature (273.15 K)
T_m: Measuring temperature (293.15 K) for BOD₅
V_{tot}: Bottle volume [mL]
V_l: Sample volume [mL]
X(O₂): Difference of the partial oxygen pressure [hPa]

Se trabajó con patrones de ácido glutámico-glucosa, en una concentración de cada uno de 150 mg/l, lo que resulta en una "DBO₅ esperada" de 200±30 mg/l. Los patrones se siembran con agregado suficiente de inóculo (agua de río) e inhibidor de nitrificación, con agitación constante, a 20°C (incubadora), durante cinco días.



Figura 1. Equipo de DBO respirométrico, OxiTop® C.

FIA (Análisis de Inyección en flujo)

Este método automático provee de una mayor capacidad para el análisis de muestras ambientales. Es especial para situaciones donde se requiera realizar monitoreo continuo.

Actualmente el equipo cuenta con dos módulos específicos para la determinación de sulfuros y cianuros cada uno. En la actualidad el Laboratorio de Efluentes se encuentra desarrollando la técnica de cianuros.

El análisis en flujo se logra a partir de una bomba y una válvula, siendo estos los componentes críticos del equipo. La posibilidad de anexar módulos permite en el futuro poder efectuar adaptaciones del dispositivo para mejorar los tiempos de trabajo y además, como un hecho destacado, poder determinar otros analitos.

La muestra es aspirada por un "autosampler" y a través de una bomba peristáltica llega a la válvula donde es impulsado al módulo de reacción. Allí se efectúa la mezcla con ácido para liberarse el ión cianuro que es la especie a determinar. Posteriormente la misma se conduce al módulo de pretratamiento. Esta instancia es la que difiere del método tradicional de mesada. En lugar de realizarse una destilación, la muestra se calienta a temperaturas mayores que la correspondiente a la ebullición. La fase gaseosa concentra todo el cianuro. Hasta aquí solo aquellos complejos lábiles se destruyen liberando al analito. Los complejos orgánicos son más resistentes y se disocian cuando la mezcla se somete a la radiación de la lámpara UV. La mezcla así obtenida egresa de dicho módulo para atravesar una membrana hidrofóbica. Ésta aporta selectividad al método, siendo muy baja la contaminación con otros analitos presentes en las muestras. Luego de este pretratamiento el ión cianuro se pone en contacto con una solución alcalina e ingresa al módulo de reacción donde se mezcla con diferentes reactivos para formar el complejo coloreado que es determinado por espectrofotometría con filtro.



Figura 2. Equipo FIA en operación con el modulo para cianuros

DBO respirométrico

En presencia de un inhibidor de nitrificación, de inóculo (agua de río alimentada y aireada) y nutrientes, los resultados obtenidos de DBO (mg/l) vs tiempo (días) para los patrones se pueden ver en la figura 3.

Se puede observar que se llega a un valor promedio dentro de lo esperado de (200±30 mg/l), y que hay un tiempo de alrededor de doce horas desde el inicio hasta que comienza el consumo de oxígeno. Además la curva no adopta un valor constante de DBO hacia el quinto día, sino que presenta pendiente positiva.

Los objetivos son obtener un valor constante hacia el final de la incubación, y disminuir el tiempo en que se inicia el consumo de oxígeno. Los pasos a seguir de aquí en adelante son controlar la nitrificación hacia finales del período de medición y lograr una mejor adaptación del inóculo.

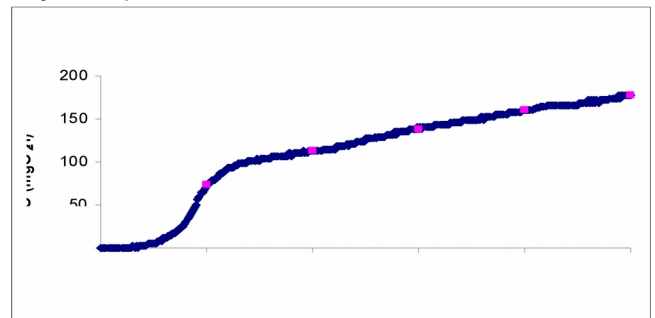


Figura 3. Grafico de DBO vs tiempo, para patrones de glucosa-glutámico en cinco días.

FIA (Análisis de Inyección en flujo)

De acuerdo a la metodología ya descrita, trabajando con soluciones patrón de cianuro de sodio, se obtuvo la siguiente curva de calibración:

RESULTADOS

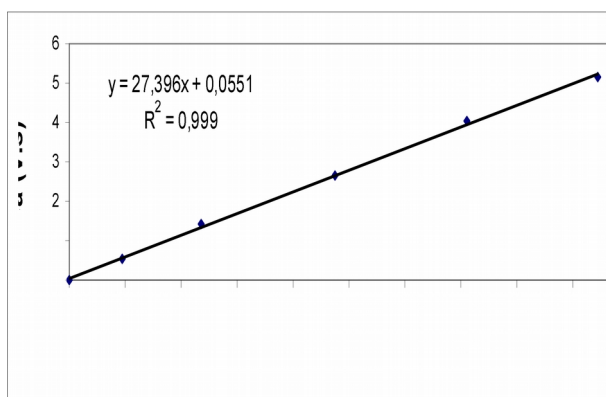


Figura 4. Curva de calibración de cianuro

Actualmente se están desarrollando ensayos de recuperación con soluciones patrón de ferricianuro de potasio. Posteriormente se desea demostrar la selectividad de la membrana hidrofóbica mediante la determinación de cianuros en muestras enriquecidas con interferencias como por ejemplo tiocianato de potasio ya que la membrana es impermeable a este compuesto.

Todos estos estudios conformarán la futura validación de la técnica de análisis de cianuro en muestras ambientales mediante flujo automatizado.

CONCLUSIONES

Los análisis de muestras ambientales requieren el desarrollo de metodologías y la puesta a punto de equipos que permitan realizar determinaciones analíticas rápidas y confiables.

En ese sentido, los equipos automatizados están diseñados para analizar un mayor número de muestras en tiempos mas reducidos que los métodos tradicionales, siendo posible establecer mayores controles de calidad.

Este sólo el inicio de innumerables determinaciones y desarrollos, un futuro promisorio de la mano de estas nuevas formas de trabajo.