



## Estimación de materia orgánica en matrices acuosas con alto contenido de cloruro

Fernández Sturla, M. J. <sup>(1)</sup>; Cazzasa, E. G. <sup>(1)</sup>; Itria, R. F. <sup>(1)</sup>  
<sup>(1)</sup>INTI-Ingeniería Ambiental

### Introducción

La demanda química de oxígeno (DQO) es una técnica ampliamente utilizada como estimador de materia orgánica contenida en matrices líquidas. Se usa tanto para el monitoreo de procesos de remoción de materia orgánica y poder así evaluar la factibilidad o eficiencia de un determinado tratamiento como para medir el grado de contaminación tanto del efluente estudiado como del cuerpo de agua receptor, constituyendo uno de los parámetros de control de vertido de efluentes en diversas jurisdicciones como la Provincia de Buenos Aires<sup>[1]</sup>.

Sus unidades son  $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ , expresando la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica presente en una muestra mediante una oxidación química fuerte con dicromato, en medio ácido y a una temperatura de  $150^\circ \text{C}$ .

Se encuentran dificultades en su utilización para determinar el contenido orgánico en matrices con alto contenido salino. Puede haber interferencias debido a la presencia de sustancias inorgánicas oxidables en las condiciones del ensayo como ocurre con la interferencia ocasionada por el ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ ).

El sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) presente en la solución de digestión reacciona con el  $\text{Cl}^-$  formando precipitados que son oxidados sólo de manera parcial. La oxidación del  $\text{Cl}^-$  puede evitarse usando condiciones oxidantes suaves, pero a expensas de una oxidación ineficaz de la materia orgánica.

En el método estandarizado esta interferencia puede salvarse mediante la adición de sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ) para complejar el  $\text{Cl}^-$ . Utilizando una relación de  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$  de 10:1 p/p pueden obtenerse resultados reproducibles con concentraciones de  $\text{Cl}^-$  hasta  $2.000 \text{ mg/l}$ .<sup>[2]</sup> Los problemas debido a interferencia del  $\text{Cl}^-$  se presentan en muestras de industrias que generan efluentes salinos con concentraciones de dicho ión,

muy superiores a los  $2.000 \text{ mg l}^{-1}$ , tales como procesadoras de alimentos (enlatado de carnes, conservas de vegetales, productos lácteos y procesamiento de pescados, industria productora de aceite de oliva); la industria del cuero (curtiembres) y la del petróleo, con valores reportados tan altos como  $80 \text{ g l}^{-1}$  de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ )<sup>[3]</sup>.

Una alternativa que salva este tipo de interferencias es la estimación de la materia orgánica mediante la medición del carbono orgánico total (COT), para lo cual es necesario tanto equipamiento costoso (del orden de 10 a 30 veces más caro que el necesario para la DQO) como personal técnico entrenado para la operatoria. Debido al bajo costo relativo y a la sencillez del método, resulta de particular interés para industrias con procesos que generen efluentes con carga orgánica y alta salinidad determinar la DQO tanto para estudios de tratabilidad biológica tendientes a evaluar la factibilidad o eficiencia del tratamiento de remoción de materia orgánica como para el control de los vuelcos en cuerpos receptores según las legislaciones vigentes.

El objetivo del presente trabajo fue optimizar la medición del parámetro DQO mediante la utilización de herramientas estadísticas como criterio de selección de diluciones de trabajo y rango de medición (alto o bajo) de manera de aumentar la sensibilidad del método con la menor interferencia posible de la matriz.

### Metodología / Descripción Experimental

Las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  fueron valoradas argentimétricamente con solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) según métodos estandarizados<sup>[2]</sup>.

Para la DQO se utilizó un método colorimétrico de reflujo cerrado para muestras de alto y bajo rango ( $50$  a  $1.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$  y  $0$  a  $100 \text{ mg O}_2/\text{l}$  respectivamente)<sup>[2]</sup>, en viales cerrados y digestión de muestras en termorreactor Hach a  $150^\circ \text{C}$

durante 2 horas. Las lecturas fueron realizadas con espectrofotómetro UV/Visible Beckman DU600.

Reactivos: Glucosa, ácido glutámico, cloruro de sodio, calidad analítica (Merck).

La metodología desarrollada involucra los siguientes pasos:

- 1) Determinación de la concentración de  $\text{Cl}^-$  en la muestra de efluente salino.
- 2) En base las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  se prepararon diluciones de la muestra para estimar la cantidad de materia orgánica en la misma de modo tal que la concentración de  $\text{Cl}^-$  no interfiriera en esta determinación según literatura [2].
- 3) Preparación de soluciones salinas estándar y determinación de la DQO.
- 4) Determinación de la influencia del  $\text{Cl}^-$  en los posteriores cálculos de DQO, con soluciones glucosa/ácido glutámico (GG) como patrones de DQO conocida con y sin agregado de NaCl de manera tal de tener la misma concentración de  $\text{Cl}^-$  que en la muestra problema y una DQO en el orden de la misma muestra, según lo establecido en el punto 2).
- 5) Elección de método de DQO (rango alto o bajo) y de diluciones adecuadas para análisis de la muestra.

Los valores de DQO de los tratamientos con/sin NaCl de soluciones estándar de glucosa-glutámico fueron comparados aplicando un análisis de t de Student para dos muestras independientes. Previamente a su aplicación se comprobaron los supuestos de normalidad y homocedacea mediante las pruebas de Shapiro-Wilk y Levene respectivamente utilizando los programas estadísticos Statistica [4] y Statistix [5].

## Resultados

a) Caracterización preliminar del efluente salino.

Mediante la determinación argentimétrica de  $\text{Cl}^-$  se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla I, en donde N es el número de repeticiones, DS el desvío estándar y CV el coeficiente de variación expresado como porcentaje.

Tabla I. Concentración de cloruro en el efluente salino

Parámetro	Valor medio	N	DS	CV (%)
$\text{Cl}^-$ ( $\text{g l}^{-1}$ )	200	3	12	6

Los valores preliminares de DQO (rango alto) se obtuvieron de diluciones 1:150 del efluente, de manera tal que la  $[\text{Cl}^-]$  fuera inferior a los 2.000

$\text{mg l}^{-1}$  (ó  $2 \text{ g l}^{-1}$ ), citados como interferencia del método [2]. Los resultados se exhiben en la Tabla II:

Tabla II. Valores preliminares de DQO en el efluente salino

DQO ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Valor Medio	N	DS	CV (%)
valor neto	53	3	9	17
corregido por dilución	7.990	3	1.380	17

b) Patrones de materia orgánica y cloruro.

Los valores de DQO (rango bajo) de diluciones 1:150 de soluciones con concentraciones de DQO y  $\text{Cl}^-$  en el orden de la muestra se observan en la Tabla III:

Tabla III. DQO de soluciones estándar de glucosa /ác. glutámico (GG) con y sin agregado de NaCl.

Muestra	Valor medio (DQO)	N	DS	CV (%)
GG	8.199	4	118	1,44
GG + $\text{Cl}^-$	7.976	4	258	3,23

c) Análisis estadístico de la influencia del cloruro.

Para analizar la significancia de la  $[\text{Cl}^-]$  en la determinación de la DQO en la dilución de trabajo seleccionada previamente se comprobó la proveniencia de los datos de poblaciones con distribución normal. No se pudieron rechazar las hipótesis de que los datos de ambos tratamientos GG y GG +  $\text{Cl}^-$  provengan de poblaciones normalmente distribuidas ( $p_{\text{GG}}=0,73409$  y  $p_{\text{GG} + \text{Cl}^-}=0,81720$ ). Tampoco hubo evidencia de heterogeneidad de la varianza ( $p=0,334332$ ). En consecuencia se pudieron poner a prueba mediante el test de Student las siguientes hipótesis:

$$H_0: \mu_{\text{GG}} \neq \mu_{\text{GG} + \text{Cl}^-}$$

$$H_a: \mu_{\text{GG}} = \mu_{\text{GG} + \text{Cl}^-}$$

donde  $\mu_{\text{GG}}$  y  $\mu_{\text{GG} + \text{Cl}^-}$  son las medias de los tratamientos GG y GG+Cl respectivamente. No se encontraron diferencias significativas entre tratamientos ( $p=0,16664$ ), por lo que puede concluirse que la presencia de  $\text{Cl}^-$  no resulta ser una interferencia significativa con la dilución de trabajo y método (rango bajo) elegidos.

d) Fundamento de la elección del método adecuado.

Debido a la proximidad del valor promedio neto de DQO de la muestra (Tabla II) al límite inferior de detección del método de rango alto ( $50 \text{ mg l}^{-1}$ ) se ensayaron nuevas diluciones mediante DQO de

---

rango bajo para lo que se tuvo también en cuenta que la influencia del Cl<sup>-</sup> en las soluciones estándar de GG (Tabla III) resultó ser no significativa en dichas condiciones de trabajo.

Los valores finales de DQO (rango bajo) del efluente salino se muestran en la Tabla IV:

Tabla IV. DQO de la muestra del efluente salino. Los datos provienen de una población con distribución normal ( $p=0,47523$ )

Muestra	Valor medio (DQO)	N	DS	CV (%)
Efluente	6.012	4	278	4,62

### Conclusiones

El manejo de herramientas estadísticas permitió la utilización de una técnica analítica limitada frente a concentraciones elevadas de ciertos iones (i.e.: cloruro) para poder seleccionar las condiciones adecuadas de ensayo, lo que se ve reflejado en la disminución en casi cuatro veces del coeficiente de variación (CV). A menor CV, menor será la diferencia entre los datos observados y mejor representados estarán por valor medio.

### Referencias

- [1] Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires. "Resolución 336, Anexo II", 2003.
- [2] APHA, AWWA, et al. (1992). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed." American Public Health Association. Washington DC, 1992.
- [3] O. Lefebvre, R. Moletta, "Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review". Water Research 40 (2006) pp. 3671–3682.
- [4] StatSoft, Inc. (2005). STATISTICA (data analysis software system), version 7.1. www.statsoft.com.
- [5] Analytical Software, (2000). Statistix 7 for Windows software package; Tallahassee, FL, USA.

Para mayor información contactarse con:  
Raúl Fabio Itria – [rfitria@inti.gov.ar](mailto:rfitria@inti.gov.ar)