

Determinación de la demanda química de oxígeno de aguas residuales de agroindustrias por colorimetría con reactivo concentrado

PEDRO R. CORDOBA¹ & FAUSTINO SIÑERIZ

¹ PROIMI-CONICET. Planta Piloto de Procesos Industriales Microbiológicos
Belgrano y Caseros. 4000 Tucumán. Tel: +54 81 344 888. Fax: 344 887. E-mail: pedroc@proimi.edu.ar

CORDOBA P.R. & F. SIÑERIZ. 1997. Determinación de la demanda química de oxígeno de aguas residuales de agroindustrias por colorimetría con reactivo concentrado. Rev. Fac. Agronomía, La Plata 102(1): 87-90.

Se ha modificado la técnica de la Demanda Química de Oxígeno, para mejorar el insumo de reactivos, la certeza en la detección del punto final, y la duración del análisis. El procedimiento espectrofotométrico determina el color del Cr^{+3} cuando se digiere la muestra problema con ácido sulfúrico en presencia de dicromato de potasio. En este estudio se logra definir una banda de resolución analítica que permite determinar la materia orgánica de una corriente líquida, como Demanda Química de Oxígeno, en un intervalo de 80 - 3000 mg DQO.l⁻¹, y reducir los tiempos de reacción permitiendo obtener valores en tiempos reales. El empleo del método colorimétrico frente al titrimétrico recomendado por American Public Health Association (1985) for the Examination of Water and Wastewater APHA AWWA WPCF, ha sido ventajoso.

Palabras clave: agroindustria, efluentes, contaminación, DQO, colorimetría.

CORDOBA P.R. & F. SIÑERIZ. 1997. Evaluation of the chemical oxygen demand of agriculture-industrial wastewaters by the spectrophotometric method using concentrated reagent. Rev. Fac. Agronomía, La Plata 102(1): 87-90.

The method for the determination of the Chemical Oxygen Demand, COD, has been modified to diminish reagent consumption, improve the accuracy of the end point detection and the time spent for the analysis. The spectrophotometric test determines the color of Cr^{+3} species when the sample is digested with sulfuric acid in the presence of potassium dichromate. In this study it was possible to define an analytical range of application between 80 - 3000 mg COD.l⁻¹ and to modify substantially the reaction time. The use of the spectrophotometric method has some advantages in comparison with the titrimetric method recommended by American Public Health Association (1985) for the Examination of Water and Wastewater.

Key words: agricultural industry, wastewater, pollution, COD, colorimetry.

INTRODUCCIÓN

Los 7.800 millones de litros de leche que se industrializan por año en la Argentina (SAGPYA, 1995) provienen de agroindustrias que generan mas del doble de este volumen de

residuos líquidos de distintas concentraciones. Sin tratamiento, estos desechos serán arrojados sin cumplimentar las regulaciones oficiales y podrán agotar la capacidad de auto depuración de las aguas receptoras.

El poder contaminante que representa la

Recibido: 16/04/96. Aceptado: 23/06/97

carga orgánica de estos vertidos, se cuantifica con la Demanda Química de Oxígeno, (DQO), cuya determinación es más rápida que la de otros parámetros y permite conocer la cantidad de oxígeno equivalente a la materia orgánica que en una muestra es oxidada por un reactivo químico fuerte (American Public Health Association, 1985).

Los efluentes producidos tienen una concentración promedio de 5.500 mg DQO.l⁻¹, valor típico de las lactoindustrias (Carawan *et al.*, 1979), donde el aporte más importante corresponde al lactosuero de quesería cuya composición promedio es (g.l⁻¹): grasas: 0,3-0,9; proteínas: 6,7-7,3; lactosa: 44-47; sales: 4,3-5,5; N: 1,0; P: 0,3 y DQO: 35.

Se han realizado modificaciones a la técnica de determinación de la DQO relacionadas al insumo de reactivos, a la certeza variable en la detección del punto final y a la duración del análisis, tal que el empleo del método colorimétrico (Jirka & Carter, 1975), frente al titrimétrico recomendado por American Public Health Association (1985), ha dado muestras de sus ventajas en la detección de la cantidad de materia orgánica que puede contener una corriente residual líquida (HACH, 1987; Conde *et al.*, 1981).

Sin embargo este método con digestión

en reactor descrito por Jirka & Carter (1975), presenta la desventaja del tiempo insumido en el análisis, la disponibilidad de reactivos elaborados y el intervalo de detección.

El objetivo del presente trabajo es optimizar una metodología de probada eficacia para caracterización de aguas residuales de agroindustrias, pasibles de tratamiento en digestores continuos (Córdoba *et al.*, 1995), donde se requiere información instantánea de operación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Se analizaron diluciones de lactosueros provenientes de la fabricación de quesos y ricota y compuestos orgánicos puros de DQO conocida, como ácido acético y ftalato ácido de potasio. Los análisis para la determinación de la DQO se realizaron sobre estas muestras, utilizando la técnica titrimétrica de American Public Health Association (1985) y la modificación de las técnicas colorimétricas propuestas por HACH (1987) que emplean como oxidante fuerte, dicromato de potasio 0,25 N y en la digestión en caliente, un tiempo de contacto de dos horas a 150 °C.

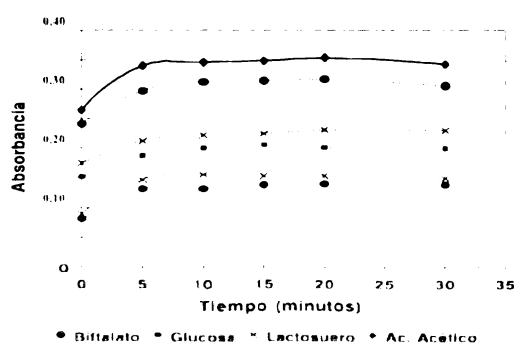


Figura 1. Tiempos de reacción. Patrones, lacto suero y ácido acético.

Reaction times. Standards, whey and acetic acid.

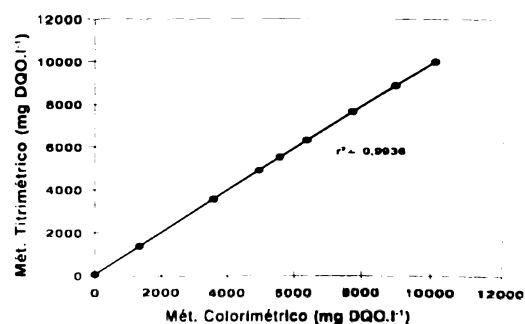


Figura 2. Correlación entre evaluaciones. Muestra de biftalato de potasio.

Correlation between colorimetric method and titrimetric method. Sample: potassium acid phthalate.

Determinación titrimétrica de DQO

Por la técnica titrimétrica oficial (American Public Health Association, 1985), se pone dos horas a reflujo 10 ml de muestra, con 5 ml de dicromato de potasio 0,25 N, 7,5 ml de ácido sulfúrico con catalizador de sulfato de plata (5,5 g.kg⁻¹ de ácido puro) y 15 ml de agua destilada, más 200 mg de sulfato de mercurio (interferencia de cloruros). Al final de la digestión, se adiciona más agua e indicador (1,10 fenantrolina - sulfato férrico) y se valora el dicromato no reaccionado, con solución de sulfato amonio ferroso 0,1 N. Idéntico procedimiento se realiza con un blanco de agua destilada.

Determinación espectrofotométrica de la DQO

La evaluación de la DQO espectrofotométricamente (HACH, 1987), se efectúa mediante calibración previa de la respuesta de sustancias con DQO conocida, tal como glucosa (937,2 mg glu.l⁻¹ = 1000 mg DQO.l⁻¹), o ftalato ácido de potasio (850,3 mg ftal.l⁻¹ = 1000 mg DQO.l⁻¹). Las absorbancias se midieron en un espectrofotómetro Metrolab 325 Digital, y para la selección de la longitud de onda se usaron soluciones de glucosa digeridas, cuyo Cr⁺³ resultante fue leído entre 540 - 650 nm, utilizando en todos los casos viales herméticos de 1 cm de diámetro, con 40 mg de sulfato mercúrico, 1 ml de dicromato de potasio 1N, 1 ml de muestra, y 3 ml de ácido sulfúrico con catalizador sulfato de plata. La digestión se realiza en termobloque estabilizado a 150 °C durante tiempos variables, se enfría al ambiente y se lee el color desarrollado, obteniéndose así los datos de las determinaciones realizadas por triplicado, descartándose aquellos valores cuya desviación estándar respecto a la media fuese superior al 5%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los máximos de absorción se detectaron en el intervalo 540-650 nm para glucosa y ftalato

de potasio con tiempos de reacción hasta 30 minutos (datos no mostrados). El pico de absorción a utilizar en las colorimetrías, fue detectado alrededor de 620 nm.

Las lecturas de absorbancia de las muestras, para determinar los tiempos óptimos de contacto, se realizaron sobre muestras de los patrones de biftalato de potasio y glucosa y se observa constancia a partir de los 7 minutos de reacción, y hasta los 30 minutos. Esta evaluación de la oxidación según el tiempo, fue repetida para distintas diluciones de lactosuero y ácido acético (Fig. 1), obteniéndose también, constancia de lectura en la curva de respuesta, a partir de los 7 minutos de reacción.

La precisión de la DQO obtenida a tiempos menores fue determinada por adición de patrones de concentración conocida (American Public Health Association, 1985) a una muestra diluida de effluente de lactoindustria, obteniéndose diferencias de 55 mg DQO.l⁻¹ para tiempos de reacción de 6 y 10 minutos, lo que significa una desviación estándar superior al 7 % (datos no mostrados).

Al comparar ambos métodos, titrimétrico y colorimétrico, se logra una correlación con coeficiente $r^2 = 0,9936$ (Fig. 2), a partir de ensayos con distintas concentraciones del patrón ftalato ácido de potasio, empleando para la técnica colorimétrica un tiempo fijo de reacción de 10 minutos.

CONCLUSIONES

El método recomendado emplea una longitud de onda de 615-620 nm para la determinación colorimétrica de la DQO. El tiempo de reacción es de 10 minutos a 150 °C y la concentración de oxidante utilizado, dicromato de potasio es 1 N (los procedimientos originales utilizan 0,25N), con una relación ácido sulfúrico/muestra, para la digestión en caliente de 3:1.

La linealidad y el límite de detección del

procedimiento, permiten analizar directamente muestras en un rango de 80 a 3000 mg DQO.l⁻¹.

Aunque los valores medios no presentan diferencias substanciales ($r^2 = 0,9936$) respecto del método comparado, la sensibilidad (menores errores de operación), la precisión (6,5-10,8% según American Public Health Association (1985) frente al 5% del colorimétrico de HACH), y el tiempo de operación (1 hora frente a los 10 minutos de éste estudio), hacen de ésta técnica modificada una metodología efectiva para la caracterización de efluentes agroindustriales líquidos.

BIBLIOGRAFÍA

- American Public Health Association.** 1985. American Public Health Association (1985) for the examination of water and wastewater. APHA
- AWWA WPCF, Washington DC 15th edition 525-538.
- Carawan R.E., V.A. Jones & A.P. Hansen.** 1979. Wastewater characterization in a multi-product dairy. *Journal of Dairy Sciences.* 62: 8 1243-1251.
- Conde J., L. Barto, M. Leon, & A. Reyes.** 1981. Medición del material volátil en las aguas residuales por DQO. *Revista del Instituto Cubano de Investigaciones de la Caña de Azúcar* 15: 2 3-13.
- Córdoba P.R., A.P. Francese & F. Sineriz.** 1995. Improved performance of a hybrid design over an anaerobic filter for the treatment of dairy industry wastewater at laboratory scale. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 79: 3 270-272.
- HACH.** 1987. *Water Analysis Handbook.* The analytical method company. Colorado, USA.
- Jirka A.M., & M.J. Carter.** 1975. Micro-semi-automated analysis of COD surface and wastewaters for Chemical Oxygen Demand. *Analytical Chemistry.* 47: 8 1397.
- SAGYP.** 1995. *Secretaría de Estado de Agricultura Ganadería, Pesca y Alimentación de la Argentina.* Area Lechería.