

03.78.29

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

CORRELACION ENTRE DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO Y ABSORCION U.V.
EN AGUA.

Por: Daniel Buscemi, Cristina A, Delfino y Enrique A. Rojo

1978

CORRELACION ENTRE DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO Y ABSORCION u.v
EN AGUA.

Por: Daniel Buscemi, Cristina A. Delfino y Enrique A. Rojo.

RESUMEN

Se ha realizado un estudio de correlación entre el espectro de absorción ultra-violeta y la demanda química de oxígeno que presentan diversas muestras de agua natural, coagulada y tratada con carbón activado, provenientes del río Paraná de las Palmas. El alto nivel de significación en la correlación obtenido hace que mediante la medición de la absorción u.v. a varias longitudes de onda pueda obtenerse una estimación del contenido de materia orgánica en forma rápida.

INDICE

	PAGINAS
1.- INTRODUCCION	1
2.- PARTE EXPERIMENTAL	2
3.- RESULTADOS	3
4.- INTERFERENCIAS	6
5.- PRECISION Y EXACTITUD	7
6.- CONCLUSIONES	8
7.- BIBLIOGRAFIA	9
8.- FIGURAS 1-6	10
9.- ANEXO I	16

1.- INTRODUCCION:

La presencia de contaminantes orgánicos en el agua de proceso, en plantas productoras de agua pesada por el método GS, es reconocida como una de las principales causas de la formación de espuma con el consecuente transporte de líquido en los circuitos de gas. Por este motivo se hace necesario su control durante el tratamiento de purificación a que es sometida el agua natural.

En otro informe⁽¹⁾ se ha hecho un resumen de los métodos empleados en su determinación y se han evaluado las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, en uso o propuestos.

Ante la conveniencia de disponer de un método sencillo y rápido que permita seguir la variación del contenido de materia orgánica durante el tratamiento hemos seleccionado entre ellos el de medición directa de su absorción ultravioleta que presenta la materia orgánica disuelta. Debido a la compleja mezcla de productos que existen en el agua, resulta imposible la preparación de patrones de calibración o la determinación de coeficientes de absorción; se hace necesario entonces establecer una correlación con otro método normalizado de los generalmente en uso. Los resultados se expresan luego en las mismas unidades de este último.

Este tipo de comparaciones ha sido realizado en varias oportunidades en ríos, estuarios o aguas de mar⁽²⁻⁶⁾ confrontando la absorción UV a diversas longitudes de onda con la determinación de carbono orgánico total (TOC), o demanda química de oxígeno (DQO). Estos trabajos tienen solamente aplicación cierta en los lugares en que han sido realizados debido a la posibilidad de diferentes condiciones de contaminación locales, no pudiéndose emplear los factores de conversión y otros parámetros allí determinados en una locación diferente.

Por este motivo se decidió realizar la comparación de la absorción UV del agua del Paraná de las Palmas, lugar del futuro emplazamiento de la Planta Modelo Experimental de Agua Pesada, frente al método de demanda química de oxígeno.

2.- PARTE EXPERIMENTAL:

Se emplearon tres tipos de agua, natural, coagulada y tratada con carbón activado; estos dos últimos representativos de probables etapas de purificación. En cada caso se aplicaron los siguientes procedimientos:

Agua natural: Debido a la necesidad de eliminar la turbidez en las determinaciones de absorción UV se procedió a filtrar el agua, descartando los primeros 100 ml, por membranas filtrantes de nitrato de celulosa de 0,45 micrones de poro. Los filtros fueron previamente lavados con 500 ml de agua destilada a fin de eliminar de ellas productos solubles que presentan una debil absorción UV. Se comprobó que un posterior filtrado por membrana de 0,22 micrones no producía ninguna disminución de la absorción UV. Se adoptó en consecuencia el filtro indicado anteriormente. Algunas muestras fueron diluídas con agua libre de materia orgánica a fin de ampliar el rango de concentraciones y poder definir mejor la pendiente.

Agua coaguladas: Al agua natural se agregaron cantidades variables de sulfato de aluminio, entre 10 y 60 ppm, luego de 5 minutos de agitación y 15 de reposo, para permitir la sedimentación del coagulo, se filtraron por el mismo procedimiento indicado anteriormente.

Aguas tratadas por carbón activado: El agua natural filtrada se hizo pasar por una columna de carbón activado (BDH, malla 10-16) de 20 cm de largo y 15 mm de diámetro, a una velocidad variable entre 0,5 y 50 ml por minuto, para obtener muestras con contenido variable de materia orgánica. Las posibles partículas de carbón fueron eliminadas por medio de un nuevo filtrado.

En cada muestra se determinó el espectro de absorción UV y la demanda química de oxígeno. El número total de muestras analizadas, obtenidas entre noviembre de 1977 y junio de 1978, fué de 44, correspondiendo 19 a aguas naturales, 8 a coaguladas y 17

tratadas con carbón activado.

Los espectros de absorción UV fueron obtenidos con un espectrofotometro registrador BECKMAN modelo DK-2A, en el rango 220-320 nm con un ancho de banda medio de 0,1 a 0,2 nm, con cubetas de sílica fundida de 5 cm de paso, empleándose como blanco agua libre de materia orgánica, obtenida sometiendo a reflujo agua destilada en presencia de dicromato de potasio y ácido sulfúrico durante varias horas, y destilando finalmente. Los espectros fueron obtenidos al pH natural del agua o al que resultaba luego del tratamiento, ya que las pruebas realizadas acidificando hasta pH 3, mediante pequeños agregados de ClH , o alcalinizado hasta pH 10 por agregado de NaOH , produjeron entre estos dos extremos cambios en el espectro menores de $A = 0,01$ en todo el rango medido.

Espectros tipo de las distintas clases de muestras se observan en la Figura 1.

Debemos hacer notar que varias de las determinaciones de DQO, especialmente en las muestras tratadas con carbón activado carecen de valor individual, e inclusive de sentido físico, (valores negativos), debido a que la concentración de materia orgánica estaba próxima o debajo del límite de detección, aunque conservan su valor desde el punto de vista del tratamiento estadístico. El método de DQO empleado se describe en el Anexo I.

3.- RESULTADOS:

Para cada uno de los tres tipos de muestras y para cada longitud de onda, tomadas en intervalos de 10 nm en el rango indicado, se calculó por el método de cuadrados mínimos las rectas de regresión correspondientes y los demás parámetros estadísticos necesarios para realizar las siguientes comparaciones⁽⁷⁾:

- 1) Variancias residuales (prueba F de Snedecor).
- 2) De pendientes.
- 3) De ordenadas al punto medio.

En este último caso debido a que las muestras tratadas con carbón activado presentan en general absorciones menores que las muestras coaguladas, y estas a su vez menores que las del agua

natural, se tomó como punto de comparación un valor próximo al promedio de las $\bar{X}$ medias.

Estas comparaciones indicaron, que con la sola excepción de las determinaciones a 220 nm no existían diferencias significativas a un nivel de probabilidad de $P = 0,05$. En consecuencia los tres grupos de muestras pueden ser representadas por una sola recta o pendiente, para cada longitud de onda considerada. Los coeficientes de regresión obtenidos, así como otros parámetros estadísticos de interés, para cada longitud de onda y algunos promedios de ellas se presentan en la Tabla I. Las pruebas $t = a/s_a$ resultan no significativas ($P = 0,05$) no pudiéndose descartar la hipótesis que las rectas pasan por el origen de coordenadas. Una intersección significativa y positiva sería indicación de la existencia de productos orgánicos que provocan consumo de oxígeno sin absorber en el UV a la longitud de onda considerada, mientras que una intersección negativa tendría el sentido opuesto.

De esta manera los valores expresados como ppm de DQO se obtienen simplemente multiplicando las absorbancias medidas por la pendiente correspondiente.

De la observación de la Tabla I se desprende que pueden emplearse en las determinaciones cualquiera de las longitudes de onda empleadas ya que no existen diferencias significativas desde el punto de vista de la dispersión de resultados; esta elección es preferible basarla en las condiciones de medición espectrofotométrica que produzcan menor error, es decir absorbancias entre 0,2 y 0,7. En general la absorbancia a 300 nm o mayores resulta demasiado baja sobre todo en aguas tratadas, mientras que es demasiado alta a 240 nm o menores en el caso de las aguas naturales.

En las Figuras 2 al 6 se observan los valores de absorbancia frente a DQO para varias longitudes de onda o promedios de ellos; las dos líneas paralelas a dos desviaciones estándar representan aproximadamente los límites de confianza ($P = 0,05$), aunque en rigor este corredor de errores está limitado por dos ramas de hipérbola⁽⁷⁾.

TABLA I

nm	a	b	r	Syx	Sa	Sb	F
230	-0,12	10,1	0,96	1,04	0,26	0,45	0,001
240	0,08	12,5	0,98	0,78	0,19	0,46	0,001
250	0,13	14,7	0,98	0,79	0,19	0,48	0,001
260	0,12	16,3	0,98	0,78	0,19	0,54	0,001
270	0,11	17,9	0,98	0,82	0,19	0,61	0,001
280	0,14	20,5	0,97	0,86	0,20	0,74	0,001
290	0,11	23,7	0,97	0,84	0,20	0,84	0,001
300	0,10	27,8	0,97	0,84	0,20	0,98	0,001
310	0,12	32,3	0,97	0,87	0,21	1,18	0,001
320	0,20	37,5	0,97	0,93	0,22	1,47	0,001
Pr. 320-270	0,11	25,0	0,98	0,83	0,19	0,87	0,001
Pr. 230-270	0,10	13,9	0,98	0,78	0,19	0,45	0,001
Pr. 230-320	0,13	15,1	0,97	0,82	0,19	0,54	0,001

a = Intersección.

b = Pendiente.

r = Coeficiente de correlación.

Syx = Error estandar de estimación de $\underline{y}$ sobre $\underline{x}$.

Sa = Error estandar de intersección.

Sb = Error estandar de pendiente.

F = Nivel de probabilidad de la regresión

4.- INTERFERENCIAS:

Los únicos iones inorgánicos que en general están presentes en aguas naturales y producen absorción en el rango estudiado son los iones nitrato y bromuro, este último en aguas de mar. La concentración de NO_3^- encontrada en el Paraná de las Palmas varía entre 1 y 2 ppm. Por otra parte se observó que el tratamiento en columna de carbón activado produce una eliminación casi completa de este ion.

En la Tabla II se observan las absorbancias medidas en una solución de NO_3^- antes y después de pasar por una columna de carbón. Estas medidas fueron verificadas mediante la determinación espectrofotométrica por el método de la brucina realizada en los laboratorios de la División Analítica. De estos resultados se desprende que la interferencia del ion nitrato es despreciable a longitudes de onda de 240 nm o mayores; aunque probablemente sea la causa de las diferencias mencionadas anteriormente en las mediciones realizadas a 220 nm.

TABLA II

nm	A	A
	2 mg/l NO_3^-	Tratado con carbón
220	0,579	0,031
230	0,130	0,005
240	0,014	< 0,001
250	0,002	< 0,001

5 - PRECISION Y EXACTITUD:

Considerando que el método de determinación consiste solo en las operaciones de filtrado y medición de absorbancia, y dado la sencillez de la primera, la precisión depende de la que pueda lograrse en la medición de la absorbancia. No creemos necesario entrar en detalles de esta estimación, ya que los errores por falta de reproducibilidad son mucho menores que los que derivan de la variación de la forma del espectro de absorción que presentan las diferentes muestras de agua natural, o son producidas por el fraccionamiento parcial de la compleja mezcla de compuestos orgánicos por efecto de los tratamientos. De esta manera los valores de DQO que se obtienen en una muestra particular difieren según la deformación que presente el espectro, ya que los valores de las pendientes corresponden a un espectro promedio de los empleados. Este debe ser considerado un error de exactitud.

Se trató de realizar un estudio de la deformación de los espectros tomando los promedios de absorbancias entre 270-320 nm y 270-230 nm determinando la correlación entre ellos por el método de cuadrados mínimos, y a partir de la desviación estandar obtenida, elegir un criterio que permitiese aceptar o rechazar un espectro en base a la desviación del promedio. El procedimiento no resultó enteramente satisfactorio, y considerando que el trabajo involucrado en este cálculo es similar al de calcular los valores de DQO a todas las longitudes de onda, se optó por este último procedimiento como el más aconsejable para el estudio de un espectro que involucre un nuevo tratamiento de agua, o como control de rutina de alguno de los ya estudiados.

Sobre las 44 muestras estudiadas el cálculo de los valores de DQO entre 240 y 320 nm produjo resultados promedio con una desviación estandar de 0,1 ppm en 27 de ellas, de 0,2 en 13, de 0,3 en 2, de 0,4 y 0,5 en una; para el conjunto de resultados la desviación es de 0,2 ppm. En un trabajo posterior en el cual se aplicó este método en 66 muestras que incluían aguas naturales, coaguladas, tratadas con carbón activado y en algunas de ellas la

combinación de estos dos últimos tratamientos, se observó una distribución de frecuencias de desviaciones similar a la mencionada anteriormente.

Puede entonces aceptarse el criterio que desviaciones menores de 0,4 ppm corresponden a espectros cuya deformación es del mismo orden que los empleados en este trabajo.

La necesidad de realizar esta comprobación cuando se ensaya en muestras diferentes se evidenció al realizar una experiencia de tratamiento con ozono, en una muestra que presentaba desviaciones menores de 0,1 ppm, luego del tratamiento se obtuvo una desviación de 0,8 ppm, causada por una disminución mucho mayor en la absorción a las altas longitudes de onda que a las bajas.

6.- CONCLUSIONES:

- 1) Mediante la correlación existente entre la demanda química de oxígeno y el espectro de absorción UV en el rango 240-320 nm, puede determinarse el contenido de materia orgánica en aguas midiendo la absorción (paso 5 cm) a cualquier longitud de onda en el rango indicado y multiplicando por las pendientes correspondientes indicadas en la Tabla I.
- 2) Este método es aplicable en aguas del río Paraná de las Palmas para muestras de agua natural, coaguladas y tratadas con carbón activado.
- 3) En caso de emplearse muestras que hayan sufrido tratamientos diferentes a los indicados, deberán realizarse determinaciones a todas las longitudes de onda indicadas; si la desviación estandar excede las 0,4 ppm los resultados deben tomarse con precaución debido a la evidencia de una considerable deformación del espectro.
- 4) La principal ventaja de este método es que es rápido, sencillo y puede ser realizado por personal con un mínimo de entrenamiento.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Métodos para el estudio de contaminantes orgánicos en aguas naturales. Daniel Buscemi. Informe PQ-Q-FQ- 33, 1978.
- 2) The use of ultra-violet absorption measurements for the estimation of organic pollution in inshore sea waters. P. Foster and A.W. Morris. Water Research, 6, 1173, 1971.
- 3) The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. R.A. Dobbs, R.H. Wise and R.B. Dean. Water Research. 5, 19, 1972.
- 4) Ultra-violet absorption characteristic of natural waters. P. Foster and A.W. Morris. Water Research. 8, 137, 1974.
- 5) Automatic UV. control systems for relative evaluation of organic water pollution. M. Mrkva. Water Research. 9, 587, 1975.
- 6) Analytical methods for water supply systems. T. Cserfalvi, T. Meisel, B. Tarnay, K. Seybold, F. Galina and E. Pungor. Fresenius Zeitschrift für Analytische chemie. 282, 351, 4, 1976.
- 7) Methodes statistiques en chimie analytique. CETAMA. IV , 1969.

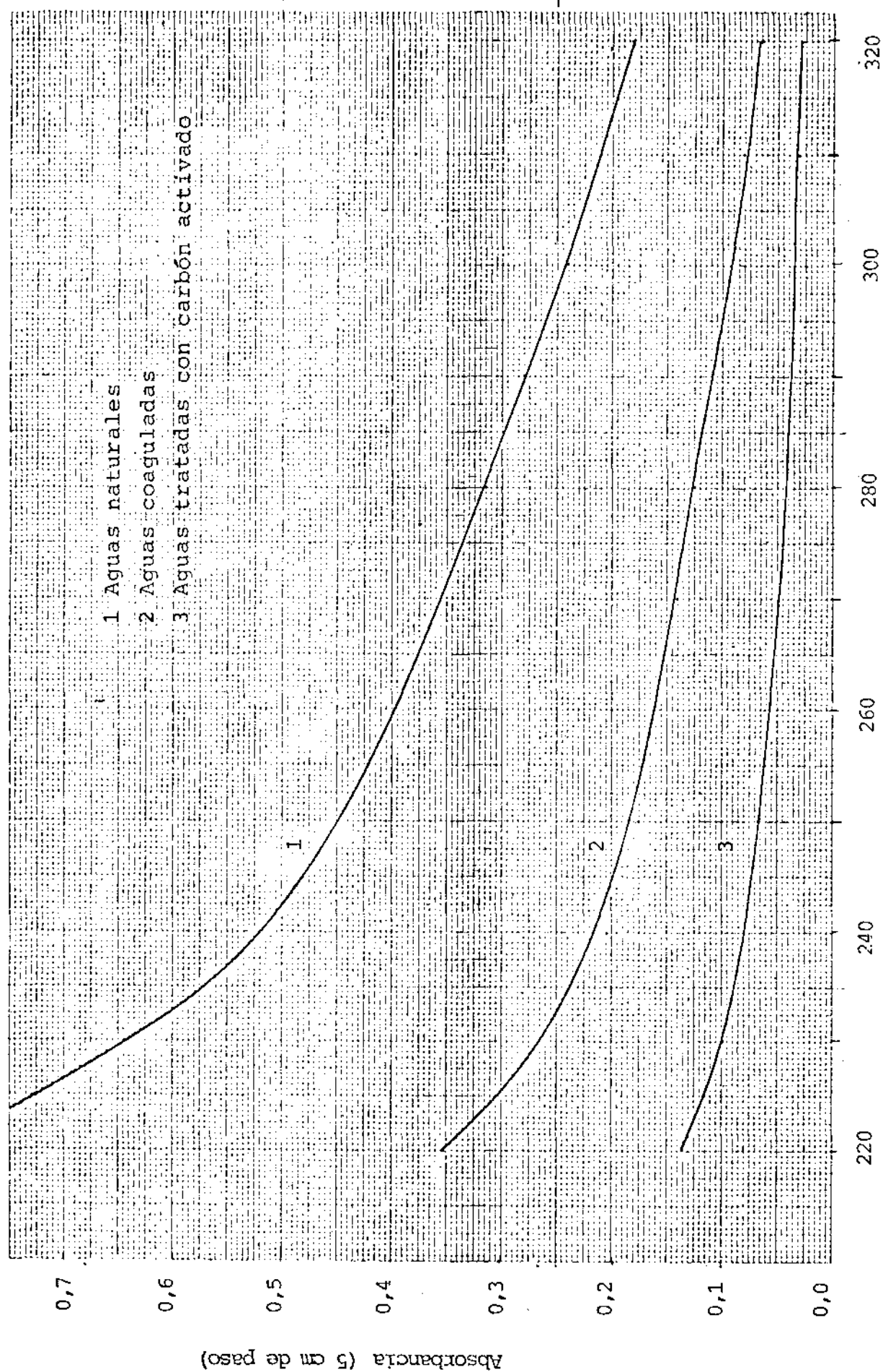


FIGURA 1
Espectros tipo de absorción

Longitud de onda en nm.

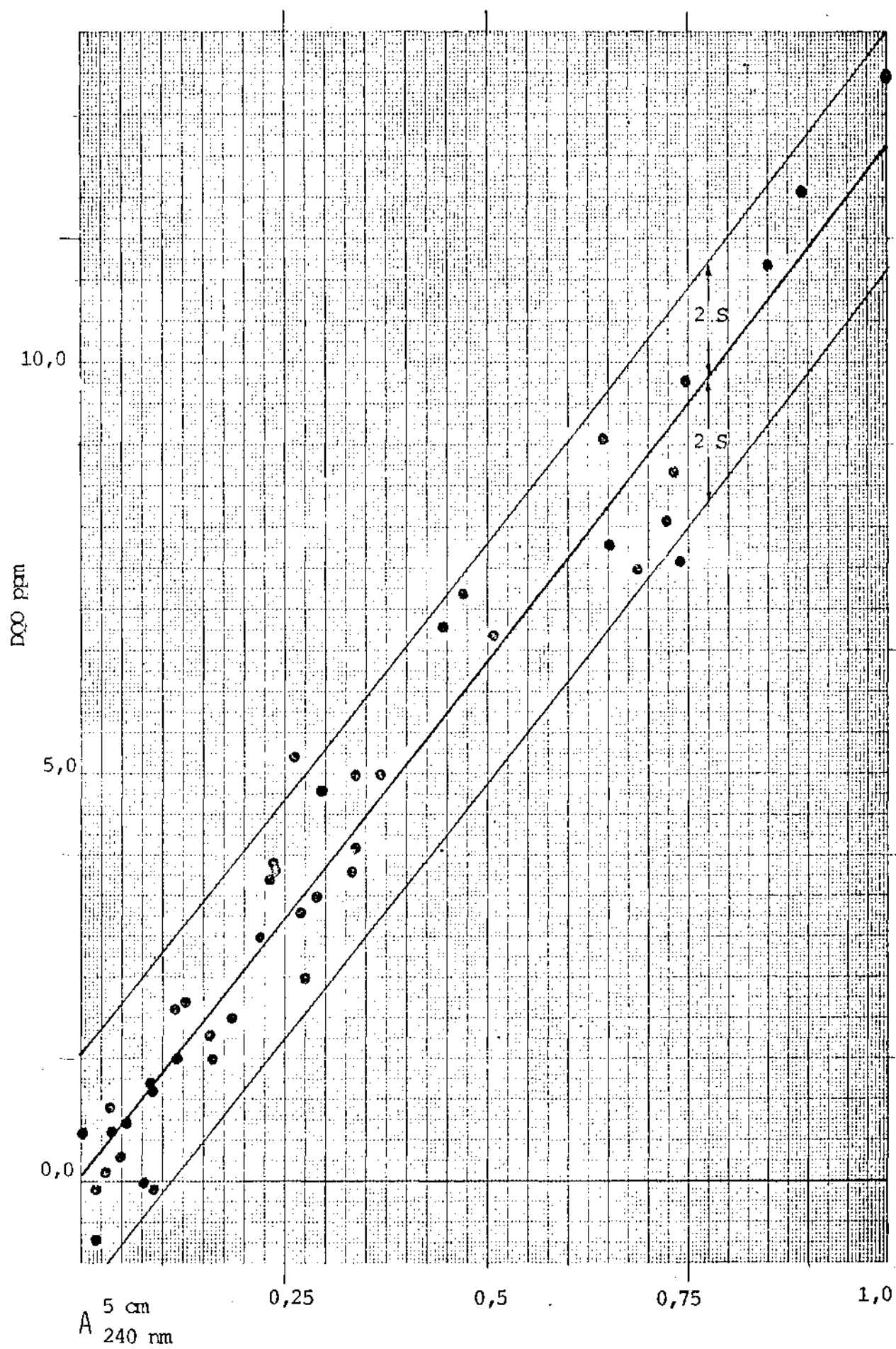


FIGURA 2

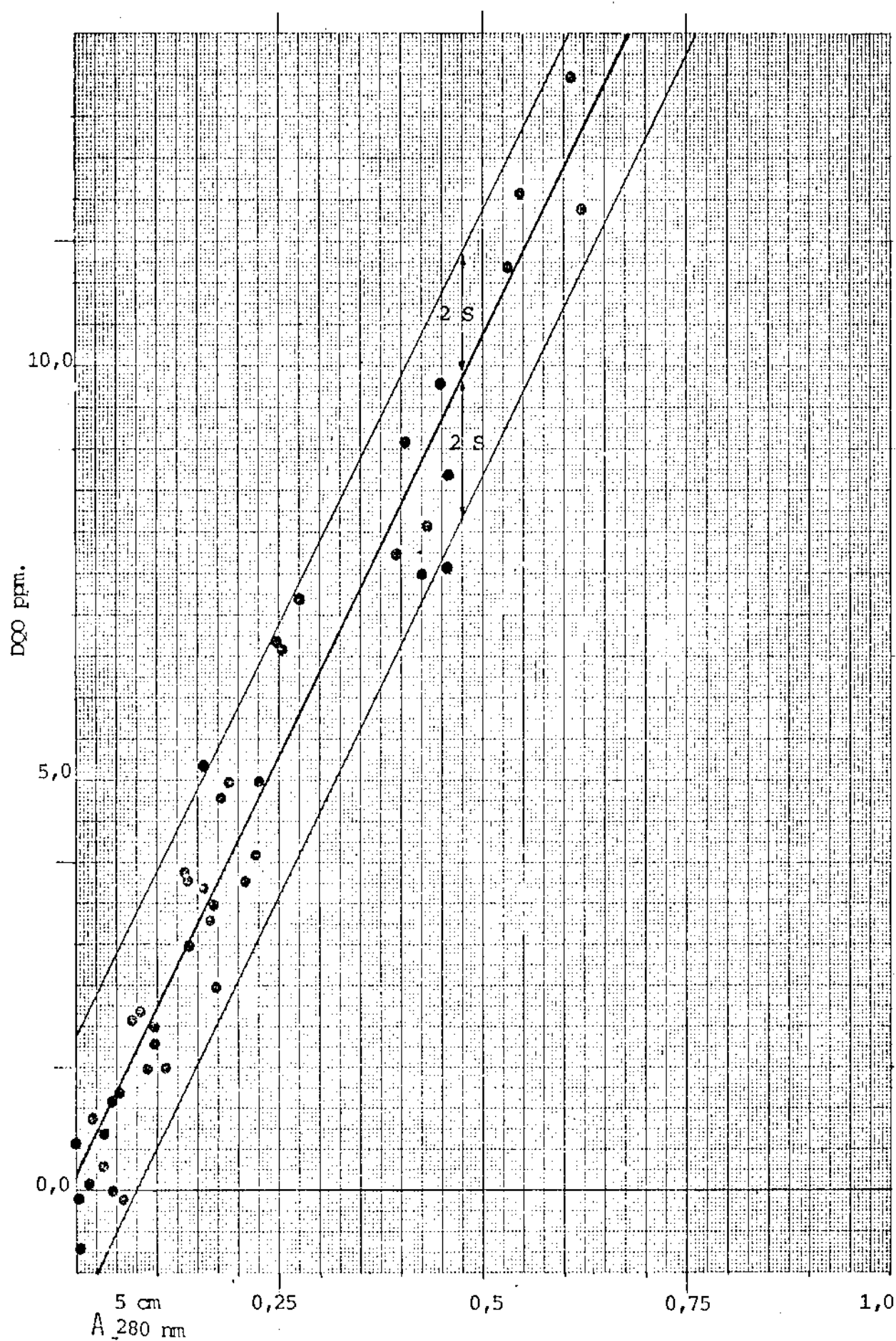


FIGURA 3

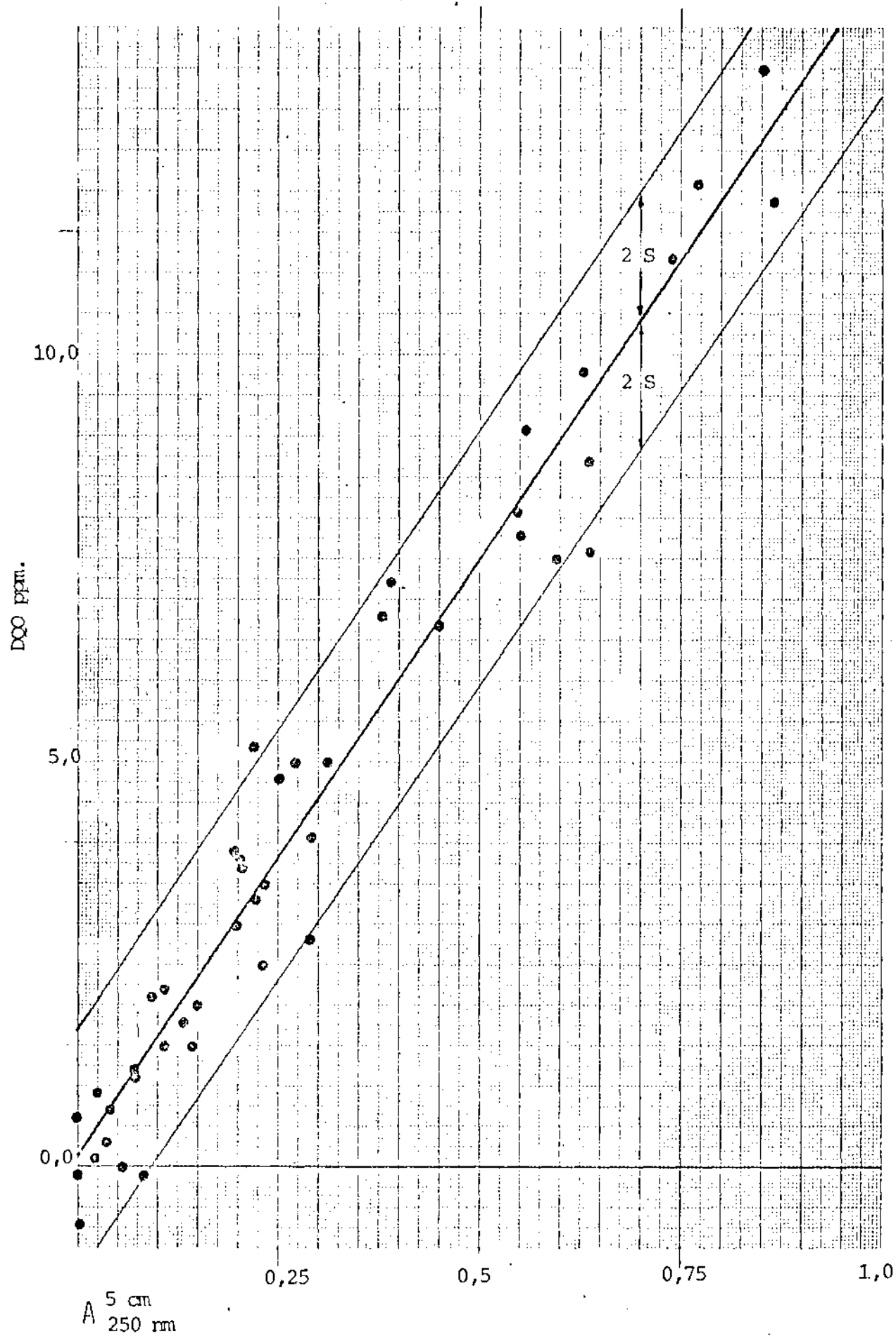


FIGURA 4

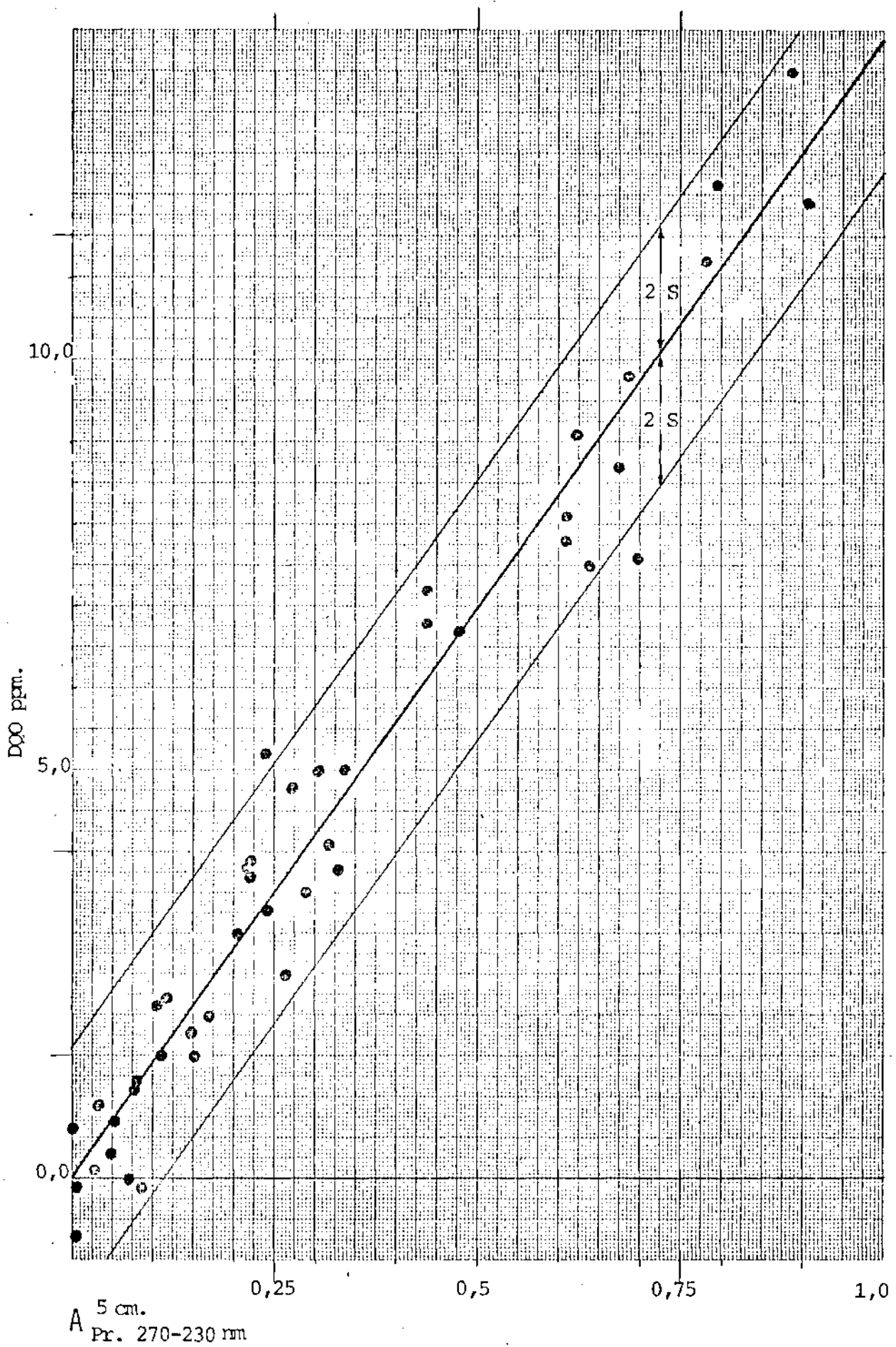


FIGURA 5

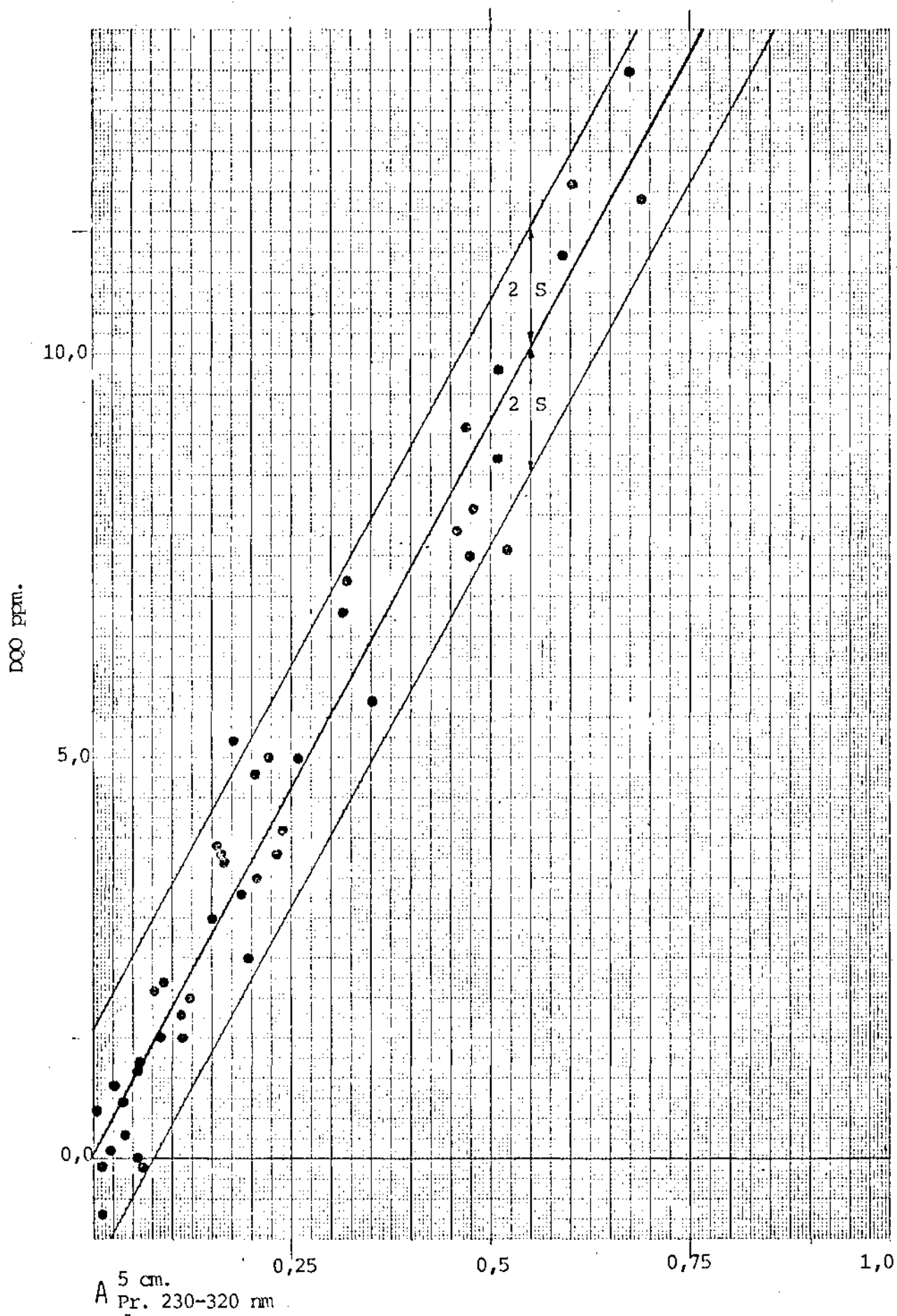


FIGURA 6

ANEXO I

Demanda química de oxígeno.

El método de demanda química de oxígeno (DQO) fue originalmente desarrollado para ser empleado en aguas de desecho, posteriormente se adaptó para aguas naturales usando soluciones de reactivos más diluidas.

La técnica empleada es la de APHA, AWWA⁽¹⁾, de la cual haremos una breve descripción.

Se colocan 0,4 g de SO_4Hg en un erlenmeyer con junta esmerilada en su cuello, se agregan 20 ml de muestra y luego de agitar 10 ml de solución 0,025 N de CrO_7K_2 , seguidos por 30 ml de SO_4H_2 concentrado y algunas bolitas de vidrio para regular la ebullición. Se coloca un refrigerante al erlenmeyer y se hace hervir a reflujo durante dos horas, se deja enfriar, se diluye a 140 ml y se titula el exceso de CrO_7K_2 con solución 0,01 N de $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$, empleando ferroína como indicador. El cambio de color es de azul verdoso a rojo marrón. Se realiza un blanco empleando agua libre de materia orgánica en vez de muestra. El agua libre de materia orgánica se obtiene de la misma manera que la indicada en el texto principal, con ella se preparan también todas las soluciones.

Los principales problemas encontrados en esta determinación son la extremadamente cuidadosa limpieza del material empleado y las dificultades en la regulación de la ebullición.

CALCULOS:

$$\text{mg/l DQO} = \frac{(a - b) \text{ c x } 8000}{\text{ml muestra}}$$

a = ml $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$ empleada en el blanco.

b = ml $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$ empleada para la muestra.

c = normalidad del $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$.

El método empleado se controló realizando determinaciones con biftalato de potasio que tiene una DQO de 1,176 g/g. Se prepararon soluciones que contenían 5, 10, 15 y 20 ppm de DQO. Los resultados obtenidos son los siguientes:

DQO presente	Obtenido	DQO presente	Obtenido
5	5,0	15	15,5
5	5,8	15	14,5
5	6,0	15	16,1
5	4,6	15	14,2
5	5,2	15	16,0
10	9,3	20	19,5
10	10,7	20	19,9
10	11,0	20	19,4
10	9,9	20	19,6
10	9,1	20	20,6
10	10,7	20	19,0
10	9,7	20	20,4
10	8,7		

El tratamiento de estos datos por el método de cuadrados mínimos dió los siguientes coeficientes:

$a = 0,24$ (Intersección en la ordenada).

$b = 0,98$ (Pendiente).

$r = 0,99$ (Coeficiente de correlación).

$S_{yx} = 0,80$ (Error de estimación de $\underline{y}$ sobre $\underline{x}$).

El cálculo de la desviación estandar en la proximidad de concentración igual a cero resulta $S_{yx} = 0,9$ ppm (referencia 7, pág. 17). Una desviación de este mismo orden (1 ppm) se halló al comparar 90 pares de blancos, cada uno de ellos realizados el mismo día.

Adaptando el criterio de tomar tres desviaciones estandar, el límite de detección resulta 3 ppm de DQO.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Standard Methods for the examination of water and wastewater.
APHA, AWWA. Edición 12 (1965).