



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Master

"Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua"
(2009/2010)

Proyecto: "Materiales de referencia sólidos a partir de matriz de agua residual sintética"

Empresa: Labaqua S.A

Licenciada Química
Ana Cristina Cañizares Martínez
anakrix81@hotmail.com

INDICE

❖ EMPRESA.....	2
❖ OBJETIVO.....	5
❖ INTRODUCCION.....	5
❖ METODOLOGIA.....	6
❖ ENSAYOS ANALITICOS.....	6
✓ DQO.....	6
✓ DBO ₅	8
✓ Amonio por electrodo selectivo.....	10
✓ Nitrógeno total. Digestión Koroleff.....	11
✓ Nitrógeno total. COT/NT.....	12
✓ Metales y Fósforo. ICP.....	14
✓ pH y conductividad.....	15
❖ RESULTADOS Y DISCUSION.....	16
✓ FASE 1.....	17
✓ FASE 2.....	17
• ENSAYO 1.....	18
• ENSAYO 2.....	18
• ENSAYO 3.....	18
❖ VALORACION DEL APRENDIZAJE.....	36
❖ BIBLIOGRAFIA.....	37

EMPRESA

LABAQUA, es una Sociedad Anónima creada en Febrero de 1991, formada por el Centro Tecnológico de Alicante (sede central) y delegaciones en Barcelona, A Coruña, Murcia, Sevilla, Valencia, Vizcaya y Zaragoza, ofrece servicios de laboratorio de análisis, diagnóstico y certificación medioambiental. Tiene una marcada vocación de servicio y contribuye claramente al conocimiento de todo lo relacionado con el agua, sólidos y aire.

El objetivo fundamental de LABAQUA desde su creación fue el dar respuesta a las necesidades analíticas en el campo del agua y el medioambiente, por lo que su actividad no sólo se centra en la realización de ensayos, análisis y controles de calidad, que sería la actividad propia de un laboratorio, sino que también realiza otros trabajos complementarios como el control de lodos de depuración de las aguas residuales, auditorías medioambientales, control de vertidos y residuos, estudios ambientales (suelos y aire), etc., actualizando periódicamente su oferta de productos con la aplicación de nuevas tecnologías y la introducción de nuevos servicios que atiendan la demanda emergente.

LABAQUA ofrece, a su vez, un servicio de asesoramiento técnico permanente que puede ayudar a interpretar y valorar los resultados obtenidos, informando sobre el contenido en la vigente legislación, u orientando sobre la analítica más conveniente.

Sus principales clientes son empresas dedicadas a la gestión integral del agua, organismos públicos relacionados con el medio ambiente (Ministerio de Medio Ambiente, Consejerías de Medio Ambiente de las diversas Comunidades Autónomas, etc.), empresas con necesidades de control de la calidad en los procesos de producción y/o depuración de vertidos industriales, ingenierías y consultoras, empresas envasadoras de aguas para consumo humano, entre otras. Los procesos del ciclo integral del agua, la industria alimentaria, los procesos industriales, la contaminación agrícola, los servicios de hostelería y de ocio, entre otros, son sectores y tipos de clientes que dan sentido a su actividad y constituyen su mejor patrimonio.

SERVICIOS TECNOLÓGICOS

En el mismo instante que las muestras llegan al laboratorio, personal especializado procede a su recepción y distribución a cada Sección o laboratorio, iniciándose el análisis de la muestra según la metodología más conveniente para cada caso.

Toda la red de laboratorios de LABAQUA cuenta con los medios técnicos y personal necesario para dar respuesta a las necesidades analíticas, coordinando esfuerzos unos con otros para que en cualquier momento y lugar pueda ofrecerse una respuesta homogénea.

La adecuada conservación y manipulación de las muestras, las técnicas o métodos de determinación, la disponibilidad de medios y equipos, los bajos límites de detección, los reducidos plazos de determinación analítica, la capacidad de trabajo, son valores compartidos en todas las delegaciones.

Sección de cromatografía

Sección especializada en el análisis de microcontaminantes orgánicos (plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos orgánicos volátiles), radiactividad e iones por cromatografía líquida de alta resolución.

Sección de espectrofotometría

En la sección de espectrofotometría, se engloban las áreas de espectrofotometría, colorimetrías y volumetrías. Todas las técnicas han sido validadas frente a materiales de referencia certificados y ejercicios de intercomparación.

Sección de microbiología

Aquí se analizan todos los parámetros microbiológicos que contempla la actual legislación sobre de muestras de agua, aire, suelos, lodos y superficies, y en general, se determinan todos aquellos microorganismos de transmisión hídrica que pueden ser patógenos para el ser humano. La principal misión de esta Sección es ofrecer un servicio analítico rápido y de calidad en el estudio de las muestras.

Sección de vertidos y residuos

Es la Sección donde se utilizan técnicas específicas para la determinación de la carga contaminante de cada muestra (además de la determinación de parámetros clásicos de contaminación como la DQO o la DBO5, se realizan ensayos más específicos como los ensayos de toxicidad con *Photobacterium phosphoreum*).

También donde se procesan las muestras de lodos para su reutilización en usos agrícolas, cuantificando el contenido en determinados elementos y calculando valores de interés agronómico.

En esta Sección se aborda la gestión integrada de problemas medioambientales muy variados, abarcando un amplio campo de actuación y ofreciendo servicios específicos para cada fase del ciclo integral.

- Estudio y caracterización físico-química de matrices líquidas y sólidas (aguas residuales, lodos y vertidos industriales, suelos).
- Clasificación/desclasificación de residuos (acreditado para la asignación de códigos H).
- Asesoramiento técnico para tratamientos de depuración, el control y mejora de procesos, la evaluación de riesgos en prácticas agrícolas.
- Estudios de impacto en materia medioambiental.
- Asesoramiento en gestión administrativa de vertidos y residuos (cálculo de canon de saneamiento, autorización de vertido).
- Elaboración y ejecución de planes de muestreo, incluso acreditado por ENAC.
- Determinación de hidrocarburos, aceites y grasas por infrarrojos.
- Análisis de cianuros libres y totales por flujo continuo.
- Determinación de fenoles.

MATERIALES DE REFERENCIA FÍSICO-QUÍMICOS Y MICROBIOLÓGICOS

El uso de materiales de referencia es muy frecuente en los laboratorios de ensayo, ya que permiten de una forma sencilla evaluar la validez de los resultados obtenidos.

LABAQUA viene desarrollando desde hace años, a través de su Departamento de I+D+i y Departamento de Calidad, materiales de referencia microbiológicos y físico-químicos.

Estos materiales se comercializan a través de ielab, empresa dedicada a la prestación de servicios y productos para la aplicación de la Calidad en los laboratorios de ensayo.

Un material de referencia, de acuerdo con las definiciones de la **ISO GUIDE 30**, es un material que tiene certificadas una o más de sus propiedades mediante un procedimiento técnicamente válido y llevado a cabo por un organismo competente, el cual establece un valor de la propiedad con una incertidumbre para un nivel de confianza determinado.

Las propiedades que cumple nuestro material de referencia certificado son las siguientes:

Homogeneidad

Es un requisito indispensable y significa que presenta el mismo valor de la propiedad certificada dentro de una misma unidad y entre todas las unidades del mismo material. Desde un punto de vista práctico, puede ser suficientemente homogéneo respecto a la propiedad de interés aunque no lo sea respecto a otras propiedades.

Estabilidad

Debe ser estable durante las condiciones del envío y se debe conocer el tiempo que permanece estable desde su recepción y desde que se abre el recipiente. La estabilidad tiene que referirse tanto a las propiedades certificadas como a la matriz.

Trazabilidad

Debe ser trazable a patrones de referencias nacionales o internacionales y debe quedar reflejado en el certificado que aporte el organismo productor.

Concentración e incertidumbre conocida

Los valores certificados de la propiedad deseada deben ir acompañados por sus valores de incertidumbre.

Similitud con muestras reales

Debe ser lo más parecido posible, tanto en la composición de la matriz como en el valor de la propiedad a determinar, a las muestras reales que serán posteriormente analizadas con el método analítico del comprador

OBJETIVO

El objetivo de este proyecto consiste en la preparación, evaluación y análisis de comprimidos de composición similar al agua residual con el propósito de poder comercializarlos como materiales de referencia en análisis físico-químicos. Al tratarse de un producto potencialmente comercial, no se expondrán las composiciones de las fórmulas en el presente trabajo debido a las cláusulas de confidencialidad de la empresa.

INTRODUCCIÓN

Un material de referencia, según la guía ISO 30 [ISO, 1992], es un “material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico, o asignar valores a un material o sistema”

La principal diferencia entre un MR y un MRC es el certificado asociado al MRC emitido por un organismo competente. Veremos que no se trata ‘únicamente’ de un certificado, sino que este certificado garantiza que un MRC sea, desde un punto de vista práctico, la mejor referencia posible en la verificación de la trazabilidad de un método analítico.

Por lo tanto, un MRC es un material, parecido a las muestras reales que estamos analizando en nuestro laboratorio, del cual un organismo competente nos certifica y garantiza la cantidad del mensurando (por ejemplo concentración de un determinado analito) que queremos analizar con nuestro método analítico. Para verificar la trazabilidad, analizaremos el MRC y compararemos los resultados obtenidos con nuestro método con el valor asignado por el organismo competente al MRC.

A fin de encontrar una receta para preparar agua residual sintética de características concretas, se han evaluado una serie artículos científicos, buscados en bibliografía especializada.

Se escogieron 4 recetas, las cuales se prepararon y evaluaron en base a su homogeneidad, estabilidad y resultados analíticos de diversos parámetros, para escoger la más idónea para realizar las pruebas objeto de este proyecto.

Una vez seleccionada la receta más adecuada, se procedió a fabricar los comprimidos de composición tanto orgánica como inorgánica y parámetros físico-químicos similares al agua residual común.

Este trabajo muestra los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos de pH, conductividad, DQO, DBO₅, amonio, nitrógeno total, fósforo y metales realizados a las muestras objeto de análisis.

METODOLOGIA

La investigación fue realizada en el laboratorio medioambiental LABAQUA (Alicante) en la sección de vertidos y junto con las secciones de espectroscopia y calidad.

Para la caracterización de las distintas muestras de agua residual (AR) se llevaron a cabo una serie de ensayos analíticos tales como pH, conductividad, DQO, DBO₅, amonio, nitrógeno total, fósforo y metales. Se eligieron estos parámetros porque sus análisis son los más habituales en muestras de agua residual. Cada uno de estos ensayos se han repetido a distintos intervalos de tiempo para evaluar la estabilidad temporal, del mismo modo se ha evaluado la homogeneidad analizando varias muestras simultáneamente.

ENSAYOS ANALITICOS

DETERMINACION DE DQO

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno consumido por las materias existentes en el agua, que son oxidables en condiciones operatorias definidas. La medida corresponde a una estimación de las materias oxidables presentes en el agua, ya sea su origen orgánico o inorgánico.

La determinación de DQO debe realizarse rápidamente después de la toma de muestras, para evitar la oxidación natural. En caso contrario, la muestra podría conservarse un cierto tiempo si se acidifica con ácido sulfúrico hasta pH = 2- 3. Sin embargo, esta opción deja de ser fiable en presencia de cloruros.

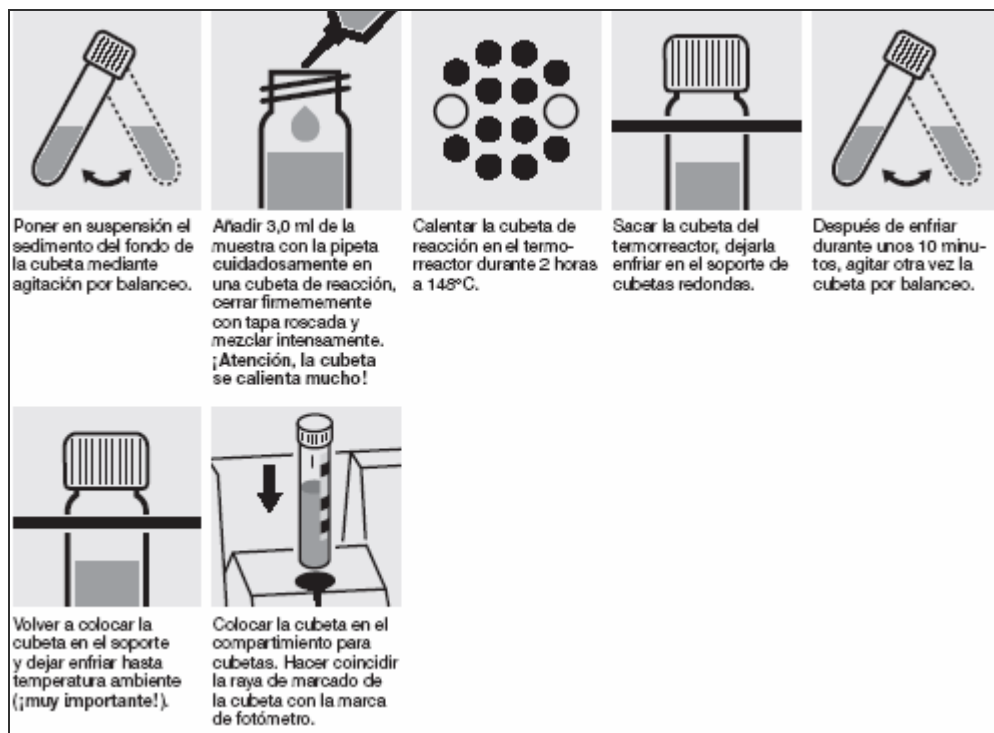
La DQO se define como la cantidad de O₂ equivalente al contenido en materia orgánica de una muestra susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte (dicromato potásico) en medio fuertemente ácido (H₂SO₄) y en presencia de un catalizador (Ag₂SO₄) bajo la acción del calor (148 ± 2°C).

En ensayo se lleva a cabo como se muestra en la figura adjunta (*Figura 1: Determinación DQO*)

- Introducir 3,00 ± 0,05 mL de muestra o una dilución de la misma. Repetir el proceso con todas las muestras a analizar.
- En otro vial, introducir 3,00 ± 0,05 mL de la solución de control en función del test a utilizar.
- Introducir los viales en el digestor a una T^a de 148 ± 2 °C durante 2h ± 5 minutos.



Figura 2: Método de ensayo DQO. Manual Merck



Ensayo para todo tipo de aguas y lixiviados de lodos y residuos sólidos. Rango de medida comprendido entre 10 y 1500 mg O₂/L. El rango de trabajo es función del rango utilizado.

Tabla 1: Rangos de trabajo. Manual Merck

Test	Rango comercial (mg O ₂ /L)	Rango de medida (mg O ₂ /L)
1,14560	4 – 40	10 – 40
1,14540	10 – 150	25 – 140
1,14541	25 - 1500	100 - 1500

✚ DETERMINACION DE DBO₅

Esta prueba determina los requerimientos relativos de oxígeno de aguas residuales, efluentes y aguas contaminadas, para su degradación biológica. Expresa el grado de contaminación de un agua residual por materia orgánica degradable por oxidación biológica.

Figura 3: Método de ensayo DBO₅



El agua residual contiene una cierta flora bacteriana, que tras un tiempo de incubación, actúa degradando la materia orgánica contenida en el agua residual.

Si cierta cantidad del agua a analizar se introduce en un recipiente, y éste se cierra herméticamente, en un tiempo determinado, los microorganismos consumen todo o parte del oxígeno contenido en el sistema al degradar la materia orgánica, liberando una cierta cantidad de anhídrido carbónico gaseoso.

Suponiendo que se inhibe la nitrificación y que se retira del sistema el CO₂ gaseoso producido, la depresión que se registra en el sistema se deberá exclusivamente al descenso de la presión parcial del oxígeno, como consecuencia del consumo de oxígeno en la oxidación biológica de la materia orgánica.

La DBO₅ se define como la cantidad de oxígeno consumida por la materia orgánica presente en una muestra, capaz de oxidarse por la vía biológica tras un periodo de incubación de 5 días a una temperatura de $20 \pm 1^\circ \text{C}$

Con cada serie de muestras se introduce como control, un patrón y una muestra de agua de dilución inoculada en las mismas condiciones que el patrón.

- A. Realizar la medida del COT (carbono orgánico total) o DQO de la muestra y una vez conocido su valor estimar que su DBO será aproximadamente el doble del COT y estará comprendido entre el 50% o 80% de su DQO. Basándose en este valor esperado, seleccionar el volumen de muestra a ensayar.
- B. Medir el volumen de muestra adecuado e introducirlo en una botella de incubación junto con un agitador magnético.
- C. Adicionar dos gotas de inhibidor de la nitrificación (alil tiourea).

- D. Añadir el volumen correspondiente de agua de siembra (según el volumen ensayado de muestra, tabla 2). El volumen de agua de siembra a añadir es orientativo, en función del tipo de muestra a analizar se puede aumentar o disminuir.

Tabla 2: Volumen de inóculo en función del volumen de muestra

V MUESTRA (mL)	432	365	250	164	97
V INOCULO (mL)	1	1	0,5	0,5	0,5

- E. Introducir unas lentejas de KOH (2 lentejas) en el carcaj de goma que acompaña a los biómetros y situarlo en el cuello de las botellas de incubación.
- F. Cerrar perfectamente los dos tapones roscados que sellan los cabezales Oxitop.
- G. Se ajusta a 0 la escala de los biómetros (Oxitop: apretando simultáneamente los dos botones del cabezal).

Controlar la evolución del ensayo, de forma que, cuando la lectura en la escala o display se acerque a la medida máx (40). Antes de cumplirse los 5 días de incubación, no sobrepase la escala de medida al final del ensayo.

En aquellas muestras cuyas condiciones extremas de pH ($9 < \text{pH} < 5$), conductividad (superior a 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) o aspecto, hagan suponer un origen industrial de la muestra y por tanto, la ausencia de microorganismos adecuados que inicien la reacción de oxidación biológica, serán inoculadas con agua de siembra (tabla 2). Cuando la conductividad sea $>40000 \mu\text{S}/\text{cm}$ se diluirá con agua de dilución hasta que sea inferior a este valor. De la misma forma, cuando el pH este fuera de rango (6-8) se deberán ajustar.

Este procedimiento es adecuado para todo tipo de aguas y lixiviados, aunque para el caso de aguas de mar resulta mas adecuado el método de determinación electrométrica, debido a que tiene unos limites de cuantificación menores.

El rango de medida esta comprendido entre 5 y 800 $\text{mg O}_2/\text{L}$ en función del volumen empleado.

Para las muestras cuya concentración supere el límite máximo se procederá a su dilución hasta incluir su medida por debajo de este límite establecido. La dilución máxima será 1/50.

✚ DETERMINACION DE AMONIO POR ELECTRODO SELECTIVO

En el electrodo selectivo de amonio se utiliza una membrana hidrófoba permeable al gas para separar la solución de muestra de una solución interna del electrodo de cloruro de amonio. El amoniaco disuelto ($\text{NH}_{3(\text{sc})}$ y NH_4^+), se convierte en $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ elevando el pH por encima de 11 con una base fuerte.

El $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ se difunde a través de la membrana y cambia el pH de la solución interna que es apreciado por un electrodo de pH. El nivel fijo de cloruro en la solución interna se detecta por un electrodo selectivo de ión cloruro que sirve de electrodo de referencia. Las determinaciones potenciométricas se hacen con un medidor de pH que tiene una escala expandida en mV o con un ionmetro específico.

Antes de realizar las medidas de la muestras hay que preparar una recta de calibrado cuya pendiente, en mV, debe estar comprendida entre unos valores ya establecidos como óptimos por el procedimiento de análisis del laboratorio. Posteriormente se preparan dos patrones de concentraciones conocidas para comprobar que la desviación de la medida no sea superior a la estipulada por el laboratorio.

El procedimiento para realizar las medidas consiste en:

1. Poner en un vaso de precipitados de 100 mL, con un agitador magnético, 50 mL de muestra. Si fuese necesario, en el caso de muestras que tengan una concentración mayor al punto más alto de la recta habría que diluir.
2. Antes de realizar la medida se añadirá 1 ml de NaOH 30% para elevar el pH > 11.
3. Introducir el electrodo en la muestra manteniéndola con agitación hasta que el valor de la medida sea estable.
4. Entre muestra y muestra limpiar con agua destilada y luego dejar el electrodo en la solución de pH 4 para eliminar los restos de amonio de la membrana. Después volver a limpiar con agua destilada para eliminar los restos de ácido.

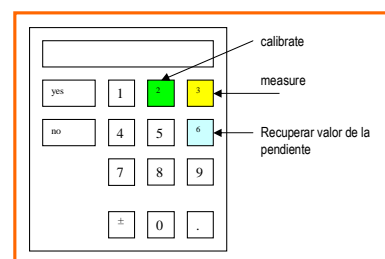
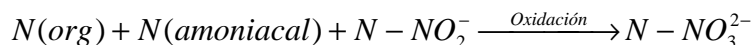


Figura 4: Sistema de medición de amonio mediante electrodo selectivo.

✚ DETERMINACION DE NITROGENO TOTAL. DIGESTION DE KOROLEFF

La digestión de koroleff, en bloque digestor, esta basada en la oxidación de materia orgánica nitrogenada por acción del peroxodisulfato potásico. Con esta digestión se transforma tanto el Nitrógeno orgánico como el amoniacal y el nitroso a la forma de nitrato.



Donde :

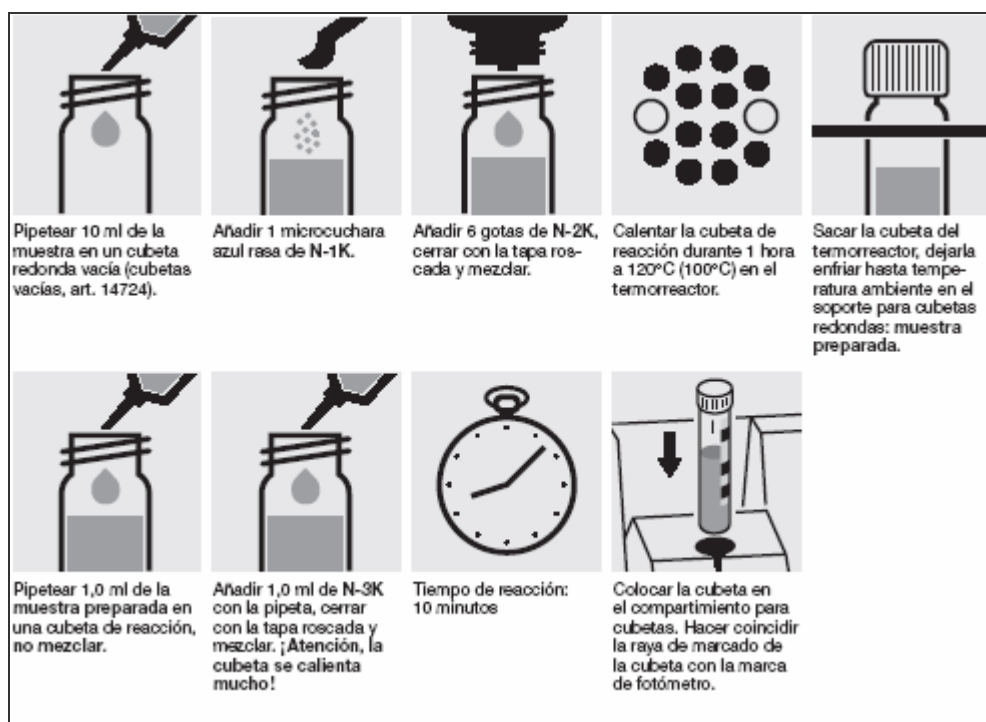
$$N(org) + N(amoniacal) = N - Kjeldahl$$

Completada la digestión se cuantifica la concentración de nitratos en la mezcla de digestión por formación de complejo coloreado con 2,6-dimetilfenol.

Determinado la concentración de nitrógeno nitroso y nítrico en la muestra sin digerir y restando ambas concentraciones de la obtenida en la muestra digerida se calcula la concentración de nitrógeno Kjeldahl, suma de nitrógeno amoniacal y orgánico, presente en la muestra.

El procedimiento de análisis es el que se describe en la figura 5

Figura 5: Método de ensayo Nitrógeno. Manual Merck



✚ DETERMINACION DE NITROGENO TOTAL. COT/NT

Mediante el equipo de determinación de COT se puede realizar el análisis simultaneo de carbono orgánico total y nitrógeno total (En el caso de llevar acoplada la unidad específica se comparte el tubo de combustión y el catalizador de oxidación con el analizador TOC, de modo que el mantenimiento es el mismo). En las figuras 6 y 7 se muestra el equipo que se utiliza. Puede ser con automuestreador, si se va a manejar un gran volumen de muestras o con la acoplación de un sistema medidor de nitrógeno total, cuyo análisis puede ser simultaneo o independiente del carbono orgánico.

Figura 6: Sistema de medición TOC con automuestreador



Figura 7: Sistema de medición TOC/NT sin automuestreador



COT (Carbono orgánico total)

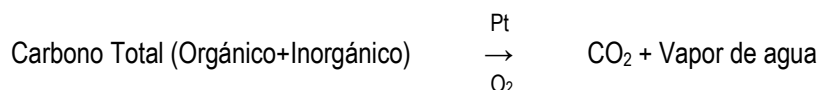
El Carbono orgánico en aguas limpias y residuales corresponde a diversidad de compuestos orgánicos en varios estados de oxidación. A diferencia de otros métodos como DBO y DQO, el TOC es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica. Tampoco mide otros elementos orgánicos como el N₂ y H₂, ni los inorgánicos que pueden contribuir al requerimiento de O₂ medido por DBO y DQO. Este método es aplicable a pequeñas concentraciones de materia orgánica.

Determinación de la cantidad de Carbono Orgánico, previa rotura de las moléculas en varias unidades de Carbono simple que son convertidas posteriormente a CO₂ que se mide por analizador infrarrojo.

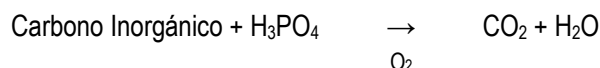
La medición del TOC no se hace directamente sino por diferencia de TC y del IC:

$$TOC = TC - IC$$

- ✓ **TC (Carbono Total):** Combustión a 680°C en un horno mufla con catalizador de Platino:
El CO₂ se lleva a un analizador de Infrarrojos:

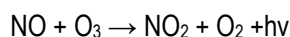


- ✓ **IC (Carbono Inorgánico):** a Temperatura ambiente pasa a CO₂ en la cámara de acidificación:



NT (Nitrogeno total)

Los compuestos nitrogenados presentes en la muestra se fraccionan mediante su oxidación: se convierten en NO con la introducción del recipiente de muestra en el tubo de pirólisis calentado a temperaturas de 800 - 900 °C en presencia de Argón y Oxígeno como gases de arrastre (N₂ y N₂O no se transforman en NO). El NO resultante alcanza el detector, donde se pone en contacto con ozono (O₃), gas generado de la propia corriente de oxígeno de alimentación y da lugar a la reacción:



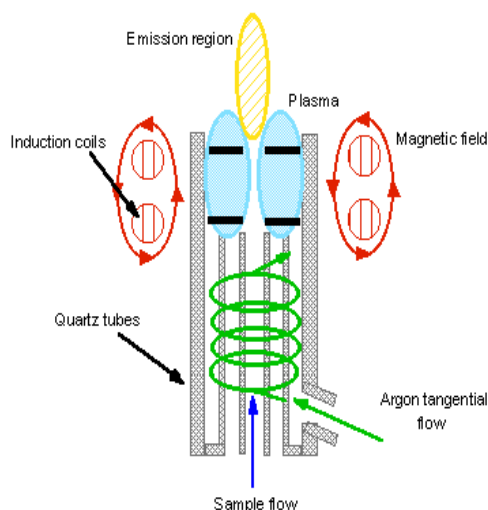
La luz que se genera en la reacción de quimioluminiscencia se sitúa en el rango de 590-2500 nanómetros. Se detecta por un fotomultiplicador resultando amplificada y enviada a un PC y donde la concentración de nitrógeno se calcula al interpolarse en una curva de calibrado preparada anteriormente. El efecto de sustancias como el SO_x y CO₂, que se forman conjuntamente al NO, se minimiza en el analizador mediante el uso de quimioluminiscencia a presión reducida.

✚ DETERMINACION DE METALES Y FÓSFORO MEDIANTE ICP-OES

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa.

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

Figura 7: Antorcha de ICP



Mediante ICP-OES se pueden detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico, pudiéndose analizar una amplia variedad de tipos de muestra.

Las muestras necesitan unos requerimientos previos:

- Las muestras se proporcionarán en disolución acuosa, aciduladas con HNO₃ 2%, bien tapadas y filtradas.
- Las muestras se entregarán en mano al responsable de la técnica.
- No se admitirán muestras que contengan ácido fluorhídrico, ya que se podrían dañar partes internas del equipo.
- El contenido en sólidos disueltos totales (TDS) no superará las 2000 ppm.
- Las muestras a analizar se entregarán en tubos de 10 ó 50 ml numerados correlativamente.

DETERMINACION DE pH Y CONDUCTIVIDAD

pH

Se basa en la capacidad de respuesta del electrodo de vidrio ante soluciones de diferente actividad de iones H^+ . La fuerza electromotriz producida en el electrodo de vidrio varía linealmente con el pH del medio. Se debe tener en cuenta la temperatura de la muestra ya que esta fuerza electromotriz afecta al valor del pH. Se utilizan disoluciones estándar de pH (tampones 7, 4 y 9) para la calibración del equipo (pH-metro).

El modo de operar es :

- ✓ Se calibra el electrodo con disoluciones patrón (tampones) de pH conocido.
- ✓ Se coloca la muestra, en la que se ha introducido una varilla agitadora teflonada (imán), en un agitador magnético, y se agita.
- ✓ Se procede a leer el valor del pH cuando la lectura se estabilice en pH-metro con compensación de temperatura.

Conductividad

La medida se basa en el principio del puente de Wheatstone, utilizándose un aparato diseñado a tal efecto, el conductímetro. Se debe tener en cuenta la temperatura de la muestra ya que la conductividad está estrechamente relacionada con la temperatura.

Se introduce la célula de conductividad en la muestra y se espera hasta que la lectura se estabilice (pocos segundos). Si se utiliza un conductímetro de lectura digital, la medida directa de la conductividad de la muestra aparece en la pantalla. Es recomendable utilizar equipos que tengan compensación de temperatura, en el caso contrario habría que efectuar dicha compensación manualmente.



Figura 8: pH-metro / Conductímetro

RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se describirá la metodología de trabajo seguida durante el desarrollo del proyecto, se ha diferenciado dos fases, una fase inicial de recogida de información y planificación y una segunda fase de desarrollo experimental, donde se realiza el proyecto propiamente dicho, fabricación de comprimidos y evaluación de resultados.

Dentro de cada fase se desarrollan los ensayos realizados, así como sus resultados.

✓ FASE 1

Como punto de partida de la investigación, se llevo a cabo una búsqueda en la bibliografía especializada, escogiéndose 4 artículos científicos donde se especificaba la composición y algunos parámetros analíticos obtenidos de dicha agua residual sintética.

La elección de los artículos se realizó en base a la naturaleza de los componentes del agua residual a preparar. La finalidad es producir comprimidos, por lo que interesaba que los componentes fueran sólidos y de fácil manejo para este fin. Por este motivo se descartaron todos los artículos cuyas composiciones incluían algún ingrediente líquido.

A continuación se reprodujeron dichas formulaciones para comprobar y evaluar los resultados que mostraban los artículos científicos así como la complejidad y dificultades que podrían surgir a la hora de su preparación, conservación y manipulación.

RECETA A / RECETA B

Los componentes de ambas recetas eran similares, su diferencia fundamental radicaba en las proporciones.

En esta receta como en las siguientes se llevaron a cabo análisis de pH, conductividad, DQO, DBO₅, amonio, nitrógeno total y fósforo. Los resultados obtenidos en ambas recetas fueron buenos.

RECETA C

Esta receta no produjo resultados satisfactorios ya que su preparación era costosa debido a la presencia de componentes que no se disolvían bien, por los que los resultados analíticos que se obtuvieron no fueron homogéneos.

RECETA D

La preparación de este ensayo fue el más complicado de todos porque implicaba un gran número de ingredientes así como la preparación de rectas de calibrado experimentales de diversas sustancias.

Los resultados analíticos de homogeneidad fueron satisfactorios.

A la vista de los resultados obtenidos y la naturaleza de los componentes de cada ensayo, se optó por escoger la RECETA D, ya que permitía modificar de forma más eficiente los parámetros objeto de ensayo (pH, conductividad, DQO, DBO5, amonio, nitrógeno, fósforo y metales) para adecuarlos a las necesidades del proyecto.

✓ FASE 2

Una vez escogida la receta definitiva se procedió a fabricar los comprimidos para evaluar su comportamiento tanto en estado sólido como su disolución.

Los comprimidos fueron fabricados mediante una prensa hidráulica, de forma manual e individual.



Figura 9: Prensa hidráulica con protecciones

Antes de comenzar la fabricación de comprimidos había que conocer la presión necesaria para conseguir una estructura estable. Se realizó un experimento para evaluar la presión necesaria a la hora de pensar los comprimidos, de forma que fueran consistentes y estables con el paso del tiempo a la vez que la disolución del mismo no planteara inconvenientes.

Tabla 3: Prueba de disolución

Peso pastilla (g)	Presión (Kg)	Tiempo de disolución
0,7	3	15 minutos
0,7	6	20 minutos
0,7	8	25-30 minutos
0,7	10-15	1 hora 30 minutos

A la vista de los resultados, las pastillas de menos de 1g deben prensarse con una fuerza menor a 10 Kg. De forma visual, se puede decir, que la presión óptima debe situarse entre 6 y 8 Kg, ya que presiones inferiores producen comprimidos dudosamente compactos, que pueden dar problemas de cohesión con el tiempo.

En este punto se realizaron varios ensayos hasta conseguir la composición idónea.

Ensayo 1:

Se prepararon comprimidos, los cuales estaban constituidos por todos los componentes de la receta original. Se quiere comprobar que los resultados analíticos de todos los parámetros objeto de ensayo, tanto de la receta preparada en forma líquida (Ver receta D) como de los comprimidos preparados, son equivalentes.

En líneas generales, los datos obtenidos de los ensayos de DQO, DBO₅, amonio, nitrógeno y fósforo, tanto de la receta inicialmente preparada en forma líquida como de la disolución de un comprimido fueron bastante similares. Cabe mencionar que los ensayos de pH, conductividad, DQO, DBO₅ y amonio fueron realizados mediante medidas repetidas de 5, por lo que los resultados fueron estadísticamente muy fiables.

Como resultado de este ensayo, se observó que los resultados analíticos de las recetas preparadas en forma líquida como sólida eran equivalentes. Otro resultado fue la eliminación de dos de los componentes debido a que no eran necesarios, interferían y modificaban algunos ensayos analíticos.

Ensayo 2:

Eliminados dos componentes, se prepararon dos tandas de pastillas, una con un alto contenido en uno de los ingredientes (llamémosle ingrediente x) y otra con un bajo contenido en dicho ingrediente con el fin de aumentar y disminuir los valores de DQO y DBO₅ modificando únicamente un componente.

El resultado fué que los comprimidos con un alto contenido en el ingrediente x, no era viable, ya que afectaba a la consistencia del comprimido. También se observó que para obtener resultados satisfactorios no solo había que variar la proporción de un solo componente, sino de varios.

Ensayo 3:

En este ensayo se han modificados las cantidades de 4 componentes para poder controlar los valores de DQO y DBO₅.

Se procedió a preparar otras dos tandas de comprimidos las cuales habíamos establecido que debían tener unas concentraciones de DQO y DBO₅ concretas, partiendo de la idea de un agua bruta (agua que entra a una estación depuradora de carácter domestico, no industrial) y un agua salida de un tratamiento secundario. La finalidad es comprobar que los resultados experimentales se ajustan a los datos teóricos. Se ha procedido a la disolución de los comprimidos, tanto en agua destilada como en agua de grifo suministrada en la ciudad de Alicante.

Tabla : DQO y DBO₅ deseadas

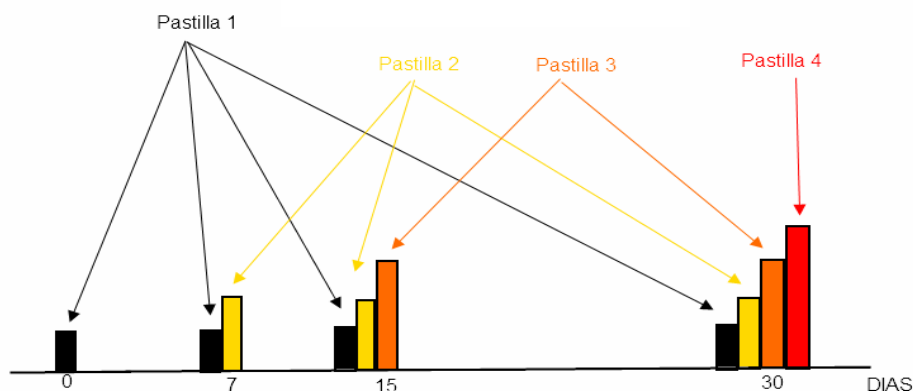
	DQO	DBO ₅
Bruta	~700	~300-500
	DQO teorica: 700 mg O ₂ / l	DBO ₅ Teorica: 322,4 mg O ₂ / l
Salida 2º	~100	~30
	DQO teorica: 95 mg O ₂ / l	DBO ₅ Teorica: 30,9 mg O ₂ / l

Se va a estudiar la estabilidad con el tiempo de los comprimidos, desde que se prensa hasta que se disuelve (tiempo 0) así como la estabilidad de la disolución resultante a los 7,15 y 30 días.

El esquema de trabajo fué:

Se disuelve la pastilla 1 y se realizan análisis cada 4, 7,15 y 30 días (a la disolución de la pastilla). A su vez, en el día 7 de la pastilla 1, se disuelve la pastilla 2, en el día 15 de la pastilla 1 se disuelve la pastilla 3 y así sucesivamente. Aquí se muestra un esquema temporal correlativo.

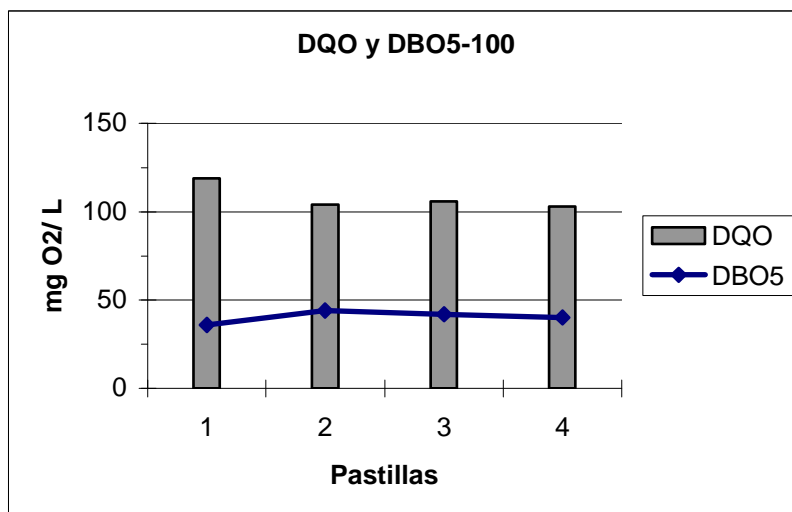
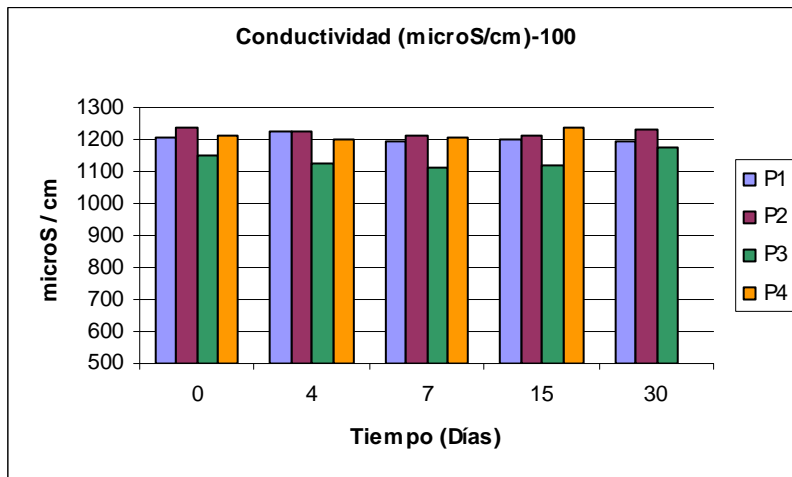
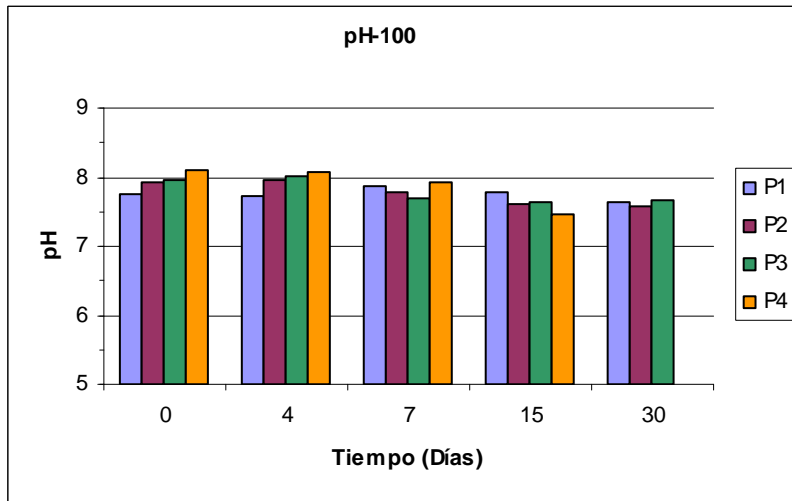
En las graficas siguientes el eje de tiempo es diferente, se refiere al tiempo transcurrido desde la disolución del comprimido hasta la siguiente tanda de analíticas de la disolución resultante de dicho comprimido.

Figura 10: Esquema temporal de análisis.

Agrupo todos los tiempos 0 (día de disolución de pastilla), todos los análisis realizados a tiempo 4 días de las 4 pastillas y así sucesivamente. Tener en cuenta que entre la pastilla 1 y la 4 hay 30 días de separación, es decir, la pastilla 4 lleva 30 días mas en forma de pastilla. Este método se ha usado para verificar que los comprimidos mantienen sus propiedades con el paso del tiempo.

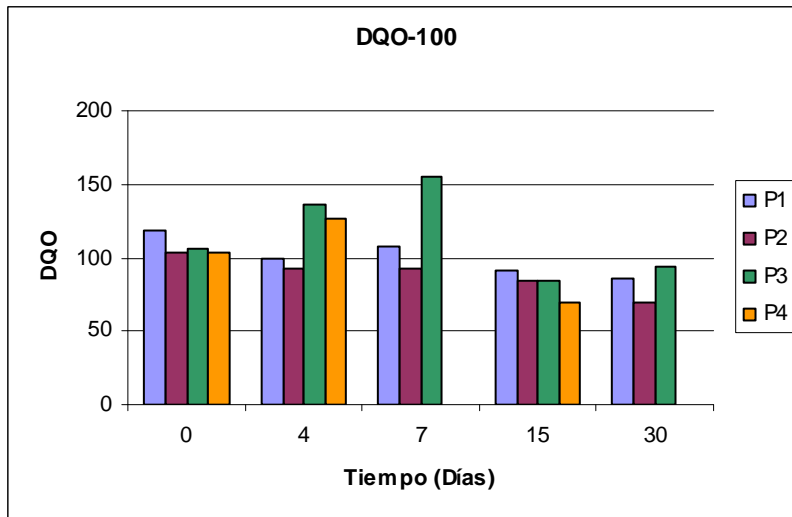
En la presente memoria se expondrán la totalidad de los resultados experimentales obtenidos en el ensayo 3, ya que son los mas relevantes. Cabe resaltar, la importancia de preservar las muestras con ácido sulfúrico.

DQO 100 (GRIFO)



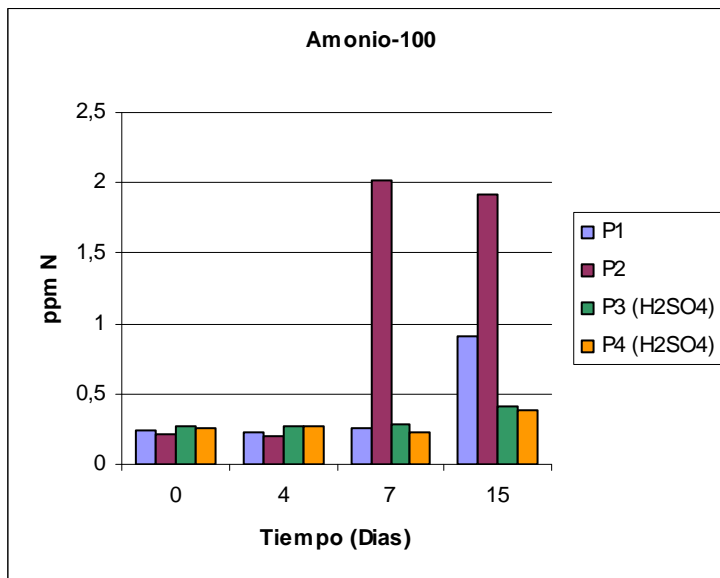
Hemos obtenido una DBO₅ aproximadamente del 40% DQO.

Pastilla	% DBO/DQO
1	30
2	42
3	40
4	39



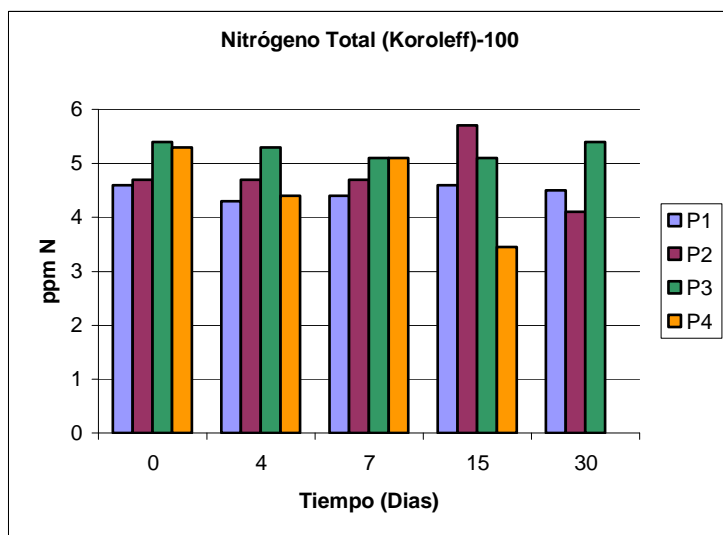
DQO (media ± desviación estándar)

PASTILLA/DIAS	0	4	7	15	30
1	119 ± 14	99 ± 3,5	108 ± 3,0	91 ± 5,5	86 ± 10,1
2	104 ± 15,9	92 ± 3,0	92 ± 6,8	85 ± 11,0	70 ± 2,0
3	106 ± 5,1	136 ± 11,5	155 ± 6,2	84 ± 7,2	94 ± 8,5
4	103 ± 3,6	127 ± 14,2	x	69 ± 1,7	



Se han preservado las pastillas 3 y 4 con H₂SO₄ (pH<2) para comprobar que mantienen los valores iniciales a pesar del paso del tiempo, cosa que no ocurre con las muestras no preservadas (pastillas 1 y 2).

Se puede observar como las disoluciones preservadas en ácido sulfúrico, mantienen una concentración de NH₄⁺ más o menos constante a lo largo del tiempo. Siendo muy estables en los 7 primeros días.



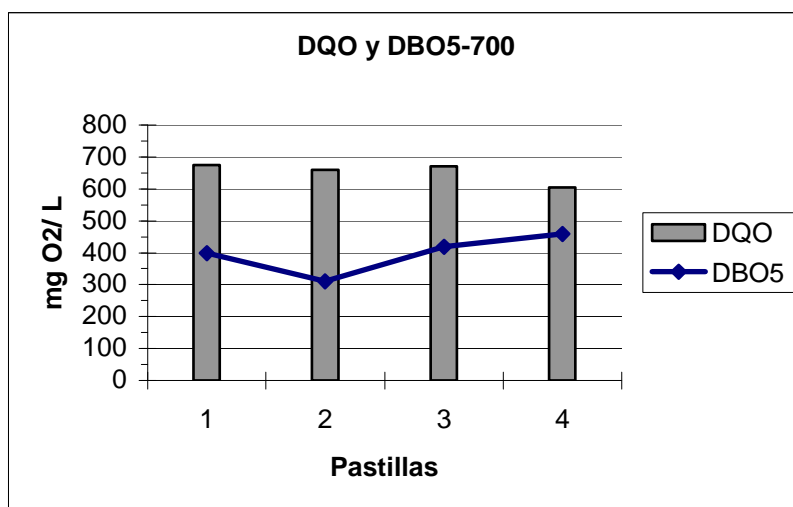
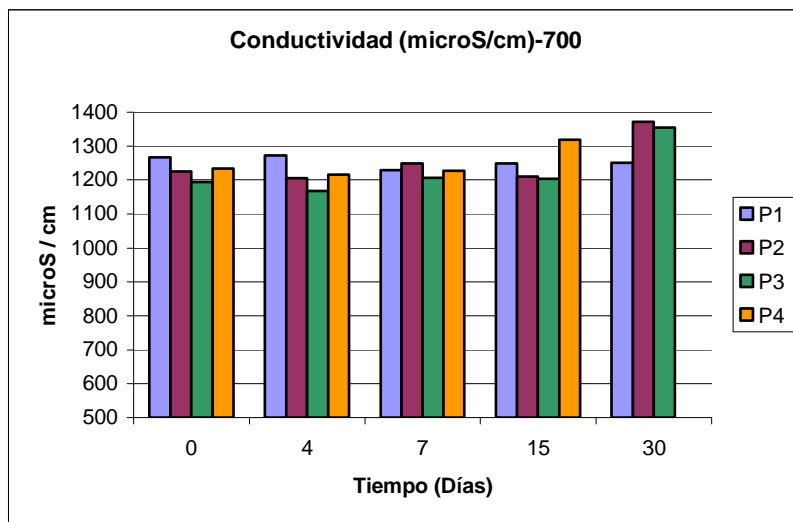
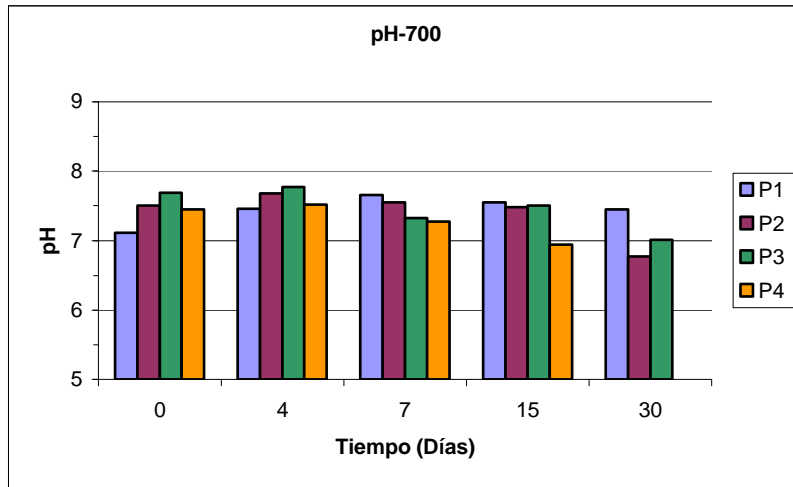
NITRÓGENO (media \pm desviación estándar)

PASTILLA/DIAS	0	4	7	15	30
1	4,6 \pm 0,20	4,3 \pm 0,31	4,4 \pm 0,53	4,6 \pm 0	4,5 \pm 0,42
2	4,7 \pm 0,42	4,7 \pm 0,42	4,7 \pm 0,12	5,7 \pm 0,99	4,1 \pm 0,36
3	5,4 \pm 0,35	5,3 \pm 0,23	5,1 \pm 0,23	5,1 \pm 0,23	5,4 \pm 0,40
4	5,3 \pm 0,12	4,4 \pm 0,25	5,1 \pm 0,31	3,45	

Los datos en azul son medidas tomadas mediante el equipo COT. Cada medida es la media de 3 pinchazos, los cuales tienen entre si, una desviación inferior al 13%.

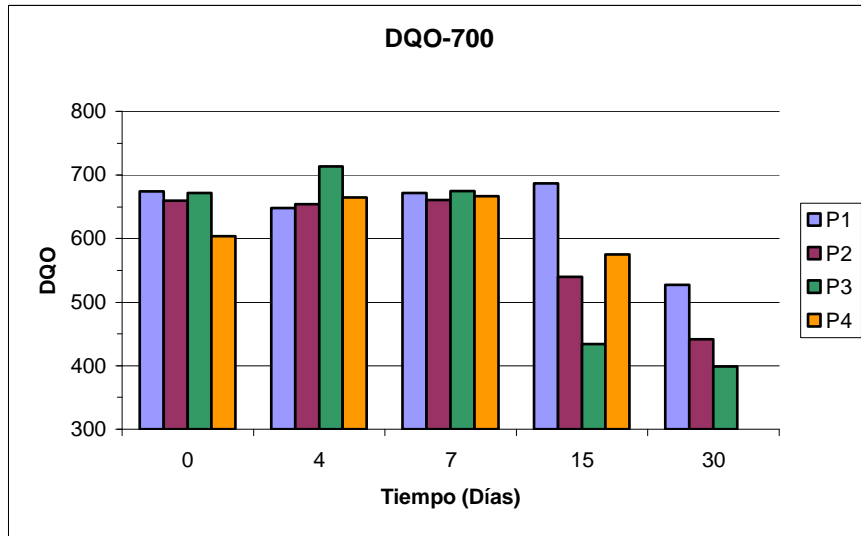
	PASTILLA 1				PASTILLA 2				PASTILLA 3		PASTILLA 4			
	01/04/2010	07/04/2010	22/04/2010	29/04/2010	07/04/2010	13/04/2010	22/04/2010	11/05/2010	22/04/2010	30/04/2010	11/05/2010	11/05/2010	20/05/2010	20/05/2010
Ni														
Cu		0,021			0,023	0,027						0,021		
Fe		0,440	0,227	0,448			0,402	0,520	0,156	0,247	0,322	0,149	0,975	0,855
Mn	0,089	0,082	0,090	0,092	0,059	0,09	0,077	0,098	0,038	0,037			0,089	0,067
Cr														
As														
Pb														
Cd														
Co						0,024								
Al						0,452								
Zn	0,049	0,060	0,048	0,047	0,048	0,074	0,056	0,058	0,055	0,076	0,054	0,056	0,021	0,040
B	0,539	0,572	0,577	0,598	0,576	0,609	0,607	0,955	0,692	0,719	0,649	0,681		
Ag														
Sb														
Se														
Ba														
Sn														
Be														
Tl														
Mo								0,025						
V														
Ti														
Te														
Sr	0,595	0,529	0,590	0,579	0,498	0,559	0,56	0,514	0,498	0,475	0,574	0,578		0,020
Li	0,022	0,022	0,021	0,021	0,022	0,023	0,021	0,019						
Si	1,470	2,270	2,220	2,16	2,06	2,31	2,15	2,410	1,61	1,74	1,82	1,58		
P	0,968	0,116	0,328	0,332	0,161	0,288	0,322	0,405	0,227	0,308	0,330	0,371	0,343	0,169

DQO 700 (GRIFO)



Hemos obtenido una DBO₅ aproximadamente del 60% DQO.

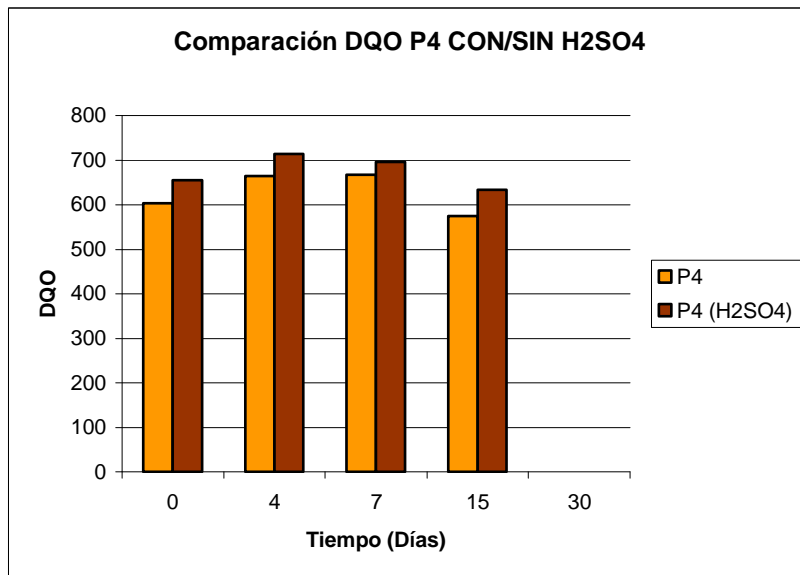
Pastilla	% DBO/DQO
1	59
2	47
3	63
4	76



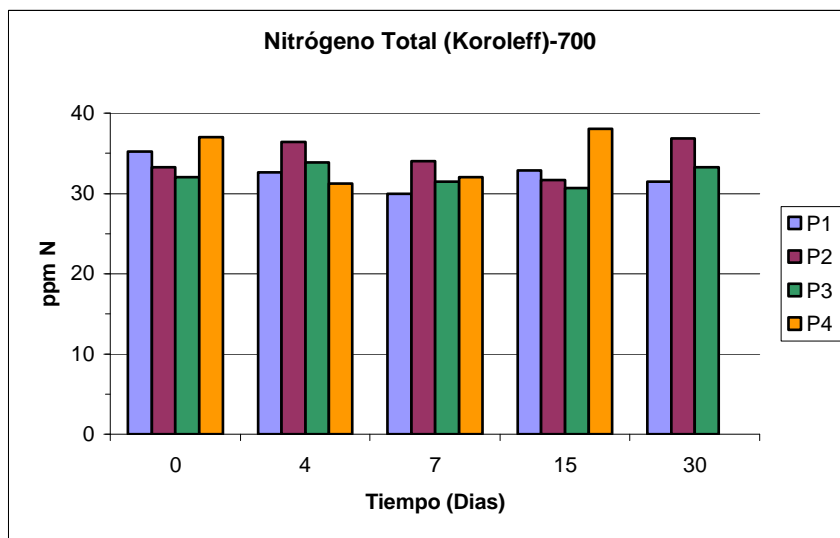
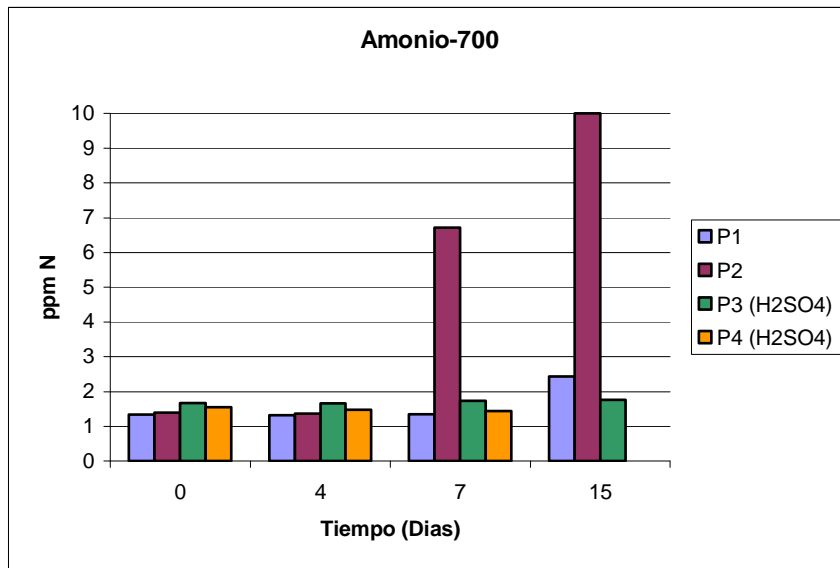
DQO (media ± desviación estándar)

PASTILLA/DIAS	0	4	7	15	30
1	674 ± 15,3	648 ± 9,3	672 ± 7,9	687 ± 12,7	527 ± 38,4
2	660 ± 1,5	654 ± 11,6	661 ± 41,0	540 ± 57,5	442 ± 9,9
3	672 ± 28,6	714 ± 2,5	675 ± 10,5	434 ± 11,5	399 ± 20,1
4	604 ± 26,5	665 ± 16,0	667 ± 7,6	575 ± 8,5	

Los valores de DQO se mantienen estables en los primeros 7 días, a partir del día 15 se observa una disminución.



Cuando se preserva la disolución con ácido sulfúrico, se consigue mantener el valor de DQO inicial consiguiendo una disminución menos acusada que sin preservar.

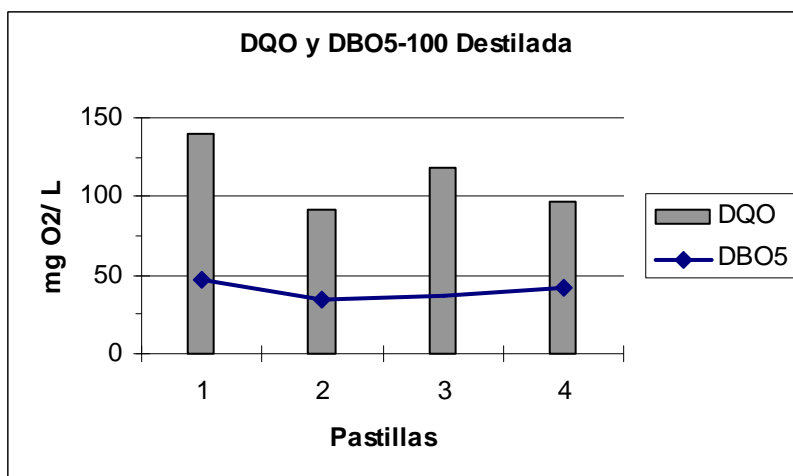
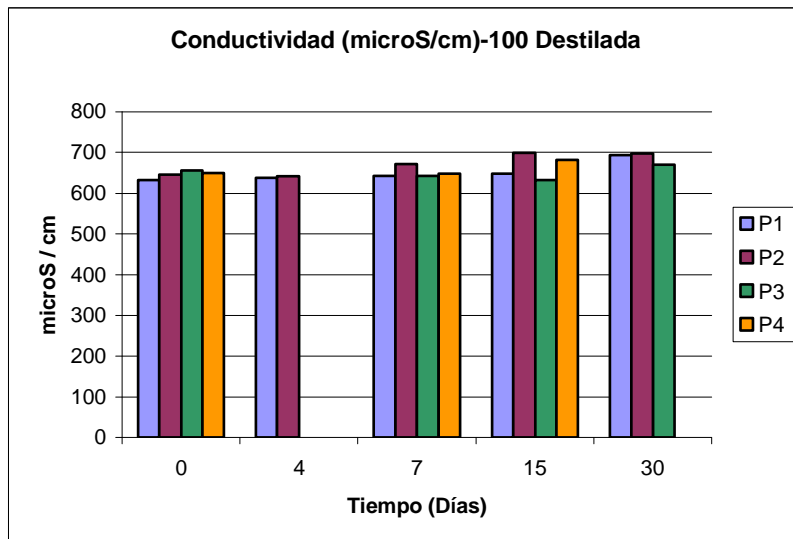
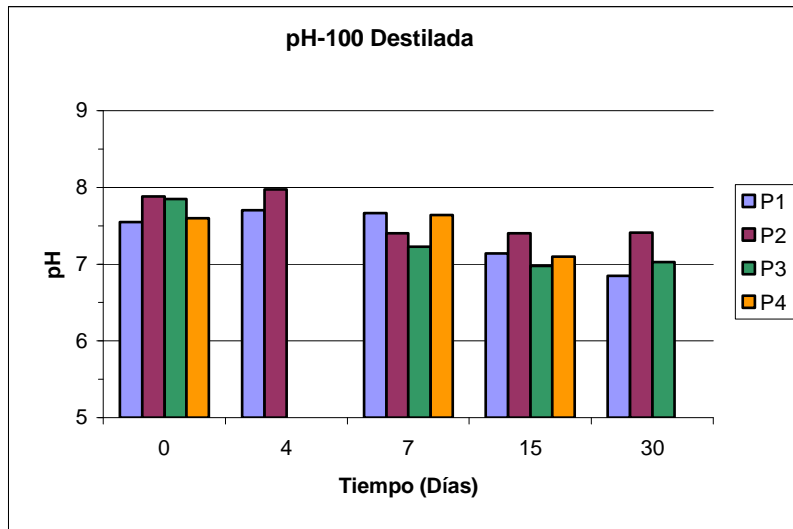


Las medidas realizadas mediante COT:
 P3 (día 31): 40,52 ppm N
 P4 (día 7) : 40,77 ppm N

Las medidas realizadas mediante digestión Koroleff proporcionan resultados por debajo de los obtenidos mediante COT.

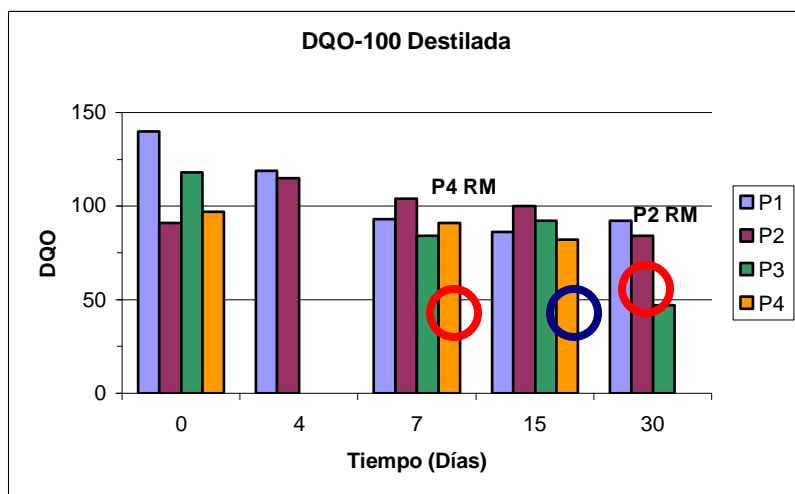
	PASTILLA 1				PASTILLA 2				PASTILLA 3				PASTILLA 4			
	01/04/2010	07/04/2010	22/04/2010	29/04/2010	07/04/2010	13/04/2010	22/04/2010	11/05/2010	22/04/2010	22/04/2010	26/04/2010	29/04/2010	20/05/2010	11/05/2010	11/05/2010	20/05/2010
Ni																
Cu		0,021			0,033	0,035										
Fe																
Mn	0,101	0,095	0,128	0,122	0,091	0,095	0,112	0,142	0,120	0,126	0,211	0,121	0,131		0,105	0,099
Cr																
As																
Pb																
Cd																
Co						0,025					0,051					
Al	0,037	0,024			0,029	0,033					0,030					
Zn	0,141	0,143	0,099	0,119	0,09	0,095	0,084		0,054	0,072	0,120	0,066	0,072	0,227	0,227	0,223
B	0,531	0,568	0,565	0,657	0,591	0,607	0,55	0,592	0,731	0,721	1,094	0,723	0,686	0,649	0,691	0,647
Ag																
Sb																
Se																
Ba																
Sn																
Be																
Tl																
Mo	0,024	0,027	0,029	0,029										0,025	0,024	0,024
V																
Ti																
Te											0,048					
Sr	0,599	0,558	0,584	0,586	0,549	0,525	0,575	0,527	0,490	0,508	0,715	0,499	0,508	0,575	0,585	0,629
Li	0,022	0,023	0,021	0,021	0,023	0,022	0,021	0,019			0,026					
Si	1,57	2,46	2,41	2,52	2,36	2,26	2,26	2,57	1,73	1,81	2,84	1,91	2,000	1,89	1,87	1,81
P	3,506	2,719	1,852	1,75	2,974	2,567	1,436	2,191	1,894	1,628	2,928	1,879	1,240	0,705	1,492	0,897

DQO 100 DESTILADA



Hemos obtenido una DBO₅ aproximadamente del 40% DQO.

Pastilla	% DBO/DQO
1	34
2	37
3	x
4	43

**Observaciones:**

La pastilla 4 (P4):

día 7: medida con el Rango Medio del kit de DQO.

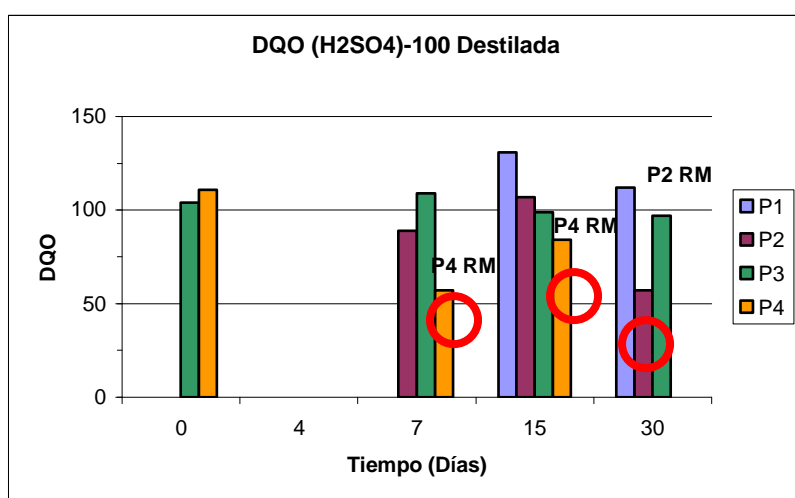
día 15: medida con el Rango Alto del kit de DQO.

Se observa como ambos resultados resultan validos independientemente del rango utilizado.

Pastillas 4 y 2 (P4 y P2):

Han sido medidas con Rango Medio (día 7 y 15) tanto la muestra sin preservar como la preservada.

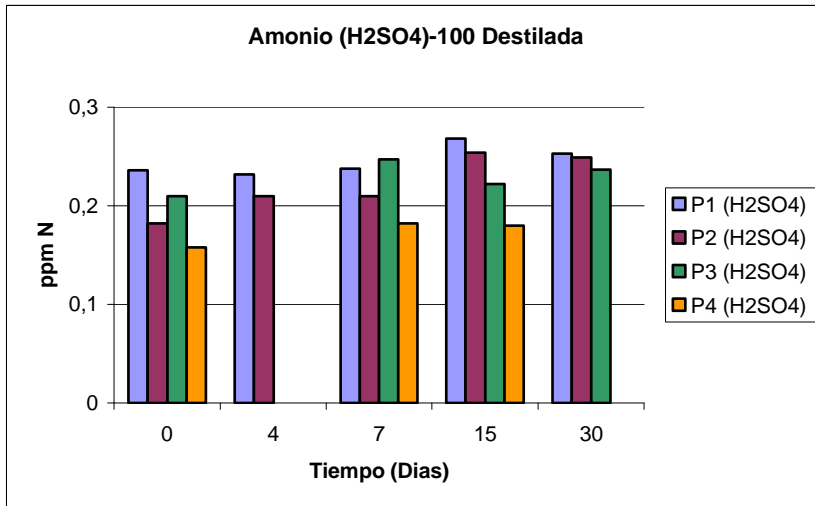
Se obtienen valores inferiores en la muestra preservada respecto a la muestra sin preservar cuando lo esperado seria todo lo contrario.

**DQO (media ± desviación estándar)**

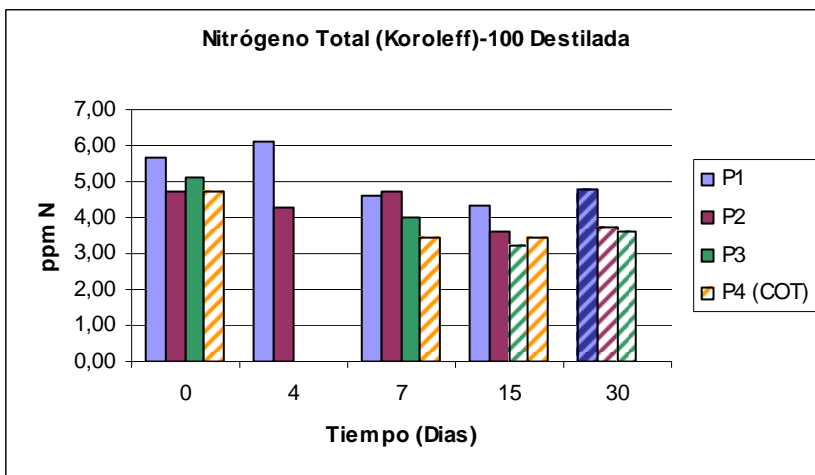
PASTILLA/DIAS	0	7	15	30
1	140 ± 12,7	119 ± 8,5	93 ± 11,3	86 ± 22,3
2	91 ± 8,5	115 ± 3,6	104 ± 9,6	100 ± 4,0
3	118 ± 8,1	x	84 ± 5,0	92 ± 9,3
4	97 ± 3,2	x	91 ± 2,0	82 ± 4,9

DQO (H₂SO₄) (media ± desviación estándar)

PASTILLA/DIAS	0	7	15	30
1	x	x	x	131 ± 5,29
2	x	x	89 ± 9,1	107 ± 5,7
3	104 ± 4,4	x	109 ± 7,8	99 ± 3,2
4	111 ± 9,2	x	57 ± 11,0	84 ± 4,2

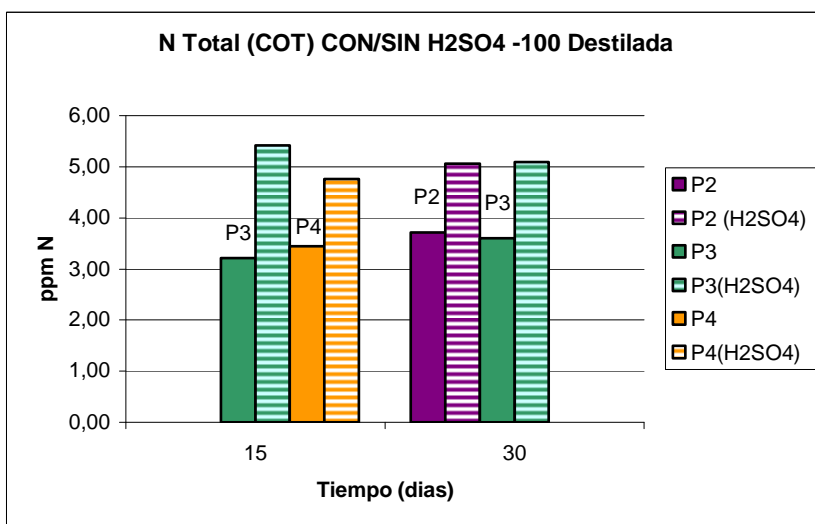


La disolución de las pastillas preservadas en ácido sulfúrico proporcionan valores muy estables de concentración de amonio, con oscilaciones de 0,1 ppm a la largo de los 30 días de medición.



Las barras rayadas corresponden a medidas de N_{Total} obtenidas mediante COT. Ambas técnicas, COT y Koroleff proporcionan datos similares.

Se puede observar como las muestras preservadas con ácido sulfúrico mantienen las medidas originales a pesar del paso del tiempo (~5 ppm N)

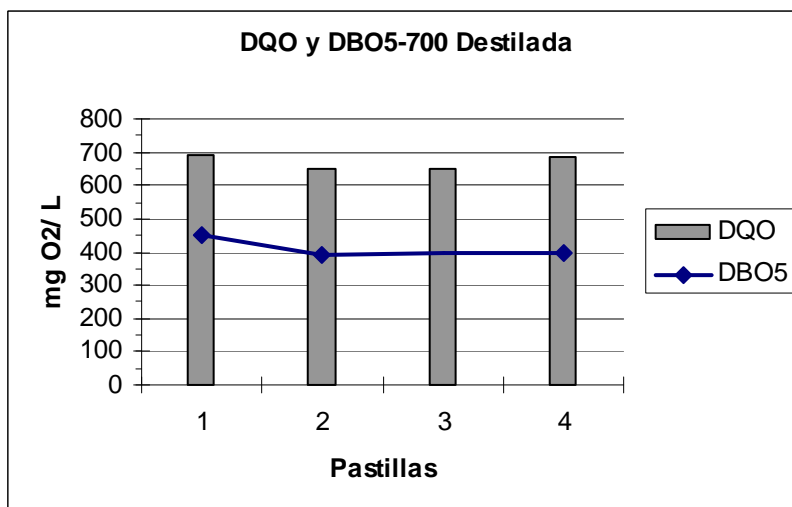
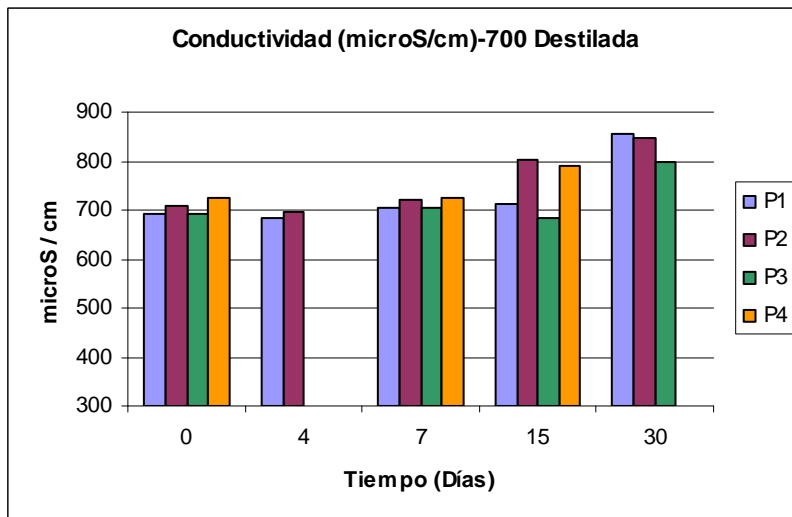
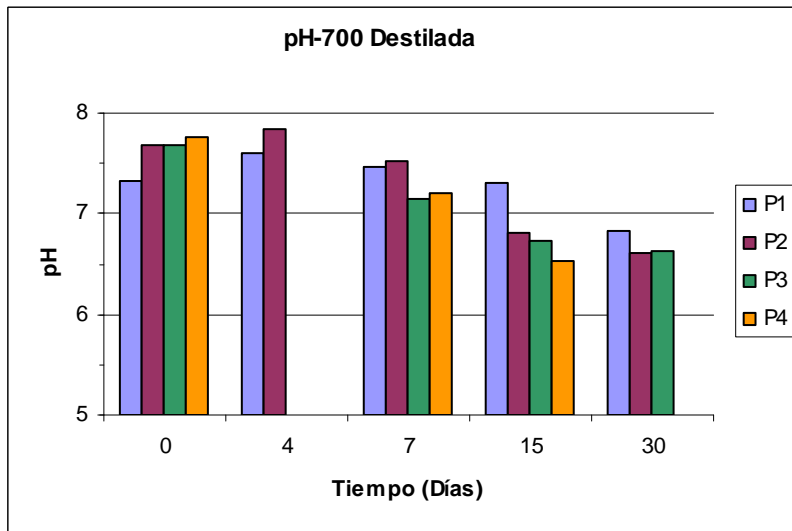


Ver gráfica "N Total (COT) CON/SIN H₂SO₄."

Las medidas realizadas con H₂SO₄ a tiempo 15 y 30 días, proporcionan medidas de concentración próximas a las medidas realizadas a tiempo 0, con o sin ácido.

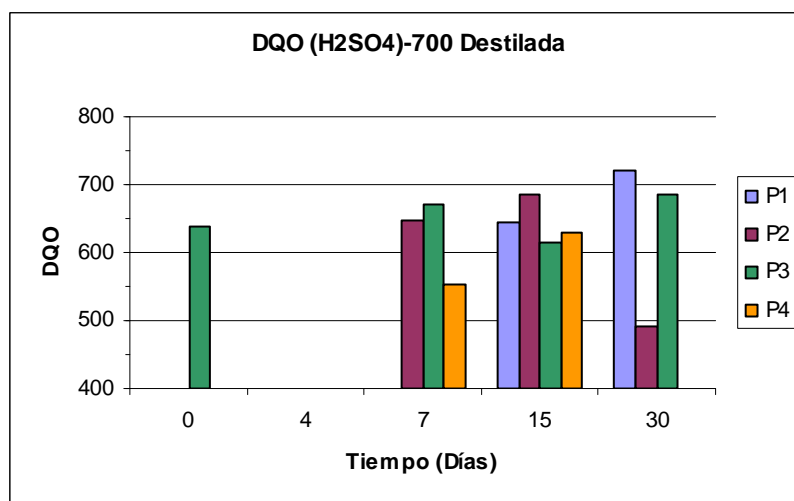
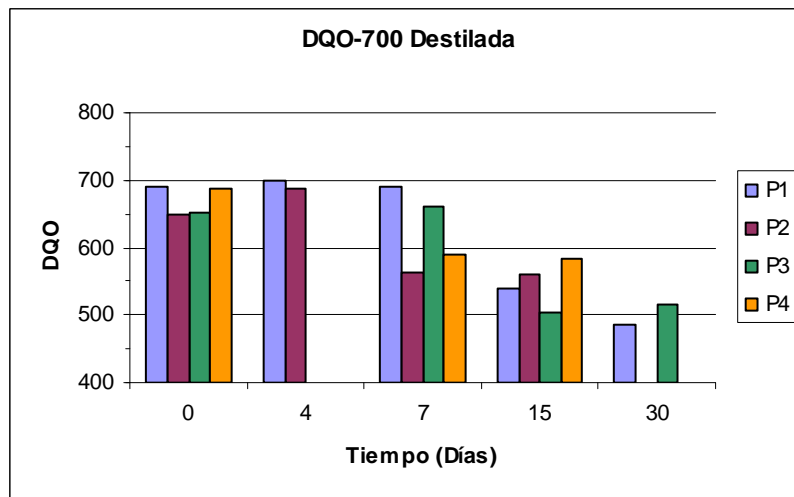
	PASTILLA 1				PASTILLA 2					PASTILLA 3		PASTILLA 4
	12/04/2010	22/04/2010	30/04/2010	11/05/2010	22/04/2010	26/04/2010	26/04/2010	11/05/2010	20/05/2010	11/05/2010	20/05/2010	20/05/2010
Ni												
Cu												
Fe	2,99 (RD)		0,857 (A)	0,928 (A)		0,937	1,018	0,773	0,400		0,940	0,400
Mn	0,050	0,061	0,035	0,062	0,044	0,038				0,033		
Cr												
As												
Pb												
Cd												
Co												
Al	0,070					0,364	0,026					
Zn	0,033	0,056	0,052	0,044	0,025	0,032	0,033	0,042	0,047	0,031	0,027	0,047
B		0,051	0,064	0,043	0,034	0,032	0,028	0,033	0,031			0,031
Ag												
Sb												
Se												
Ba												
Sn												
Be												
Tl												
Mo												
V												
Ti												
Te												
Sr		0,023		0,021		0,025	0,021	0,024	0,038			0,038
Li												
Si									0,540			0,540
P	0,738	1,834	0,370	0,431	0,111	0,256	0,271	0,444	0,241	1,131	0,260	0,241

DQO 700 DESTILADA



Hemos obtenido una DBO₅ aproximadamente del 60% DQO.

Pastilla	% DBO/DQO
1	65
2	60
3	x
4	58

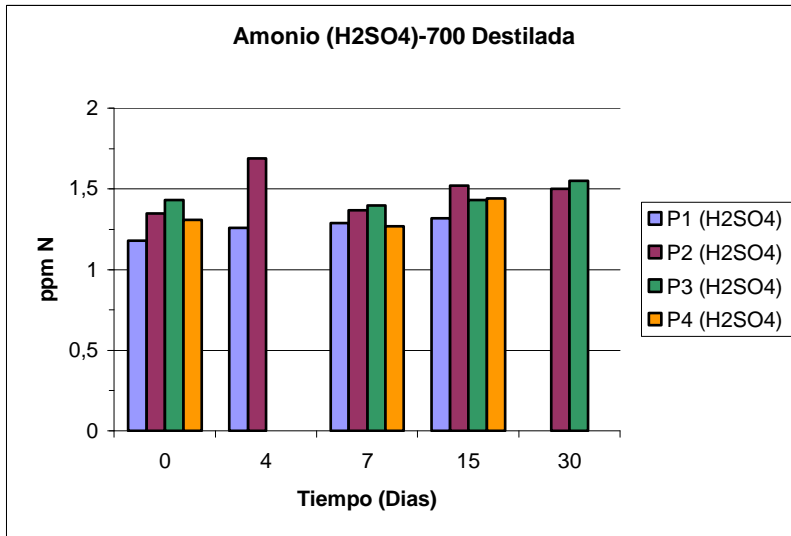


DQO (media ± desviación estándar)

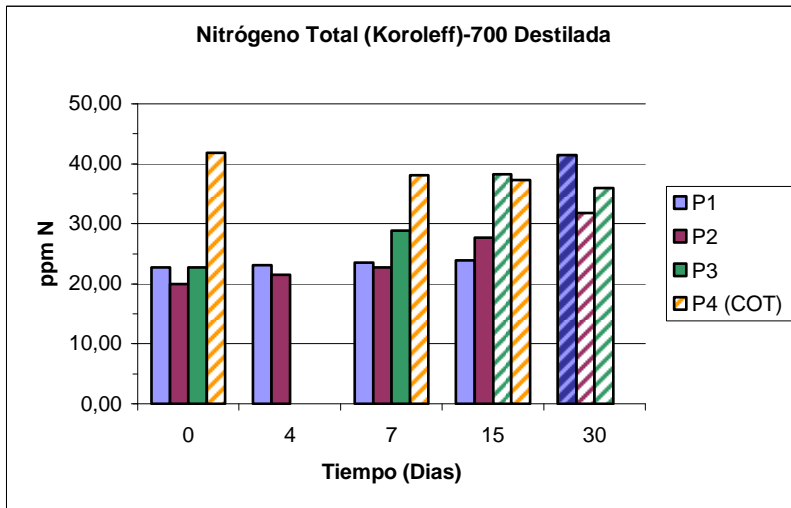
PASTILLA/DIAS	0	7	15	30
1	691 ± 9,1	698 ± 24,5	689 ± 14,6	538 ± 36,0
2	648 ± 4,04	686 ± 11,6	564 ± 19,0	559 ± 12,0
3	651 ± 18,1	x	660 ± 6,8	503 ± 11,3
4	686 ± 5,3	x	591 ± 15,6	584

DQO (H₂SO₄) (media ± desviación estándar)

PASTILLA/DIAS	0	7	15	30
1	x	x	x	645 ± 19,1
2	x	x	646 ± 14,4	686 ± 4,2
3	638 ± 13,7	x	670 ± 16,6	615 ± 38,2
4	x	x	552 ± 15,3	628 ± 3,5

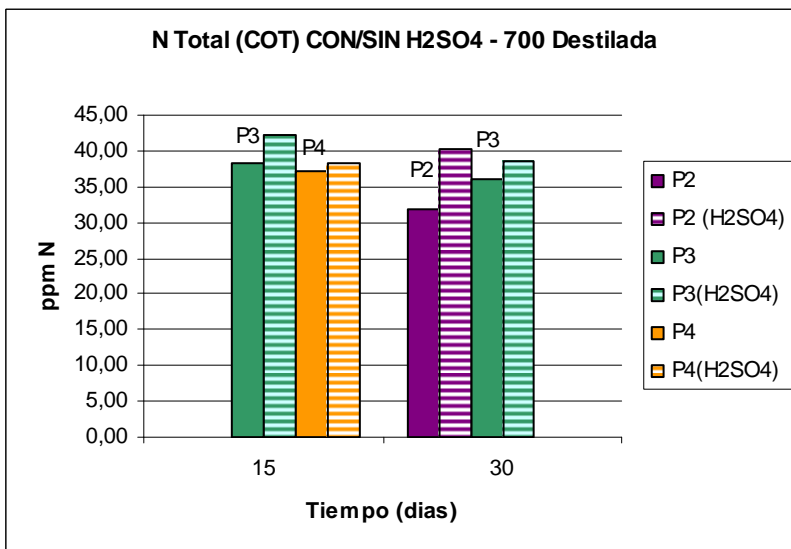


La disolución de las pastillas preservadas en ácido sulfúrico proporcionan valores muy estables de concentración de amonio, con oscilaciones < 0,5 ppm a la largo de los 30 días de medición.



Las barras rayadas corresponden a medidas de NTotal obtenidas mediante COT.

En este caso, para alta DQO (700) ambas técnicas **NO** proporcionan resultados similares. Los resultados mediante kits dan valores inferiores a los esperados debido, probablemente, a interferencias negativas provocadas por valores de DQO > 350 mg O₂/L.



Se puede observar como las muestras preservadas con ácido sulfúrico mantienen las medidas originales a pesar del paso del tiempo (~40 ppm N)

Ver gráfica "N Total (COT) CON/SIN H₂SO₄."

Las medidas realizadas con H₂SO₄ a tiempo 15 y 30 días, proporcionan medidas de concentración próximas a las medidas realizadas a tiempo 0 mediante COT.

	PASTILLA 1				PASTILLA 2					PASTILLA 3		PASTILLA 4	
	12/04/2010	22/04/2010	30/04/2010	11/05/2010	22/04/2010	26/04/2010	26/04/2010	11/05/2010	20/05/2010	11/05/2010	20/05/2010	20/05/2010	20/05/2010
Ni													
Cu													
Fe	7,478												
Mn	0,062	0,095	0,141	0,155	0,089	0,069	0,116	0,134	0,131	0,12	0,140	0,106	0,095
Cr													
As													
Pb													
Cd													
Co													
Al													
Zn	0,043	0,059	0,042	0,060	0,043	0,040	0,065	0,037	0,044	0,039	0,034	0,063	0,065
B			0,069	0,038	35,000	0,026	0,029	0,021	0,020		0,022		0,023
Ag													
Sb													
Se								0,033	0,032				
Ba													
Sn													
Be													
Tl													
Mo													
V													
Ti													
Te													
Sr						0,029					0,020	0,022	0,026
Li													
Si			0,250								0,680		
P	3,173	1,161	1,385	2,318	0,915	1,839	1,657	1,58	2,137	1,561	2,330	1,033	1,845

ABREVIATURAS PARA GRÁFICAS:

DQO 100 DQO = 100 mg/L (ppm) Agua salida del secundario.

DQO 700 DQO = 700 mg/L (ppm) Agua bruta de entrada

P₁, P₂, P₃, P₄ Pastillas 1,2,3 y 4

VALORACIÓN DEL APRENDIZAJE

Como resumen final puedo decir que los resultados analíticos obtenidos han sido prometedores para desarrollar nuevos materiales de referencia sólidos en su utilización en ensayos físico-químicos.

La experiencia ha resultado ser muy positiva a nivel profesional y personal.

De forma global, he podido aprender de primera mano el funcionamiento y sistema de trabajo de un laboratorio de análisis de estas características, así como mejorar mis capacidades de análisis, organización y planificación.

A nivel más particular, me ha permitido poner en práctica conocimientos adquiridos tanto en la carrera (Licenciatura Química) como en el Master (Gestión sostenible y tecnologías del agua) además de adquirir nuevas nociones relacionadas con este campo.

He visto reforzados mis conceptos sobre aguas residuales, tanto a nivel analítico como de toma de muestras y gestión.

El ambiente de trabajo ha sido excepcional, mi estancia durante 5 meses ha sido muy satisfactoria gracias al buen trato recibido por parte de mis compañeros/as y jefes.

BIBLIOGRAFIA

- ✓ www.labaqua.es
- ✓ www.ielab.es
- ✓ www.ua.es (servicios tecnológicos)

- ✓ *Manual Merck*
- ✓ *"Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales" escrito por Water Pollution Control Federation.*
- ✓ *"Standard methods for the examination of water and wastewater"*