

## Práctica 4

# DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN AGUAS: DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

### 1. Objetivo

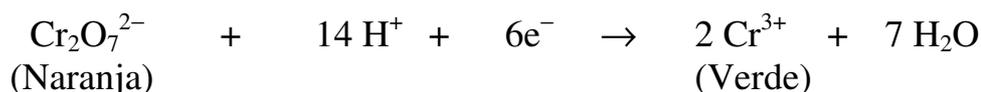
Determinación del contenido total de materia orgánica en muestras acuosas a partir de la cantidad de oxígeno necesaria para su completa oxidación.

Los vertidos industriales se caracterizan y regulan, entre otros parámetros, por su contenido en carbono y su demanda de oxígeno. El **carbono total** se define como la cantidad de CO<sub>2</sub> desprendido cuando se oxida completamente la muestra. El carbono total incluye material orgánico disuelto, llamado **carbono orgánico total**, así como carbonatos disueltos, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, denominados estos últimos **carbono inorgánico total**.

La **Demanda Total de Oxígeno** (DTO) indica la cantidad de O<sub>2</sub> requerido para la oxidación completa de los contaminantes de un vertido. Además de las especies carbonadas, compuestos de nitrógeno y azufre con carácter reductor, como NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S, también contribuyen a la DTO.

Muchos contaminantes se pueden oxidar en caliente con dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), lo cual constituye un método analítico habitual para la determinación de materia orgánica en residuos. Se define la **Demanda Química de Oxígeno** (DQO) como la cantidad de O<sub>2</sub> químicamente equivalente al Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> consumido en este proceso. Dicha equivalencia queda establecida a partir de las reacciones de reducción-oxidación correspondientes (en medio ácido):

Semireacción para el dicromato:



Semireacción para el oxígeno:



Como se puede observar, cada Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> consume 6 electrones al reducirse, mientras que cada molécula de oxígeno consume 4 electrones. Por consiguiente, **el consumo de 1 mol de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> en la oxidación es equivalente al consumo de 1.5 moles de O<sub>2</sub>.**

La determinación de la DQO se utiliza para la caracterización y regulación de la emisión de desechos industriales. El campo normal de variación de la DQO en este tipo de vertidos oscila típicamente en el intervalo 200-4000 mg de O<sub>2</sub>/L.

La DQO se utiliza también para estimar la **Demanda Bioquímica de Oxígeno** (DBO), en residuos que son demasiado tóxicos para la determinación de esta última. La DBO se define a partir del oxígeno consumido por microorganismos para la degradación de la materia

orgánica en la muestra. La DQO es, normalmente, más alta que la DBO, aunque la cantidad variará de unas aguas a otras.

## 2. Fundamento

El método empleado se basa en la **reacción de una muestra de agua contaminada** (por ejemplo, un supuesto vertido industrial) **con un oxidante energético, como es el dicromato potásico<sup>1</sup>, en medio ácido sulfúrico con  $\text{Ag}^+$  como catalizador y la determinación por colorimetría de la cantidad de dicromato consumida en este proceso.** Los compuestos orgánicos oxidables actúan reduciendo el dicromato, Cr(VI), a ion crómico Cr(III). La cantidad de dicromato consumido proporciona una medida de la concentración de contaminantes en el agua.

La utilización de la colorimetría (**absorción visible-ultravioleta**) para la determinación de la DQO en esta práctica se basa en los diferentes espectros de absorción del Cr(VI) (de color naranja, absorbe en longitudes de onda en torno a 440 nm) y el Cr(III) (de color verde, absorbe en torno a 600 nm), por lo que ambas especies se pueden detectar independientemente.

Realizaremos la calibración de la técnica con **disoluciones patrón de Ftalato potásico** (sustancia orgánica reductora), cuya DQO es bien conocida.

## 3. Aparatos y material

Equipo para análisis de DQO:

Placa calefactora para tubos de ensayo (“termobloque”) regulada a 150°C

8 Tubos de ensayo de vidrio con tapón de rosca

1 gradilla para tubos de ensayo

Espectrofotómetro UV-visible

3 matraces aforados de 100 mL

6 matraces aforado de 25 mL

1 frasco topacio

1 varilla de vidrio

2 vasos de precipitados de 50mL

Pipetas graduadas de 0.5 mL, 2 mL y 10 mL

## 4. Reactivos

**\*Disolución patrón de Ftalato ácido de potasio, 850 mg/L.** Pesar 0.085 g del reactivo, disolver en agua destilada y diluir a 100 mL en matraz aforado.

**\*Dicromato potásico-** Disolver 0.3 g de dicromato potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en agua destilada en un matraz aforado de 25 mL

\*Ácido sulfúrico concentrado

\*Sulfato mercúrico

---

<sup>1</sup> Existe un método clásico (volumétrico) para evaluar la DQO en aguas, el cual utiliza también dicromato (en exceso) como oxidante y sulfato amónico ferroso como reactivo volumétrico. El permanganato potásico también se usa habitualmente como agente oxidante.

## 5. Procedimiento experimental

- a) Antes de comenzar a preparar las disoluciones de los distintos reactivos, **asegurarse que la placa calefactora** esta encendida y ajustar la temperatura a 150°C.
- b) Añadir en cada uno de los 8 tubos de ensayo una punta de espátula (unos 0.03 g, pesados en la balanza de precisión) de **sulfato mercúrico** ( $\text{HgSO}_4$ ). Los iones mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) actuarán como **complejante** del ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), evitando que éste interfiera en la medida colorimétrica, ya que concentraciones elevadas de  $\text{Cl}^-$  libre en disolución consume oxidante.

### c) Preparación de disoluciones patrón y muestras problema

- 1) Numerar **claramente** los 8 tubos de ensayo con rotulador de vidrio.
- 2) Añadir en los tubos de ensayo los siguientes volúmenes de patrón de ftalato ácido de potasio (850 mg/L):

**Tubo 1:** 0 mL; **Tubo 2:** 0.25 mL; **Tubo 3:** 0.5 mL, **Tubo 4:** 1 mL; **Tubo 5:** 1.5 mL

En los 3 últimos **Tubos 6, 7 y 8**, añadir 1 mL de disolución problema

### d) Adición del oxidante

- 1) Añadir a cada uno de los Tubos, 0.8 mL de disolución de dicromato potásico.
- 2) Enrasar cada tubo de ensayo hasta 2.5 mL con agua destilada.

Ejemplo del proceso de preparación:

**Tubo 1:** 0 mL (ftalato) + 0.8 mL (dicromato)+ 1.7 mL (agua)

**Tubo 2:** 0.25 mL (ftalato) + 0.8 mL (dicromato)+ 1.45 mL (agua)

...

**Tubo 5:** 1.5 mL (ftalato) + 0.8 mL (dicromato)+ 0.2 mL (agua)

**Tubo 6, 7 y 8:** 1 mL (problema) + 0.8 mL (dicromato)+ 0.7 mL (agua)

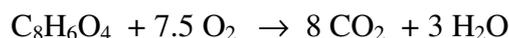
### e) Adición del medio ácido

Añadir 2.5 mL de ácido sulfúrico concentrado en cada tubo de ensayo.

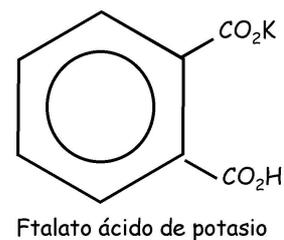
**ATENCIÓN:** Esta reacción es exotérmica, se realizará en la campana extractora utilizando gafas de protección y guantes. Añadir el ácido con una pipeta poco a poco. Finalmente, limpiar bien los restos de ácido en el exterior de los tubos y en la campana.

- f) Concluidas las anteriores operaciones, se **cierran** bien los tubos, se **limpian y secan** por fuera y, finalmente, se **agitan** e introducen en los depósitos de la placa a 150°C.
- g) **Calentar** las muestras en el calefactor durante 20 minutos. A continuación, pasar los tubos de ensayo a una gradilla y enfriarlos en agua de grifo hasta temperatura ambiente.
- h) Mientras se calientan los tubos, **realizar el cálculo de la DQO de los tubos de ensayo con las disoluciones patrón**. Seguir para ello el siguiente esquema:

La reacción de oxidación del ftalato es:



por lo que una disolución de 850 mg/L de ftalato ácido de potasio requiere 1000 mg/l de  $\text{O}_2$  para su oxidación (esto es, **la DQO de 850 mg/L de ftalato es de 1000 mg/l**).



Teniendo en cuenta la concentración real de la disolución patrón y la dilución hasta 5 mL realizada en cada tubo de ensayo, calcular la DQO de cada tubo de acuerdo con la anterior equivalencia y completar la siguiente tabla (incluirla en el informe de la práctica):

TUBO nº	TUBO 1	TUBO 2	TUBO 3	TUBO 4	TUBO 5
mL patrón <b>añadidos</b>	0	0.25	0.5	1.0	1.5
Concentración de Ftalato (mg/L)					
DQO (mg/L $\text{O}_2$ )					

#### i) Lecturas de Absorción UV-visible

1) En el espectrofotómetro, medir **el espectro de absorción UV-visible en el intervalo 370-670 nm** de las muestras patrón de ftalato más diluida y más concentrada. Localizar las longitudes de onda de máxima absorción en los intervalos 480-420 nm (Cr(VI)) y 580-640nm (Cr(III)). Utilizar agua destilada como cubeta de referencia del aparato.

2) Efectuar lecturas de absorbancia de las 8 muestras a cada una de las dos longitudes de onda correspondientes a los máximos encontrados. De nuevo, utilizar agua destilada para poner a cero el aparato.

#### j) Presentación de resultados

- 1) Representar los espectros de absorción UV-visible registrados
- 2) Construir la recta de calibrado representando ( $A_{\text{patrones}} - A_{\text{blanco}}$ ) frente a la DQO de los patrones utilizados.  $A_{\text{blanco}}$  es la absorbancia del Tubo 1 (el blanco, sin materia orgánica), que no se incluirá en la gráfica.
- 3) A partir de la ecuación de la recta de calibrado y la absorbancia de los Tubos 6, 7 y 8, determinar la DQO (en mg/L de  $\text{O}_2$ ) de la muestra problema. Multiplicar por el factor de dilución apropiado (recuerde que ha diluido la muestra problema para realizar el experimento).
- 4) Calcular el **error de la determinación** (error estadístico  $\varepsilon = t \cdot (s/\sqrt{N})$ ), obtenido a partir de la desviación cuadrática,  $s$ , de las 3 medidas realizadas y la  $t$  de student, que para  $N=3$  vale  $t=4.3$ ). Discutir la **precisión** del método.

## 6. Gestión de residuos:

La solución de dicromato potásico se desecha en el contenedor "Metales pesados". Los tubos de ensayo, al llevar sulfato mercuríco, se desechan en el contenedor "Mercurio y sus derivados". La disolución de ftalato ácido de potasio se puede desecha diluida en el fregadero.

Si el tratamiento de residuos no se hiciera a través de una empresa externa, se podría proceder de la siguiente manera: reducción del dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a  $\text{Cr}^{3+}$  mediante hidrógeno sulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ). Tratamiento con  $\text{NaOH}$  para formar  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Evaporar a sequedad.

## 7. Bibliografía

Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª edición, Ed. Reverte. **Capítulo 16**  
J. Guiteras, R. Rubio, G. Fonrodona, **Curso experimental en Química analítica**, Ed. Síntesis