

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Análisis de contaminantes en
aguas residuales industriales
mediante espectrofotometría de
absorción molecular y atómica

Trabajo Fin de Grado

Adrián Torres Andrés

2017



**UNIVERSIDAD
DE BURGOS**

GRADO EN QUÍMICA

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer la labor realizada por parte de las doctoras Susana Palmero Díaz y Ana Herrero Gutiérrez, y a mi tutor empresarial, por su colaboración y ayuda, ya que sin ellos no hubiera sido posible realizar este proyecto.

Además, quiero dedicar este proyecto a mi familia por haberme apoyado estos años y aportarme los valores necesarios para alcanzar siempre mis objetivos a partir del trabajo constante y a no darme nunca por vencido.

ÍNDICE

1. Abstract	1
2. Introducción.....	1
3. Objectives.....	3
4. Fundamento teórico.....	3
4.1. Depuradora industrial	3
4.2. Espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta-visible.....	6
4.3. Espectrofotometría de absorción atómica	7
4.4. Análisis en componentes principales.....	8
5. Procedimiento Experimental.....	9
5.1. Determinación espectrofotométrica de amonio	9
5.2. Determinación espectroscópica de metales pesados.....	12
5.3. Determinación espectrofotométrica de cianuros.....	13
6. Resultados y discusión.....	14
6.1. Determinación de nitrógeno amoniacal	14
6.2. Determinación de cobre, cromo y níquel	16
6.3. Determinación de cianuros	20
6.4. Análisis en componentes principales.....	20
7. Conclusiones.....	24
8. Bibliografía	25

1. ABSTRACT

The wastewater is an extremely severe problem that has risen with the industrial development. The treatment plants of this wastewater are very important to preserve the environment, and to eliminate whatever polluting compounds. Develop easy and robust analytical methods to determine polluting compounds like metals, ammonium or cyanide has a high interest to know the quality of water. This work reports a series of analytical methods to determine this kind of compounds on industrial wastewater through optical methods like UV-visible molecular absorption spectrophotometry and atomic absorption spectroscopy (AAS). The ammonium determination is getting through the reaction of ammonium with salicylate and hypochlorite in weak alkaline solution to form indophenol blue, which is measured spectrophotometrically at 640 nm. For metal determination, standards are distributed following an experimental design to build calibration models to determine, through AAS, the concentration of copper, chromium and nickel on wastewater samples. The cyanide determination is based in the reaction between cyanide and ninhydrin getting a color reagent, which is measurable spectrophotometrically at 485 nm. All the methods are validated. Furthermore, with the determined concentrations a principal component analysis is done to show the relation between the different compounds, highlighting a relation between chromium and ammonium, and another one between copper and nickel.

2. INTRODUCCIÓN

El agua natural puede contener una gran variedad de impurezas, éstas serán características del ciclo hidrológico que haya experimentado anteriormente. El agua natural puede llegar directamente a la industria desde una captación independiente o a través de una red de suministros. Cuando las impurezas que presenta el agua representan elementos nocivos para el uso al que se va a destinar el agua, las denominamos contaminantes. Por lo tanto, el grado de calidad requerido determinará si una impureza es contaminante o no.

Cada proceso industrial requiere unas características especiales del agua, siendo necesario que esté exenta de determinados contaminantes. Para eliminar estos contaminantes el agua se somete a unos tratamientos de purificación que permitirán obtener un agua de mayor calidad. Al mismo tiempo, los procesos industriales introducirán en el agua unos nuevos contaminantes que serán necesarios eliminar mediante distintas técnicas. Como también los efluentes están sujetos a unas calidades mínimas de vertido, se deberán someter a tratamientos que den la calidad necesaria o que permitan la recuperación interna del agua [1].

La galvanoplastia, la galvanotecnia o la electrodeposición constituyen diferentes denominaciones del tratamiento de superficies metálicas y poseen diferentes técnicas y procesos para el revestimiento de materiales metálicos y plásticos.

La industria del tratamiento superficial de metales tiene una producción de agua residual cuya composición puede variar de gran manera en función de las actividades

que lleve a cabo. Las aguas residuales de esta industria podrán ser de los siguientes tipos:

- Lodos con restos metálicos
- Vertidos ácidos con metales
- Vertidos con carbonatos
- Vertidos de disolventes
- Vertidos de aceites y grasas
- Vertidos con ácidos (clorhídrico, sulfúrico, nítrico)
- Vertidos con cianuros o con complejos cianurados
- Vertidos con fosfatos
- Vertidos con cromo hexavalente
- Vertidos con hidróxidos metálicos

Así algunos tratamientos específicos, que se llevan a cabo en depuradoras industriales de este tipo para los diferentes procesos que se realizan son:

- **Decapado:**
 - Neutralización (eliminación por precipitación química de Cu, Ni; precipitación de fosfatos con aluminio, reducción de Cr(VI) y precipitación en forma de Cr(III)).
 - Reciclado de los ácidos de los baños
 - Reducción de los vertidos
- **Electrodeposición, anodizado y recubrimientos químicos:**
 - Destrucción de CN^- (oxidación)
 - Destrucción del Cr(VI) (reducción)
 - Neutralización con CN^- y Cr tratados
 - Decantación y tratamiento de los lodos
 - Coprecipitación de los hidróxidos metálicos
 - Sedimentación de los sólidos en suspensión

Para el tratamiento de las aguas con cianuros se puede llevar a cabo una reacción alcalina ($\text{pH} > 10$) con cloro, que al final de la misma oxida totalmente los cianuros quedando exceso de cloro. El cloro atacará tanto a los complejos de cianuro con metales como Zn, Cu y Cd, como a los cianuros simples de Na y K.

Para las aguas con cromo, el tratamiento puede ser a base de aportar NaHSO_3 , en presencia de H_2SO_4 , que reduce el Cr(VI) a Cr(III) si el pH es menor de 3.

Como norma general en las plantas depuradoras de este tipo de industrias, las sales metálicas que se obtienen en la primera fase de un tratamiento deben precipitarse como hidróxidos en medios alcalinos ($8 < \text{pH} < 10$), y se separan mediante precipitación, decantación o filtración. Así se podrán tratar con algunas pequeñas variantes específicas Cr, Ni, Cu, Zn, ... [4].

3. OBJECTIVES

The present work aims to:

- ✓ Determine the quality of the water of a wastewater treatment plant of a metallurgical industry.
- ✓ Get knowledge of the atomic absorption spectroscopy and the UV-visible molecular absorption spectroscopy to determine pollutants characteristics from wastewater.
- ✓ Know the concentration of contaminating metals and ammonium nitrogen in the water of the purification, which will allow carrying out preventive action in case they do not comply with the legal limits.
- ✓ Optimize simple and robust methods to improve the daily chemical analysis, to improve the quality of the effluents and to be respectful with the environment.

4. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1. DEPURADORA INDUSTRIAL

Se entienden por aguas residuales, aquellas aguas alteradas en su composición por el uso al que han sido sometidas, lo que conlleva una pérdida de calidad y una necesidad de tratamiento o depuración.

Independientemente de su procedencia, los vertidos de aguas residuales presentan una amenaza para los seres vivos y el medio ambiente ya que producen alteraciones de las características del medio natural donde se producen los vertidos. La importancia que tenga esta amenaza es función de las características, cantidad y composición, así como de la capacidad de autodepuración del medio frente al vertido al que es sometido. Para minimizar el efecto medioambiental es necesario, la recogida y el tratamiento adecuado de los vertidos, manteniendo una serie de principios y objetivos en el proceso.

Algunos de los efectos negativos que pueden provocar los vertidos sobre los cauces o medios receptores son:

- Infecciones por presencia de microorganismos patógenos
- Toxicidad por presencia de sustancias tóxicas
- Modificación de la vida acuática por disminución del oxígeno disuelto
- Olores y sabores desagradables
- Alteraciones en el color y en la turbidez
- Contaminación de suelos y acuíferos

Debido a todos los efectos negativos señalados anteriormente es importante la implantación de depuradoras industriales en cada fábrica susceptible del vertido de contaminantes en forma de efluente hacia canalizaciones municipales o hacia el agua de red de núcleos de población.

Para conocer mejor el funcionamiento de una depuradora industrial y los objetivos que persigue para conseguir la eliminación de sustancias contaminantes, se presenta el esquema de una depuradora de aguas industrial de una empresa siderometalúrgica (Figura 1).

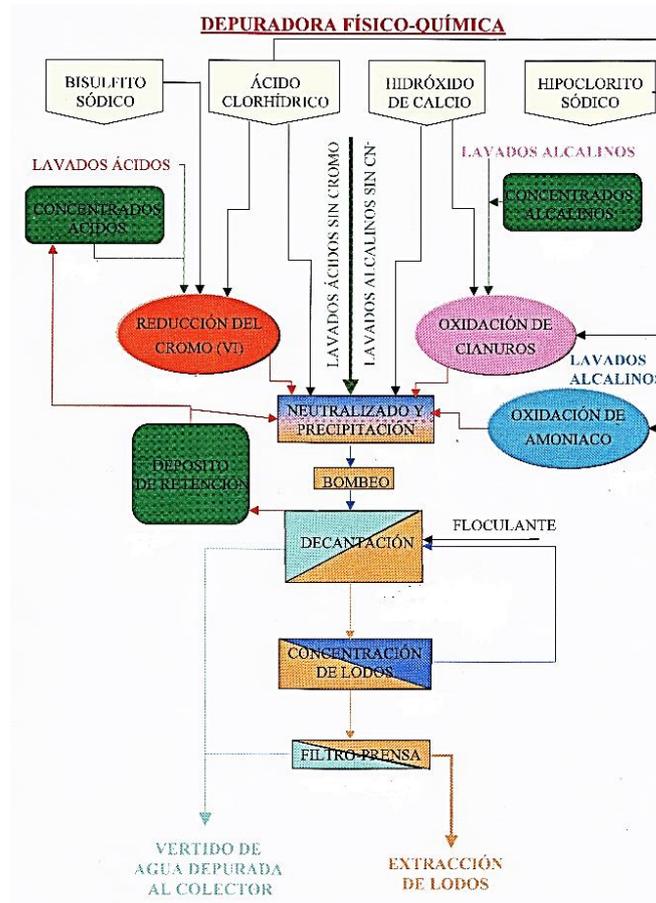
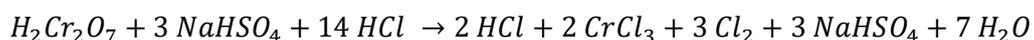


Figura 1. Esquema de una depuradora industrial.

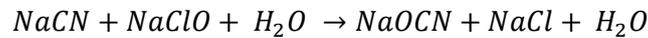
Los vertidos de las diferentes líneas de la planta industrial se separan en vertidos punta y vertidos normales. Los vertidos punta serán aquellos que contengan cromo o cianuros y deberán pasar a través de un depósito de concentrados ácidos (presencia de cromo) o a través de un depósito de concentrados alcalinos (presencia de cianuros), donde se dosificarán lentamente a la cuba de reducción de cromo (VI) o a la cuba de oxidación de cianuros para no superar la capacidad de depuración. Mientras que los vertidos normales no tendrán la presencia de cromo (VI) ni de cianuro (CN⁻) y son dirigidos directamente a la cuba de neutralización y precipitación.

Para conseguir la correcta eliminación de cromo (VI) éste se reduce a cromo (III) a través de la siguiente reacción:



Para que se produzca la reacción de reducción del cromo se utiliza bisulfito como agente reductor, mientras que el ácido clorhídrico es utilizado para controlar el pH ya que la reacción se da en medio ácido con $pH < 3$.

Por otro lado, se tendrá el proceso de la eliminación de cianuro, éste es oxidado a cianato a través de la siguiente reacción:



Para que se produzca la reacción de oxidación de cianuro se utiliza hipoclorito sódico como agente oxidante, mientras que el hidróxido cálcico es utilizado para controlar el pH ya que la reacción se da en medio alcalino con $pH > 12$.

Una vez tratados los vertidos punta en los depósitos de reducción de cromo y de oxidación de cianuros se pasan al depósito de neutralización y precipitación donde estos vertidos se unirán a los vertidos normales que llegan directamente a este depósito. En primer lugar, se produce un ajuste del valor del pH y del potencial redox para posterior tratamiento, este ajuste de pH se realiza de forma automática a través de la dosificación de ácido clorhídrico e hidróxido cálcico. En segundo lugar, se produce la precipitación de metales a través de sus hidróxidos debido a las condiciones de pH y potencial redox que harán que los metales tengan un estado de sales insolubles. Los valores teóricos de pH óptimos de precipitación para algunos de los metales en presencia de hidróxido cálcico son los que aparecen en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Valores de pH óptimos para la precipitación de los metales.

Metal	pH óptimo de precipitación
Fe²⁺/ Fe³⁺	9/4
Al	5
Sn	5,5
Cr³⁺	10
Cu	8
Zn	10
Ni	10,5
Cd	11

Tras pasar por el depósito de neutralización y precipitación el efluente es dirigido hacia los depósitos de decantación donde se favorece la sedimentación de lodos con la adición de un floculante aniónico que desestabilizará la suspensión de sólidos y aglomerará las partículas formando lodos más densos y más sencillos de separar.

Después del proceso de floculación y decantación, parte de los lodos son separados del sistema a través de un proceso de flotación para así obtener un efluente clarificado que será vertido al colector del agua depurada.

Los lodos sedimentados son extraídos de los depósitos de decantación y pasan a través de un concentrador de lodos, que consistirá en un sedimentador de flujo vertical. Finalmente, los lodos concentrados pasan a través de un filtro-prensa, obteniéndose tortas que contienen entre un 40-50% de materia seca, y recuperando un mayor volumen de efluente de vertido del agua de la depuradora al colector.

Dentro de la ordenanza municipal del ayuntamiento de Burgos para los vertidos realizados a las redes de alcantarillado para aguas pluviales, todos los vertidos a la red de alcantarillas deben ajustarse en su composición y características a las siguientes condiciones, mostrando aquellas sustancias susceptibles de ser vertidas por una empresa del sector siderometalúrgico en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Valores de vertido permitidos por la ordenanza municipal del ayuntamiento de Burgos.

Parámetros	Valores permitidos
<i>pH</i>	Comprendido entre 6 y 10
Temperatura máxima	65 °C
Contenido máximo en cianuros	1 mg/L
Nitrógeno amoniacal	25 mg/L
Arsénico total	2 mg/L
Cadmio total	0,3 mg/L
Cinc total	20 mg/L
Cobre total	1 mg/L
Cromo total	1 mg/L
Níquel total	1 mg/L
Hierro total	1 mg/L

4.2. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los métodos analíticos espectroscópicos se fundamentan en la radiación que producen o absorben las especies moleculares o atómicas de interés. La espectroscopia de absorción molecular UV y visible se emplea en análisis cuantitativo y es una de las técnicas más utilizadas en los laboratorios químicos y clínicos.

Esta técnica se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de soluciones que están en celdas transparentes que tienen un camino óptico de b cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer [3]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Para que el analito absorba la radiación electromagnética debe haber una interacción entre la radiación y el analito. En el caso de la radiación UV-Visible la longitud de onda en la que se trabaja va desde los 180 nm hasta los 780 nm, y la interacción afectará a la energía de los electrones de valencia [2].

La energía de la radiación electromagnética absorbida debe ser exactamente igual a la diferencia de energía entre dos de los estados de energía cuantizados del analito. La absorción de la radiación UV-Visible por parte de las moléculas ocurre en una o más

bandas de absorción electrónicas, cada una de las cuales se compondrá de muchas líneas muy juntas pero discretas [3].

En cuanto a la instrumentación de los dispositivos experimentales, los componentes ópticos se van a combinar de distintas maneras con las que obtener las medidas de absorción.

El espectrofotómetro que se emplea es un instrumento de haz sencillo en el que solamente hay un haz de radiación que después de pasar a través de la muestra llegar al detector. Las partes que compondrán un espectrofotómetro son: fuente de radiación, monocromador, compartimento de muestra y detector.

- ✓ Fuente de radiación: genera un haz de radiación de longitudes de onda adecuado y cuyo voltaje de salida es estable durante periodos de tiempo razonables.
- ✓ Monocromador: es el encargado de aislar las radiaciones de longitud de onda deseada, logrando obtener luz monocromática. Un monocromador está constituido por las rendijas de entrada y salida, colimadores y el elemento de dispersión.
- ✓ Compartimento de muestra: lugar donde se coloca la cubeta con el analito o la muestra a determinar. Las celdas o cubetas que contienen a la muestra y al disolvente se deben construir de un material que deje pasar la radiación de la región espectral de interés.
- ✓ Detector: es el encargado de obtener la información espectroscópica, para ello la energía radiante transmitida es detectada y convertida en una cantidad cuantificable.

Mediante la ley de Lambert-Beer, se calcula la concentración de las especies de interés con un calibrado previo.

4.3. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Las técnicas espectroscópicas atómicas de absorción se basan en transformar la muestra en átomos en estado vapor (atomización) y medir la radiación electromagnética absorbida por dichos átomos.

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando los átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica. La cantidad de radiación absorbida aumenta con el número de átomos del elemento presente en el camino óptico, lo que se utiliza con fines analíticos [5].

En condiciones normales de presión y temperatura, los electrones del átomo están ocupando el estado de menor energía que representa la configuración más estable, y se le denomina estado fundamental. Cuando un haz de radiación monocromática incide sobre un átomo en estado fundamental, este puede absorber energía y pasar a un estado excitado, produciéndose el fenómeno de absorción atómica, debido a las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos. La absorción atómica ocurre a las

longitudes de onda de las líneas de resonancia, las cuales se encuentran en la zona de 190 a 900 nm.

Los sistemas instrumentales que se emplean en absorción atómica constan de cuatro componentes principales: una fuente de radiación, un sistema de atomización en el que la muestra es introducida, un monocromador y un detector.

- ✓ Fuentes de radiación: la más utilizada es la lámpara de cátodo hueco que está fabricada del mismo metal que se va a determinar. Genera un haz de radiación característico de dicho metal. Para que se cumpla la ley de Beer la radiación que incide sobre la muestra debe ser lo más monocromática posible.
- ✓ Atomización de la muestra: es el sistema encargado de vaporizar la muestra y transformarla en un vapor atómico y requiere el aporte de la suficiente energía al analito para que éste alcance su forma atómica. El sistema de atomización empleado es un atomizador de aire-acetileno.
En un atomizador de aire-acetileno, una solución de la muestra se nebuliza mediante un flujo de oxidante gaseoso mezclado con un combustible también gaseoso y se lleva hacia una llama donde ocurre la atomización.
- ✓ Monocromador: aísla la línea de resonancia del elemento de interés. La anchura de las rendijas determinará la fracción del espectro que incide sobre el detector. La rendija debe ser lo más estrecha posible, para reducir la cantidad de radiación emitida por la llama que llega al detector.
- ✓ Detector: permiten obtener la información espectroscópica, debido a que la energía radiante transmitida tiene que ser detectada de alguna manera y convertida en una cantidad cuantificable. Este dispositivo es muy sensible a la radiación UV-Visible y ofrece tiempos de respuesta muy cortos.

4.4. ANÁLISIS EN COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis en Componentes Principales (CP) es una técnica multivariante que permite “visualizar” la estructura interna subyacente de los datos multivariantes.

Consiste en determinar unas nuevas variables, las componentes principales (Z_1, Z_2, \dots, Z_n) que son combinaciones lineales de las variables originales (X_1, X_2, \dots, X_n). Cada componente principal busca la dirección de mayor variabilidad de los datos incorrelada con las anteriores direcciones ya encontradas.

Los coeficientes de las combinaciones lineales son los pesos l_{nn} (loadings) que recogen la contribución de cada variable original a la componente respectiva:

$$\begin{aligned} Z_1 &= l_{11}X_1 + l_{12}X_2 + \dots + l_{1n}X_n \\ Z_2 &= l_{21}X_1 + l_{22}X_2 + \dots + l_{2n}X_n \\ &\vdots \\ Z_n &= l_{n1}X_1 + l_{n2}X_2 + \dots + l_{nn}X_n \end{aligned}$$

La proyección de los objetos sobre el espacio de las componentes principales seleccionadas proporciona los 'scores' o puntuaciones [7].

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de aguas problema fueron tomadas de la salida de vertidos de aguas depuradas al colector de la planta depuradora industrial, y se almacenaron en refrigeración a 4 °C hasta la realización de las mediciones de los distintos componentes que contienen las muestras.

Para la preparación previa de las muestras, se realizó una filtración por gravedad, con el objetivo de eliminar posibles sólidos en suspensión que pudiesen interferir.

Durante la preparación de todas las disoluciones se usó agua desionizada de calidad Milli-Q.

5.1. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE AMONIO

Entre los distintos métodos que se encontraron en la bibliografía para la determinación de amonio en este tipo de aguas se eligieron los siguientes:

MÉTODO 1

Este método se basa en la formación de un compuesto azul intenso, indofenol, que se forma por la reacción del amonio con el fenol favorecido por el ion hipoclorito en condiciones alcalinas. Esta reacción está catalizada por el nitroprusiato de sodio favoreciendo la coloración azulada [8].

Preparación de disoluciones:

- **Disolución A:** Fenol (C_6H_5OH) 0,1M utilizando etanol (C_2H_5OH) al 95% como disolvente.
- **Disolución B:** Nitroprusiato sódico ($Na_2[Fe(CN)_5NO]$) 0,02M. Esta disolución se almacenó en refrigeración en una botella de color ámbar.
- **Disolución C:** Reactivo alcalino. Se prepara una disolución de citrato sódico ($Na_3C_6H_5O_7$) 0,775M y de hidróxido sódico ($NaOH$) 0,25M.
- **Disolución D:** Hipoclorito sódico ($NaOCl$) comercial, blanqueador de uso doméstico normal, cuya dilución es del 5%. La disolución se descompone lentamente una vez que se expone al aire, teniendo una duración de 2 meses.
- **Disolución E:** Disolución oxidante. Se mezclan 6 ml de la disolución C con 1,5 ml de la disolución D. Esta disolución se prepara únicamente el día que se va a utilizar, ya que se descompone con el tiempo.

Para la preparación de las muestras de calibrado se prepara una disolución madre 10mM de cloruro amónico (NH_4Cl), añadiendo cloroformo ($CHCl_3$) como agente

conservante. El cloruro amónico sólido utilizado fue secado a 105 °C durante 2 horas. La disolución preparada se guarda en una botella de vidrio y en refrigeración, siendo dicha disolución estable durante varios meses.

Para la preparación del calibrado se tomaron los volúmenes adecuados de la disolución madre para que la concentración en amonio de las muestras de calibrado sea 1, 5, 10, 15 y 25 ppm. Al volumen de la disolución madre se le añadió 1 ml de la disolución A, 1 ml de la disolución B y 2,5 ml de la disolución E en un volumen de 25 ml. Estas muestras de calibrado se guardaron en la oscuridad durante 1 hora para que se complete la reacción.

Para la preparación de las muestras en las que se necesita determinar el amonio, se toman 10 ml de la mismas, a los cuales se adicionan 1 ml de la disolución A, 1 ml de la disolución B y 2,5 ml de la disolución E enrasando con agua hasta un volumen total de 25 ml. Esta mezcla se deposita en un frasco de vidrio y se guarda en la oscuridad durante 1 hora.

El color azul de la disolución indica que ha finalizado la reacción, y la intensidad del color será proporcional a la concentración de nitrógeno amoniacal.

Los valores de absorbancia se obtienen a una longitud de onda de 640 nm con un *espectrofotómetro UV visible Cary 50 Conc de Varian* utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

MÉTODO 2

El método se basa en la reacción que lleva el amonio en una solución alcalina débil con salicinato e hipoclorito sódico para formar el azul indofenol. La intensidad de color azul se mide mediante espectrofotometría UV-Visible y es proporcional a la concentración de amonio en las muestras problema [9] [10].

Preparación de disoluciones:

- **Disolución A:** Se prepara mezclando una disolución de hidróxido sódico (NaOH) 2,75M, ácido salicílico (C₇H₆O₃) 0,27M y nitroprusiato sódico (Na₂[Fe(CN)₅NO]) 1,15·10⁻³M. Esta disolución se almacenó en refrigeración en una botella de color ámbar.
- **Disolución B:** Se prepara una disolución de citrato sódico (Na₃C₆H₅O₇) 0,5M y de hidróxido sódico 0,5M. Esta disolución se almacenó en refrigeración en una botella de color ámbar.
- **Disolución C:** Hipoclorito sódico (NaOCl) comercial, blanqueador de uso doméstico normal, cuya dilución es del 5%. La disolución se descompone lentamente una vez que se expone al aire, teniendo una duración de 2 meses.
- **Disolución D:** Se prepara mezclando 9 partes de la disolución B con una parte de la disolución C, esta disolución se prepara previamente al análisis ya que la estabilidad es de 1 hora.

Para la preparación de las muestras de calibrado se prepara una disolución madre de 10mM de cloruro amónico (NH_4Cl), añadiendo una gota de cloroformo (CHCl_3) como agente conservante. El cloruro amónico utilizado fue secado a 105 °C durante 2 horas. La disolución preparada se guarda en una botella de vidrio y en refrigeración.

Para la preparación de las muestras patrón se pipetea 0,6 ml de la disolución A, 1 ml de la disolución D y volúmenes de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ml de la disolución madre en un volumen total de 10 ml, guardando posteriormente la muestra en oscuridad durante 2 horas.

Sin embargo, después de esperar dos horas para que se completase la reacción entre el amonio con el salicilato y el hipoclorito se observó que la coloración de las muestras patrón que contenían volúmenes de 2, 3, 4, 5 y 6 ml de la disolución madre no era la esperada, ya que dichas muestras tenían una tendencia hacia una coloración verde, en lugar de la coloración azul esperada. Por esta razón se decidió partir de la muestra patrón que contenía 1 ml de disolución madre y preparar diluciones a partir de ella.

Transcurrido el tiempo de reacción para la muestra patrón intermedia se preparan diluciones sucesivas de ésta para la preparación de las muestras de calibrado, tomando volúmenes de 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2 ml, 2,5 ml y 5 ml, en un volumen de 10 ml. La coloración que adquirieron las muestras patrón que componen el calibrado para obtener las concentraciones de amonio se presentan en la *Figura 2*.

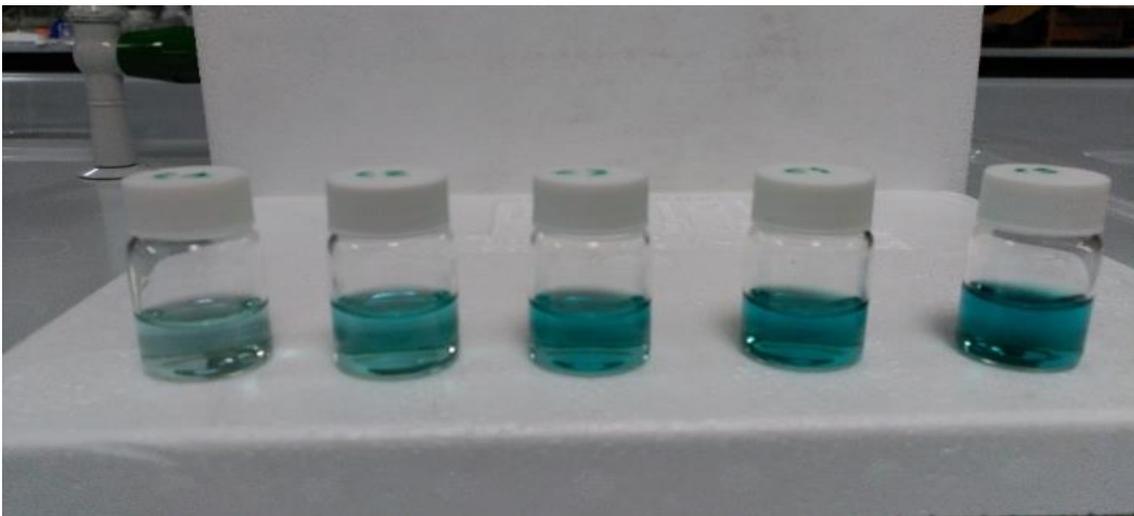


Figura 2. Coloración de las muestras patrón de calibrado.

Para la preparación de las muestras problema se pipetea 0,6 ml de la disolución A, 1 ml de la disolución D y 5 ml de la muestra problema en un volumen de 10 ml. Guardando posteriormente las muestras problema en oscuridad durante 2 horas.

Como blanco se utiliza una disolución de 0,6 ml de la disolución A y 1 ml de la disolución D en un volumen de 10 ml.

Cuando las muestras cambian a color azul, tal y como se observa en la *Figura 2*, se habrá completado la reacción y la intensidad del color será igual a la concentración de nitrógeno amoniacal.

El espectro de absorción ultravioleta visible se obtiene con un *espectrofotómetro UV visible Cary 50 Conc de Varian* utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm a una longitud de onda de 640 nm.

5.2. DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE METALES PESADOS

Una vez filtradas las muestras se procede a su acidificación, para la estabilización de metales en disolución, para ello se pipetea 7 ml de ácido nítrico (HNO_3) llevándolo a un matraz aforado de 100 ml, completando el volumen con la muestra de agua problema.

Para la preparación de la disolución madre de níquel se usa sulfato de níquel (NiSO_4), la disolución se prepara con una concentración de 1000 ppm. Dicha disolución se diluye 10 veces para preparar el calibrado a partir de ella.

Para la preparación de la disolución madre de cobre se utiliza una disolución comercial de cobre de 1000 ppm (calidad para AA), y se diluye a una concentración de 100 ppm.

Para la preparación de la disolución madre de cromo, se parte de la sal dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Se prepara una disolución concentrada de 1000 ppm que se diluye a 100 ppm la cual será utilizada como disolución madre para preparar las muestras de calibrado.

Una vez preparadas las disoluciones de cada uno de los metales, se pipetea los volúmenes requeridos de cada uno de ellos de acuerdo a los valores calculados de concentraciones (*Tabla 3*), siguiendo prácticamente la disposición de las muestras de calibrado un diseño central compuesto.

Tabla 3. Concentraciones para los calibrados de cobre, cromo y níquel

Patrón	Cobre	Cromo	Níquel
	ppm	ppm	ppm
C1	2,4	1,2	1,2
C2	2,4	1,2	3,3
C3	6,6	1,2	1,2
C4	6,6	1,2	3,3
C5	2,4	3,3	1,2
C6	2,4	3,3	3,3
C7	6,6	3,3	1,2
C8	6,6	3,3	3,3
C9	4,5	2,3	0,5
C10	4,5	2,3	4
C11	1	2,3	2,3
C12	8	2,3	2,3
C13	4,5	0,5	2,3
C14	4,5	4	2,3
C15	4,5	2,3	2,3
C16	0	0	0

Una vez preparadas las muestras de calibrado y las muestras problema, las medidas de absorbancia se realizan con un Atomic Absorption Spectrophotometer Z-8200 Polarized Zeeman de HITACHI®, considerando las siguientes longitudes de onda: 324,8 nm para el cobre, 359,3 nm para el cromo y 232 nm para el níquel.

Como blanco se utiliza una disolución 1,68M de ácido nítrico.

5.3. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CIANUROS

El método se basa en la reacción que se lleva a cabo entre el reactivo ninhidrina y el cianuro en una disolución de carbonato sódico, para que el cianuro se encuentre en forma de cianuro de sodio en disolución. El complejo formado aportará una coloración a la disolución que será posible medir con un espectrofotómetro UV-Visible [11].

Las disoluciones necesarias son las siguientes:

- 1) Disolución estándar de concentración 10^{-2} M de hidróxido sódico (NaOH) que se prepara diariamente.
- 2) Disolución estándar de carbonato sódico (Na_2CO_3) al 2% en masa.
- 3) Disolución de cianuro que se prepara semanalmente disolviendo 250 mg de cianuro potásico (KCN) en 50 ml de la disolución estándar de hidróxido sódico 10^{-2} M.
- 4) Disolución de ninhidrina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$) que se prepara diariamente. Se disuelven 250 mg de ninhidrina en 50 ml de la disolución estándar de carbonato sódico. Esta disolución deberá ser guardada en una botella de vidrio oscura, evitando que incida la luz sobre la disolución, y se guardará en un lugar seco y en ausencia de oxígeno.

Para la construcción de la recta de calibrado se prepararon disoluciones estándar de cianuro con concentraciones de 20, 40, 80, 100, 200 y 400 ppm.

Para la medida de las muestras problema, se añadió 1,5 ml de disolución estándar de carbonato sódico, 0,5 ml de disolución de ninhidrina y 0,5 ml de disolución de hidróxido sódico, completando el volumen del matraz aforado de 10 ml con agua de muestra problema.

Como blanco se preparó una disolución mezclando 1 ml de hidróxido sódico y 0,5 ml del reactivo ninhidrina.

El espectro de absorción ultravioleta visible se registra a una longitud de onda de 485 nm con un *espectrofotómetro UV visible Cary 50 Conc de Varian* utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONIACAL

Los resultados experimentales obtenidos para el *método 1* descrito en el apartado 5.1 no eran satisfactorios ya que la coloración de las muestras problema era muy distinta a la coloración de las muestras de calibrado. Por otra parte, a concentraciones elevadas de las muestras de calibrado la coloración iba a un color verdoso en vez de azulado, lo cual indica que existe interferencia con alguno de los componentes de la mezcla. Además, este método conlleva el problema de la toxicidad y mal olor del fenol, por lo que se decidió cambiar de método. La principal ventaja que presenta *método 2* es que no se utiliza fenol lo que eliminará parte de los problemas que planteaba el método previo.

En primer lugar, se llevó a cabo la puesta a punto y optimización del método para la determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal en agua. La puesta a punto del *método 2* descrito en el apartado 5.1 de esta memoria se basa en algunos métodos encontrados en bibliografía, pero que se han modificado ligeramente para obtener mejores resultados.

A partir de los espectros registrados para los patrones de calibrado que se indican en el apartado 5.1 se construye el modelo de calibrado, que se presenta en la *Figura 3*. Esta regresión lineal tiene un coeficiente de correlación de 99,95% y una desviación típica (s_{yx}) de 0,0119.

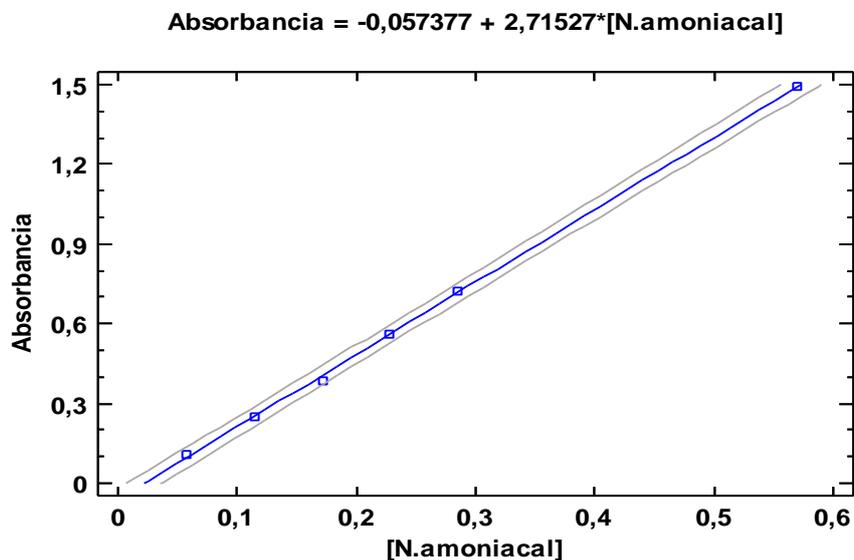


Figura 3. Modelo de regresión para la determinación de nitrógeno amoniacal.

Con este modelo de regresión, se calculan las concentraciones de nitrógeno amoniacal para cada una de las muestras problema, una vez considerados los factores de dilución, presentándose los resultados en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Concentración de amonio encontrada en las muestras problema.

Muestras Problema	Concentración (ppm)
17/10/2016	17,16
21/10/2016	9,09
25/10/2016	8,81
28/10/2016	2,69
08/11/2016	9,22
11/11/2016	8,25
15/11/2016	7,44
18/11/2016	8,53
22/11/2016	8,56
25/11/2016	7,56
29/11/2016	10,03
02/12/2016	5,12
05/12/2016	9,73
09/12/2016	4,90
13/12/2016	6,74
16/12/2016	6,56
22/12/2016	5,13
23/12/2016	3,52

Se ha procedido también a realizar la validación del método y a determinar algunas figuras de mérito. Para ello se construye un modelo de calibrado en el que se representa la concentración de nitrógeno amoniacal calculada frente a la concentración de nitrógeno amoniacal real, presentando la recta de calibrado en la *Figura 4*. Esta regresión lineal, $y = 0,0000 + 0,9999x$, tiene un coeficiente de correlación de 99,95%.

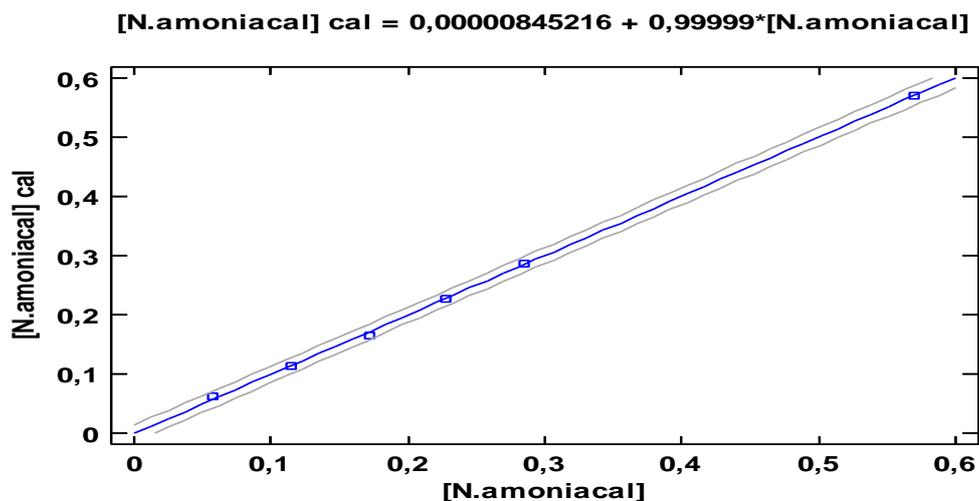


Figura 4. Recta de veracidad para la validación del método del nitrógeno amoniacal.

Una vez construida la recta de veracidad del método de análisis, se analiza la exactitud del método en sus dos vertientes, la precisión y la veracidad.

Para conocer la precisión habrá que fijarse en la desviación típica de este modelo de regresión. La desviación típica de la recta de veracidad (s_{yx}) es una estimación de la precisión del método de análisis. En este caso se ha obtenido un valor de 0,0044 ppm. El valor de la desviación típica es pequeño por lo que se podrá decir que el método es preciso.

Por otro lado, la veracidad se referirá a la desviación del resultado analítico respecto al valor verdadero. Para conocer si el método es veraz se comprueba, mediante los test de hipótesis correspondientes, es decir, si la ordenada en el origen es cero y si la pendiente es uno. Las hipótesis nulas y los resultados de ambos test se presentan en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Test de hipótesis para la veracidad del método del amonio.

Hipótesis nula: ordenada = 0	Hipótesis nula: pendiente = 1
Hipótesis alternativa: ordenada \neq 0	Hipótesis alternativa: pendiente \neq 1
t estadística = 0,0027	t estadística = -0,0009
P-valor = 0,9980	P-valor = 0,9993
No rechazar la hipótesis nula para alfa = 0,05.	No rechazar la hipótesis nula para alfa = 0,05.

En primer lugar, se realizará el test de hipótesis para la ordenada, el test de hipótesis es el presentado en la *Tabla 5*. Como el P-valor es mayor de 0,05 no se podrá rechazar la hipótesis nula y se podrá considerar que la ordenada es significativamente 0, con un nivel de confianza del 95%.

El siguiente test de hipótesis es el de la pendiente, dicho test de hipótesis se presenta en la segunda columna de la *Tabla 5*. Como el P-valor es mayor de 0,05 no se podrá rechazar la hipótesis nula y se considerará que la pendiente tiende a 1, con un nivel de confianza del 95%.

En vista de estos resultados se puede concluir que el modelo es veraz ya que la ordenada es significativamente igual a 0, mientras que la pendiente es igual a 1.

Por último, se han determinado los valores de capacidad de detección ($CC\beta$) y límite de decisión ($CC\alpha$) del método de análisis puesto a punto. Estas figuras de mérito pueden estimarse a partir de la recta de veracidad, utilizando el programa informático *Detarchi* [12]. Se ha obtenido un valor de 0,022 ppm para la capacidad de detección y de 0,011 ppm para el límite de decisión para el método puesto a punto en este trabajo para la determinación de nitrógeno amoniacal en agua, estableciendo como probabilidad de falso positivo y falso negativo el 5%. En vista a los resultados obtenidos para la capacidad de detección y el límite de decisión se puede considerar que los resultados son aceptables ya que las concentraciones que se esperan obtener de las muestras problema de agua residual están en el orden de las unidades.

6.2. DETERMINACIÓN DE COBRE, CROMO Y NÍQUEL

Para la determinación de los distintos metales en las muestras problema a través de espectrofotometría de absorción atómica, se construye un modelo de calibrado a partir de los espectros registrados para los patrones de calibrado. El primer metal que se

determinó fue el cobre. Se realizaron 3 calibrados para cada metal, uno en cada sesión de análisis ya que las muestras problema se analizaban a medida que eran muestreadas. En la *Figura 5* se representa el calibrado de una de las sesiones. Esta regresión lineal tiene un coeficiente de correlación de 99,87% y una desviación típica (s_{yx}) de 0,0015 ppm.

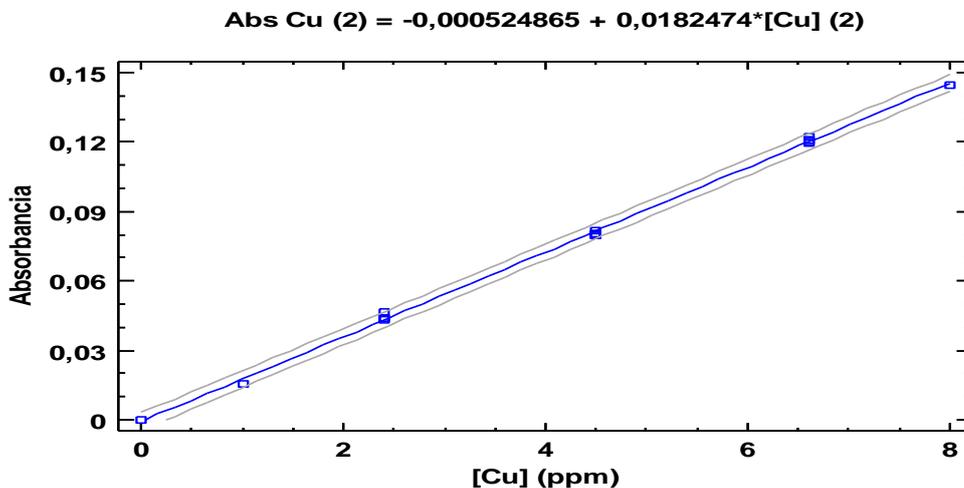


Figura 5. Modelo de regresión para la determinación de cobre.

El siguiente metal en cuantificar fue el cromo y uno de los modelos de regresión se presenta en la *Figura 6*. Esta regresión lineal tiene un coeficiente de correlación de 99,28% y una desviación típica (s_{yx}) de 0,0004 ppm.

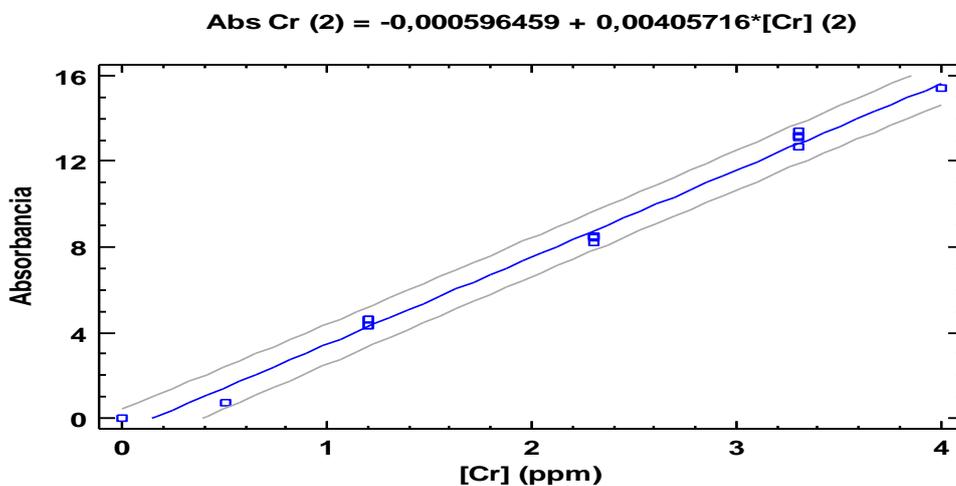


Figura 6. Modelo de regresión para la determinación de cromo.

El último metal en cuantificar fue el níquel y uno de los modelos de regresión se presenta en la *Figura 7*. Esta regresión lineal tiene un coeficiente de correlación de 99,29% y una desviación típica (s_{yx}) de 0,0009 ppm.

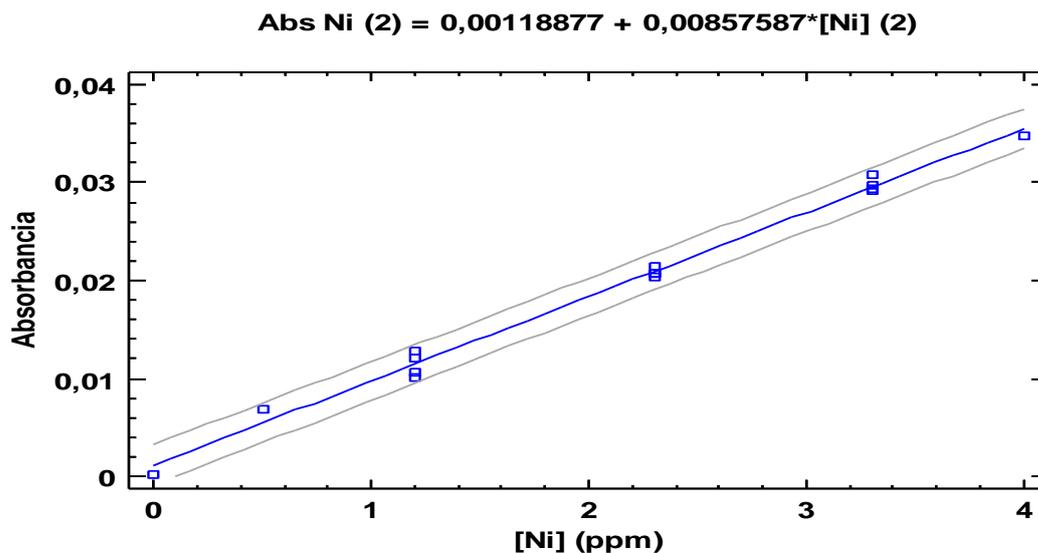


Figura 7. Modelo de regresión para la determinación de níquel.

Con los modelos de regresión obtenidos para los distintos metales en cada una de las sesiones de análisis, se calculan las concentraciones de cobre, cromo y níquel para cada una de las muestras problema nombradas con el día que se muestrearon, presentándose los resultados en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Concentraciones de metales en muestras problema.

Muestras	Cobre	Cromo	Níquel
	ppm	ppm	ppm
17/10/2016	2,84	0,31	14,02
21/10/2016	5,04	0,17	7,93
25/10/2016	4,96	0,55	8,66
28/10/2016	3,72	0,21	13,90
02/11/2016	0,31	0,24	19,51
04/11/2016	1,99	0,17	3,90
08/11/2016	3,80	0,17	5,61
11/11/2016	3,83	0,24	3,49
15/11/2016	4,54	0,44	6,16
18/11/2016	4,86	0,37	14,65
22/11/2016	4,70	0,54	19,88
25/11/2016	6,74	0,37	24,77
29/11/2016	3,41	1,27	9,07
02/12/2016	7,12	0,71	17,09
05/12/2016	1,74	0,29	4,05
09/12/2016	3,98	0,24	6,46
13/12/2016	1,38	0,42	5,19
16/12/2016	5,99	0,32	18,35
22/12/2016	3,52	0,53	10,00
23/12/2016	3,44	0,47	12,15

Una vez calculada la concentración de metales en las muestras problema, se procede a la validación de los métodos de análisis y a determinar algunas figuras de mérito, para cada uno de ellos. De forma análoga a lo indicado en la validación del método de análisis del amonio en el apartado 6.1, se construyen las rectas de veracidad y a partir de ellas se infieren las figuras de mérito correspondientes.

En el caso del cobre, la recta de veracidad estimada, con un coeficiente de correlación de 99,87%, es $y = -0,0014 - 1,0026x$. Para determinar la exactitud del método se han estimado precisión y veracidad. La desviación típica de la regresión (s_{yx}), que es una estimación de la precisión del método, es 0,0849 ppm, por lo que el método es bastante preciso.

Para ver si el método de análisis es veraz se realizan los test de hipótesis correspondientes, que se presentaron en la *Tabla 5*. En la *Tabla 7* aparecen los P-valores calculados para los test de hipótesis de la pendiente y de la ordenada en el origen de la recta de veracidad. Como el P-valor para el test de hipótesis de la ordenada es mayor de 0,05 no hay evidencias suficientes para rechazar la hipótesis nula y se podrá considerar que la ordenada es significativamente igual a 0. Y en el caso de la pendiente, como el P-valor también es mayor de 0,05, tampoco se podrá rechazar la hipótesis nula y se resolverá que la pendiente es igual a 1. Por lo tanto, se puede concluir, a un nivel de significación del 5%, que el método de determinación de cobre es veraz, ya que la ordenada es significativamente igual a 0, mientras que la pendiente es igual a 1.

Tabla 7. P-valor para la veracidad de los métodos de metales

	P-valor Ordenada	P-valor Pendiente
Cobre	0,9765	0,7896
Cromo	0,9875	0,6501
Níquel	0,5308	0,4802

En el caso del cromo, el modelo de regresión ajustado para la recta de veracidad ha sido $y = 0,0009 + 0,9896x$, con un coeficiente de correlación de 99,27%. La precisión del método, dada por la desviación típica de la regresión (s_{yx}) es 0,1002 ppm. También en este caso se puede decir que el método es bastante preciso.

En cuanto a la veracidad del método de análisis del cromo, los P-valores obtenidos para los test cuyas hipótesis se recogen en la *Tabla 5*, no son en ningún caso mayores de 0,05, como se puede ver en la *Tabla 7*. Por esta razón no se pueden rechazar las hipótesis nulas respectivas y se puede concluir que la pendiente y la ordenada en el origen de la recta de veracidad son iguales a 1 y 0 respectivamente, con un nivel de confianza del 95%. Es decir, que en el caso del cromo, el método de análisis también es veraz.

Por último, se estudia la exactitud del método de análisis del níquel. En este caso, la recta de veracidad viene dada por el modelo de regresión $y = 0,0325 + 0,9847x$, que tiene un coeficiente de correlación de 99,36%. La precisión del método, estimada a

través de la desviación típica de esta regresión, es 0,0938. El método también es bastante preciso en esta ocasión.

Por lo que se refiere a la veracidad, también en este caso los P-valores calculados para los test de hipótesis de la pendiente y el término independiente de la *Tabla 5* son mayores de 0,05 (*Tabla 7*), por lo que, a un nivel de confianza del 95%, se debe concluir que la ordenada en el origen y el término independiente son iguales a 0 y 1 respectivamente y que, por tanto, el método de análisis de níquel es veraz.

Por último, se han determinado los valores de capacidad de detección ($CC\beta$) y límite de decisión ($CC\alpha$) de los métodos de determinación de los tres metales. Las estimaciones se han llevado a cabo de forma análoga a lo realizado para el amonio; en este caso se han alcanzado los valores que se muestran en la *Tabla 8*. Estas figuras de mérito se estiman a partir de la recta de veracidad, utilizando el programa informático *Detarchi* [12], con una probabilidad de falso positivo y falso negativo del 5%.

Tabla 8. Límite de decisión ($CC\alpha$) y capacidad de detección ($CC\beta$) para la determinación de metales ($\alpha=\beta=0,05$).

	Sesión	$CC\alpha$ (ppm)	$CC\beta$ (ppm)
Cu	1	0,1401	0,3541
	2	0,1691	0,3323
	3	0,1589	0,3121
Cr	1	0,2981	0,5862
	2	0,2028	0,3987
	3	0,1777	0,3495
Ni	1	0,1555	0,3058
	2	0,1907	0,375
	3	0,1368	0,2692

6.3. DETERMINACIÓN DE CIANUROS

No se obtuvo coloración azul en las muestras de la depuradora, que incluso daban valores negativos de absorbancia frente al blanco. Por lo tanto, no puede afirmarse la presencia o ausencia de cianuros en la disolución, sino que el límite de detección de la técnica utilizada no es suficiente para poder detectarlo.

Debido a la falta de coloración en las muestras problema no se pudieron llegar a obtener resultados experimentales cuantitativos de concentración de cianuros. Se supone que esto puede ser debido a que el tiempo de estancia de las aguas de vertido en el tanque de oxidación de cianuros es suficiente como para conseguir eliminar la mayor concentración posible que se pueda encontrar en el efluente.

6.4. ANÁLISIS EN COMPONENTES PRINCIPALES

A continuación, con las concentraciones determinadas para las muestras de aguas residuales de los metales cobre, cromo y níquel, y con la concentración del nitrógeno

amoniaca se realizó un análisis de los datos y de su estructura interna mediante un método multivariante como es el análisis en componentes principales.

En primer lugar, se realiza un análisis de correlaciones para ver si existe correlación entre las variables que compondrán el modelo de componentes principales (C.P.). En la *Tabla 9* se muestra la tabla de correlaciones encontrada, en la que el (1^{er}) dígito indica la correlación entre cada par de variables, el (2^o) el número de datos utilizados en su estimación, y el (3^o) es el P-valor del test de significación de la correlación (H_0 = La correlación no es significativa; H_a = La correlación es significativa).

Tabla 9. Tabla de correlaciones

	[Cu]	[Cr]	[Ni]	[Amonio]
[Cu]		0,194 (20) 0,4124	0,4191 (20) 0,0659	-0,2113 (18) 0,3999
[Cr]	0,194 (20) 0,4124		0,1198 (20) 0,6148	0,04 (18) 0,8746
[Ni]	0,4191 (20) 0,0659	0,1198 (20) 0,6148		-0,0416 (18) 0,8699
[Amonio]	-0,2113 (18) 0,3999	0,04 (18) 0,8746	-0,0416 (18) 0,8699	

Habrá que fijarse en el tercer valor de la *Tabla 9* para cada par de variables, que se corresponde con el P-valor. El P-valor aportará una significancia estadística de la correlación estimada. Aquellos P-valor que estén por debajo de 0,05 indicarán la existencia de correlación entre las variables. Como en este caso ninguno de los P-valor está por debajo de 0,05 se concluye que ninguna correlación es significativamente distinta de cero. Y por tanto, las variables no estarán correlacionadas entre sí.

El análisis de componentes principales se ha llevado a cabo con los datos autoescalados utilizando el programa informático *Statgraphics*. En la *Tabla 10* se muestran los porcentajes de varianza explicada por las 4 primeras componentes principales.

Tabla 10. Análisis de componentes principales: autovalores y porcentajes de varianza explicada.

Número de componentes principales	Autovalor	Varianza explicada (%)	Varianza acumulada (%)
1	1,7324	43,31	43,31
2	1,0563	26,41	69,72
3	0,8991	22,48	92,20
4	0,3121	7,80	100,00

Como el modelo de componentes principales se ha realizado autoescalando los datos, se podrán seleccionar las dos primeras componentes para explicar la variabilidad del bloque de las variables predictoras, ya que a partir de la segunda componente el autovalor (Eigenvalue) es menor de 1. Con estas dos primeras componentes se explicará un 69,72% de la varianza.

Con las dos primeras componentes seleccionadas se presenta la *Tabla 11*, que se corresponde con los pesos (loadings) en cada una de las componentes de las distintas variables predictoras consideradas en el modelo, es decir, de la concentración encontrada para cada compuesto.

Tabla 11. Pesos de las variables predictoras en las componentes principales.

Variable predictorora	C.P. 1	C.P. 2
[Cu]	0,6883	-0,0789
[Cr]	0,1708	0,7025
[Ni]	0,6674	0,1378
[Amonio]	-0,2271	0,6938

En la tabla de pesos de las componentes se observa como las variables [Cu] y [Ni] van a tener mucho peso sobre la primera componente, mientras que las variables [Cr] y [Amonio] van a tener un peso mayor sobre la segunda componente.

Para ver los pesos de las variables de una forma gráfica se presenta la *Figura 8*.

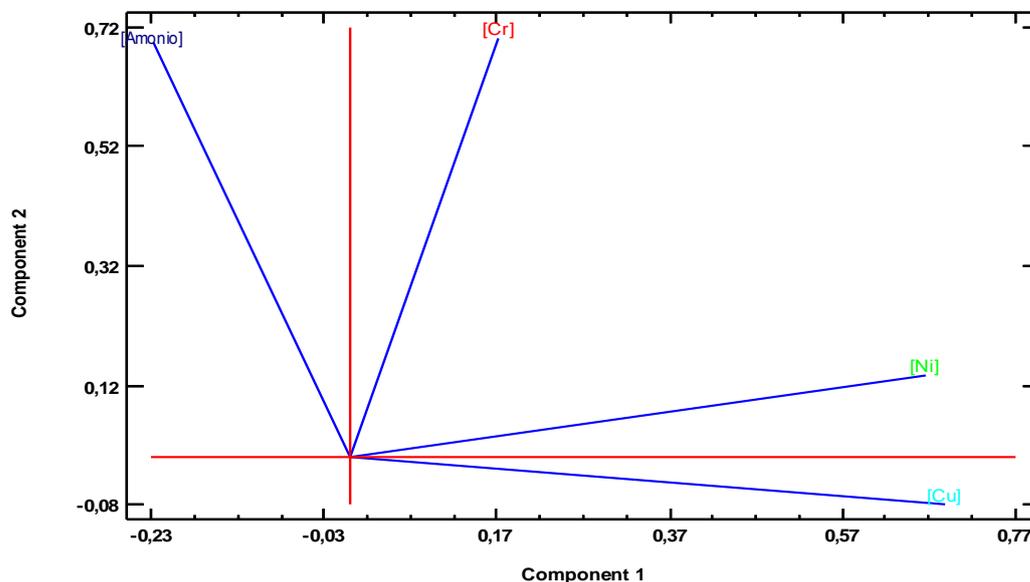


Figura 8. Pesos de las variables sobre las componentes principales.

En la *Figura 8* se observa como las variables [Cr] y [Amonio] están desplazadas hacia valores positivos de la componente 2 mientras que las variables [Ni] y [Cu] están desplazadas hacia valores positivos de la componente 1. Asimismo, esta figura pone en evidencia la relación existente entre las concentraciones de los compuestos analizados, las concentraciones de [Ni] y [Cu] por un lado, y [Cr] y [Amonio] por el otro.

Se puede pensar que es posible que exista una cierta colinealidad entre esos pares de variables, ya que se ha comprobado previamente que no existen correlaciones significativas entre ellas, y que de las cuatro dimensiones definidas por las cuatro variables predictoras, únicamente serían significativas las dos primeras (o incluso la tercera, ya que tiene un autovalor muy próximo a la unidad).

Teniendo en cuenta todo esto y estudiando la distribución de las muestras analizadas en el laboratorio, que están etiquetadas de acuerdo con el día de muestreo y que se muestran en la *Figura 9*, se podrá afirmar que las muestras que se sitúen en zonas positivas de la componente 1 tendrán concentraciones elevadas de níquel y de cobre (o de la suma de ambos), como son las muestras del 25/11/2016 y del 2/12/2016. Mientras que las muestras que se sitúen en zonas positivas de la componente 2 tendrán elevadas concentraciones de cromo y/o de amonio, como son las muestras del 17/10/2016 y 29/11/2016. En las zonas negativas tanto de la componente 1 como de la componente 2 se presentarán muestras cuyas concentraciones en metales y en amonio serán bajas como son las muestras 8/11/2016, 11/11/2016, 9/12/2016 y 13/12/2016.

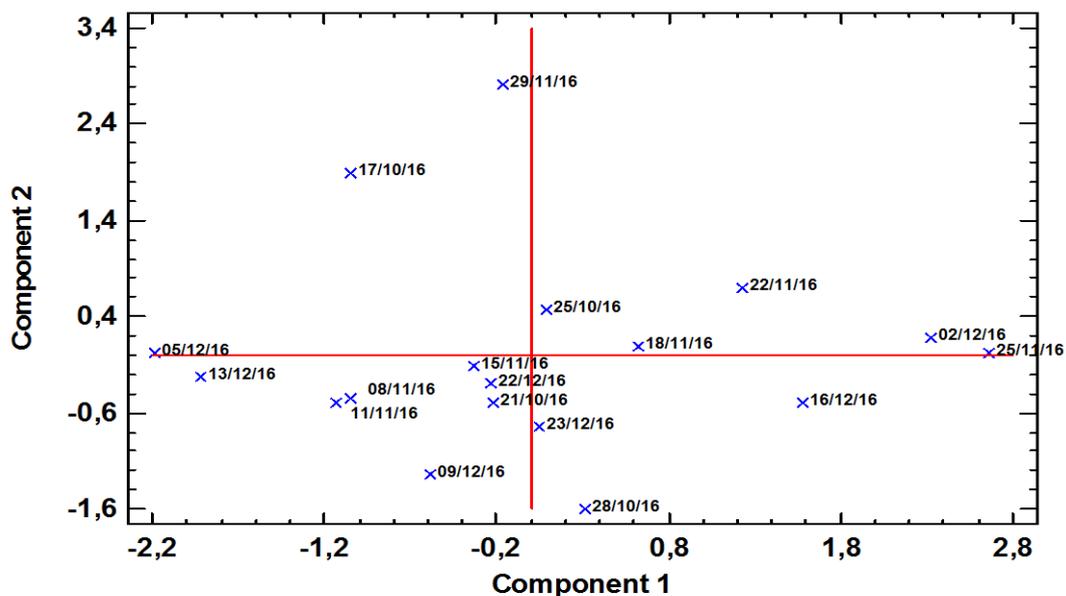


Figura 9. Puntuaciones de las muestras problema en las componentes principales.

La distribución de las puntuaciones de las muestras problema recuerda a la distribución que se esperaría en un experimento diseñado, con forma de rombo, en el que la suma de las concentraciones de todos los componentes en consideración no supera unos determinados umbrales. Esto resulta muy interesante, dado que se trata realmente de muestras problema recogidas a lo largo de un período de producción normal de la empresa.

7. CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) Se ha demostrado que el método de determinación del amonio mediante espectrofotometría molecular UV-Visible por formación del azul indofenol es un método sencillo y robusto aplicable a vertidos de aguas industriales.
- 2) A través de la recta de veracidad se ha conseguido demostrar que el método del azul indofenol es veraz y preciso, además de presentar capacidades de detección y límites de decisión bajos.
- 3) El método propuesto para la determinación de cianuros no ha resultado adecuado en este caso. En caso de que la falta de coloración se deba a que la estancia de los vertidos punta en la cuba de oxidación de cianuros es suficiente y se produce la reacción completa, el tratamiento de residuos con estas características será el adecuado. No obstante, en este trabajo no se ha podido confirmar la presencia o ausencia de cianuros en las aguas residuales analizadas.
- 4) En la determinación de las concentraciones de los metales cobre, níquel y cromo, se puede afirmar que la técnica de espectrofotometría de absorción atómica es exacta para obtener resultados cuantitativos de estos metales contaminantes en muestras de agua de vertidos industriales.
- 5) Los valores de concentración de metales en algunos casos se van a encontrar por encima de los valores permitidos por la ordenanza municipal vigente. El caso más notable va a ser el del cobre y el del níquel, como la forma que tiene la depuradora de eliminar estos metales es a través de la formación de complejos que precipitan a valores específicos de pH en la cuba de neutralización/precipitación, se concluye que es preciso un control más estricto del pH del proceso, así como la necesidad de implementar un agente complejante más adecuado para eliminar la mayor concentración posible de estos metales.
- 6) Del modelo de componentes principales realizado se ha llegado a la conclusión que hay ciertos componentes que contienen los efluentes que presentan relación en sus concentraciones como es el caso del amonio y el cromo o el del níquel y el cobre. Además, también se ha llegado a observar que las muestras problema nunca van a superar unos determinados umbrales y que su distribución a través de las componentes que forman es modelo presenta una forma de romboide.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lapeña M.R. (1989). *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales* (Vol. 27). Marcombo.
- [2] Harvey D. (2002). *Química analítica moderna*. Madrid: McGraw-Hill.
- [3] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. 6ª ed. México: Cengage Learning.
- [4] Seoáñez Calvo M. (2012). *Manual de las aguas residuales industriales*. Aravaca (Madrid): McGraw Hill Interamericana.
- [5] Hernández Hernández L., González Pérez C. (2002). *Introducción al análisis instrumental*. Barcelona: Ariel.
- [6] Willard H.H. (1991). *Métodos instrumentales de análisis*. México D.F.: Grupo Editorial Iberoamericana.
- [7] Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Buydens L.M.C., Jong S., de Smeyers-Verbeke P.J. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Parte A, en Data Handling in Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier.
- [8] Obregón C., García M. (2016). *Protocolo para la determinación del amonio*. Universidad de la Guajira. COD. GL-PL-19.
- [9] Danish Standard DS 224, (1975). *Water Survey. Determination of ammonium nitrogen 1*. 6ª ed.
- [10] Bower C.E., Holm-Hansen T. (1980). *A salicylate-hypochlorit method for determining ammonia in seawater*. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37, 794- 798.
- [11] Surleva A., Zaharia M., Pintilie O., Sandu I., Tudorachi L., Gradinaru R.V., et al. (2016). *Improved ninhydrin-based reagent for spectrophotometric determination of ppb levels of cyanide*. Environ Forensics [Internet].;17(1):48–58.
- [12] Sarabia L., Ortiz M.C. (1994). *DETARCHI: A program for detection limits with specified assurance probabilities and characteristic curves of detection*, TrAC Trends Anal. Chem. 13 1-6.