

DESARROLLO, VALIDACIÓN Y ANÁLISIS DE CALIDAD DE LOS DIFERENTES EFLUENTES DE LA EMPRESA AMERICANA DE CURTIDOS LTDA. Y CIA. S.C.A PARA LOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE ACIDEZ TOTAL, ALCANIDAD TOTAL, DUREZA CÁLCICA Y DUREZA TOTAL.

Sandra Ximena Rincón Grajales. Dirigido por: Diana Carolina Meza Sepúlveda, Magister en sistemas Integrados de Gestión de Calidad. Magister en Desarrollo Agroindustrial

Risaralda Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

Correo-e: sxrincon@utp.edu.co
dcmeza@utp.edu.co

Resumen— En el presente trabajo se realizó el desarrollo de los métodos analíticos: Acidez Total, Alcalinidad Total, Dureza Cálcica, Dureza Total; según lo contemplado en la Resolución 0631 de 2015, obteniéndose concentraciones del Efluente entre 1241,17ppm a 1361,29ppm de Dureza Total, 1045,9ppm a 1221,15ppm de Dureza Cálcica, 3725ppm a 29175ppm de Alcalinidad Total, 875ppm a 1875ppm de Acidez Total. Validación de métodos analíticos: Dureza Cálcica y Dureza Total según los parámetros de Linealidad, Sensibilidad Límite de Detección, Límite de Cuantificación, presentando datos de $R_2 \geq 0,99$, los datos de sensibilidad del método son de 0,0116 y 0,0122 y datos LD en 0,204 de Dureza cálcica y la detección mínima del LC en 0,6081 respectivamente. y Análisis de calidad de los diferentes efluentes de Americana de Curtidos según los métodos analíticos: Acidez Total, Alcalinidad Total, Dureza Cálcica, Dureza Total, y se obtuvieron datos de porcentajes de remoción de 48,12% de Dureza Total, 23,92% de Dureza Cálcica, 40,94% de Alcalinidad Total y 71,43% de Acidez Total.

Palabras clave: Acidez Total, Alcalinidad Total, Calidad, Dureza Cálcica, Dureza Total, Efluente, Límite de Detección. Validación de métodos.

Abstract— In the present work the development of the analytical methods was carried out: Total Acidity, Total Alkalinity, Calcic Hardness, Total Hardness; as contemplated in Resolution 0631 of 2015, obtaining concentrations of the Effluent between 1241.17 ppm to 1361.29 ppm of Total Hardness, 1045.9 ppm to 1221.15 ppm of Calcium Hardness, 3725 ppm to 29175 ppm of Total Alkalinity, 875 ppm to 1875 ppm of Total Acidity. Validation of analytical methods: Calcic Hardness and Total Hardness according to the parameters of Linearity, Sensitivity Detection Limit, Limit of Quantification, presenting data of $R_2 \geq 0,99$, sensitivity data of the method are 0.0116 and 0.0122 and LD data in 0.204 of Calcic Hardness and the minimum detection of LC in 0.6081 respectively. and Analysis of the quality of the different effluents of Americana de Curtidos according to the analytical methods: Total Acidity, Total Alkalinity, Calcium Hardness, Total Hardness, and data of removal percentages of 48.12% of Total Hardness, 23.92% were obtained. of Calcium Hardness, 40.94% of Total Alkalinity and 71.43% of Total Acidity.

Keywords: Total Acidity, Total Alkalinity, Quality, Calcium Hardness, Total Hardness, Effluent, Detection Limit. Validation of methods.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente el sector industrial Colombiano se ve enfrentado a dar cumplimiento a las nuevas exigencias en vertimientos dadas por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible en la Resolución 0631 de 2015, donde se fijan los parámetros y los valores máximos permisibles que deberán cumplir los vertimientos puntuales a las aguas superficiales y los sistemas de alcantarillado público; esta nueva legislación aplica a ocho sectores que representan 73 actividades como son: Generadores de aguas residuales domésticas, Agroindustria, Ganadería, Minería, Hidrocarburos, Elaboración de productos alimenticios y bebidas, Fabricación de manufacturas y bienes, Actividades asociadas con servicios, otras actividades. Por ende, nuestro sector industrial se ve afectado y debe garantizar el cumplimiento de los parámetros fijados en dicha Resolución.

El propósito de Americana de Curtidos LTDA. y CIA. S.C.A es trabajar por resultados de alta calidad y confiabilidad que garanticen el cumplimiento de los parámetros de calidad del agua en cuanto a Acidez Total, Alcalinidad Total, Dureza Cálcica, Dureza Total con el fin de realizar un control interno y así dar cumplimiento de la Resolución 0631 de 2015.

La verificación de la calidad del agua tiene como objetivo principal, el aseguramiento de los seres vivos, la salud, la seguridad alimentaria y el medio ambiente, esta verificación hace resaltar el uso adecuado de esta por parte de todos; sin embargo, existen normas que protegen y buscan el aseguramiento del agua y que se cumplan ciertos parámetros. Según el artículo de los derechos humanos al agua, se tiene que el agua no puede considerarse únicamente como un bien económico. También es un bien social y cultural indispensable para la garantía de otros derechos como la salud, la alimentación y un medio ambiente sano. (Naciones Unidas, Derecho al agua, 2011)

Normatividad

Resolución 0631 de 2015

Por lo cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Según numeral 8.3 para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de pieles.

A continuación, se presenta la tabla N°1, tomada de la resolución 0631 de 2015 del Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, referente a los parámetros y valores límites y máximos permisibles en los vertimientos para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de pieles en cuanto a los parámetros de Acidez Total, Alcalinidad Total, Dureza Cálctica, Dureza Total:

Parámetros Referidos en la Resolución 631 de 2015 para la Fabricación de artículos de Piel, Curtido y Adobo de Pieles			
PARÁMETRO	UNIDADES	CRITERIOS DE CALIDAD VERTIMIENTO	ANÁLISIS QUE SE REALIZAN EN EL LABORATORIO DE AMERICANA
pH	Unidades de pH	6 - 9	Si
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg O ₂ /L	1200	Si
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg O ₂ /L	600	Si
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	600	Si
Sólidos Sedimentables (SSED)	mL/L	2	Si
Grasas y Aceites GYA	mg/L	60	Si
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Hidrocarburos totales (HTP)	mg HTP/L	10	No lo tiene
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Compuestos Organicos Halogenados Adsorbibles (AOX)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Ortofosfatos (P- PO ₄ ³⁻)	mg /L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Fosforo Total (P)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Nitrogeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Nitrógeno Total (N)	mg/L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L	3000	Si
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L	Análisis y Reporte	Si
Sulfuros (S ²⁻)	mg/L	3	Si
Cromo (Cr)	mg/L	1,5	Si
Acidez Total	mg CaCO ₃ /L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Alcalinidad Total	mg CaCO ₃ /L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Dureza Cálctica	mg CaCO ₃ /L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	Análisis y Reporte	No lo tiene
Color real (Medidas de absorvancia a las siguientes longitudes de onda: 436nm, 526 nm, y 620 nm)	m ⁻¹	Análisis y Reporte	Si

Tabla N° 1. Recuperada de Resolución 0631 de 2015 del Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, referente a los parámetros y valores límites y máximos permisibles en los vertimientos para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de pieles en cuanto a los parámetros de Acidez Total, Alcalinidad Total, Dureza Cálctica, Dureza Total.

Según los parámetros de calidad del agua en cuanto a dureza, está relacionada principalmente de cationes calcio y magnesio usualmente en forma de bicarbonatos la cantidad total de calcio más magnesio se expresa en forma de cantidad de equivalencia de carbonato de calcio en ppm.

El agua dura posee una alta concentración de minerales, el agua blanda posee un bajo contenido. En lugares donde hay agua dura es difícil la formación de espuma con el jabón en el baño o al hacer labores rutinarias de limpieza, También debido al contenido de dureza alta en el agua se encuentran depósitos minerales en bañeras, utensilios de cocina o anillos

de jabón insolubles en las superficies. Estos no son necesariamente signos de poca limpieza sino de que el agua es dura. El agua dura que contiene altos niveles de calcio, hierro o magnesio no constituyen ningún riesgo para la salud, a menos que se encuentren en concentraciones muy altas, pero pueden causar reacciones químicas que dejan depósitos de minerales insolubles formando costras duras, los que pueden bloquear las tuberías y reduce la vida útil de prácticamente todos los aparatos que se utilizan en el hogar, especialmente aquellos que usan agua caliente como ollas y calentadores de agua. El agua muy blanda (que es ácida) puede corroer la tubería del metal que la transporta y por lo tanto podría contaminarse con elevados niveles de cadmio, cobre, plomo y zinc. (Ramírez, 2014)

La alcalinidad de un agua hace referencia a la capacidad de neutralización de ácido. Es la suma de todas las bases valorables. El valor medido puede variar significativamente con el pH del punto final utilizado. La alcalinidad es una medida de una propiedad agregada del agua y puede interpretarse en términos de sustancias específicas solo cuando se conoce la composición química de la muestra. La alcalinidad es importante en muchos usos y tratamientos de aguas naturales y aguas residuales. Debido a que la alcalinidad de muchas aguas superficiales es principalmente una función del contenido de carbonato, bicarbonato e hidróxido, se toma como una indicación de la concentración de estos constituyentes. Los valores medidos también pueden incluir contribuciones de boratos, fosfatos, silicatos u otras bases si están presentes. La alcalinidad en exceso de las concentraciones de metales alcalinotérreos es significativa para determinar la idoneidad de un agua para riego. Las mediciones de alcalinidad se utilizan en la interpretación y el control de los procesos de tratamiento de agua y aguas residuales. Las aguas residuales domésticas sin procesar tienen una alcalinidad menor o ligeramente mayor que la del suministro de agua. Los digestores anaeróbicos que funcionan correctamente típicamente tienen alcalinidades sobrenadantes en el rango de 2000 a 4000 mg de carbonato de calcio (CaCO₃) / L.1 Método 2320 B. Standard Methods. [1]

La acidez de un agua es su capacidad cuantitativa para reaccionar con una base fuerte a un pH designado. El valor medido puede variar significativamente con el pH del punto final utilizado en la determinación. La acidez es una medida de una propiedad agregada del agua y puede interpretarse en términos de sustancias específicas solo cuando se conoce la composición química de la muestra. Los ácidos minerales fuertes, los ácidos débiles como el carbónico y el acético, y las sales hidrolizantes, como los sulfatos de hierro o aluminio, pueden contribuir a la acidez medida de acuerdo con el método de determinación. Los ácidos contribuyen a la corrosividad e influyen en las velocidades de reacción química, la especiación química y los procesos biológicos. La medición también refleja un cambio en la calidad de la fuente. Método 2310 B. Standard Methods. [1]

Validación de métodos

La validación es la verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos especificados para estos demuestran que el método es idóneo para un uso previsto. (Referencia: VIM, International Vocabulary for Basic and General Terms in Metrology: 2007)

Límite de detección (LD) Y Límite de cuantificación (LC)

El Límite de Detección está definido como una respuesta estadísticamente diferente de la suministrada por el blanco de reactivos, a un nivel de confianza específico. El Límite de cuantificación corresponde a la menor concentración o concentración de analito en una muestra, que puede ser determinada con aceptable precisión y exactitud, bajo las condiciones experimentales establecidas.

Se determinan los cálculos de (LD) y (LC):

Se realiza la estimación de desviación estándar de blanco, procediendo a una lectura de 3 réplicas del blanco de reactivos para hallar la estimación de la desviación estándar, Se asume razonablemente que la desviación estándar de la respuesta de un método es aproximadamente constante en los rangos de concentración de analito cercanos a cero, por lo cual se asume que en ese rango la desviación estándar es aproximadamente igual a SB. [2]

Se calcula la desviación estándar del blanco SB a partir de la siguiente fórmula (1):

$$SB = \sqrt{[\sum (Li - LB)^2] / (n-1)} \quad (1)$$

Donde

Li : Señal individual de cada réplica de blanco de reactivos

LB: Media de Li

n: Número total de réplicas de blanco de reactivos

La estimación del (LC) se realiza mediante la siguiente fórmula (2):

$$LD = LB + (3) (SD) \quad (2)$$

Donde

LB: Señal media de los blancos de reactivos

SD: Desviación estándar de las mediciones a la concentración del analito correspondiente al Límite de detección.

Sensibilidad

La sensibilidad de un método es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración. Se mide la pendiente de la curva de calibración como valor que puede reportar el promedio de las curvas obtenidas en el ensayo de estandarización y en la medición de muestras, indicando su desviación estándar. (Ramírez, 2014)

Linealidad

Se refiere a la proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento y se debe verificar si en el laboratorio si cumple el rango y tipo de linealidad que reporta la linealidad del método. (Ramírez, 2014)

II. METODOLOGÍA

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS: DUREZA CÁLCICA, DUREZA TOTAL

Se realizó validación de métodos analíticos: Dureza Cálctica, y Dureza Total, mediante los parámetros de Límite de Detección (LD), Límite de Cuantificación (LC), Sensibilidad Linealidad. Método 2340 N° 31. STANDARD METHODS. [1]

Todos los materiales usados para estos análisis fueron previamente esterilizados para los posteriores análisis.

DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL (MÉTODO VOLUMÉTRICO)

DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL

La determinación de Dureza Total se seguirá mediante el Método 2340 del Standard Methods, por medio de la adición de ácido etilendiaminotetraacético y sus sales sódicas (EDTA) que forman un complejo soluble quelatado cuando se añaden a una solución de ciertos cationes metálicos. Si se añade una pequeña cantidad de un colorante tal como Negro de Eriocromo a una solución acuosa que contiene iones de calcio y magnesio a un pH de $10,0 \pm 0,1$, la solución se vuelve rojo vino. Si se agrega EDTA como titulante, el calcio y el magnesio se complejarán, y cuando todo el magnesio y el calcio se ha complejado, la solución pasa del rojo vino al azul, marcando el punto final de la titulación. Método 2340 N° 31. STANDARD METHODS. [1]

CALCULOS: $\text{mg/L CaCO}_3 = (N \cdot \text{Volumen de valorante} \cdot 100091) / (\text{Volumen de muestra})$

N = Normalidad del valorante (EDTA)

V = Volumen de valorante (EDTA)

Peso molecular $\text{CaCO}_3 = 100,09 \text{ g/mol} \cdot 1000 \text{ mg/g}$

DETERMINACIÓN DE DUREZA CÁLCICA (MÉTODO VOLUMÉTRICO)

La determinación de Dureza Cálctica se seguirá mediante el Método 3500-Ca del Standard Methods, cuando se añade EDTA (ácido etilendiaminotetraacético o sus sales) al agua que contiene calcio y magnesio, se combina primero con el calcio. El calcio se puede determinar directamente, con EDTA, cuando el pH se hace suficientemente alto que el magnesio se precipita en gran medida como el hidróxido y se utiliza un indicador que se combina con el calcio solamente. Varios indicadores dan un cambio de color cuando todo el calcio ha sido complejado por el EDTA a un pH de 12 a 13.

Método 3500-Ca CALCIUM N°100. STANDARD METHODS. [1]

CALCULOS

$\text{mg/L CaCO}_3 = (\text{N} * \text{Volumen de valorante} * 100.091) / (\text{Volumen de muestra})$

N = Normalidad del valorante (EDTA)

V = Volumen de valorante (EDTA)

Peso molecular $\text{CaCO}_3 = 100,09 \text{ g/mol} * 1000 \text{ mg/g}$

DETERMINACIÓN DE ACIDEZ TOTAL (MÉTODO VOLUMÉTRICO)

La determinación de Acidez Total lse seguirá mediante el Método 2310 B del Standard Methods, cuando los iones de hidrógeno presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos reaccionan con adiciones de álcali estándar. Método 2310 B. Titration Methods. Standard Methods. [1]

CALCULO

$\text{mg/L CaCO}_3 = (\text{N} * \text{Volumen de valorante} * 50.000) / (\text{Volumen de muestra})$

N = Normalidad del valorante (NaOH)

V = Volumen de valorante (NaOH)

DETERMINACION DE ALCALINIDAD TOTAL

La determinación de Alcalinidad Total se realizará mediante el Método 2320 A. del Standard Methods, donde los iones hidroxilo presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos reaccionan con adiciones de ácido estándar. Método 2320 B. Titration Methods. Standard Methods. [1]

CALCULOS

$\text{mg/L CaCO}_3 = (\text{N} * \text{Volumen de valorante} * 100) / (\text{Volumen de muestra})$

N = Normalidad del valorante (HCl)

V = Volumen de valorante (HCl)

PREPARACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN

Para la validación de los métodos analíticos de Dureza Cálctica y Dureza Total, se utilizó material volumétrico de vidrio previamente esterilizado.

Para la elaboración de las curvas de calibración se procedió a preparar una solución madre concentrada de 1500 ppm a un volumen de 1000 mL

Para la calibración de los métodos se realizaron diluciones a partir de la solución estándar de carbonato de calcio (CaCO_3) con referencia Art.2066 N°2535561 de 500g marca MERCK con una concentración del 99%, se prepararon patrones para preparar las curvas de calibración que van desde 1300 mg/L a 100 mg/L. el valor estimado para las curvas de calibración se realizó de acuerdo con los valores de concentración arrojados en el desarrollo de cada uno de los métodos analíticos

evaluados en el laboratorio químico de Americana de Curtidos. A continuación, se presenta la tabla N° 2 de dilución de cada uno de los patrones:

Patrones de CaCO_3	Concentración (mg/L)
1	1300
2	1000
3	800
4	600
5	400
6	200
7	100

Tabla 2. Datos de dilución de patrones de CaCO_3

TRATAMIENTO ESTADISTICO

Para cada curva de calibración de los métodos analíticos de Dureza Cálctica y Dureza Total, se calcularon datos estadísticos necesarios para la confiabilidad del método.

R2: Coeficiente de correlación

Relación lineal

LD: Limite de detección

LC: Limite de cuantificación

Sensibilidad.

El parámetro de linealidad y sensibilidad del método fue obtenido realizando una representación gráfica, de la cual se obtuvo la ecuación de la recta pendiente y el R^2

Los valores de los datos LD y LC se calcularon a partir de la estimación de desviación estándar de blanco, procediendo a una lectura de 3 réplicas del blanco de reactivos para hallar la estimación de la desviación estándar; El LC se calculó para la concentración que proporcione una señal 10 veces superior a la señal producida por el (blanco), el LD será igual a la concentración de analito que proporcione una señal 3 veces superior a éste (Arias, 2012).

DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ACIDEZ TOTAL, ALCALINIDAD TOTAL, DUREZA CÁLCICA, DUREZA TOTAL

Se realizó el análisis de Acidez Total, Alcanidad Total, Dureza Cálctica y Dureza Total del efluente y afluente de la Empresa Americana de Curtidos, esto se hizo bajo las condiciones del laboratorio químico de Americana de Curtidos con el fin de evaluar las características de la calidad del agua según dichos parámetros.

MUESTREO

El muestreo se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones del Método 1060 del Standard Methods. Se tomaron muestras compuestas en la PTAR, Se procedió a tomar una alícuota de muestra de efluente y afluente en una probeta hasta llenar un volumen de 2L.

Las muestras fueron refrigeradas a 4°C y llevadas a laboratorio para su posterior análisis. Método 1060 B. STANDARD METHODS. [1]

Los valores de las concentraciones de cada uno de los métodos fueron obtenidos por medio de los cálculos de cada uno de los métodos analíticos estos se realizaron durante el periodo de la practica en Americana de Curtidos desde el mes de febrero al mes de junio exceptuando el mes de mayo que no se realizó muestreo por parte de la empresa.

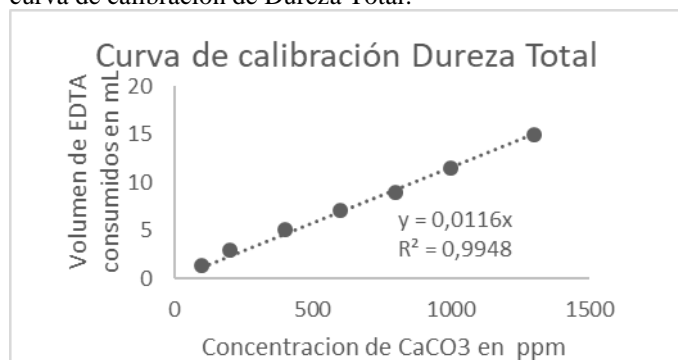
III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la tabla N°3 se presenta a continuación los resultados experimentales de la aplicación del método de Dureza Total, los valores de volumen de EDTA consumidos en mL se realizó por triplicado:

Concentración de CaCO ₃ en ppm	Volumen 1. de EDTA consumido en mL	Volumen 2. de EDTA consumido en mL	Volumen 3. de EDTA consumido en mL
1300	14,8	15,2	15,2
1000	11,5	11,4	11,5
800	8,9	9,0	9,0
600	7,1	7,1	7,0
400	5,0	5,0	5,0
200	2,9	3,0	2,9
100	1,4	1,4	1,4
Blanco	0	0	0

Tabla 3. Datos de concentración de CaCO₃ en ppm y volumen de EDTA consumido en mL.

A continuación, se presenta el gráfico N° 1 referente a la curva de calibración de Dureza Total:



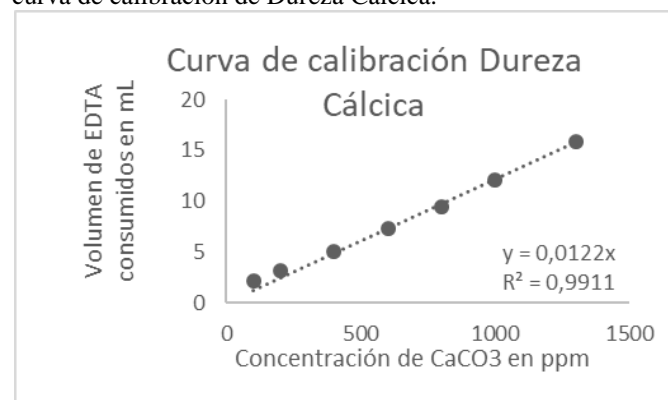
Gráfica 1. Curva de calibración correspondiente a Dureza Total

En la tabla N°4 se presenta a continuación los resultados experimentales de la aplicación del método de Dureza Cálctica, los valores de volumen de EDTA consumidos en mL se realizó por triplicado:

Concentración de CaCO ₃ en ppm	Volumen 1. de EDTA consumido en mL	Volumen 2. de EDTA consumido en mL	Volumen 3. de EDTA consumido en mL
1300	15,7	16	16
1000	11,9	12,3	12
800	9,5	9,4	9,5
600	7,4	7,4	7,3
400	5,9	5,9	5,9
200	3,7	3,7	3,8
100	2,4	2,4	2,2
Blanco	0,5	0,6	0,5

Tabla 4. Datos de concentración de CaCO₃ en ppm y volumen de EDTA consumido en mL.

A continuación, se presenta el gráfico N° 2 referente a la curva de calibración de Dureza Cálctica.



Gráfica 2. Curva de calibración correspondiente a Dureza Cálctica

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Los resultados de los datos estadísticos se encuentran suministrados en la tabla N°5:

MÉTODO	R ²	Sensibilidad	LC	LD
Dureza Total	0,9948	0,0116	0	0
Dureza Cálctica	0,9911	0,0122	0,6081	0,204

Tabla 5. Resultados de datos estadísticos de Dureza Total y Dureza Cálctica.

Según los datos obtenidos los resultados de coeficiente de correlación (R²), son de R² ≥ 0,99 indicando un comportamiento lineal (Arias, 2012).

El promedio de los coeficientes de correlación R² es de 0,994420, indicando que en general las curvas de calibración presentan un comportamiento lineal pues el valor de R² es cercano a la unidad (Arias, 2012).

El valor de la sensibilidad se relaciona al valor de la pendiente de las curvas de calibración. Al observar los resultados de la tabla 3 se deduce que se obtuvo valores de sensibilidad buenos, debido a que a mayor pendiente mejor sensibilidad del método, permitiendo detectar los mínimos cambios de concentración de los analitos en la muestra.

Se determinaron los límites de detención (LD) y límites de cuantificación (LC).

$$SB = \sqrt{[\sum (0,5+0,6+0,5 - 0,53)^2] / (2)}$$

$$SB = 0,057735027$$

Los límites de detección, estimados como la mínima concentración detectada más no cuantificada bajo las condiciones experimentales, para lo cual indica que se logra

$$LD = 0,53 + (3) (0,057735027)$$

$$LD = 0,204$$

Cálculo de LC:

$$LC = 0,53 + (10) (0,057735027)$$

$$LC = 0,6081$$

una detección mínima del LD en 0,204 de Dureza cálcica y la detección mínima del LC en 0,6081 respectivamente.

DESARROLLO Y ANÁLISIS DE CALIDAD DE LOS EFLUENTES DE AMERICANA DE CURTIDOS

A continuación, en la tabla N°6 se encuentran los datos de volumen en ml de valorante de los diferentes métodos analíticos desarrollados en el laboratorio de Americana de Curtidos realizados durante cuatro meses a partir de febrero de 2017 a junio de 2017:

Métodos analíticos	24Febrero	31Marzo	28Abril	26Junio
	Volumen de valorante consumido en mL			
Dureza Total	13,3/13,0	13,6/13,6	13/13,1	12,4/12/8
Dureza Cálcica	-	8,6/12,3	12,4/12,2	11,8/12,2
Alcalinidad Total	53,7/53,0	57,3/59,4	7,1/7,8	5,9/5,7
Acidez Total	-	-	1,8/1,9	3,1/3,4

Tabla 6. Datos de volúmenes de valorante consumido en el desarrollo de cada uno de los métodos analíticos de Dureza Cálcica, Dureza Total, Alcalinidad Total, Acidez Total para el efluente correspondiente al tanque de homogenización.

A partir de los volúmenes obtenidos en el desarrollo de cada uno de los métodos y de acuerdo con los cálculos se obtienen las concentraciones en ppm del efluente que proviene del tanque de homogenización de la planta de tratamiento de

Americana de curtidos al cual llegan todas las aguas residuales que provienen de cada proceso.

En la siguiente tabla N°7 se muestran a continuación las concentraciones de Dureza Cálcica, Dureza Total, Alcalinidad Total, Acidez Total:

Métodos analíticos	24Febrero	31Marzo	28Abril	26 junio
	Concentración en ppm			
Dureza Total	1331,19	1361,29	1311,24	1241,17
Dureza Cálcica	-	1045,9	1221,15	1201,14
Alcalinidad Total	26675	29175	3725	2937,5
Acidez Total	-	-	875	1875

Tabla 7. Datos de concentraciones correspondientes al cálculo de cada uno de los métodos analíticos de Dureza Cálcica, Dureza Total, Alcalinidad Total, Acidez Total.

La siguiente tabla N°8 muestra a continuación los valores de los volúmenes de valorante consumido en el desarrollo de cada uno de los datos analíticos correspondiente al efluente que sale al río, estos fueron tomados respectivamente con las aguas residuales provenientes del afluente del tanque de homogenización:

Métodos analíticos	24Febrero	31Marzo	28Abril	26 junio
	Volumen de valorante consumido en mL			
Dureza Total	6,9/6,9	7,8/7,6	12,0/12,1	9,1/10,2
Dureza Cálcica	-	7,5/8,4	11,2/11,0	10,4/10,0
Alcalinidad Total	34,5/34,0	37/737,3	4,7/4,1	3,4/3,5
Acidez Total	-	-	0,5/0,5	3,1/3,4

Tabla 8. Datos de volúmenes de valorante consumido en el desarrollo de cada uno de los métodos analíticos de Dureza Cálcica, Dureza Total, Alcalinidad Total, Acidez Total para el efluente correspondiente a salida al río.

En la siguiente tabla N° 9 se muestran a continuación, los datos de concentración correspondiente a la salida al río obtenidos a partir de los cálculos de los diferentes métodos:

Métodos analíticos	24Febrero	31Marzo	28Abril	26 junio
	Concentración en ppm			
Dureza Total	690.621	770,693	1201,08	965,9
Dureza Cálctica	-	795,72	1111	1020,92
Alcalinidad Total	17125	18750	2200	1725
Acidez Total	-	-	250	1625

Tabla 9. Datos de concentraciones correspondientes al cálculo de cada uno de los métodos analíticos de Dureza Cálctica, Dureza Total, Alcalinidad Total, Acidez Total.

Eficiencia de Remoción

$$E = (S_0 - S) / S_0 \times 100$$

E: Eficiencia de remoción del sistema, o de uno de sus componentes [%]

S: Carga contaminante de salida

S₀: Carga contaminante de entrada.

A continuación, tabla N°10 correspondiente a la eficiencia de remoción de cada uno de los métodos analíticos de estudio:

Métodos analíticos	24Febrero	31Marzo	28Abril	26 junio
	% de Remoción			
Dureza Total	48,12	43,38	8,4	22,17
Dureza Cálctica	-	23,92	9,02	15,00
Alcalinidad Total	35,80	35,73	40,94	25,10
Acidez Total	-	-	71,43	13,3

Tabla 10. Datos de porcentaje de remoción de los métodos de estudio.

Los datos de porcentajes de remoción obtenidos en la tabla N° 10 obtuvieron porcentajes de remoción de 48,12% de Dureza Total, 23,92% de Dureza Cálctica, 40,94% de Alcalinidad Total y 71,43% de Acidez Total; estos resultados reflejan que los parámetros de Dureza, Alcalinidad y Acidez llegan al sistema acuífero en menor concentración al ser tratadas por la planta de tratamiento de la empresa.

Según la Guía Ambiental para la Industria de Curtido del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de la República de Colombia, el impacto ambiental de los efluentes de curtidos presenta variaciones de pH entre 2,5 y 12,0, estas variaciones afectan considerablemente la vida acuática de las corrientes receptoras.

Los datos de alcalinidad pueden variar de acuerdo con el proceso ya que la alcalinidad está influenciada por el pH, la

composición general del agua, la temperatura y la fuerza iónica.

Por lo general, está presente en las aguas naturales como un equilibrio de carbonatos y bicarbonatos con el ácido carbónico, con tendencia a que prevalezcan los iones de bicarbonato. De ahí que un agua pueda tener baja alcalinidad y un pH relativamente alto o viceversa.

La alcalinidad es importante en el tratamiento del agua porque reacciona con coagulantes hidrolizables (como sales de hierro y aluminio) durante el proceso de coagulación. Además, este parámetro tiene incidencia sobre el carácter corrosivo o incrustante que pueda tener el agua y, cuando alcanza niveles altos, puede tener efectos sobre el sabor. (Martel, Manual. Aspectos fisicoquímicos del agua)

En el agua de las curtiembres la alcalinidad y la acidez son características que pueden coexistir indicando que tiene una alta capacidad para amortiguar cambios en su pH debido a la adición de ácidos o bases. Se considera como posible causa de este efecto el vertimiento de soluciones diluidas de ácidos y bases que son insumos esenciales dentro de la industria de curtiembres. (Escobar 2012)

La EPA no hace recomendaciones respecto a la alcalinidad en fuentes de agua, ya que esta se liga a factores como el pH y la dureza, pero concluye que una fuente no debe mostrar cambios bruscos o repentinos en el contenido de la alcalinidad, pues esto podría indicar un cambio en la calidad del agua. (Martel, Manual. Aspectos fisicoquímicos del agua) Los efluentes de curtiembres descargados a una red de alcantarillado provocan incrustaciones de carbonato de calcio y gran deposición de sólidos en las tuberías. La presencia de sulfuros y sulfatos también acelera el deterioro de materiales de concreto o cemento. (GUÍA AMBIENTAL PARA LA INDUSTRIA DEL CURTIDO Y PREPARADO DE CUEROS, 2006)

Técnicas de Remoción de Dureza en el agua

Una técnica usada en las industrias para el ablandamiento del agua es la utilización de cal, la cal reacciona con los bicarbonatos solubles de calcio y magnesio, que son los que causan la dureza por carbonatos de calcio e hidróxido de magnesio que son insolubles. El ablandamiento del agua con cal es el más usado debido a su bajo costo con respecto a otros compuestos hidróxidos (NaOH o KOH).

El radical hidroxilo el componente reactivo de la cal que convierte CO₂ y HCO₃ en CO₃, precipitando CaCO₃; (Rodríguez, 2010)

De acuerdo con la siguiente reacción:

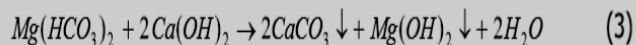
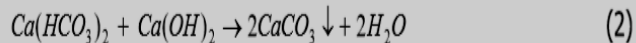
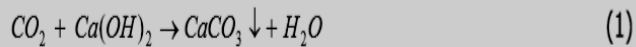


Imagen 1. Recuperada de:

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/valenzuela_m_td/capitulo3.pdf.

Otros sistemas de tratamiento podrían incluir técnicas eficientes para reducir la dureza en el agua, así como la mínima concentración de cationes, tales sistemas como; filtros, ablandamiento con zeolitas que a través de su intercambio iónico elimina la dureza del agua incluyendo el hierro y el magnesio.

La remoción con Resinas de intercambio iónico que remueve los iones indeseables transfiriéndolos a un material sólido, llamado intercambiador iónico, otros sistemas como; Carbón Activado y Osmosis Inversa. (Rodríguez, 2010)

IV. CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se realizó el desarrollo de los métodos analíticos: Acidez Total, Alcalinidad Total, Dureza Cálcica, Dureza Total; según lo contemplado en la Resolución 0631 de 2015. De la empresa Americana de Curtidos LTDA. Y CIA. S.C.A. Obteniéndose concentraciones del Efluente entre 1241,17ppm a 1361,29ppm de Dureza Total, 1045,9ppm a 1221,15ppm de Dureza Cálcica, 3725ppm a 29175ppm de Alcalinidad Total, 875ppm a 1875ppm de Acidez Total. Y afluente entre 690,621ppm a 1201,08ppm de Dureza Total, 795,72ppm a 1020,92ppm de Dureza Cálcica, 1725ppm a 18750ppm de Alcalinidad Total y 250ppm a 1625ppm.
- Se realizó la validación de los métodos de Dureza Total y Dureza Cálcica según los parámetros de Sensibilidad, Linealidad, Límite de Detección y Límite de Cuantificación presentando datos de $R^2 \geq 0,99$ indicando que el método obtuvo un comportamiento lineal, los datos de sensibilidad del método son de 0,0116 y 0,0122 se deduce que se obtuvo valores de sensibilidad buenos, permitiendo detectar los mínimos cambios de concentración del analito, y datos LD en 0,204 de Dureza cálcica y la detección mínima del LC en 0,6081 respectivamente.

- Se realizó análisis de calidad de los diferentes efluentes y se obtuvieron datos de porcentajes de remoción de 48,12% de Dureza Total, 23,92% de Dureza Cálcica, 40,94% de Alcalinidad Total y 71,43% de Acidez Total; que verifican que las aguas que provienen de los procesos de la empresa salen a los sistemas acuíferos en concentraciones menores.

V. BIBLIOGRAFÍA

Naciones Unidas, Derecho al Agua, 2011. Folleto informativo N° 35. Oficina de Nueva York Oficina del Alto Comisionado de las Naciones Unidas para los Derechos Humanos United Nations New York, NY 10017 Estados Unidos de América.

Ramírez, Giraldo. María Alejandra. 2014 estandarización y Verificación de los métodos de Dureza Total y Conductividad en aguas tratadas para el laboratorio de la Asociación Municipal de Acueductos Comunitarios (amac) en el municipio de Dosquebradas. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología.

Arias, González Andrés Mauricio. 2012. Estandarización de la técnica cromatografía de gases capilar para la identificación y cuantificación de fitoesteroles en semillas de luffa cylindrica. Universidad Tecnológica de Pereira Facultad de Tecnología escuela de Química Pereira.

Escobar. Suarez Andrés Felipe. 2012. Identificación y evaluación de la contaminación del agua por curtiembres en el municipio de Villapinzón. Ingeniero Químico, Doctor en Ciencias. Docente Asociado y Director de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Libre. Bogotá, Colombia. Contacto: andresf.suareze@unilibrebog.edu.co. Grupo de Investigación: GIICUD

GUÍA AMBIENTAL PARA LA INDUSTRIA DEL CURTIDO Y PREPARADO DE CUEROS, 2006. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial República de Colombia. Segunda edición, Bogotá D.C. enero e 2006.

Martel Barrenechea Ada. Manual. CAPÍTULO 1 ASPECTOS FÍSICOQUÍMICOS DE LA CALIDAD DEL AGUA. Este manual es presentado y dispuesto por las regulaciones internas de la EPA en Estados Unidos, las Guías de Calidad para Aguas de Consumo Humano de la OMS y las Guías de Calidad de Agua para Bebida del Canadá de 1978.

[1] Standard Methods for the Examination of Water and Wastes Water Edition 20.

Resolución 0631 de 2015. Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible. 17 de marzo de 2015. FA DOC. 03 Versión 2 17/01/2014. Pag 45. Recuperado de:

http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf

Rodríguez. Sergio Alejandro 2010. Dureza del Agua. Especialización y Maestría en Ingeniería Ambiental. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – edUTecNe
<http://www.edutecne.utn.edu.ar> edutecne@utn.edu.ar.