

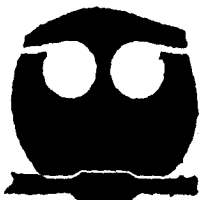


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MEDICION DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES USANDO LA TECNICA POTENCIAL REDOX

TESIS MANCOMUNADA QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERA QUIMICA PRESENTA ANA ISABEL BERNAL GONZALEZ INGENIERO QUIMICO PRESENTA SERGIO ALFONSO MARTINEZ GONZALEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. María del Carmen Durán de Bazúa
VOCAL	Prof. Joan Genescá Llongueras
SECRETARIO	Prof. Victor Manuel Luna Pabello
1er. SUPLENTE	Prof. Landy Irene Ramírez Burgos
2do. SUPLENTE	Prof. José Rosales Oscos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

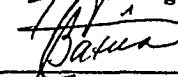
**Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental.
Laboratorio E-301. Facultad de Química. Ciudad Universitaria 04510.
México D.F**

ASESOR DEL TEMA



Dr. Joan Genescá Llongueras

ASESOR TÉCNICO



Dra. Carmen Durán de Bazúa

SUSTENTANTES



Ana Isabel Bernal González



Sergio Alfonso Martínez González

***"EL PRINCIPIO DE TODO ES EL AGUA;
TODO ESTÁ HECHO DE AGUA Y
EN AGUA VOLVERÁ A CONVERTIRSE TODO"***

Tales de Mileto

DEDICATORIAS

A mis padres Angeles y Ricardo por su cariño y comprensión que me brindaron a cada momento y por haberme enseñado a insistir, a tener fe como la tuvieron siempre en mí. Gracias por todas sus enseñanzas.

A mis hermanos Ricardo y Guillermo por su estimación y para que les sea un estímulo a seguir adelante.

A mis amigos que nunca perdieron la fe en mí, en especial a Fede por tu cariño y confianza y a Maru por seguir a mi lado siempre.

Ana Isabel Bernal González

DEDICATORIAS

A mis padres por las enseñanzas y gran apoyo que me dieron en todo momento para llegar a la culminación de una etapa de mi vida.

A mi hermano por estar siempre cuando lo necesité.

A mis amigos por el apoyo que me dieron.

Sergio Alfonso Martínez González.

AGRADECIMIENTOS

A nuestros asesores, Dra. Carmen Durán y Dr. Joan Genescá por su valiosa ayuda y su orientación.

A nuestros maestros, por habernos transmitido sus conocimientos, en especial al Dr. José Luz González y M. en I. Alejandro Anaya.

A la Universidad por habernos formado cultural y profesionalmente.

Enumerar todas las personas e instituciones que nos prestaron ayuda exigiría docenas de páginas, y no correremos el riesgo de desairar a ninguna de ellas con una omisión involuntaria. Nuestro agradecimiento a todos.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I

Introducción.....	1
Limitaciones de la gestión de productos químicos tóxicos y residuos peligrosos.....	3

CAPÍTULO II

Medidas potenciométricas.....	12
Indicaciones de los electrodos. Significación de las determinaciones potenciométricas.....	15
Fundamentos del potencial redox.....	18
Fundamentos de la demanda química de oxígeno.....	20

CAPÍTULO III

Técnica potencial redox.....	22
Demanda química de oxígeno, DQO.....	23
Desarrollo experimental.....	25

CAPÍTULO IV

Análisis de variancia.....	28
Discusión de resultados experimentales.....	32

CAPÍTULO V

Conclusiones.....	48
Recomendaciones.....	49

CAPÍTULO VI

Bibliografía.....	50
-------------------	----

CAPÍTULO VII

Anexo I. Resultados experimentales.....	52
Anexo II. Fabricación del electrodo de platino.....	68
Anexo III. Instructivo de utilización del potenciómetro.....	69

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El empleo de productos químicos industriales en la sociedad moderna ha probado ser un elemento esencial para el desarrollo de las actividades productivas y el logro de las metas sociales y económicas, sin embargo, no está exento de peligros, por lo cual es preciso promover procesos de manejo y eliminación ambientalmente adecuados.

Se ha descubierto, que todo producto químico puede ocasionar un impacto adverso en el ambiente y la salud, si alcanza una concentración o una dosis alta y la duración de la exposición es suficiente para ocasionar un daño.

Por lo anterior, se ha considerado sumamente importante contar con la información científico-técnica sobre las propiedades y efectos de los productos químicos, para establecer reglamentos y mecanismos que prevengan, reduzcan o controlen sus riesgos.

Ante las experiencias de desastres químicos y los problemas detectados en los diferentes aspectos que involucra la gestión de los productos químicos peligrosos, se ha llegado a la conclusión de que la manera más apropiada para reducir sus riesgos, es el empleo del enfoque del ciclo de vida integral, es decir, controlarlos desde su cuna hasta su tumba, lo cual plantea la necesidad de una coordinación intersectorial eficaz y eficiente.

Todo lo expuesto implica que los gobiernos de los diferentes países deben de contar con funcionarios y personal capacitados para realizar o interpretar los estudios de evaluación de peligros, determinación de riesgos, definición de riesgos socialmente aceptables, así como entrenados para tomar decisiones y fundamentar su legislación y control de riesgos químicos con base en análisis de riesgo-beneficio o de costo-beneficio.

En la actualidad los países más industrializados del mundo, como los de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), han establecido programas para la evaluación sistemática y, en su caso, reglamentación y control de los productos químicos industriales, los cuales hasta muy recientemente sólo eran regulados casuísticamente.

En México, la industria química es uno de los segmentos más dinámicos de la economía, lo cual se aprecia a través de su contribución al producto interno bruto (equivalente a 226,614 millones de dólares en 1991), y su crecimiento (3.1% en el mismo año, comparado con el resto de la industria manufacturera: 3.7%) (1).

Las exportaciones de esta industria corresponden principalmente a materias primas, productos petroquímicos y, en menor grado, productos manufacturados, siendo destinadas sobre todo a los Estados Unidos, Japón, Argentina, Colombia y Bélgica, dando lugar a un ingreso que equivalió a 1,880 millones de dólares en 1991 (1).

Las importaciones provienen en primer lugar de los Estados Unidos y en menor grado de Alemania, Francia, Reino Unido y Japón, significando un desembolso importante, que en 1990 correspondió a 2,649 millones de dólares. Cabe señalar que, como el país no cuenta prácticamente con industrias que generen nuevos ingredientes activos, éstos son importados de países en los que las industrias productoras tienen que realizar las investigaciones toxicológicas requeridas por ellos para aprobar su ingreso al comercio (1).

En cuanto a los residuos industriales, se producen aproximadamente 450,000 toneladas diariamente en todo el territorio nacional, de las cuales 337,000 corresponden a las actividades mineras extractivas y de fundición de metales no ferrosos; 81,000 resultan de la industria de procesos de química básica orgánica e inorgánica y 31,000 toneladas son residuos agroindustriales (principalmente de las industrias del azúcar, café y concentradoras de jugos y aceites), lo cual representa 164'250,000 toneladas al año (1).

Del volumen anterior, 5'292,000 al año (14,500 ton/día), corresponden a residuos considerados como peligrosos, la mayoría de los cuales son generados por los procesos de la química básica orgánica e inorgánica y petroquímica (1).

La capacidad instalada para el tratamiento de los residuos industriales peligrosos y no peligrosos incluye (1):

- cinco plantas para el reciclaje de disolventes,
- seis plantas para el reciclaje de baterías automotrices e industrias para la recuperación del plomo,
- una planta para la recuperación de polvos que contienen zinc,

- una planta para la recuperación de aceites que contienen lubricantes,
- cuatro plantas para la recuperación de chatarra de aluminio,
- una planta para la recuperación de níquel,
- tres plantas incineradoras, de las cuales dos son privadas,
- tres confinamientos controlados de servicio público para la disposición final de residuos peligrosos, y
- cuatro confinamientos controlados de servicio privado para residuos industriales no peligrosos.

LIMITACIONES EN EL MANEJO DE PRODUCTOS QUÍMICOS TÓXICOS Y RESIDUOS PELIGROSOS

Al igual que sucede en otros países del mundo, en México se ha abordado la reglamentación y el control de los productos químicos desde la perspectiva de sus implicaciones sectoriales en forma tal que un mismo producto químico puede estar sujeto, por ejemplo, a la legislación ambiental, sanitaria, fitosanitaria, laboral y de transporte.

Lo anterior es una de las razones de la falta de armonización entre los términos jurídicos que se emplean al hacer referencia a las sustancias químicas tóxicas o peligrosas en distintos ordenamientos legales, y explica el que no haya coincidencia en la conceptualización y definición de los riesgos derivados de su manejo y eliminación.

Se han publicado una variedad de listados de sustancias tóxicas y materiales peligrosos por las diversas Secretarías con diversos propósitos, entre otros, el definir el universo de productos químicos y actividades riesgosas que lo involucran que deberá ser sujeto a normatividad, medidas arancelarias o al control de importaciones, sin que tampoco haya concordancia en la selección de todos ellos.

La expedición de normas no ha estado sujeta a reglas claras, de manera que cada dependencia ha seguido su propio procedimiento, lo cual ha llevado en ocasiones, a normar un mismo producto o un mismo proceso con diferente grado de rigor.

La normatividad respecto a los productos químicos, desechos peligrosos y actividades que los involucran, en muchos aspectos es incompleta y en otros es

obsoleta, en particular en lo que respecta a las metodologías para el análisis químico.

En México se tiene la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, que señala una serie de conceptos que son la guía para la interpretación de la ley, sus reglamentos y sus normas. De entre ellos destacan los que se aplicarían para la industria química, resumidos en el siguiente cuadro:

CONTAMINACIÓN: La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico;

CONTAMINANTE: Toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural altere o modifique su composición y condición natural;

CONTROL: Inspección, vigilancia y aplicación de las medidas necesarias para el cumplimiento de las disposiciones establecidas en el ordenamiento;

EMERGENCIA ECOLÓGICA: Situación derivada de actividades humanas o fenómenos naturales que al afectar severamente sus elementos, ponen en peligro a uno o varios ecosistemas;

IMPACTO AMBIENTAL: Modificación del ambiente ocasionada por la acción del hombre o de la naturaleza;

MANIFESTACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL: El documento mediante el cual se da a conocer, con base en estudios, el impacto ambiental, significativo y potencial que generaría una obra o actividad, así como la forma de evitarlo o atenuarlo en caso de que sea negativo;

PREVENCIÓN: El conjunto de disposiciones y medidas anticipadas para evitar el deterioro del ambiente;

RESIDUO: Cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó;

RESIDUOS PELIGROSOS: Todos aquellos residuos, en cualquier estado físico que, por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológicas, infecciosas o irritantes, representan un peligro para el equilibrio ecológico y el ambiente.

De acuerdo con lo anterior, la posibilidad de articular y armonizar las políticas sectoriales se puede dar a través de los criterios ecológicos que expida la secretaría con apoyo, coordinación y con la opinión de otras dependencias federales, atendiendo a lo que prescriben los artículos 21 y 22 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.

Así pues, son los criterios ecológicos el instrumento fundamental para la coordinación y armonización de las políticas sectoriales aunque en este sentido cabe aclarar que hasta la fecha no se han generado los criterios relativos a los productos químicos y residuos peligrosos que deberían ser formulados y expedidos por: SEDESOL en coordinación con SECOFI, SSA y SARH.

Es por esto, que se tiene que legislar la descarga de contaminantes, y es a través de las *Normas Oficiales Mexicanas (NOM)*.

En ellas hay parámetros de medición con los que se caracteriza dicha descarga y se puede saber si se descargan al drenaje o se envían a tratamiento.

Las Normas Oficiales Mexicanas deberán contener:

I. La denominación de las normas, su clave y en su caso, la mención a las normas en que se basa;

II. La identificación del producto, servicio, método, proceso, instalación o, en su caso, del objeto de la norma conforme a lo dispuesto en el artículo precedente;

III. Las especificaciones y características que correspondan al producto, servicio, método, proceso, instalación o establecimiento que se determinen en la norma en razón de su finalidad;

IV. Los métodos de prueba aplicables en relación con la norma y en su caso, los de muestreo;

V. Los datos y demás información que deban contener los productos o, en su defecto, sus envases o empaques así como el tamaño y características de las diversas indicaciones;

VI. El grado de concordancia con normas y recomendaciones internacionales cuando existan;

VII. La bibliografía que corresponda a la norma;

VIII. La mención de la o las dependencias que vigilarán el cumplimiento de las normas cuando exista concurrencia de competencias; y

IX. Las otras menciones que se consideren convenientes para la debida comprensión y alcance de la norma.

Un ejemplo de lo dicho anteriormente es la siguiente norma oficial mexicana, tomada arbitrariamente.

NORMA Oficial Mexicana NOM-CCA-007-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la cerveza y de la malta.

CONSIDERANDO

Que las descargas de aguas residuales en las redes colectoras, ríos, cuencas, cauces, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en los terrenos, provenientes de la industria de la cerveza y de la malta, provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesario fijar los límites máximos permisibles que deberá satisfacer dichas descargas.

1. OBJETO

Esta norma oficial mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la cerveza y de la malta.

2. CAMPO DE APLICACIÓN

La presente norma oficial mexicana es de observancia obligatoria para lo responsables de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de los procesos de la industria de la cerveza y de la malta.

3. REFERENCIAS

- *NMX-AA-3: Muestreo de aguas residuales.
- NMX-AA-4: Determinación de sólidos sedimentables en aguas residuales -Método del cono Imhoff.
- NMX-AA-5: Aguas -Determinación de grasas y aceites -Método de extracción Soxhlet.
- NMX-AA-8: Determinación de pH -Método potenciométrico.
- NMX-AA-28: Aguas -Determinación de demanda bioquímica de oxígeno -Método de incubación por diluciones.
- NMX-AA-34: Determinación de sólidos en agua -Método gravimétrico.
- NMX-AA-42: Análisis de agua -Determinación del número más probable de coliformes totales y fecales -Método de tubos múltiples de fermentación.
- NOM-CCA-001-ECOL: Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las centrales termoeléctricas convencionales.

* Las siglas NMX-AA significan normas mexicanas - Análisis de agua

4. DEFINICIONES

Para efectos de esta norma se asumen las definiciones que se mencionan en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, Ley de Aguas Nacionales y Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas, además de las siguientes:

4.1 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar varias muestras simples.

4.2 Muestra simple

La que se tome ininterrumpidamente durante el período necesario para completar un volumen proporcional al caudal, de manera que éste resulte representativo de la descarga de aguas residuales, medido en el sitio y en el momento del muestreo.

4.3 Parámetro

Unidad de medición, que al tener un valor determinado, sirve para mostrar de una manera simple las características principales de un contaminante.

5. Especificaciones

5.1 Las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de la cerveza y de la malta deben cumplir con las especificaciones que se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Límites máximos permisibles de los parámetros de medición.

PARÁMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	150	180
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0	1.2
Grasas y Aceites (mg/L)	30	36
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	150	180

5.1.1 Para fines de la presente norma se entenderá por límite máximo permisible promedio diario, los valores, rangos y concentraciones de los parámetros que debe cumplir el responsable de la descarga, en función del análisis de muestras compuestas de las aguas residuales provenientes de esta industria.

5.1.2 Para fines de la presente norma se entenderá por límite máximo permisible instantáneo, los valores, rangos y concentraciones de los parámetros que debe

cumplir el responsable de la descarga, en función del análisis de muestras compuestas de las agua residuales provenientes de esta industria.

5.1.3 En el caso de que el agua de abastecimiento contenga alguno de los parámetros que se encuentran regulados en esta norma, no será imputable al responsable de la descarga, y éste tendrá el derecho a que la autoridad competente le fije, previa solicitud, condiciones particulares de descarga que tomen en consideración lo anterior.

5.2 Los límites máximos permisibles de coliformes totales, medidos como número más probable por cada 100 mL, en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de la cerveza y de la malta, considerando o no, las aguas de servicios son:

5.2.1 10,000 como límite promedio diario y 20,000 como límite instantáneo cuando se permita el escurrimiento libre de las aguas residuales de servicios o su descarga a un cuerpo receptor, mezcladas con las aguas residuales del proceso industrial.

5.2.2 Sin límite, en el caso de que las aguas residuales de servicios se descarguen separadamente y el proceso para su depuración prevea su infiltración en terreno, de manera que no se cause un efecto adverso en los cuerpos receptores.

5.3 Condiciones particulares de descarga

En el caso de que se identifiquen descargas que a pesar del cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos en esta norma causen efectos negativos en el cuerpo receptor, la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos a través de la Comisión Nacional del Agua, fijará condiciones particulares de descarga para señalar límites máximos permisibles más estrictos de los parámetros de la tabla 1; además, podrá establecer límites máximos permisibles si lo considera necesario, en los siguientes parámetros:

Alcalinidad/Acidez

Color

Conductividad eléctrica

Demanda química de oxígeno

Fósforo total

Nitrógeno total

Sólidos disueltos totales
 Temperatura
 Tóxicos orgánicos
 Sustancias activas a azul de metileno
 Unidades de toxicidad aguda con Daphnia magna

6. MUESTREO

6.1 Los valores de los parámetros en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de la cerveza y de la malta a cuerpos receptores, se obtendrá del análisis de muestras compuestas que resulten de la mezcla de las muestras simples, tomadas estas en volúmenes proporcionales al caudal, medido en el sitio y en el momento del muestreo de acuerdo con la tabla 2.

Tabla 2. Intervalo entre toma de muestras simples a partir de las horas por día que opera el proceso generador de la descarga.

HORAS POR DÍA QUE OPERA EL PROCESO GENERADOR DE LA DESCARGA	NÚMERO DE MUESTRAS	INTERVALO ENTRE TOMA DE MUESTRAS SIMPLES (HORAS)	
		MÍNIMO	MÁXIMO
HASTA 8	4	1	2
MÁS DE 8 Y HASTA 12	4	2	3
MÁS DE 12 Y HASTA 18	6	2	3
MÁS DE 18 Y HASTA 24	6	3	4

6.2 En el caso que durante el período de operación del proceso generador de la descarga, ésta no se presente en forma continua, el responsable de dicha descarga deberá presentar a consideración de la autoridad competente, la información en la que se describa su régimen de operación de la misma y el programa de muestreo para la medición de los parámetros contaminantes.

6.3 El reporte de los valores de los parámetros de las descargas de aguas residuales obtenidos mediante el análisis de las muestras compuestas a que se refiere el punto 6.1, se integrará en los términos que establezca la autoridad competente.

7. MÉTODOS DE PRUEBA

Para determinar los valores de los parámetros señalados en la tabla 1, se deberán aplicar los métodos de prueba que se establecen en las normas mexicanas en el punto 3.

8. VIGILANCIA

La Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos por conducto de la Comisión Nacional del Agua, es la autoridad competente para vigilar el cumplimiento de la presente norma oficial mexicana, coordinándose con la Secretaría de Marina cuando las descargas sean al mar y con la Secretaría de Salud cuando se trata de saneamiento ambiental.

9. SANCIONES

El incumplimiento de la presente norma oficial mexicana será sancionado conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley de Aguas Nacionales y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

Con la anterior norma oficial mexicana se trata de ejemplificar que la *Demanda Química de Oxígeno*, es un parámetro contemplado para la caracterización de aguas residuales, que aunque no está contemplado como una especificación indicada en el punto 5.1 de la norma, sí está marcada dentro del punto 5.3 como condición particular de descarga.

Para medir la demanda química de oxígeno se sigue un método aprobado por la APHA y es el método de refluo de dicromato. Este método tiene muchas limitantes, por lo que en esta investigación se propondrá una técnica alternativa basada en la potenciometría, que recibe el nombre de "*POTENCIAL REDOX*".

En el siguiente capítulo se darán los fundamentos teóricos que apoyaron la investigación.

CAPÍTULO II

Las reacciones de oxidación-reducción o "Redox" desempeñan una función importante en muchas de las reacciones que se producen en las aguas naturales y en procesos de tratamiento de aguas y desechos. El comportamiento de los compuestos que contienen carbono, nitrógeno, azufre, hierro y manganeso en aguas naturales y en procesos de tratamiento tiene gran influencia en las reacciones redox. Estas se encuentran en muchos de los análisis que se llevan a cabo en aguas y desechos; por ejemplo, las pruebas de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y de demanda química de oxígeno (DQO) y los análisis de oxígeno disuelto se basan en ellas. Muchos de los productos químicos que se utilizan en los procesos de tratamiento de aguas y desechos tienen como función alterar la naturaleza química de los constituyentes del agua y los desechos por procesos de oxidación-reducción, tal es el caso del cloro, el dióxido de cloro, el permanganato, el peróxido de hidrógeno, el oxígeno, el ozono y el dióxido de azufre. Las fracciones de oxidación-reducción catalizadas por enzimas (microorganismos) forman la base de los procesos de tratamiento de desechos como son los de lodos activados, la "filtración" biológica y la digestión. Estas reacciones redox de origen microbiano también son importantes en la transformación de nutrimentos, metales y otras especies químicas en las aguas naturales.

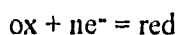
MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS

Sistemas de electrodos

La forma general de la ecuación de Nernst es ⁽⁸⁾:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{ox}\}}{\{\text{red}\}}$$

Para la reacción



donde "ox" y "red" indican especies oxidadas y reducidas, respectivamente. Esta ecuación indica que las actividades de las especies oxidadas y reducidas son factores para determinar el potencial de un electrodo. Este hecho se puede aprovechar para medir el potencial de un electrodo a diversas actividades conocidas de las especies reaccionantes y después aplicar la relación potencial/actividad para determinar las actividades en soluciones desconocidas a partir de medidas de potencial de estas soluciones. Si se desea alcanzar este objetivo para la medida de una sola especie con una sola actividad iónica, se deben vencer varias dificultades.

Primero, el electrodo indicador sólo debe responder a la actividad de uno de los componentes de la reacción que se lleva a cabo en él; esto significa que los otros componentes de la reacción deben mantenerse constantes. En segundo lugar, la respuesta del electrodo debe ser específica a la actividad del ion o de las especies que se miden. Esto es, el electrodo debe ser selectivo. Tercero, el llamado electrodo indicador debe ser parte de una celda electroquímica donde otro electrodo, el electrodo de referencia, tiene un potencial que permanece constante en el intervalo de condiciones en que se utilizan las celdas.

El electrodo indicador y el electrodo de referencia se unen externamente por medio de un voltímetro (potenciómetro) que tiene una resistencia interna casi infinita. Debido a esta corriente, la reacción del electrodo indicador no se desvía en forma apreciable del equilibrio y no hay consumo importante de las especies de interés en el electrodo. El contacto interno entre los electrodos indicador y de referencia se hace por medio de un puente salino o unión líquida que permite el paso de iones pero no el mezclado de las soluciones. El potencial de la celda es:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{electrodo de referencia}} + E_{\text{electrodo indicador}} + E_{\text{unión}}$$

donde $E_{\text{unión}}$ es el potencial a través de la unión líquida.

Los valores $E_{\text{electrodo de referencia}}$ y $E_{\text{unión}}$ se diseñan para ser prácticamente constantes, de modo que en una situación ideal

$$E_{\text{celda}} = \text{constante} + E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{ox}\}}{\{\text{red}\}}$$

donde

constante = $E_{\text{electrodo de referencia}} + E_{\text{unión}}$

y

$$E_{\text{electrodo indicador}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{ox}\}}{\{\text{red}\}}$$

Si es posible mantener constante una de las actividades de los componentes de la reacción en el electrodo indicador, la celda se puede utilizar para medir la actividad del otro componente.

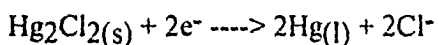
Electrodo de Calomel

El electrodo normal de hidrógeno (un alambre de platino en una solución 1.288 N de HCl ($\{H^+\}=1$) en que se hace burbujear $H_2(g)$ a una atmósfera de presión) se utilizó para definir la escala normal de potenciales de electrodo. Este electrodo no conviene para ser utilizado en manipulaciones diarias; de modo que, para este propósito, se han desarrollado una serie de electrodos de referencia secundarios. Uno de los más utilizados en el laboratorio es el electrodo de Calomel saturado.

El electrodo (fig. 1) consta de un alambre de platino fijo en una pasta que es una mezcla de mercurio ($Hg(l)$) cloruro mercurioso (Calomel, $Hg_2Cl_2(s)$) y cloruro de potasio (KCl). La pasta está en contacto con una solución que está saturada con KCl y Hg_2Cl_2 . El electrodo se puede representar como



El puente salino o unión líquida entre la unión saturada de KCl/ Hg_2Cl_2 y la solución que se mide puede hacerse a través de un tubo capilar lleno de fibra de asbesto. El potencial del electrodo de Calomel saturado se determina por la reacción :



y es de +0.244 volt a 25°C. Como tanto el $Hg_2Cl_2(s)$ y el $Hg(l)$ tienen actividad unitaria el potencial del electrodo se puede escribir como :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\{Cl^{-}\}^2}$$

y puesto que $\{Cl^{-}\}$ es constante (la solución de KCl es saturada), el potencial del electrodo debe ser constante a una temperatura determinada, o sea

$$E = E^{\circ} - \text{constante} = +0.244 \text{ volt a } 25^{\circ}\text{C.}$$

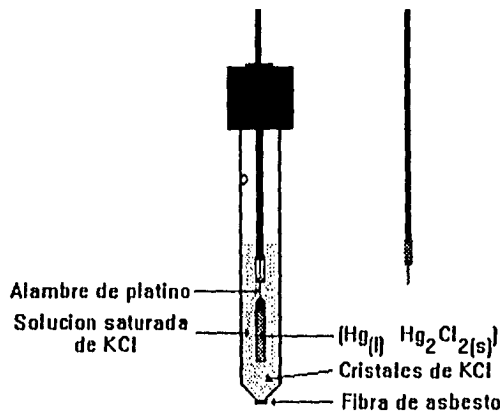


Figura 1. Electrodo de referencia de calomel.

INDICACIONES DE LOS ELECTRODOS. SIGNIFICACIÓN DE LAS DETERMINACIONES POTENCIOMÉTRICAS

Se distinguen dos casos: 1) cuando el electrodo considerado es inatacable (ya sea inerte o indiferente), es decir, que no participa en ninguna reacción química o electroquímica en las condiciones de medida; 2) el electrodo es atacable por la disolución, pudiendo ser oxidado (metal en general) o bien reducido (óxido o sal) en el curso de la medición.

Electrodos inatacables

Su misión es únicamente ceder o aceptar electrones. Todos son conductores. Los electrodos de oro, platino pulido, grafito o platino recubierto de PtO_2 cumplen estas condiciones hasta cerca de potenciales muy oxidantes. El mercurio, la plata y otros metales se comportan también como electrodos inatacables cuando se opera en medios muy poco oxidantes.

Potenciales mixtos.- Algunas sustancias pertenecientes a sistemas redox distintos, pueden llegar a no reaccionar químicamente una con la otra, sin embargo, pueden cambiar electrones en un electrodo a una velocidad notable. Así, por ejemplo, una mezcla de dicromato y de tiocianato; una y otra pertenecen a sistemas muy lentos: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ y $\text{SCN}^-/\text{SO}_4^{2-}$. Por otra parte, la reacción química entre las dos sustancias es igualmente muy lenta, por lo que ambas pueden coexistir en disolución; pero las curvas $i=f(E)$ (fig. 2) indican que en el electrodo hay un gran número de electrones cambiados por unidad de tiempo. Esto se comprueba, efectivamente, porque se establece rápidamente un potencial estable E_M .

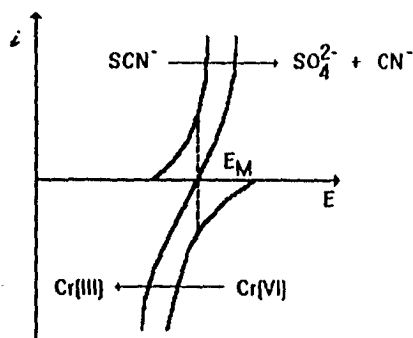


Figura 2. Potencial mixto [Según R. Gauguin]⁽¹¹⁾

Se denominan potenciales mixtos a aquellos que resultan de la acción de sustancias pertenecientes a sistemas redox diferentes. En principio, se puede utilizar dicho potencial para seguir una reacción en la cual intervenga una sola de las sustancias electroactivas.

Influencia del oxígeno disuelto.- El oxígeno disuelto en el agua también puede intervenir en la determinación de potenciales mixtos. Otro tanto sucede con el ion tiosulfato, perteneciente a un sistema lento ($S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$). Cuando ambos están en disolución, las sustancias electroactivas son el ion $S_2O_3^{2-}$ y el oxígeno disuelto (fig. 3); el potencial mixto E_M depende de la concentración existente en tiosulfato y en oxígeno.

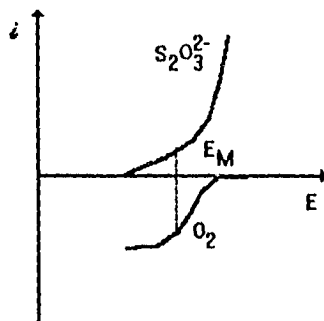


Figura 3. Potencial mixto con el oxígeno
(Según J. Courcier)(11)

En el caso de un sistema rápido, como por ejemplo, el Fe^{3+}/Fe^{2+} , si la concentración en Fe^{3+} llega a ser muy pequeña, el oxígeno disuelto es entonces electroactivo en lugar del ion Fe^{3+} , convirtiéndose en un potencial mixto de Fe^{2+}/O_2 (fig. 4).

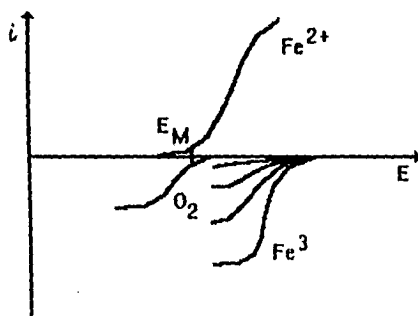


Figura 4. Potencial límite con el oxígeno⁽¹¹⁾

Electrodos atacables

Son aquellos electrodos capaces de participar en una reacción de oxidación o de reducción. En este caso al determinar el potencial del electrodo, debemos considerar no sólo las curvas de intensidad-potencial de las diferentes sustancias en disolución, sino también las debidas al electrodo mismo.

FUNDAMENTOS DEL POTENCIAL REDOX

La medida del llamado "*potencial redox*" de las aguas naturales, las aguas residuales y los sistemas de tratamiento de agua la han considerado ciertos investigadores como un índice útil del estado del agua (o sea, si es aerobio o anaerobio) o del grado de tratamiento (grado de oxidación biológica de la materia orgánica en las aguas residuales). La medida del potencial redox ha encontrado uso en situaciones no biológicas como es el control de cloración y descloración de efluentes de aguas negras. El potencial redox se mide en una celda galvánica compuesta por un electrodo de referencia (por ejemplo, calomel) y un electrodo indicador de un metal muy noble (como platino u oro). El electrodo de calomel es el cátodo y el platino inerte o el electrodo de oro es el ánodo. El ánodo está construido de un metal muy noble, de modo que el potencial de oxidación es

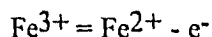
menor que cualquiera de los componentes oxidables en la solución.

Así pues, el ánodo es el punto de oxidación de los constituyentes de la solución, pero lo ideal es que no se vea afectado él mismo.

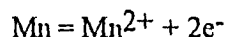
El electrodo que, por el valor de potencial alcanzado, da la información sobre la concentración o la naturaleza de las sustancias susceptibles de cambiar los electrones, es llamado *electrodo indicador*.

Algunos electrodos adquieren un valor de potencial constante, cualquiera que sea la composición de la disolución, por lo que son empleados como *electrodos de comparación o de referencia*.

Las medidas de potencial redox en las aguas naturales y en las aguas residuales son difíciles de interpretar. Los únicos potenciales que pueden registrarse en la celda potencial redox son los que corresponden a las especies que pueden reaccionar en la superficie del electrodo indicador; a estas especies se les llama electroactivas. En las aguas naturales sólo unas cuantas reacciones se verifican en la superficie del electrodo, por ejemplo,



y



Todas las reacciones redox de importancia que intervienen en el ciclo del nitrógeno, el ciclo del azufre y el ciclo del carbono no se completan en el electrodo indicador en una celda potencial redox. Cuando más, la lectura del voltaje producida en una celda potencial redox refleja muchas reacciones; es un "*potencial mixto*" y su valor es difícil de interpretar, sino es que es imposible, en términos químicos fundamentales. Más aún, cuando una combinación de electrodo potencial redox se sumerge en aguas, la lectura del voltaje varía con el tiempo, casi siempre descendiendo de la original. Este comportamiento se debe al proceso general de "*polarización y envenenamiento*" de la superficie del electrodo indicador por la acumulación de productos sobre ella.

A pesar de estas limitaciones se han empleado ampliamente las medidas potencial redox en los sistemas biológicos, en donde se les considera como

índices o medidas ideales más que como indicadores fundamentales de un medio químico específico. Puede ser de uso cualitativo.

FUNDAMENTOS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Introducción

La demanda química de oxígeno (DQO), se utiliza como una medida del equivalente del contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación, por un oxidante químico fuerte. Para las muestras de una fuente específica, la DQO puede relacionarse empíricamente con la DBO, el carbono orgánico o la materia orgánica. La prueba es útil para monitorear y controlar después de haber establecido la correlación. Se prefiere el método de reflujo del dicromato a los procedimientos que utilizan otros oxidantes, debido a su mayor capacidad oxidante, a su aplicabilidad, a su mayor variedad de muestras y a su fácil manipulación. La oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos es del 95 al 100 por 100 del valor teórico. La piridina y los compuestos relacionados con ella, resisten la oxidación, y los compuestos orgánicos volátiles, sólo son oxidados en la medida en que permanecen en contacto con el oxidante. El amoníaco, presente en la materia orgánica que contiene nitrógeno, o liberado desde ella, no es oxidado en ausencia de una concentración significativa de iones cloruro libres.

Selección del método

El método de reflujo abierto, es adecuado para una amplia gama de residuos en los que se prefiere un gran tamaño de muestra. Los métodos de reflujo cerrados son más económicos en cuanto al uso de sales metálicas, como reactivos, pero requieren homogeneización de las muestras que contengan sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles. Es posible obtener en el mercado ampollas y tubos de cultivo, con reactivos medidos previamente. Basta seguir las instrucciones proporcionadas por el fabricante.

Interferencias y limitaciones

Los compuestos alifáticos de cadena lineal volátiles no se oxidan de forma apreciable. Esto ocurre en parte porque los compuestos orgánicos volátiles están presentes en forma de vapor y no entran en contacto con el líquido oxidante. Los compuestos alifáticos de cadena lineal se oxidan con mayor eficacia cuando se

añade sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador. Sin embargo, el Ag_2SO_4 reacciona con el cloro, el bromo y el yodo, para producir precipitados oxidados sólo parcialmente. Las dificultades causadas por los haluros pueden ser superadas en gran medida, aunque no del todo, mediante la formación de un complejo, con el sulfato de mercurio (HgSO_4) antes del procedimiento de reflujo. Si bien se ha especificado 1g de HgSO_4 para 50 mL de muestra, es posible utilizar una cantidad menor cuando se sabe que la concentración de cloruro de la muestra es inferior a 2,000 mg/L, siempre que se mantenga una proporción 10:1 de $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$. No utilizar la prueba para muestras que contengan más de 2,000 mg de Cl^-/L . Se dispone de técnicas diseñadas para medir la DQO en aguas saladas⁽²⁾.

El ion nitrito (NO_2^-) da valores de DQO de 1.1 mg de O_2/mg de $\text{NO}_2^- \text{-N}$. Ya que las concentraciones de NO_2^- en el agua raramente exceden de 1 o 2 mg de $\text{NO}_2^- \text{-N/L}$, la interferencia se considera no significativa y suele ser ignorada. Para eliminar una interferencia significativa debida al NO_2^- , deben añadirse 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de $\text{NO}_2^- \text{-N}$ presente en el volumen de muestra utilizado; puede añadirse la misma cantidad de ácido sulfámico al vaso de reflujo que contenga el blanco de agua destilada.

Las especies inorgánicas reducidas, tales como el ion ferroso, el sulfuro, el ion manganoso, etc., resultan oxidadas cuantitativamente, bajo las condiciones de la prueba. Para muestras que contengan niveles significativos de estas especies, puede suponerse una oxidación estequiométrica a partir de la concentración inicial conocida de las especies que interfieren y se pueden hacer las correcciones para el valor de DQO obtenido.

METODO DE REFLUJO ABIERTO

Método volumétrico de oxígeno con dicromato de potasio (APHA, 1992)

Discusión general

El método se basa en una oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica oxidable, que se encuentra en el agua en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El exceso de agente oxidante después de un período de reflujo a 150°C durante 2 horas, se determina con una solución valorada de sulfato ferroso amoniacal, en presencia de un complejo ferroso de orto-fenantrolina (ferroin indicador) como indicador interno. El valor obtenido se introduce a una ecuación, cuyo desarrollo da como resultado la concentración (mg/L) de materia oxidable químicamente.

CAPÍTULO III

Técnica del potencial Redox

Equipo empleado

Se utilizaron dos electrodos uno de calomel y otro de platino, el de calomel funciona como electrodo de referencia y el de platino como electrodo indicador, unidos a través de un potenciómetro.

Procedimiento

Se enjuagan los electrodos con agua destilada, y se introducen en la muestra a analizar. El volumen de la muestra debe ser tal que cubra a los electrodos hasta la mitad de su tamaño.

La lectura registrada en el potenciómetro se toma cada 10 minutos, durante 40 minutos.

La primera lectura se toma a los 10 minutos, después de haber introducido los electrodos en la muestra, pues en este tiempo ya se estabilizaron los electrodos.

Para las muestras que son sustancias puras y se sabe por la literatura que son reductoras, se necesita crear una atmósfera inerte, debido a que el oxígeno disuelto en la muestra reaccionaría con la sustancia, oxidándola, implicando que la lectura registrada no corresponda a la especie reductora deseada.

Para crear la atmósfera inerte, se burbujea nitrógeno a la muestra, cuidando que el burbujeo no sea muy fuerte para que no se dañen los electrodos; el recipiente contenedor de la muestra debe estar tapado, dejando un orificio descubierto para que salga el nitrógeno inyectado y evitar el retorno del oxígeno.

Demanda química de oxígeno, DQO

Equipo empleado

El equipo empleado es un Behr, el cual consta de una parrilla con control de temperaturas y tiempo de calentamiento para 24 muestras, 2 canastillas metálicas con 24 vasos de reacción, de 200 mL de capacidad, cada uno de ellos con un tubo refrigerante que permite la condensación, mediante enfriamiento con aire, de los vapores generados durante el período de reflujo.

Tratamiento de la muestra

Añadir en el recipiente de reflujo: 10 mL de muestra diluída con agua destilada en proporciones 1:50 para muestras concentradas y 5:50 para aquellas provenientes del sistema de tratamiento; agregar posteriormente 0.2 g de sulfato mercúrico, 5 mL de dicromato de potasio 0.25 N, colocar el refrigerante y añadir lentamente 15 mL de solución de sulfato de plata en ácido sulfúrico concentrado. Para preparar el blanco (testigo) la única variación al procedimiento anterior es que se agregan 10 mL de agua destilada en vez de la muestra de agua residual.

Reflujo

Colocar los matraces de reacción en la parrilla eléctrica, manteniéndolos en reflujo a 150°C, durante 2 horas.

Valoración de la muestra

Al acabarse el reflujo (después de 2 horas), una parte del dicromato ya ha reaccionado con la materia orgánica. El dicromato restante se valora de la siguiente manera:

a) Agregar al recipiente de reflujo 40 mL de agua destilada y 2 gotas de ferroín-indicador, homogeneizar. Aunque la cantidad de este indicador no es crítica, utilícese el mismo volumen para todas las titulaciones.

b) Titular con sulfato ferroso amoniacal (FAS) 0.1 N. Tómese como punto final de la valoración (titulación) el primer cambio de color manifiesto desde el azul verdoso al marrón rojizo.

Obtención de resultados

La fórmula empleada es la siguiente:

$$\frac{\text{mg DQO}}{\text{L}} = (A - B) N \frac{8000}{\text{mL muestra (F)}}$$

donde:

A: Volumen de sulfato ferroso amoniacal gastado para valorar el blanco (testigo).

B: Volumen de sulfato ferroso amoniacal gastado para titular la muestra.

N: Normalidad del sulfato ferroso amoniacal (FAS).

F: Fracción volumétrica decimal de la muestra inicial de la cual se tomó la alícuota de 10 mL para la determinación.

NOTA: Para calcular la normalidad del sulfato ferroso amoniacal se usa la siguiente fórmula:

$$\text{NORMALIDAD} = \frac{(\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) (N \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{[\text{mL Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}$$

Preparación de reactivos

Ácido sulfúrico con sulfato de plata. Disolver 10.12 g de sulfato de plata en 1 L de ácido sulfúrico concentrado.

NOTA: La disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico concentrado tiene una vida media entre 1 y 2 días.

Solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ 0.25 N. Disolver 12.25 g de dicromato de potasio (previamente secado a $103^\circ C$, durante 2 horas), en agua destilada y aforar a 1000 mL.

Solución estándar de sulfato ferroso amoniacal (FAS) 0.1 N. Disolver 39.2 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado en agua destilada, agregar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado y aforar a 1000 mL.

Solución indicadora de ferroína. Disolver 0.3712 g de 1,10-Fenantrolina monohidratada, junto con 0.1737 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua destilada y aforar a 25 mL.

Desarrollo experimental

Se sabe que, cuando una especie es oxidante, su valor de potencial es positivo y que, una especie reductora, tiene un valor de potencial negativo.

Para aguas residuales, si su valor de potencial es negativo implica que hay un alto contenido de materia orgánica, debido a que el medio es anaerobio.

La primera parte de la experimentación consistió en probar la técnica, es decir, comprobar lo expuesto en los dos párrafos anteriores; para ello, se hicieron pruebas con sustancias puras altamente oxidantes y reductoras.

Como sustancias oxidantes se utilizaron permanganato y dicromato de potasio y como reductoras formaldehído.

Se midió el potencial de estas sustancias a diferentes concentraciones que fueron:

dicromato	0.2 M
	0.02 M
	0.002 M.

permanganato	0.4 M
	0.04 M
	0.004 M.
formaldehido	10.0 M
	1.0 M
	0.1 M.

Durante un periodo de tiempo de 40 minutos, tomando la lectura cada 10 minutos.

Como la lectura resultante por la celda potencial redox varía con la cantidad de oxígeno disuelto y lo que se está analizando es una sustancia reductora, implica que ésta se va a oxidar con el oxígeno disuelto en la disolución; por ello, se tuvo que implementar una atmósfera inerte, eliminándose así la interferencia del oxígeno.

Teniendo ya estos resultados, se analizaron y, no encontrando problema alguno, se prosiguió a la segunda parte, la cual consiste en analizar tres tipos de aguas residuales:

- a) agua residual de torres de destilación (vinazas),
- b) agua residual de molinos de nixtamal (nejayote) y
- c) agua del procesamiento de cempastichil.

El análisis consistió en medir la demanda química de oxígeno de los tres tipos de aguas a diferentes concentraciones, 20%, 40%, 60%, 80% y 100% (% en volumen) y, simultáneamente, medir el potencial redox.

Para medir la demanda química de oxígeno, se tomaron muestras por duplicado para cada corrida, haciéndose tres determinaciones de cada agua residual.

El problema que se enfrentó en el desarrollo de la técnica, fue el hecho de que el factor de dilución tiene una repercusión importante con el porcentaje de error en el resultado obtenido, porque si se pasa una mínima cantidad de reactivo titulante, el error se multiplica grandemente. Por ello, se estuvo buscando un factor de dilución que fuera pequeño y así, que el error también lo fuera. Este

factor de dilución fue difícil de encontrar, pues depende de la concentración de materia orgánica contenida en el agua a analizar y la turbidez, porque después de la digestión la muestra tiene un color muy oscuro que impide ver el cambio de color o que este cambio es el final aún sin agregar reactivo titulante, impidiendo de esta manera la titulación.

Por lo anterior, el análisis de DQO se tuvo que hacer varias veces para que el resultado final, tuviera el menor error posible; en las muestras más diluidas, sí se pudo hacer esto pero, en las muy concentradas, el factor de dilución fue grande. Además, se requiere del uso de reactivos que contienen sustancias peligrosas.

Éstos son algunos de los problemas que se eliminan usando la técnica del potencial redox, pues sólo se mide el potencial.

En el desarrollo experimental de la técnica del potencial redox, los datos que se tabularon fueron solamente la concentración (% volumen) del agua residual y el potencial leído en el potenciómetro.

También se midió el potencial del agua de la llave para poder tener un parámetro de comparación, con los potenciales obtenidos de cada agua residual.

La tercera etapa del desarrollo fue la de comparar los resultados obtenidos en el método de reflujó del dicromato con la técnica potencial redox, tabulándose ahora concentración (% volumen), DQO y potencial.

La última etapa fue la de hacer el análisis de variancia con la última tabla y obtener las conclusiones derivadas del posible uso del método.

CAPÍTULO IV

Análisis de variancia

En este capítulo se aplicará el método de análisis de variancia, para conocer la variación existente entre los promedios de los componentes. Parte de la intención del análisis de variancia es determinar si las diferencias entre las medias de las muestras son, como podría esperarse, debidas sólo a una variación aleatoria o si, de hecho, hay también una contribución de la variación sistemática atribuida a los tipos de agregados. Entonces, el procedimiento separa esencialmente la variabilidad total en los dos importantes componentes siguientes:

1. Variabilidad entre los agregados, midiendo variación sistemática y aleatoria .
2. Variabilidad en los agregados, midiendo solamente variación aleatoria.

Queda entonces la tarea de determinar si el componente 1 es significativamente más grande que el componente 2.

Se seleccionan muestras aleatorias de tamaño n de cada una de las k poblaciones. Las k de diferentes poblaciones se clasifican con base a un solo criterio tal como diferentes tratamientos o grupos. El término tratamiento es utilizado generalmente para referirse a varias clasificaciones, por ejemplo, fertilizantes diferentes o regiones diferentes del país. Se supondrá que las k poblaciones son independientes y normalmente distribuidas con medias $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ y variancia común σ^2 . Si se desea derivar métodos apropiados para probar las hipótesis

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k,$$

H_1 : Al menos dos de las medias son diferentes.

Si y_{ij} es la j -ésima observación del i -ésimo tratamiento y se ordenan los datos como en la tabla 1, T_i es el total de todas las observaciones de la muestra del i -ésimo tratamiento, $y_{i.}$ es la media de todas las observaciones en la muestra en el i -ésimo tratamiento, $T_{..}$ es el total de todas las nk observaciones, y $y_{..}$ es la media de todas las nk observaciones.

Tabla 1.

	Tratamiento						
	1	2	...	i	...	k	
	y11	y21	...	yi1	...	yk1	
	y12	y22	...	yi2	...	yk2	
	•	•		•		•	
	•	•		•		•	
	•	•		•		•	
	y1n	y2n	...	yin	...	ynk	
Total	T _{1.}	T _{2.}	...	T _{i.}	...	T _{k.}	T _{..}
Media	y _{1.}	y _{2.}	...	y _{i.}	...	y _{k.}	y _{..}

Cada observación puede ser escrita en la forma

$$y_{ij} = \mu_i + \epsilon_{ij},$$

donde ϵ_{ij} mide la desviación de la j -ésima observación de la i -ésima muestra del tratamiento medio correspondiente. El término ϵ_{ij} representa el error aleatorio y juega el mismo papel que los términos del error de regresión. Una forma alterna y más preferida de esta ecuación se obtiene sustituyendo $\mu_i = \mu + \alpha_i$, sujeta a la restricción suma de $\alpha_i = 0$. De aquí que se pueda escribir

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \epsilon_{ij},$$

donde μ es justamente la gran media de todas las μ_i 's; esto es,

$$\mu = (\sum \mu_i)/k,$$

y α_i se denomina el efecto del i -ésimo tratamiento.

La hipótesis nula de que las k medias poblacionales son iguales en contra de la alternativa de que al menos dos de las medias son diferentes, puede ser reemplazada por las hipótesis equivalentes,

$$H_0 : \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_k = 0,$$

H_1 : al menos una de las α_i 's no es igual a cero.

La prueba se basará en la comparación de dos estimaciones independientes de la variancia poblacional común σ^2 . Estas estimaciones serán obtenidas dividiendo la variabilidad total de los datos, designada por:

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - y_{..})^2$$

en dos componentes.

De aquí resultan entonces los siguientes términos

$$SST = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - y_{..})^2 = \text{suma total de cuadrados}$$

$$SSA = n \sum_{i=1}^k (y_{i.} - y_{..})^2 = \text{suma de cuadrados de los tratamientos}$$

$$SSE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - y_{i.})^2 = \text{suma de cuadrados de los errores.}$$

La identidad de la suma de cuadrados puede, entonces, representarse simbólicamente con la ecuación

$$SST = SSA + SSE.$$

Como se planteó anteriormente, es necesario comparar la medición de la variación entre tratamientos y la variación dentro de un tratamiento para detectar diferencias significativas en las observaciones debidas a los efectos del tratamiento.

Las fórmulas previamente definidas para SST, SSA y SSE no están en su mejor forma para efectuar cálculos. En la práctica, se calculan SST y SSA con las siguientes fórmulas equivalentes y entonces, utilizando la identidad de la suma de cuadrados, se obtiene SSE por sustracción.

$$SST = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij})^2 - (T_{..})^2 / nk$$

$$SSA = (\sum_{i=1}^k (T_{i.})^2 / n) - [(T_{..})^2 / nk]$$

$$SSE = SST - SSA.$$

El análisis de variancia se puede resumir en la tabla siguiente:

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	F CALCULADA
TRATAMIENTO	SSA	$k-1$	$S_{21} = \frac{SSA}{k-1}$	$\frac{S_{21}}{S_2}$
ERROR	SSE	$k(n-1)$	$S_2 = \frac{SSE}{k(n-1)}$	
TOTAL	SST	$nk-1$		

Cuando H_0 es verdadera, la razón

$$F = \frac{S_{21}}{S_2}$$

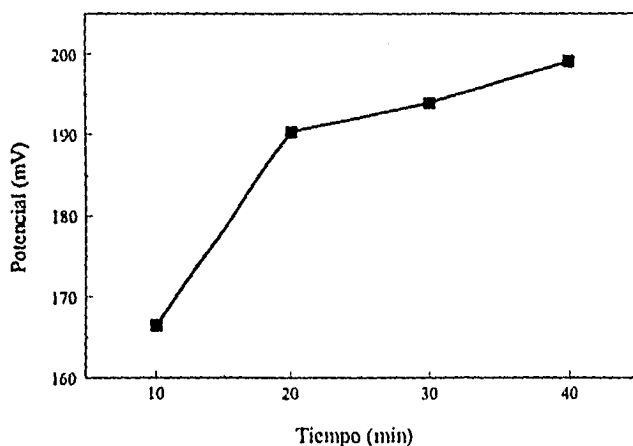
es un valor de la variable aleatoria F que tiene la distribución F con $k-1$ y $k(n-1)$ grados de libertad. Ya que S_{21} sobrestima sigma cuadrada cuando H_0 es falsa, se tiene una prueba de una cola con la región crítica completamente en la cola derecha de la distribución. La hipótesis nula H_0 es rechazada al nivel de significancia α cuando

$$F > F_{\alpha}[k-1, k(n-1)].$$

Discusión de resultados experimentales

Después de aplicar el análisis estadístico a los resultados obtenidos de la experimentación, se espera comprobar que cuando hay un medio aerobio, el potencial sea positivo y que si se tiene un medio anaerobio el potencial sea negativo.

El parámetro usado como referencia para comparar los valores de potencial obtenidos experimentalmente, fué el potencial del agua potable (gráfica 1), ya que es el componente que se encuentra en todas las muestras analizadas en este trabajo; principalmente servirá como marco de referencia en los resultados de las aguas residuales, y como se prepararon diferentes muestras con concentraciones en volumen que varían desde 10% hasta 100%, es lógico suponer que a menor concentración el valor de potencial va a aumentar a un valor positivo y este valor es el que tiene el agua.

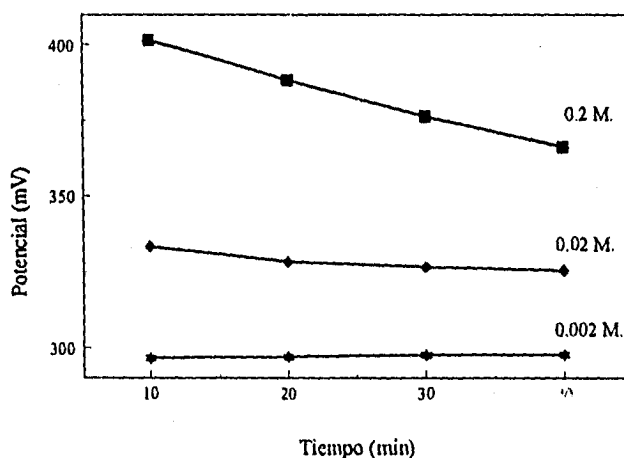


Gráfica 1. Variación del potencial del agua potable con el tiempo

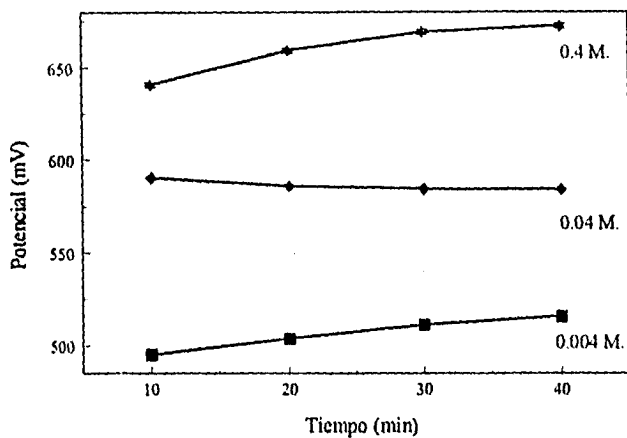
Comenzando el análisis de resultados con los datos obtenidos empleando sustancias puras, se tienen las gráficas 2 a 4. Se observa que el potencial varía dependiendo de la concentración molar de la disolución analizada, tendiendo el valor del potencial a cero.

Se quiere comprobar que la técnica no sufra interferencias por compuestos inorgánicos, lo que se cumple perfectamente, pues las variaciones son acordes a las concentraciones que se analizaron.

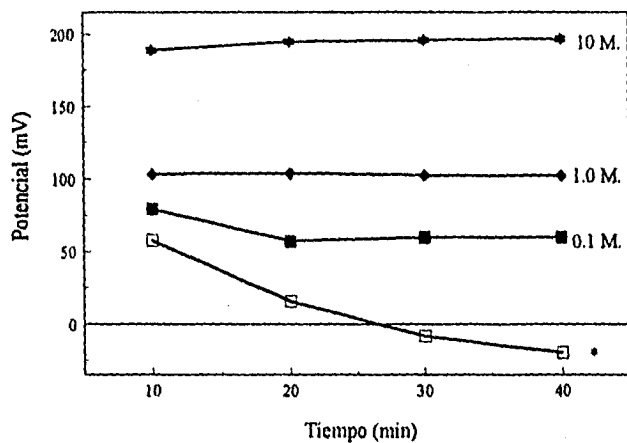
Los valores de potencial registrados (gráficas 2 y 3), para las disoluciones de dicromato y permanganato de potasio, fueron valores altamente positivos, lo que indica que el medio es fuertemente oxidante; analizando los valores de las disoluciones de formaldehído, se ve que los datos son cercanos al cero (gráfica 4), pero una curva tiene valores que tienden a hacerse más negativos (estos datos se obtuvieron con una atmósfera inerte), lo que indica que el medio tiende a hacerse reductor o anaerobio.



Gráfica 2. Evolución del potencial en disoluciones de dicromato de potasio a diferentes concentraciones en función del tiempo



Gráfica 3. Evolución del potencial en disoluciones de permanganato de potasio con diferentes concentraciones en función del tiempo

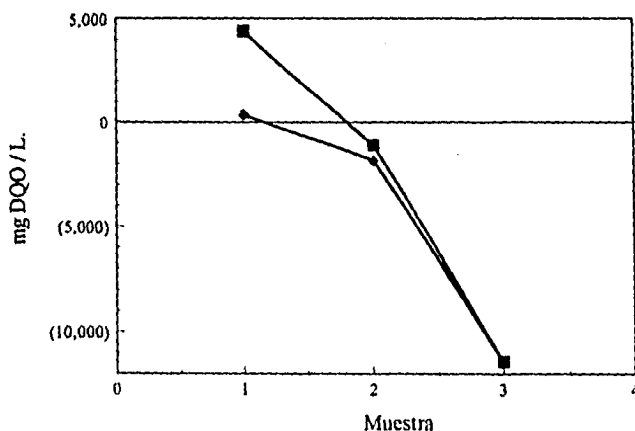


* Con atmósfera Inerte (10 M)

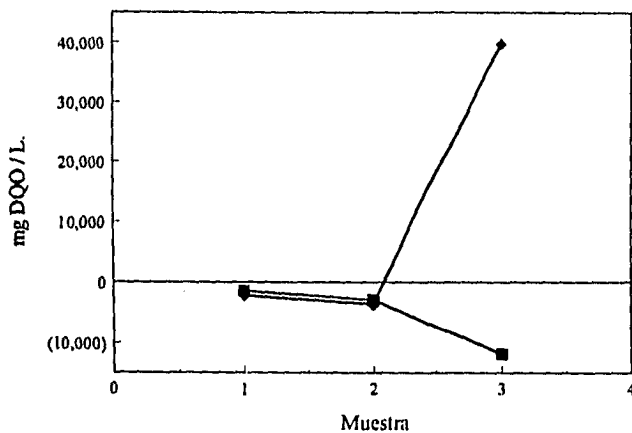
Gráfica 4. Evolución del potencial en disoluciones de formaldehído con diferentes concentraciones en función del tiempo

Si se analizan los resultados obtenidos cuando se midió la demanda química de oxígeno, se ve que en las gráficas 5, 6 y 7, hay valores negativos. La explicación a este comportamiento es debido a que el método de reflujó del dicromato tiene la limitante de que no sólo mide materia orgánica y tiene interferencias cuando hay compuestos inorgánicos disueltos en la muestra a analizar.

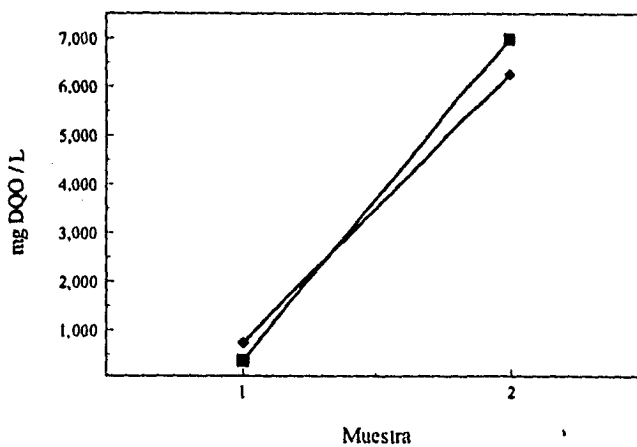
Con los resultados anteriores se comprueba que el método de reflujó del dicromato es inadecuado para concentraciones altas de compuestos inorgánicos, efecto que se elimina con la técnica de potencial redox, la cual no sufre interferencias.



Gráfica 5. Evolución de la demanda química de oxígeno en disoluciones de dicromato de potasio e función del tiempo



Gráfica 6. Evolución de la demanda química de oxígeno en disoluciones de permanganato de potasio en función del tiempo



Gráfica 7. Evolución de la demanda química de oxígeno en disoluciones de formaldehído con diferentes concentraciones en función del tiempo

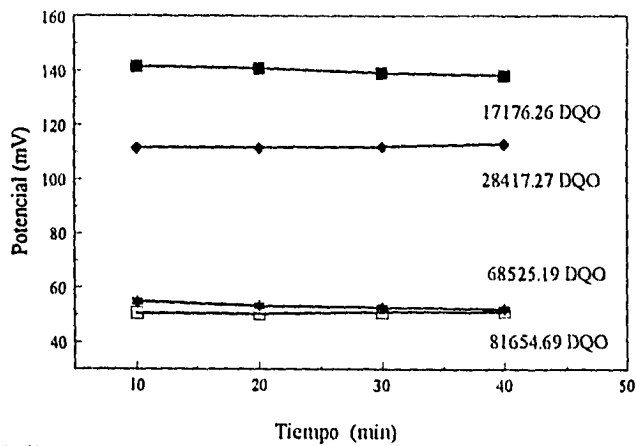
Para el análisis de los resultados de las aguas residuales, el primer paso consistió en hacer gráficas del valor de potencial obtenido contra tiempo, con las diferentes concentraciones. De ellas se puede observar que el potencial varía con el cambio de la cantidad de materia orgánica disuelta en las aguas residuales (gráficas 8 a 16); otra información que se puede extraer de las gráficas, es que el potencial de las aguas residuales se acerca al valor que tiene el agua potable conforme se diluye el agua residual.

El potencial del agua potable tiene un valor que varía desde 180 hasta 200 mV.

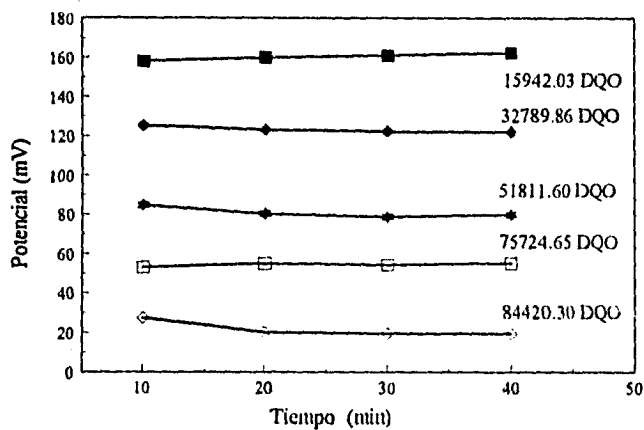
En estas mismas gráficas, se observa que el potencial responde a la concentración de especies disueltas en el agua residual, ya que éstas pueden mantener un medio aerobio o anaerobio. También se aprecia que el potencial tiende a un valor negativo conforme el valor de demanda química de oxígeno se hace grande, lo que comprueba un medio anaerobio.

Una particularidad que se aprecia en las gráficas 8, 11 y 14, es que los resultados de potencial son significativamente diferentes a los mostrados en las restantes gráficas. Por ello, se considerarán como errores de experimentación.

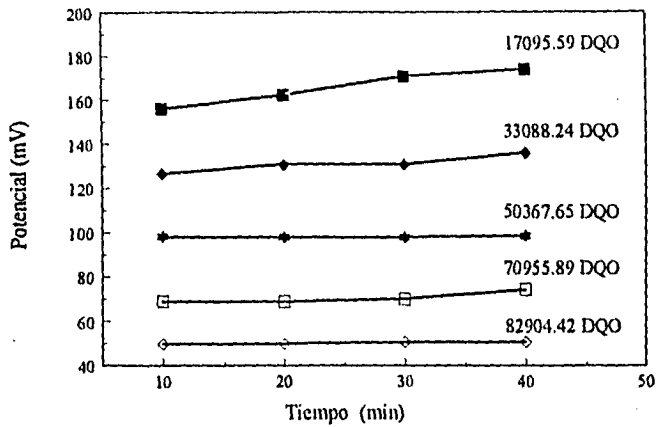
En las gráficas 8 a 10, correspondientes al agua de cempasúchil, se puede apreciar que el potencial redox responde a la cantidad de materia orgánica disuelta en el agua residual, debido a que se observan variaciones del potencial con los diferentes valores de demanda química de oxígeno. La particularidad que tiene esta agua es que el valor de potencial del agua residual con valor de DQO más alto, es positivo, lo que implica que los contaminantes contenidos en esta agua son especies que no pueden mantener un medio anaerobio.



Gráfica 8. Evolución del potencial en agua de campasúchil con diferentes valores de DQO en función del tiempo

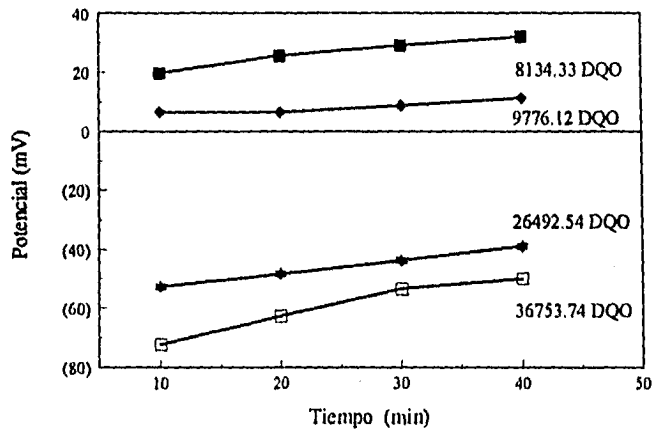


Gráfica 9. Evolución del potencial en agua de campasúchil con diferentes valores de DQO en función del tiempo



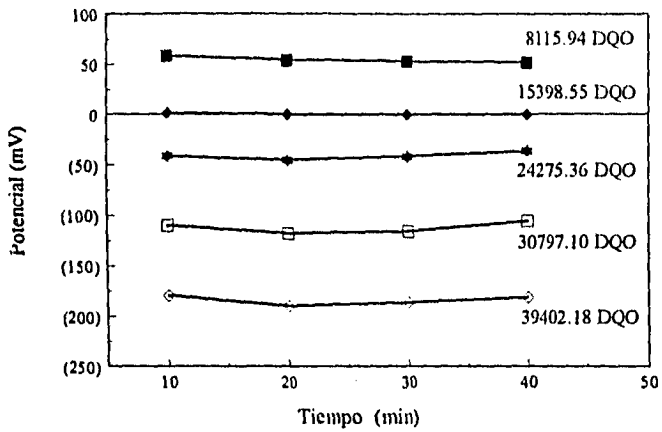
Corrida 3

Gráfica 10. Evolución del potencial en agua de cempasúchil con diferentes valores de DQO en función del tiempo



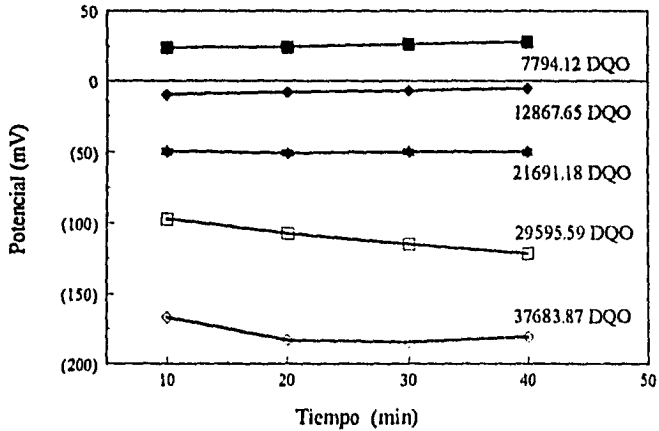
Corrida 1

Gráfica 11. Evolución del potencial en agua y nejayote con diferentes valores de DQO en función del tiempo



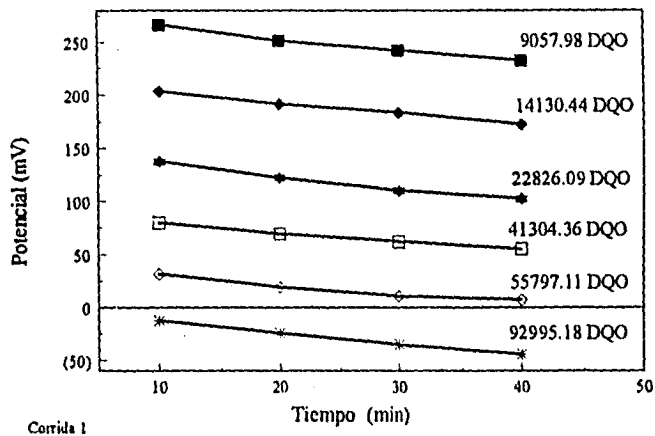
Corrida 2

Gráfica 12. Evolución del potencial en agua y nejayote con diferentes valores de DQO en función del tiempo

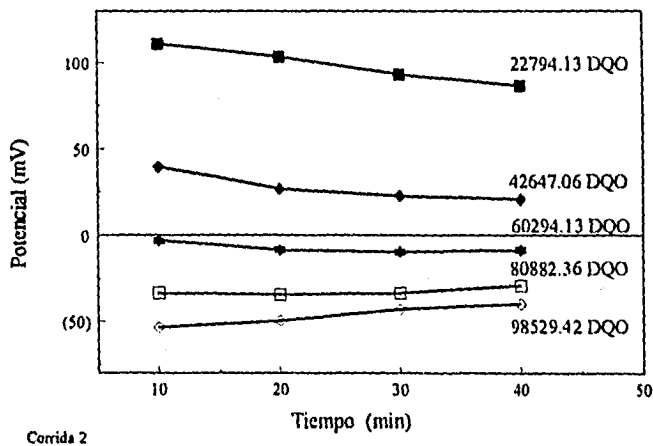


Corrida 3

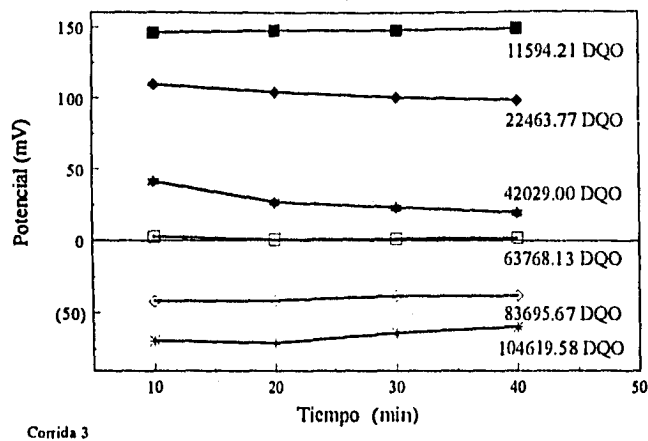
Gráfica 13. Evolución del potencial en agua y nejayote con diferentes valores de DQO en función del tiempo



Gráfica 14. Evolución del potencial en agua y vinazas con diferentes valores de DQO en función del tiempo



Gráfica 15. Evolución del potencial en agua y vinazas con diferentes valores de DQO en función del tiempo



Gráfica 16. Evolución del potencial en agua y vinazas con diferentes valores de DQO en función del tiempo

La característica encontrada en las gráficas 8 a 16, es que todos los potenciales tienden a un punto, conforme se diluye el agua residual; ese punto es el potencial que tiene el agua (figura 1). Este comportamiento se debe a que como se está diluyendo el agua residual, se elimina la cantidad de agua residual, por lo que hay menos cantidad de especies que pueden ser detectadas por los electrodos, quedando con la composición de especies que tiene el agua potable.

El paso siguiente es tener las tres curvas correspondientes a cada corrida en una sola gráfica y así poder apreciar la variación que puede existir entre cada lectura tomada. Para lograr esto se hizo un promedio entre los cuatro valores de potencial para obtener un valor que represente a cada muestra (gráficas 17 a 19).

Graficando potencial contra muestra, siendo la muestra 1 la más diluida y la muestra 5 la más concentrada, se visualiza que:

a) Agua de cempasúchil (gráfica 17):

Se aprecia que los valores de potencial son semejantes, pero los registrados en la muestra 5, es casi igual al de la muestra 4, la explicación puede ser que las muestras fueron tomadas de un lote que contenía asientos, por lo que el agua estaba muy concentrada y por esto es difícil ver la diferencia en el potencial.

b) Agua de nejayote (gráfica 18):

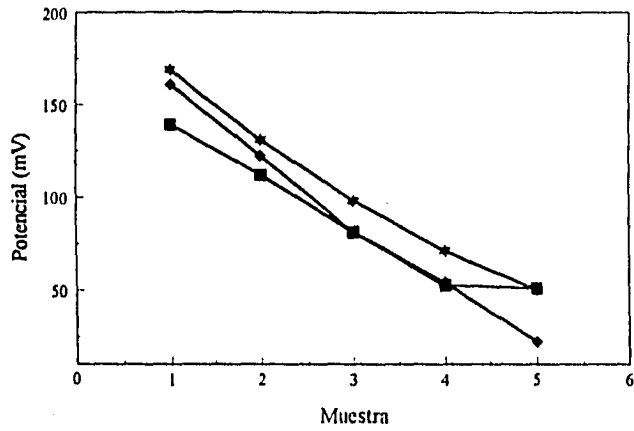
Si se comparan los valores de potencial de la corrida 1 con los de las corridas 2 y 3, se observa que los primeros no concuerdan. Por esto se tomó la decisión de no tomarlos en cuenta para el análisis de variancia.

Los valores de potencial en este tipo de agua tienen un valor muy negativo, debido a que las especies contenidas son reductoras, manteniendo así un medio falto de oxígeno (anaerobio).

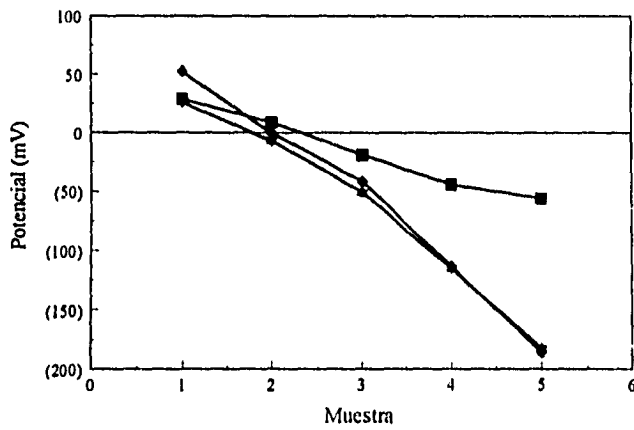
c) Agua con vinazas (gráfica 19):

Comparando las tres corridas se observa que en la gráfica, el valor de potencial de las muestras 1 y 2, no pueden ser aceptables, debido a que sobrepasan el potencial del agua potable, ya que si se diluye el agua residual debe tender al potencial del agua potable porque ésta es el disolvente. Este comportamiento puede atribuirse a un error experimental. En lo que respecta a los valores de las muestras 3, 4 y 5, estos presentan similitudes entre si.

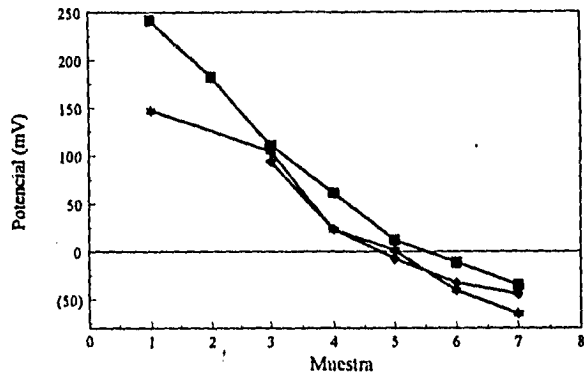
También en estas gráficas se puede apreciar que el valor de potencial es muy semejante entre los valores de la misma muestra, con lo que se podría suponer que hay reproducibilidad de resultados, excepto los valores de una corrida que se desvían notablemente respecto a los de las otras dos corridas (gráfica 18). Para conocer el porcentaje de desviación de los resultados hay que hacer un análisis de variancia.



Gráfica 17. Comparación del potencial del agua de cempasúchil en cada muestra analizada



Gráfica 18. Comparación del potencial en agua con nejayot en cada muestra analizada



Gráfica 19. Comparación del potencial en agua con vinaza en cada muestra analizada

Con estos valores promedio, se grafica potencial contra número de muestra, y con estos datos se hace el análisis de variancia, con la hipótesis 0 de que todas las medias son iguales y como hipótesis 1 que al menos dos de las medias son diferentes. Con una confiabilidad del 95%, el criterio de aceptabilidad de la hipótesis 0, es que la f calculada es menor a la f de tablas.

Los resultados generados del análisis de variancia fueron los siguientes:

a) Agua con nejayote

FV	SC	G. L.	MC	F calculada	α	F tablas	Decisión
Tratamiento	7063.8	2	3531.9		0.05		
Error	68503.4	12	5708.6				
Total	75567.2	14	9340.5	0.618		3.89	Ho se acepta

Conclusión No tiene ninguna diferencia

b) Agua con compasúchil

FV	SC	G. L.	MC	F calculada	α	F tablas	Decisión
Tratamiento	870.179	2	435.09		0.05		
Error	26911.1	12	2242.5				
Total	27781.2	14	2677.6	0.194		3.89	Ho se acepta

Conclusión No tiene ninguna diferencia

c) Agua con vinazas

FV	SC	G. L.	MC	F calculada	α	F tablas	Decisión
Tratamiento	1657.94	2	828.97		0.05		
Error	43428.1	12	3619.1				
Total	45086.1	14	4448.1	0.229		3.89	Ho se acepta

Conclusión No tiene ninguna diferencia

El mismo análisis se aplicó a los datos de DQO obtenidos experimentalmente:

a) Agua con nejayote

FV	SC	G. L.	MC	F calculada	α	F tablas	Decisión
Tratamiento	2.533E7	2	1.26E7		0.05		
Error	1.943E9	12	1.62E8				
Total	1.974E9	14	1.74E8	7.79E-2		3.89	Ho se acepta

Conclusión No tiene ninguna diferencia

b) Agua con cempasúchil

FV	SC	G. L.	MC	F calculada	α	F tablas	Decisión
Tratamiento	8.212E8	2	4.11E8		0.05		
Error	7.879E9	12	6.56E8				
Total	8.701E9	14	10.7E8	0.6253		3.89	Ho se acepta

Conclusión No tiene ninguna diferencia

c) Agua con vinazas

FV	SC	G. L.	MC	F calculada	α	F tablas	Decisión
Tratamiento	1.649E7	2	8.24E6		0.05		
Error	1.119E10	12	9.32E8				
Total	1.121E10	14	9.40E8	8.84E-3		3.89	Ho se acepta

Conclusión No tiene ninguna diferencia

Con los análisis de variancia se puede concluir que los valores obtenidos son confiables al 95%, por lo que se pueden tomar lecturas dentro del intervalo de 20 a 40 minutos (tiempo en el que se tomaron las lecturas de potencial) y, así, éstas serán aceptables.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en el análisis de variancia se puede concluir que *no hay una desviación significativa* para poder decir que no se acepta la técnica de potencial REDOX.

- 1.- La técnica del potencial REDOX se puede realizar en poco tiempo.
- 2.- Puede llevarse a cabo en campo por cualquier persona.
- 3.- El costo de la técnica de potencial REDOX es bajo, ya que sólo hay una inversión inicial por la compra de los electrodos y del potenciómetro.
- 4.- El potencial varía en función de la cantidad de materia orgánica disuelta en el agua a analizar.
- 5.- Los valores de potencial no varían significativamente con el tiempo, tomando como tiempo máximo 40 minutos.
- 6.- Los valores de potencial tienden al potencial del agua potable.
- 7.- Esta técnica puede aplicarse a cualquier tipo de agua residual.
- 8.- La limitante más notable es la contaminación del electrodo de calomel, pero se puede eliminar usando un puente salino.
- 9.- Esta técnica no emplea reactivos cuya combinación produzca daños al medio ambiente y a los seres vivos.
- 10.- Este método no tiene interferencias causadas por iones cloruro, ya que es selectivo a la materia orgánica disuelta.
- 11.- El electrodo de platino puede ser construido fácilmente.

Por las ventajas anteriores se puede concluir que la técnica del Potencial REDOX puede ser útil para saber cualitativamente si el agua residual a analizar tiene mucha o poca materia orgánica. Esto se puede notar por la lectura de potencial registrado, ya que si el valor está muy cercano al del agua potable, tendrá poca materia orgánica y si está muy lejano (haciéndose negativo), tendrá gran cantidad de materia orgánica disuelta.

De aquí que este trabajo experimental es una propuesta para que en el futuro se continúe con el desarrollo de este técnica para poder normalizarla y así sustituir el método tradicional de reflujó del dicromato.

RECOMENDACIONES

La toma de lecturas de potencial en un agua residual debe hacerse pasados 20 minutos de introducidos los electrodos en el agua. Si se deja el electrodo introducido en el agua residual más de 60 minutos, puede tenerse el riesgo de contaminarse la superficie del electrodo de platino y por tanto las lecturas serán erróneas.

Cuando el electrodo de platino, no sea comprado, debe tenerse cuidado de que esté bien sellado el platino con el vidrio, para evitar que el agua penetre en el electrodo y las lecturas registradas sean las correctas.

Cuando el agua residual a analizar tenga una coloración muy oscura, se deber utilizar un puente salino en el electrodo de calomel para evitar su contaminación.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFÍA

1. CORTINAS, C. REGULACIÓN Y GESTIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS EN MÉXICO, ENMARCADOS EN EL CONTEXTO INTERNACIONAL. INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA, SEDESOL. 1992.
2. WPCF; AWWA; APHA. MÉTODOS NORMALIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS POTABLES Y RESIDUALES. EDICIONES DÍAZ DE SANTOS. 1992.
3. CHARLOT, G. QUÍMICA ANALÍTICA GENERAL. PRIMERA EDICIÓN. TORAY MASSON, S.A. TOMO II. BARCELONA, ESPAÑA. 1975.
4. SECRETARÍA DE GOBERNACIÓN. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN. OCTUBRE 18, 1993. SEGUNDA SECCIÓN.
5. DOBBS, R. A., WILLIAMS, R. T. ELIMINATION OF CHLORIDE INTERFERENCE IN THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND TEST. ANALYTICAL CHEMISTRY. VOL 35. No. 8: 1064-1067. JULY 1963.
6. MEDALIA, A. I. TEST FOR TRACES OF ORGANIC MATTER IN WATER. ANALYTICAL CHEMISTRY. VOL. 23. No. 9: 1318. SEPTEMBER 1951.
7. MOORE, W. A.; KRONER R. C.; RUCHHOFT, C.C. DICHROMATE REFLUX METHOD FOR DETERMINATION OF OXYGEN CONSUMED. ANALYTICAL CHEMISTRY. VOL 21. No. 8: 953-956. AUGUST 1949.

8. MOORE, W. A.; LUDZACK, F. J.; RUCHHOFT, C.C. DETERMINATION OF OXYGEN-CONSUMED VALUES OF ORGANIC WASTES. ANALYTICAL CHEMISTRY. VOL 23. No. 9: 1297-1300. SEPTEMBER 1951.

9. SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. QUÍMICA DEL AGUA. PRIMERA REIMPRESIÓN. ED. LIMUSA. MÉXICO. 1990.

10. WALPOLE, R. E., MYERS, R. H. PROBABILIDAD Y ESTADÍSTICA PARA INGENIEROS. TERCERA EDICIÓN. NUEVA EDITORIAL INTERAMERICANA, S.A. DE C.V. MÉXICO. 1986.

11. WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L.; DEAN J. A. INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS. TERCERA EDICIÓN. D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC. PRINCETON, NEW JERSEY. 1962.

CAPÍTULO VII

ANEXO 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES

AGUA CON NEJAYOTE

CORRIDA 1

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/10	7985.075
20	1/10	8283.583
40	1/10	9776.120
40	1/10	9776.120
80	1/50	26492.54
80	1/50	26492.54
100	1/50	36567.17
100	1/50	36940.30

CORRIDA 2

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/10	8115.942
20	1/10	8115.942
40	1/50	15579.71
40	1/50	15217.39
60	1/50	24275.36
60	1/50	24275.36
80	1/50	30797.10
80	1/50	30797.10
100	1/50	39492.76
100	1/50	39311.60

CORRIDA 3

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/10	7794.118
20	1/10	7794.118
40	1/50	12867.65
40	1/50	12867.85
60	1/50	21691.18
60	1/50	21691.18
80	1/50	29779.42
80	1/50	29411.76
100	1/50	37867.65
100	1/50	37500.09

AGUA DE CEMPASÚCHIL

CORRIDA 1

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/50	17266.19
20	1/50	17086.33
40	1/50	28776.98
40	1/50	28057.56
80	1/100	68345.33
80	1/100	68705.05
100	1/100	81294.97
100	1/100	82014.40

CORRIDA 2

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/50	15942.03
20	1/50	15942.03
40	1/50	32971.02
40	1/50	32608.70
60	1/100	52173.92
60	1/100	51449.28
80	1/100	76086.96
80	1/100	75362.33
100	1/100	84782.62
100	1/100	84057.98

CORRIDA 3.

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/50	16911.76
20	1/50	17279.41
40	1/50	33088.24
40	1/50	33088.24
60	1/100	50735.30
60	1/100	50000.00
80	1/100	71323.53
80	1/100	70588.25
100	1/100	83088.24
100	1/100	82720.60

AGUA CON VINAZAS

CORRIDA 1

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
10	1/100	9420.292
10	1/100	8695.658
15	1/100	13768.12
15	1/100	14492.76
20	1/100	22463.77
20	1/100	23188.42
40	0.5/100	40579.72
40	0.5/100	42029.00
60	0.5/100	56521.75
60	0.5/100	55072.47

CORRIDA 2

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
20	1/100	23529.42
20	1/100	22058.83
40	1/100	42647.06
40	1/100	42647.06
60	0.5/100	60294.13
60	0.5/100	60294.13
80	0.5/100	80882.36
80	0.5/100	80882.36
100	0.5/100	98529.42
100	0.5/100	98529.42

CORRIDA 3

% VOLUMEN	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
10	1/50	11594.210
10	1/50	11594.210
20	1/100	22463.770
20	1/100	22463.770
40	0.5/100	42029.000
40	0.5/100	42029.000
60	0.5/100	63768.130
60	0.5/100	63768.130
80	0.5/100	84057.980
80	0.5/100	83333.350
100	0.5/100	115942.10
100	0.5/100	105072.50

POTENCIAL DEL AGUA CON NEJAYOTE

CORRIDA 1

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	19.7	10
	25.5	20
	29.0	30
	32.0	40
40	6.7	10
	6.5	20
	8.8	30
	11.3	40
80	-52.8	10
	-48.4	20
	-43.8	30
	-38.9	40

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
100	-72.4	10
	-62.8	20
	-53.5	30
	-50.0	40

CORRIDA 2

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	58.5	10
	54.3	20
	52.8	30
	51.7	40
40	1.8	10
	0.4	20
	-0.2	30
	-0.1	40
60	-41.2	10
	-45.2	20
	-42.1	30
	-36.6	40
80	-109.7	10
	-117.5	20
	-115.7	30
	-105.5	40
100	-179.3	10
	-189.6	20
	-186.3	30
	-181.3	40

CORRIDA 3

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	24.0	10
	24.4	20
	26.5	30
	28.0	40
40	-9.7	10
	-8.0	20
	-6.9	30
	-5.3	40
60	-49.6	10
	-50.9	20
	-49.9	30
	-50.0	40
80	-97.3	10
	-107.5	20
	-115.1	30
	-121.6	40
100	-166.8	10
	-183.1	20
	-184.4	30
	-180.5	40

POTENCIAL DEL AGUA DE CEMPASÚCHIL

CORRIDA 1

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	141.6	10
	141.0	20
	139.3	30
	138.1	40
40	111.6	10
	111.6	20
	112.0	30
	112.9	40
80	54.9	10
	53.3	20
	52.7	30
	52.1	40
100	50.7	10
	50.2	20
	50.9	30
	51.2	40

CORRIDA 2

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	158.1	10
	160.0	20
	161.1	30
	162.5	40
40	126.1	10
	123.0	20

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
40	122.3	30
	122.1	40
60	84.7	10
	80.4	20
	70.8	30
	80.0	40
80	52.9	10
	54.9	20
	54.2	30
	55.2	40
100	27.6	10
	20.3	20
	19.6	30
	19.5	40

CORRIDA 3

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	156.1	10
	162.5	20
	170.9	30
	174.0	40
40	126.4	10
	130.7	20
	130.9	30
	136.0	40
60	98.2	10
	97.9	20
	98.1	30
	98.7	40

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
80	69.0	10
	68.9	20
	70.1	30
	74.4	40
100	49.8	10
	50.0	20
	50.7	30
	50.7	40

POTENCIAL DEL AGUA CON VINAZAS

CORRIDA 1

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
10	266.5	10
	251.3	20
	242.3	30
	242.9	40
15	203.5	10
	191.6	20
	183.7	30
	172.8	40
20	137.7	10
	122.1	20
	110.0	30
	102.5	40
40	79.5	10
	69.1	20
	61.9	30
	55.2	40

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
60	31.5	10
	19.3	20
	10.8	30
	7.2	40
100	-12.6	10
	-24.4	20
	-37.3	30
	-44.3	40

CORRIDA 2

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
20	111.2	10
	103.5	20
	93.3	30
	86.5	40
40	39.7	10
	27.0	20
	22.9	30
	20.9	40
60	-3.2	10
	-8.6	20
	-9.7	30
	-8.6	40
80	-33.5	10
	-34.6	20
	-33.6	30
	-29.3	40

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
100	-53.6	10
	-49.8	20
	-43.0	30
	-39.9	40

CORRIDA 3

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
10	146.1	10
	147.9	20
	148.0	30
	148.9	40
20	109.7	10
	104.4	20
	100.9	30
	98.7	40
40	41.3	10
	26.8	20
	23.2	30
	19.6	40
60	3.0	10
	1.0	20
	1.5	30
	2.1	40
80	-41.8	10
	-41.6	20
	-38.2	30
	-37.9	40

% VOLUMEN	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
100	-69.1	10
	-70.8	20
	-64.0	30
	-59.8	40

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DEL DICROMATO DE POTASIO

CONCENTRACIÓN (M)	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
0.2	1/50	4411.764
0.2	1/50	367.645
0.02	1/50	-1102.942
0.02	1/50	-1838.235
0.002	1/50	-11397.06
0.002	1/50	-11397.06

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DEL PERMANGANATO DE POTASIO

CONCENTRACIÓN (M)	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
0.4	1/100	-1470.587
0.4	1/100	-2205.884
0.04	1/100	-2941.181
0.04	1/100	-3676.471
0.004	0.5/100	-11764.71
0.004	0.5/100	39705.88

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DEL FORMALDEHIDO

CONCENTRACIÓN (M)	FACTOR DE DILUCIÓN	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO
10	1/50	367.645
10	1/50	735.293
1.0	1/50	6985.29
1.0	1/50	6249.99
0.1	1/50	-----
0.1	1/50	-----

POTENCIAL DEL DICROMATO DE POTASIO

CONCENTRACIÓN (M)	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
0.2	400.0	0
	401.6	10
	388.3	20
	376.5	30
	366.3	40
0.02	333.5	10
	328.4	20
	326.7	30
	325.6	40
0.002	296.6	10
	297.0	20
	297.6	30
	297.7	40

POTENCIAL DEL PERMANGANATO DE POTASIO

CONCENTRACIÓN (M)	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
0.4	495.2	10
	503.9	20
	511.2	30
	515.7	40
0.04	590.4	10
	585.9	20
	584.4	30
	584.2	40
0.004	640.6	10
	659.2	20
	669.1	30
	672.5	40

POTENCIAL DEL FORMALDEHIDO

CONCENTRACIÓN (M)	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
10	79.3	10
	57.1	20
	59.9	30
	59.9	40
1.0	103.0	10
	103.7	20
	102.5	30
	102.2	40

CONCENTRACIÓN (M)	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
0.1	188.8	10
	194.8	20
	195.9	30
	196.8	40

POTENCIAL DE FORMALDEHIDO CON ATMÓSFERA INERTE

CONCENTRACIÓN (M)	POTENCIAL (mV)	TIEMPO (MIN)
10	57.8	10
	15.6	20
	-8.12	30
	-19.7	40

ANEXO 2

FABRICACIÓN DEL ELECTRODO DE PLATINO

1) MATERIAL

- 1.1) Tubo de vidrio de diámetro 0.5 cm.
- 1.2) Alambre de platino 2 cm.
- 1.3) Cable de cobre flexible.
- 1.4) Soldadura de plata o estaño.
- 1.5) Conexión, dependiendo de la entrada al potenciómetro.
- 1.6) Silicón.

2) PROCEDIMIENTO

2.1) Soldar el alambre de platino con el cable de cobre, utilizando soldadura de plata de preferencia, o en su defecto utilizar soldadura de estaño.

2.2) Tomar el tubo de vidrio y sellar una de las bocas con el alambre de platino, dejando que salga aproximadamente 0.5 cm del alambre de platino.

Debe quedar perfectamente sellado para evitar que se introduzca agua al interior del electrodo.

Uno de los problemas al utilizar soldadura de estaño, es que por el calor suministrado, se funde ésta y se desolda el platino del cable de cobre, para evitar suministrar el calor se sella el platino con el vidrio utilizando silicón.

NOTA: No utilizar una resina para sellar el platino con el vidrio, ya que ésta se disuelve en agua.

2.3) Unir la conexión (dependiendo de la entrada del potenciómetro), al cable de cobre.

2.4) Probar el electrodo con una sustancia con potencial conocido.

ANEXO 3

INSTRUCTIVO DE UTILIZACIÓN DEL POTENCIÓMETRO

- 1) El electrodo de platino se conecta en la salida del potenciómetro con etiqueta input 1.
- 2) Para cerrar el circuito y poder tener una lectura de potencial, el electrodo de calomel se conecta en la salida del potenciómetro con etiqueta referencia 1.
- 3) Se selecciona en el potenciómetro el tipo de lectura que se quiere medir, en éste caso se escoge potencial, por lo que debe aparecer en la pantalla del equipo "mV".
- 4) Como se van a determinar potenciales, no hay necesidad de calibrar el equipo, la calibración es automática.
- 5) Para evitar la contaminación del electrodo de calomel, usar un puente salino con el cual no entra en contacto el electrodo con la muestra.