



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Determinación de parámetros de validación y cinética de la medición de DQO adaptada a microescala mediante reflujo cerrado: rango de concentraciones ultra bajo

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

Arturo Rodríguez de la Rosa

ASESOR:

Dr. Julio César Morales Mejía

CO-ASESORA:

Dra. María Gabriela Vargas Martínez

CUAUTITLÁN IZCALLI, MÉXICO.

2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN



UNAM
CUAUTITLÁN
DEPARTAMENTO

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERAMA MURRAY
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

Determinación de parámetros de validación y cinética de la medición de DQO adaptada a microescala mediante reflujo cerrado: rango de concentraciones ultra bajo.

Que presenta el pasante: **Arturo Rodríguez de la Rosa**
Con número de cuenta: **308298093** para obtener el título de: **Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Enero de 2024.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	Dr. Julio César Morales Mejía	
SECRETARIO	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	
1er. SUPLENTE	Dr. Arturo de Jesús García Mendoza	
2do. SUPLENTE	Dra. Edna Berenice Zuñiga Zarza	

NOTA: Los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional.

En caso de que algún miembro del jurado no pueda asistir al examen profesional deberá dar aviso por anticipado al departamento.

Agradecimientos

A mi madre, Guadalupe.

Por todo el esfuerzo y sacrificio que has realizado a lo largo de tu vida para sacarme adelante, por todas tus enseñanzas, consejos, apoyo y guía sin mencionar tu amor incondicional, por ser mi ejemplo que seguir e impulsarme a ser una persona de bien. Al igual que muchos logros anteriores, éste te lo debo a ti. Te amo madre y te estoy infinitamente agradecido.

A mi familia.

Por su apoyo moral, consejos, cuidados y amor; gracias a mis abuelos por todo el cariño que me dieron en mi niñez, a mis tíos por acompañarme a lo largo de mi vida, a mi prima Araceli por todo el amor que me ha dado desde que nací y a mi prima Leti por siempre sacarme una sonrisa con nuestras ocurrencias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por haberme dado la oportunidad de estudiar en sus aulas, por ofrecerme los mejores años de mi vida como estudiante y darme la oportunidad de haber conocido a tantas personas que me motivaron a seguir adelante.

Al Dr. Julio César Morales Mejía.

Gracias por todo su apoyo, sus consejos y guía no solo en lo que respecta al presente trabajo sino también en el aspecto personal, por haberme motivado a desarrollar un proyecto que me ha abierto las puertas en el mundo laboral.

A la Dra. María Gabriela Vargas Martínez.

Gracias por todo su conocimiento, guía y consejos, como mi profesora y como mi co-asesora.

Y a todas las personas que, a lo largo de mi vida, me acompañaron y acompañan, compartiendo aventuras, alegrías y tristezas; a ustedes, gracias por formar parte de esta historia llamada vida.

Tesis realizada gracias al Programa UNAM-PAPIME PE109220, Tratamiento de Aguas. Enfoque actualizado de la teoría y del laboratorio al perfil de Ingeniería Química.

Índice

Agradecimientos	3
Índice	4
Objetivos	7
Hipótesis	7
Justificación del proyecto	7
CAPÍTULO 1: Antecedentes	8
1.1 Demanda química de oxígeno (DQO)	9
1.1.1 Materia orgánica en agua contaminada	10
1.1.2 La demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO).....	11
1.1.3 Fundamento químico del análisis de DQO por la oxidación con dicromato.....	12
1.1.4 Variantes de la demanda química de oxígeno (DQO).....	14
1.1.5 Interpretación de la DQO.....	17
1.1.6 ¿Existe una relación entre la DQO y la DBO?.....	18
1.1.7 Métodos alternativos para determinar DQO.....	20
1.2 Agua grado reactivo	21
1.2.1 Clasificación según la ASTM D1193.....	22
1.2.2 Clasificación según ISO 3696.....	23
1.3 Microescala en análisis químicos	23
1.3.1 Microescala	23
1.3.2 Análisis químicos a microescala	25
1.3.3 Espectrofotometría y formación de complejos a microescala	26
1.3.4 Comparación de análisis químicos a microescala y a macro-escala (convencionales).....	27
1.3.5 Aplicación de los análisis químicos a microescala en docencia y en laboratorios profesionales.....	29
1.4 Validación de un método analítico colorimétrico (espectrofotométrico).....	31
1.4.1 Procedimientos para validar un método analítico.....	31
1.4.2 Linealidad del sistema y del método	32
1.4.3 Precisión.....	33
1.4.4 Exactitud	33
1.4.5 Límites de detección y de cuantificación	34

1.4.6	Errores experimentales en un análisis químico	35
1.5	Cinética química.....	36
1.5.1	Procesos heterogéneos y homogéneos	36
1.5.2	Rapidez de reacción	37
1.5.3	Ley de rapidez	37
1.5.4	Orden de reacción.....	38
1.5.5	Determinación del orden de reacción	39
CAPÍTULO 2: Método experimental.....		40
2.1	Desarrollo experimental	41
2.1.1	Muestras y parámetros de cuantificación	41
2.1.2	Técnicas analíticas y equipos empleados.....	41
2.1.3	Reactivos empleados	42
2.1.4	Materiales utilizados.....	42
2.2	Procedimiento experimental	42
2.2.1	Medición de absorbancia espectral	43
2.2.2	Preparación de muestras y soluciones	44
2.3	Método estadístico	47
2.3.1	Linealidad.....	47
2.3.2	Precisión intermedia	48
2.4	Cinética química.....	48
2.5	Gestión de residuos	48
CAPÍTULO 3: Resultados y discusión.....		49
3.1	Selección de la especie química a seguir	50
3.2	Determinación de linealidad del método	50
3.3	Comparación de modelos lineales	52
3.4	Propuesta de modelo alternativo	54
3.5	Precisión intermedia	56
3.6	Cinética química y orden de reacción	58
CAPÍTULO 4: Conclusiones y recomendaciones.....		63
Referencias.....		66
Anexos.....		75
Anexo 1: Cálculos estequiométricos.....		76

Anexo 2: Residuales de los mejores modelos lineales obtenidos a 445 nm y 420 nm.....	78
Anexo 3: Comparación de modelos lineales a 445 nm y 420 nm	80
Anexo 4: Comparación de modelos lineal y linealizado	81
Anexo 5: Potencial estándar de reducción y diagrama de Pourbaix	82

Objetivos

1. Implementar exitosamente la técnica de demanda química de oxígeno (DQO) mediante reflujo cerrado a microescala, para un rango de ultra baja concentración de materia orgánica.
2. Determinar los parámetros de validación linealidad, precisión, exactitud, límite de cuantificación (LC) y límite de detección (LD) para esta técnica adaptada a microescala.

Hipótesis

Si se adecuan las concentraciones a la solución digestora, debe ser posible adaptar exitosamente a **microescala**, para **rango ultra bajo** de concentración, la medición de DQO mediante oxidación con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en reflujo cerrado, particularmente si los instrumentos de laboratorio son suficientemente precisos y los errores (de instrumentos, de cristalerías, de personas) implicados son minimizados.

Justificación del proyecto

La medición de DQO es rutinaria en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y en muestreo ambiental en México. El método normalmente usado es el de oxidación con $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido. Este análisis genera un residuo líquido peligroso, con sedimentos inorgánicos, altamente contaminante. La adaptación exitosa a microescala de la DQO será un paso relevante para reducir el impacto ambiental y el costo asociados con la medición de este parámetro. Para el caso de baja concentración de materia orgánica, hay pocos trabajos desarrollados y solo un producto comercial disponible, cuyo costo es relevante.

CAPÍTULO 1:

Antecedentes

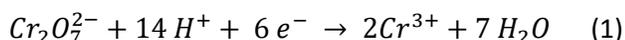
1.1 Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es definida como “un parámetro que indica la cantidad de O₂ para oxidar cualquier sustancia, orgánica o inorgánica, susceptible de ser oxidada mediante el uso de un oxidante fuerte, siendo el ion dicromato (Cr₂O₇²⁻) el oxidante especificado en la mayoría de los casos debido a sus propiedades químicas únicas. En estos análisis, el Cr₂O₇²⁻ se reduce a ion crómico (Cr³⁺), es, por tanto, una medida indirecta de la cantidad de materia orgánica capaz de ser oxidada, por lo que la cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno en mg O₂/L” (Hanna Instruments, 2023).

Otra interpretación de la DQO, con base en (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation, 2017) sería la cantidad requerida de un oxidante para que reaccione con una muestra bajo condiciones controladas, donde el oxidante consumido se expresa como equivalentes de oxígeno.

Por su propiedad de oxidar casi toda la **materia orgánica** (exceptuando los ácidos grasos de bajo peso molecular) cuando se encuentra en un medio ácido y a altas temperaturas, el oxidante utilizado es el ion dicromato Cr₂O₇²⁻ obtenido de sales como el K₂Cr₂O₇ que al reaccionar se reduce a Cr³⁺.

Por lo tanto, “al disolver el K₂Cr₂O₇ en ácido sulfúrico (H₂SO₄) se obtiene un poderoso agente oxidante sobre todo cuando está caliente” (Soto Santos, s.f.).



En la ecuación 1 se muestra la semirreacción de reducción para el dicromato cuando oxida la materia orgánica.

Es importante recalcar que los componentes orgánicos e inorgánicos que estén presentes en la muestra pueden ser oxidados con dicromato; sin embargo, en la mayoría de los casos es el componente orgánico el que predomina y es el de mayor interés.

Dicho esto, se sabe que en la DQO el grado de oxidación de la muestra se ve afectado por factores como lo son el tiempo de digestión, la potencia del reactivo, es decir, la concentración del agente oxidante, y por supuesto la concentración de materia orgánica presente, por lo que la DQO es una herramienta útil para medir el nivel de contaminantes en aguas residuales y naturales.

Por otro lado, en un análisis de DQO se generan desechos peligrosos con mercurio, cromo hexavalente, ácido sulfúrico y plata, y aunque en los Standard Methods (American Public Health Association; , American Water Works Association; , Water Environment Federation, 2023) se proponen los métodos 5220 C y D que reducen estos problemas de desperdicio, estos han mostrado que pueden ser menos precisos y representativos en contraste con el método 5220 A debido a que los métodos C y D son utilizados para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y por ende están limitados a la materia biodegradable presente en la muestra y no a toda materia orgánica oxidable (American Public Health Association; , American Water Works Association; , Water Environment Federation, 2023).

1.1.1 Materia orgánica en agua contaminada

La **materia orgánica disuelta (MOD)** es una compleja mezcla homogénea de moléculas, cuyos principales componentes en las aguas dulces son sustancias húmicas, carbohidratos y aminoácidos (Steinberg & Münster, 1985; Volk, Volk , & Kaplan, 1997; Baker, Fluorescence excitation-emmission matrix characterization of some sewage impacted rivers, 2001; Engelhaupt & Bianchi, 2001; Baker & Spencer, Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy, 2004). La MOD en las aguas naturales puede ser originada por la descomposición del material biológico procedente de animales, plantas y microorganismos (Spence, y otros, 2011).

La contaminación del agua por materia orgánica puede generarse por vertidos urbanos, actividades ganaderas, agrícolas e industriales. La materia orgánica consiste en millares de componentes, como partículas macroscópicas, coloides o moléculas disueltas que pueden causar color, olor, sabor o el desarrollo de microorganismos patógenos o implicar la presencia de materia no biodegradable (USEPA, 2004). Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son proteínas (40 - 60 %), carbohidratos (25 - 50 %) y aceites y grasas (10 %) (Mostofa, Yoshioka, Konohira, & Tanoue, 2007; Chandrappa & Das, 2014).

La concentración de materia orgánica en el agua se determina de dos formas: directamente con la medida del **carbono orgánico total (COT)**, e indirectamente midiendo la capacidad reductora del carbono existente con la determinación de la **demanda química de oxígeno (DQO)** y la **demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**. Sin embargo, de ambas formas no es posible obtener un resultado exacto del tipo de compuestos orgánicos que se encuentran en ella.

Con base en los valores obtenidos de DQO se puede hacer una clasificación de la calidad del agua, como lo reporta la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007) en su Escala de Clasificación de Calidad de Agua (Figura 1).

Demanda Química de Oxígeno (DQO)		
DQO ≤ 10	Excelente	Azul
	No contaminada	
10 < DQO ≤ 20	Buena calidad	Verde
	Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable	
20 < DQO ≤ 40	Aceptable	Amarillo
	Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	
40 < DQO ≤ 200	Contaminada	Naranja
	Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	
DQO > 200	Fuertemente contaminadas	Rojo
	Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	

Figura 1. Clasificación de calidad de agua (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007).

1.1.2 La demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

La DBO es la cantidad de oxígeno que los microorganismos necesitan para oxidar y descomponer el material orgánico biodegradable que está presente en el agua residual en un tiempo dado (5 días generalmente). Por lo tanto, es una medida de materia orgánica que puede oxidarse a través de procesos de tratamiento biológico.

La DQO es una medida de la cantidad de oxígeno requerida para oxidar químicamente el material orgánico y oxidable contenido en un agua residual en condiciones muy ácidas y a 150 °C. Sirve como una medida indicativa de la contaminación orgánica de un efluente y es un parámetro que se monitorea e incluye en los estándares para la calidad del agua residual en México (Diario Oficial de la Federación,

2022). Hay varias maneras de reducir la DQO, incluidos los tratamientos químicos, la electrocoagulación y el ozono (Hidritec, 2016).

“Se puede decir de forma simplificada que la DBO representa la cantidad de materia orgánica biodegradable y la DQO representa tanto la materia orgánica biodegradable como la no biodegradable bajo condiciones aerobias” (Hidritec, 2016).

“Por lo tanto, el control de estos parámetros es necesario para garantizar una buena calidad del producto y al mismo tiempo cumplir con los requisitos reglamentarios sin causar cambios ambientales que pongan en riesgo el ecosistema. Los procesos biológicos, en los que encontramos varias alternativas, son los más apropiados para reducir la DBO y la DQO de los vertidos” (Hidritec, 2016).

Por lo que para caracterizar la naturaleza de la materia orgánica en una muestra de agua se hace uso del índice de DBO/DQO, el cual proporciona información sobre la proporción de la carga orgánica en una muestra de agua que es biodegradable en comparación con la carga total que puede ser oxidada químicamente.

Un índice DBO/DQO alto sugiere que una proporción significativa de la carga orgánica es biodegradable, lo que puede tener implicaciones para el impacto ambiental y la capacidad de autodepuración del agua. Por otro lado, un índice más bajo podría indicar la presencia de materia orgánica menos biodegradable o más compleja.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el índice DBO/DQO es una herramienta indicativa y no proporciona una descripción completa de la composición específica de la materia orgánica.

1.1.3 Fundamento químico del análisis de DQO por la oxidación con dicromato

La prueba demanda química de oxígeno por el método de tubo sellado (DQO-TS) es una medición para determinar la concentración de materia orgánica en agua. Bajo las condiciones de la prueba, muchos compuestos orgánicos y la mayoría de los agentes reductores inorgánicos se oxidan en una proporción de entre 90 y 100 %. Para aguas que contienen estos compuestos, como las residuales, el valor de DQO es una medida realista de la demanda total de oxígeno. Sin embargo, para aguas que contienen grandes cantidades de otras sustancias que son difíciles de oxidar bajo las condiciones de prueba, como compuestos nitrogenados y heterocíclicos (por ejemplo, piridina e hidrocarburos alifáticos y aromáticos), el valor de DQO-TS es una medida pobre de la demanda total de oxígeno y, por ello, de la materia orgánica (Diario Oficial de la Federación, 2013).

El libro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation, 2017) recomienda métodos y procesos para el análisis de agua y aguas residuales. Las metodologías están estandarizadas y son aceptadas en muchos países, México incluido.

El método de digestión con dicromato de potasio se fundamenta en la reacción de oxidación de la materia orgánica mediante dicromato, en un medio fuertemente ácido a alta temperatura y reflujo en presencia de un catalizador (Ag_2SO_4). Tras la oxidación de la materia orgánica, el cromo cambia de Cr (VI) a Cr (III). La ecuación 2 (Morales Mejía, Vargas Martínez, & Medina Camps, 2021) presenta, de forma general, lo que pasa en un tubo de DQO durante la digestión de muestras y el cambio del Cr (VI) a Cr (III). Ambas especies de cromo absorben en la región visible del espectro electromagnético, encontrándose entre 420 – 480 nm la longitud de onda de máxima absorción del Cr (VI) y entre 580 – 640 nm la del Cr (III). Debido a que la mayor parte de la materia orgánica se oxida mediante una mezcla en ebullición de ácidos crómico y sulfúrico, la muestra de agua se somete a reflujo a 150 °C en la solución ácida que presenta un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Después de la digestión, el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ restante sin reducir o el Cr (III) recién formado, se determinan mediante espectrofotometría UV-VIS o por titulación, y con esto se determina el dicromato consumido y la materia oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente.

Es importante establecer que “el tiempo de reflujo estándar de 2 h puede reducirse si se demuestra que un período más corto produce los mismos resultados. Algunas muestras con DQO muy baja o con un contenido de sólidos heterogéneo pueden necesitar ser analizadas por duplicado para obtener los datos más confiables” (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation, 2017).

Las interferencias principales en la precisión y exactitud de los resultados de la DQO son:

- 1. Compuestos reductores:** las sustancias reductoras pueden interferir en la reacción de oxidación del agente oxidante utilizado. Ejemplos de compuestos reductores incluyen sulfitos, tiosulfatos y sustancias con enlaces dobles.
- 2. Cloruros:** la presencia de cloruros en la muestra puede interferir con la reacción de oxidación debido a la formación de cloro gaseoso.

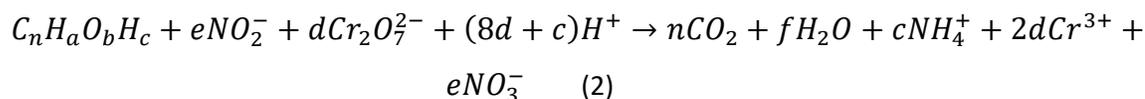
3. Compuestos orgánicos no oxidables: algunos compuestos orgánicos no son fácilmente oxidables en las condiciones utilizadas en la prueba de DQO. Esto puede incluir sustancias como hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

4. Compuestos inorgánicos: algunos compuestos inorgánicos, como cianuros y azidas, pueden reaccionar con el agente oxidante y afectar los resultados de la DQO.

5. Metales pesados: la presencia de ciertos metales pesados puede interferir en la formación de los compuestos de cromo trivalente durante la reacción de oxidación, lo que afecta la medida de DQO.

Para reducir dichas interferencias se adiciona sulfato de plata (Ag_2SO_4) y sulfato de mercurio (HgSO_4). La plata actúa como catalizador para oxidar la materia orgánica más resistente y el mercurio reduce la interferencia causada por la presencia de iones cloruro (Diario Oficial de la Federación, 2013).

Los resultados mejoran aún más al hacer reaccionar una cantidad máxima de dicromato, siempre que quede algo de dicromato residual.



Por lo tanto, el objetivo del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es ser la especie, que en presencia de un medio altamente ácido (H^+) y a 150°C , trabaja como un oxidante fuerte capaz de oxidar a la materia orgánica mientras que la plata es un catalizador para la oxidación y el mercurio reduce la interferencia de los iones cloruro al reaccionar con ellos y precipitar en forma de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2).

1.1.4 Variantes de la demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO puede determinarse por 2 grupos de métodos convencionales basados en la oxidación con dicromato: digestión a reflujo abierto y digestión a reflujo cerrado.

La digestión por el método de reflujo abierto es adecuada para una amplia gama de agua residual, pero requiere un volumen de muestra considerable (aproximadamente 50 mL). Los métodos de reflujo cerrado son más económicos en el uso de reactivos, generan menores cantidades de residuos peligrosos, no necesitan efectuarse en una campana de extracción de gases y son los más utilizados en los laboratorios; sin embargo, para el reflujo cerrado se requiere un bloque digestor especial, cubetas de digestión adecuadas y la homogeneización de muestras que contienen sólidos en suspensión.

Mediante reflujo cerrado existen dos metodologías distintas de cuantificar la DQO, titulométrica y colorimétrica; en ambas el procedimiento de preparación y digestión de la muestra es el mismo. El método colorimétrico debe utilizarse en muestras que no presenten turbidez ni color intenso, por lo que requiere mayor homogeneidad de la muestra; sin embargo, aseguran un resultado más preciso, una vez que el resultado final no depende de la percepción del analista.

El método titulométrico se puede utilizar en muestras con alta turbidez y color residual después de la digestión con dicromato, pero tiene las desventajas del consumo y preparación del titulante e indicador, el uso de material de vidrio adicional y la falta de estandarización del punto final de titulación, ya que cada analista puede tener una percepción diferente del punto de cambio de color, lo que determina el final de la titulación.

“Para muestras de agua residual y agua tratada pueden tenerse dos valores de DQO, la DQO total y la DQO soluble; la DQO total es la DQO de la muestra tal y como es recolectada (incluyendo sólidos en suspensión o coloidales); la DQO soluble es el valor de DQO de la muestra que ha sido filtrada a través de una membrana” (Hernández García, Morales Soto, & Plaza Castro, 1996). Por lo tanto, la DQO total “indica la cantidad de materia orgánica soluble e insoluble susceptible a ser oxidada” (Olivares Padilla, 2014). En lo que respecta a la DQO soluble esta “representa solo el valor de la contaminación disuelta” (Olivares Padilla, 2014).

Otro concepto importante es el de la DQO del sobrenadante y se refiere a la DQO presente en la muestra después de ser sometida a un proceso de decantación o centrifugación con el fin de eliminar los sólidos suspendidos, tomando la muestra de agua de la parte clarificada (Zhang, y otros, 2021).

1. Procedimiento titulométrico

En el método titulométrico, el excedente de dicromato reacciona con sulfato de amonio ferroso; al añadir el sulfato lentamente, el excedente de dicromato pasa a su forma trivalente. Cuando todo el excedente reacciona se alcanza un punto de equivalencia. Este punto indica que la cantidad de sulfato de amonio ferroso es igual a la cantidad del excedente de dicromato.

Posteriormente se calcula cuánto dicromato reaccionó en la oxidación del material orgánico basándose en cuánto se añadió al principio y cuánto sobró (Hanna Instruments, 2023).

2. Procedimiento espectrofotométrico

La norma NMX-AA-030-2-SCFI-2011 indica que para obtener los resultados de las mediciones a través de la lectura directa del espectrofotómetro o a partir de la curva de calibración, se debe calcular la demanda química de oxígeno, $\gamma_{(DQO-TS)}$, en miligramos de oxígeno por litro, usando la ecuación 3:

$$\gamma_{(DQO-TS)} = \frac{8000 * c(FAS) * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (3)$$

Donde

$\gamma_{(DQO-TS)}$ es la DQO ($\frac{mg}{L}$)

$c(FAS)$ es la concentración de cantidad de $(NH_4)_2SO_4$ y Fe^{3+} utilizada en la medición ($\frac{mol}{L}$)

V_0 es el volumen de la porción de prueba antes de dilución (si hay) (mL)

V_1 es el volumen de $(NH_4)_2SO_4$ y Fe^{2+} (FAS) usado en la titulación contra el blanco (mL)

V_2 es el volumen de $(NH_4)_2SO_4$ y Fe^{2+} (FAS) usado en la titulación contra la porción de prueba (mL)

8000 es la masa molar de $\frac{1}{2}$ mol O_2 ($\frac{mg}{mol}$)

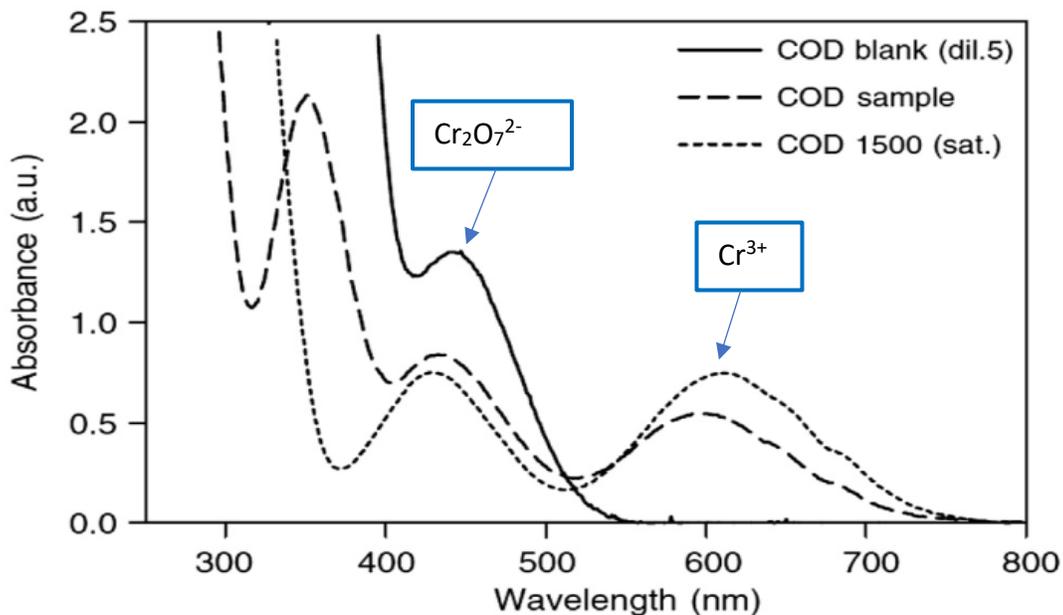


Figura 2. Espectro de absorción de $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{3+} (Thomas & Burgess, 2017).

Como se observa en la Figura 2, la curva etiquetada como COD blank corresponde a una muestra blanco, COD sample a una muestra de agua industrial y COD 1500 corresponde a una muestra saturada de etanol.

Cuando se realiza el análisis de DQO en rangos de concentración altos se recomienda realizar la medición a la longitud de 610 nm debido a la aparición del Cr³⁺ conforme avanza la oxidación, en cambio, si el análisis se realiza en un rango de concentraciones ultra bajo se realiza el seguimiento a una longitud de 420 nm.

Rango de DQO en mg O ₂ / L	Longitud de onda
0.7 – 40.0	350 nm
3 – 150	420 nm
20 – 1500	620 nm (610 nm para métodos colorimétricos)
200 – 15000	620 nm (610 nm para métodos colorimétricos)

Figura 3. Longitudes de onda específicas para rangos de prueba (Jirka & Carter , 2021).

1.1.5 Interpretación de la DQO

Los resultados de la DQO se interpretan en función de los valores obtenidos, los cuales pueden indicar diferentes niveles de contaminación y calidad del agua. Como guía general para interpretar los resultados de la DQO se tienen los siguientes valores:

1. **Baja DQO (0 - 50 mg/L):** Una DQO baja sugiere que la muestra tiene una concentración relativamente baja de compuestos orgánicos y no representa una amenaza significativa para la calidad del agua. Esto puede ser indicativo de agua limpia o bien tratada.

2. **Moderada DQO (50 - 150 mg/L):** Una DQO moderada podría indicar la presencia de contaminantes orgánicos en el agua. Aunque la concentración no es extremadamente alta, podría ser necesario un tratamiento adicional antes de liberar el agua en el medio ambiente para garantizar que no cause daños a los ecosistemas acuáticos.

3. **Alta DQO (150 - 300 mg/L):** Una DQO alta indica una presencia significativa de compuestos orgánicos en la muestra. Esto podría ser resultado de descargas industriales o urbanas no tratadas. Se necesita un tratamiento más exhaustivo para reducir la DQO antes de liberar el agua en el medio ambiente.

4. **Muy alta DQO (más de 300 mg/L):** Valores muy altos de DQO son indicativos de una contaminación severa del agua. Puede haber descargas industriales intensas o aguas residuales sin tratar que están causando un impacto ambiental grave. Se requiere un tratamiento riguroso para reducir la DQO a niveles seguros antes de su liberación.

Es importante tener en cuenta que la interpretación de los resultados de la DQO debe realizarse en el contexto de la regulación ambiental y los estándares de calidad del agua establecidos por las autoridades locales o nacionales. Además, la DQO es un indicador de la cantidad total de compuestos orgánicos oxidables, pero no proporciona información detallada sobre la naturaleza específica de los contaminantes presentes. Por lo tanto, es común combinar la DQO con otros análisis para obtener una imagen completa de la calidad del agua.

1.1.6 ¿Existe una relación entre la DQO y la DBO?

“La DBO o DBO₅, (el número 5 se refiere a las aguas residuales que se analizan para DBO durante un período de 5 días, que es estándar), es el método tradicional que mide la cantidad de oxígeno que consumen los microorganismos al proliferar en el agua residual y alimentarse de su materia orgánica, el cual indica indirecta, pero proporcionalmente, la concentración de materia orgánica biodegradable bajo condiciones aerobias. Esto encaja muy bien con el propósito de evaluar el impacto en la fauna acuática de cuerpos receptores y también representa bien cuánto se puede prestar el agua como foco de infección, ya que diferentes compuestos de carbono tienen diferente valor como sustratos para el crecimiento de microorganismos” (Microlab Industrial, 2015). Sin embargo, existen varios obstáculos al determinar la DBO ya que es una medición que depende de la actividad microbiana y como tal su precisión inherente es menor en comparación a métodos abióticos (Microlab Industrial, 2015).

“La DQO está estrechamente relacionada con la DBO, la diferencia es que la DBO es una prueba del nivel de materia orgánica que puede oxidarse biológicamente, mientras que la DQO es una prueba de la cantidad de materia orgánica que se puede oxidar químicamente” (Butler Manufacturing Services, 2018).

Las aguas residuales con alto contenido de DBO tienen un alto potencial de contaminación si se descargan sin pasar primero por un sistema de tratamiento, ya que puede causar que el contenido de oxígeno del agua en el cuerpo receptor se agote severamente, matando la vida acuática aerobia como los peces, que dependen del oxígeno disuelto para respirar.

La DBO en el agua residual doméstica suele ser baja, de 300 mg/L o menos, y luego el potencial de contaminación se reduce a un mínimo de 25 mg/L (según las normas europeas) si el agua residual es tratada antes de su vertido. La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales o paquetes de plantas de tratamiento de aguas residuales están diseñados para producir un efluente con máximo 25 mg/L de DBO, pero también pueden producir niveles considerablemente más estrictos de DBO, de hasta 5 mg/L si es necesario (Butler Manufacturing Services, 2013).

“Agentes tóxicos en el agua pueden inhibir la actividad microbiana: en casos con pH extremo o con cloro, se neutraliza el primero, se suprime el segundo y se inocula flora bacteriana nueva para garantizar la actividad microbiana; puede haber otros agentes inhibidores desconocidos.

La principal cuestión de la DBO es que el resultado tarda: el tiempo estandarizado de incubación de la muestra es de cinco días y el consumo de oxígeno en realidad puede continuar por más tiempo, por lo que es inútil como mecanismo de control en tiempo real para un proceso de tratamiento de agua.

Por estos motivos se requieren métodos que sean más rápidos y sustituyan la DBO como mecanismos de control. Una de las opciones para ello es la DQO” (Microlab Industrial, 2015).

“La DQO es el método tradicional que reemplaza a los microorganismos y su uso del oxígeno con el uso de un reactivo oxidante fuerte, el dicromato de potasio en ácido sulfúrico y a alta temperatura. Como la cantidad de dicromato que reacciona está relacionada a la cantidad de oxígeno necesario para consumir la materia orgánica, puede estimarse el oxígeno que se consumiría junto con la materia orgánica, y ello en un tiempo de entre 90 minutos a 2 horas, en lugar de 5 días, por lo que es mucho más práctico para controlar un proceso de tratamiento de agua.

Sin embargo, ya que la relación no es universal ni directa, se debe continuar midiendo la DBO. Hay sustancias como los nitritos, sulfitos y el ion ferroso que también reaccionan con el dicromato y serán registrados como consumo de oxígeno por DQO. El mismo ion cloruro, presente en gran parte de las aguas naturales, puede interferir y requiere agregar reactivos como sales de plata y de mercurio para suprimirlo, lo que implica el manejo y disposición de residuos peligrosos (tóxicos ambientales). Aparte, sigue habiendo un grupo de sustancias orgánicas como la piridina y el benceno que no reaccionan con el dicromato de potasio, aunque los microorganismos puedan consumirlas.

Por lo tanto, en la práctica, se deben hacer evaluaciones conjuntas de DBO y DQO para cada descarga específica con el fin de establecer una correlación útil” (Microlab Industrial, 2015).

Clasificación	DBO ($\frac{mg}{mL}$)	DQO ($\frac{mg}{mL}$)
Débil	<200	<400
Medio	350	700
Fuerte	500	1000
Muy fuerte	>750	>1500

Tabla 1. Características de las aguas residuales domésticas en términos de DBO y DQO (Environmental Engg, s.f.).

1.1.7 Métodos alternativos para determinar DQO

La DBO y la DQO han sido los dos parámetros de rutina para evaluar el consumo de oxígeno y la carga orgánica (definida como L, es el flujo másico de materia orgánica por unidad de volumen del filtro, se expresa como la velocidad a la que se suministra al sistema la materia orgánica disuelta [$\frac{kg\ DQO}{m^3}\ d$ o $\frac{kg\ DBO_5}{m^3}\ d$] (Reyes Lara & Reyes Mazzoco, 2009)), aunque hay otros que también complementan la información y cuyo análisis es aún más rápido: la demanda total de oxígeno (DTO) y el carbono orgánico total (COT).

Ambos pueden medirse evaporando el agua de la muestra y calcinando el residuo en una cámara de combustión a temperaturas altas: para evaluar el COT se mide el dióxido de carbono emitido con un detector infrarrojo y para evaluar la DTO se mide la diferencia en la concentración de oxígeno en flujo del gas a la entrada y al escape de la cámara.

El COT es el parámetro más directo de la carga de materia orgánica en el agua, aunque no puede estimar el consumo de oxígeno directamente (diferentes compuestos con la misma proporción de carbono pueden consumir diferente cantidad de oxígeno) y la DTO ofrece información similar a la DQO con la ventaja de requerir aún menos tiempo y omitir reactivos y residuos peligrosos.

Aunque los análisis de COT y DTO son incluso más rápidos y tienen un costo marginal por análisis menor, anteriormente no estaban abarcados por normas mexicanas y la inversión inicial requerida es alta con respecto a DBO y DQO, al requerir equipos más sofisticados (Hernández Batis, 2014), sin embargo, a partir del 2022 ya se registran los límites permisibles dentro de la NOM-001-SEMARNAT-2021 (Diario Oficial de la Federación, 2022).

El ensayo de oxidación con permanganato a reflujo abierto fue utilizado como “método normalizado hasta hace relativamente poco tiempo; este ensayo ha sido reemplazado por el de dicromato. En este procedimiento se utilizaba permanganato de potasio (KMnO_4) en lugar de dicromato como agente oxidante. La muestra de agua residual se sometía a ebullición con un exceso de permanganato en solución ácida (H_2SO_4) durante 30 minutos. La solución de color rosa se enfría y se añade una cantidad determinada de oxalato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$] con el que la solución vuelve a ser incolora. El exceso de oxalato se valoraba con permanganato de potasio hasta recuperar el color rosa inicial. El oxalato usado se calculaba por diferencia y el permanganato utilizado se definía con un simple cálculo estequiométrico (Ramírez Burgos, Durán Domínguez de Bazúa, García Fernández, Montuy Hernández, & Oaxaca Grande, 2008).

La técnica conocida como oxidación fotoquímica avanzada es el método de determinación de la DQO en la cual se utiliza radiación ultravioleta (UV) y dióxido de titanio (TiO_2). En este método, la oxidación se basa en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) a partir de la radiación UV y la acción catalítica del dióxido de titanio, donde el TiO_2 actúa como un fotocatalizador. Este material es sensible a la radiación ultravioleta y puede generar especies reactivas de oxígeno cuando se expone a la luz UV. Por lo tanto, la muestra se expone a radiación ultravioleta, la cual activa el dióxido de titanio, lo que provoca la formación de especies químicas como radicales hidroxilos, que son altamente oxidantes y pueden descomponer los compuestos orgánicos presentes en la muestra. De esta manera las ROS generadas atacan y oxidan los compuestos orgánicos presentes en la muestra. Esta oxidación genera productos más pequeños y menos complejos.

La ventaja de este método es que permite la oxidación de compuestos orgánicos difíciles de degradar mediante métodos convencionales de DQO, como compuestos refractarios o persistentes. Sin embargo, es importante señalar que este método puede requerir una calibración cuidadosa y consideraciones específicas según el tipo de muestra y los compuestos presentes.

1.2 Agua grado reactivo

El agua grado reactivo es el disolvente más usado de forma universal, en procesos industriales y para análisis e investigaciones, ya sean, químicas, biológicas, microbiológicas, entre otras, por lo que se debe de tener un cuidado especial en su purificación y posterior uso.

Al tener un control sistemático de purificación en el agua para su uso en el laboratorio, se promueve la eliminación de sesgos en los resultados, evitando interferencias y/o reacciones no deseadas, lo que aumenta la confiabilidad de los resultados obtenidos.

Por lo mismo existen diversas organizaciones que han fijado estándares de calidad para el agua purificada dependiendo del uso al que se destina, entre las cuales destacan las siguientes (Wasserlab, 2024):

1. ASTM D1193 2018 (American Society for Testing and Materials)
2. ISO 3696 (International Organization for Standardization)
3. CLSI NCCLS (Clinical and Laboratory Standards Institute)
4. EP (Pharmacopea Europea)
5. USP (Pharmacopea Americana)

1.2.1 Clasificación según la ASTM D1193

La ASTM (American Society for Testing and Materials, 2018) clasifica al agua de la siguiente manera:

1 **Tipo I:** es usada para procedimiento que requieren de máxima exactitud y precisión; tales como espectrometría atómica, fotometría de llama, enzimología, gas en la sangre, soluciones buffer de referencia y reconstitución de materiales liofilizados usados como estándares, es seleccionada siempre que en la prueba sea esencial un nivel mínimo de componentes ionizados o cuando se preparan soluciones para análisis de rastreo de metales.

2 **Tipo II:** recomendada para la mayoría de las pruebas analíticas y generales de laboratorio, tales como los análisis hematológicos, serológicos y microbiológicos; así como para métodos químicos en los que específicamente no se indique o se haya comprobado que requieren agua de calidad tipo I. La ASTM especifica que el agua sea preparada por destilación y como factor importante recomienda que esté siempre libre de impurezas orgánicas.

3 **Tipo III:** satisfactoria para algunas pruebas generales de laboratorio; para la mayoría de los análisis cualitativos, tales como uroanálisis, procedimientos histológicos y parasitológicos; para el enjuague de muestras analíticas; preparación de soluciones de referencia; y para el lavado o enjuague de material de laboratorio.

4 **Tipo IV:** con una conductividad final máxima de 5.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sirve para la preparación de soluciones y para el lavado o enjuague de material de laboratorio (Ramos, 2018).

1.2.2 Clasificación según ISO 3696

Por su parte, la (International Organization for Standardization, 1987) plantea la siguiente clasificación:

1 **Grado 1:** debe encontrarse exenta básicamente de contaminantes constituidos por iones disueltos o coloidales y materias orgánicas, lo que la hace apropiada para los requisitos de análisis más exigentes, incluyendo la cromatografía líquida de alta definición. Se puede preparar por un tratamiento adicional del agua de grado 2 (por ejemplo, osmosis inversa o deionización seguida de filtrado a través de una membrana con tamaño de poro de 0.2 μm para separar las partículas, o por redestilación en un aparato de sílice fundido).

2 **Grado 2:** agua con muy pocos contaminantes inorgánicos, orgánicos o coloidales, esto le permite ser apropiada para análisis delicados, incluyendo la espectrometría de absorción atómica (EAA) y la determinación de componentes en cantidades mínimas. Se puede preparar por destilación múltiple o por deionización u osmosis inversa seguida de destilación.

3 **Grado 3:** esta agua es apropiada para la mayoría de los trabajos de química en laboratorios por vía húmeda y la preparación de soluciones de reactivos (Ramos, 2018).

1.3 Microescala en análisis químicos

La microescala puede entenderse como el trabajo en un laboratorio químico en el cual se emplean cantidades de reactivos muy pequeñas, con respecto a aquellas de los métodos tradicionalmente empleados, y que es aplicable a todas las áreas de la química e incluso en microbiología, puesto que uno de sus objetivos es reducir la cantidad de reactivos utilizados y, por ende, de productos (residuos) obtenidos, sin que se vea afectada la calidad y la eficiencia de los procesos.

Desde el punto de vista académico sus mayores fuertes son la gran cantidad de actividades experimentales que pueden ser llevadas a cabo sin afectar la eficacia y la comprensión del fenómeno bajo estudio y, por otro lado, el uso de la microescala refuerza, como herramienta, el sentido de cuidado ambiental en las nuevas generaciones de futuros profesionales.

1.3.1 Microescala

La microescala puede también ser definida como una alternativa experimental creada para “mejorar el aprovechamiento de los recursos, ya que se caracteriza por disminuir las cantidades al mínimo (tanto lo permita el proceso) de las materias primas involucradas ..., sin afectar la calidad de este

[proceso], al igual que [disminuir las cantidades de] los productos; en consecuencia, la producción de desechos se ve reducida” (de Lara Duay, 2005).

La química a microescala es considerada parte de la química verde, la cual consiste en una serie de 12 principios, cuyo objetivo es el diseño de productos químicos y procesos que reduzcan o eliminen sustancialmente el uso de sustancias peligrosas.

Los principios de la química verde fueron publicados en la obra Green Chemistry: Theory and Practice (Anastas & Warner, 2000):

1. Prevención
2. Economía atómica
3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida
4. Generar productos eficaces, pero no tóxicos
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares
6. Disminuir el consumo de energía
7. Utilización de materias primas renovables
8. Evitar la derivatización innecesaria
9. Potenciación de la catálisis
10. Generar productos biodegradables
11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos

Al trabajar con una adaptación a microescala se hace uso de los principios de:

1. Prevención: al no requerirse el uso de HgSO_4 se elimina la presencia de este metal pesado y tóxico.
2. Economía atómica: se mejora la eficiencia de la reacción al existir una mayor superficie de contacto entre los átomos al no encontrarse estos saturados.
3. Reducción de sustancias auxiliares: al eliminarse el uso de sustancias como el HgSO_4 se disminuye la toxicidad general del proceso.
4. Disminución de consumo energético: debido a que se trabaja con una concentración a escala micro, el número de átomos implicados en la reacción es menor por lo que esta se lleva a cabo más rápido disminuyendo de esta forma los tiempos de uso de equipo y por ende el consumo energético.

5. Potenciación de la catálisis: al existir menor cantidad de reactivos que deban reaccionar, los catalizadores ven potenciada su eficiencia.

6. Minimizar el potencial de accidentes químicos: al tratarse de una técnica que requiere cantidades mínimas de reactivos para llevarse a cabo, los posibles accidentes químicos se ven mitigados debido a que pueden ser controlados de manera más eficaz.

Desde el punto de vista ético, la American Chemical Society postuló, en 1994: “los químicos tienen como responsabilidad profesional el servir al interés público, al bienestar y al avance del conocimiento científico, preocuparse de la salud y el bienestar de sus compañeros, consumidores y la comunidad, comprender y anticiparse a las consecuencias medioambientales de su trabajo, evitar la polución y de proteger el medioambiente” (Centro de ciencias de la atmósfera, 2005).

A pesar de no contar con un parámetro definido para trabajar un proceso a microescala, “algunos autores manejan cantidades de reactivos que van de 0.005 a 0.5 g en reactivos sólidos, los disolventes suelen estar por debajo de 5 mL; sin embargo, en la química analítica las proporciones en las que se manejan tanto reactivos como productos están delimitadas por las características de cada método, el equipo, el material de laboratorio y las propiedades químicas, físicas, y fisicoquímicas de cada una de las especies que intervienen en los diferentes procesos analíticos” (de Lara Duay, 2005).

1.3.2 Análisis químicos a microescala

“La **química a microescala** en el campo docente ha tenido un desarrollo muy vigoroso en las áreas de la **química general** y de la **química sintética** (orgánica e inorgánica) para mostrar la reactividad de diversos sistemas de interés básico, ambiental, industrial, etc. con un gran impacto en la disminución de costos, tiempos de operación y residuos.

Por el contrario, el microescalamiento en **química analítica** se ha desarrollado ampliamente en investigación y desarrollo analítico desde los años cincuenta del siglo pasado, tanto en electroquímica analítica como en espectrofotometría y, sobre todo, en los métodos de separación cromatográficos. La miniaturización de la tecnología electrónica permitió diseñar aparatos, instrumentos y sistemas analizadores cada vez más pequeños con la consecuente disminución de cantidades de muestras requeridas.

Las reacciones químicas cuantitativas, en conjunto con el uso de indicadores coloridos, permiten realizar valoraciones a microescala; sin embargo, no es suficiente solo ilustrar el principio de las valoraciones volumétricas” (Baeza, 2005).

1.3.3 Espectrofotometría y formación de complejos a microescala

“El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica).

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Esto permite poner en funcionamiento ciclos vitales como la fotosíntesis en plantas y bacterias. Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E_1 , a un estado de mayor energía (estado excitado), E_2 . Y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula (esto es, su espectro de absorción) constituye una señal de identidad de esta. Por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental” (Abril Díaz, y otros).

Por otro lado, la formación de complejos a microescala “se basa en la formación de un complejo soluble mediante la reacción de la especie que se valora (generalmente un ion metálico) y la solución valorante que constituye el agente complejante... los ligandos más comunes son el H_2O , SCN , NH_3 y Cl^- , los cuales se enlazan al ion metálico por un solo par de electrones y son llamados ligandos mono-dentados” (Puma Agramonte, Puma Molleapaza, Flores Condori, Quispe Belizario, & Quispe Mamani, 2015).

El uso de balanzas micro analíticas es fundamental en metodologías a microescala debido a la precisión que proporcionan en la masa pesada, su legibilidad tiene un rango entre 0.1 mg – 0.01 mg, para lo cual tienen una pantalla de protección o cámara de pesaje para evitar que las muestras muy pequeñas se vean afectadas por las corrientes de aire y por lo tanto deben usarse en una sala dedicada con la menor cantidad de perturbaciones posible. Para garantizar que las mediciones realizadas sean confiables se debe tener un control cuidadoso y una calibración frecuente.

De igual manera las celdas de muestra en espectrofotometría UV/Vis están disponibles en una amplia gama de formas y tamaños para adaptarse a casi cualquier medición espectrofotométrica (Mettler Toledo, 2023; Iglesias Reyes, 2006). Casi todos los instrumentos se ajustan con sostenedores (o porta celdas) para celdas estándares rectangulares de 10 mm de recorrido (Iglesias Reyes, 2006). Las celdas de muestra también pueden ser de tamaño micro, que tienen las mismas dimensiones exteriores que las celdas macro, pero las paredes son más delgadas, limitando el interior de la cámara de la celda en 2 mm (Consumibles para equipos analíticos, 2024; Cuvet.Co, 2022).

1.3.4 Comparación de análisis químicos a microescala y a macro-escala (convencionales)

1. Macro-escala

“Durante mucho tiempo, los experimentos en los laboratorios se han llevado a cabo empleando cantidades de reactivos en el orden de 5 a 50 g y volúmenes de disolvente comprendidos entre 25 y 500 mL, lo que se conoce como técnicas a macro-escala o escala multi-gramo.

En la actualidad, existe la tendencia a disminuir drásticamente las cantidades de sustancias que se manipulan, por lo que esta metodología está siendo progresivamente desplazada hacia una experimentación con cantidades de sustancia mucho menores. Sin embargo, en los laboratorios de investigación se siguen preparando cantidades considerables de productos cuando surge la necesidad de disponer de materia de partida; tanto para el desarrollo de un proyecto concreto como para el escalado de un proceso hacia la síntesis industrial de dicha sustancia.

Hay que tener en cuenta que la problemática de una síntesis a nivel industrial de cualquier producto es muy diferente a las técnicas que se emplean en los laboratorios de investigación (agitación, calefacción, purificación, etc.), por lo que se requiere una adaptación de los procesos de laboratorio hacia los industriales.

2. Mini-escala

La mayor parte de las prácticas se realizan hoy en día a esta escala. Esta metodología permite el aislamiento y caracterización de los productos, usando material de laboratorio convencional, y permite disponer de cantidades de productos obtenidos muy manejables. Como características principales de estas técnicas podemos destacar:

1. **Reactivos:** Se usan generalmente cantidades de reactivos entre 1 y 5 gramos. A esta escala, se pueden usar balanzas, por ejemplo, con una décima de gramo de precisión y los errores que se cometen no serán significativos.

2. **Disolventes:** Los volúmenes de disolventes empleados, tanto para reacciones como para procesos de extracción, suelen estar en torno a los 25 mL. La cantidad de disolvente, por lo general, no resulta crítica para la realización del experimento.

3. **Material:** El material empleado será el convencional. Solo habrá que adaptarlo al volumen de disolvente o cantidad de reactivos empleados en cada experimento concreto (De Química, 2022).

3. Microescala

La investigación en los laboratorios se realiza a esta escala de forma creciente. Algunos aspectos por considerar son:

1. **Reactivos:** Los experimentos que se realizan a microescala se llevan a cabo con cantidades del reactivo principal comprendidas entre 0.005 y 0.5 g. Las pesadas deben realizarse en balanzas con al menos dos cifras decimales, mejor con tres cifras. Es importante establecer que, con estas cantidades, una desviación de 0.1 g en un reactivo supone un error muy significativo en las proporciones adecuadas de los reactivos que se emplean.

2. **Disolventes:** Las cantidades de disolvente suelen estar entre 100 microlitros y 5 mililitros. Por ello se deben usar pipetas, micropipetas, dosificadores o jeringas con la graduación adecuada y de la mayor precisión posible para cada experimento.

3. **Material:** se requiere una adaptación en las cantidades usadas, especialmente cuando estas son inferiores a los 100 mg. El material de cristalería puede presentar diversas configuraciones que van desde material semejante al convencional solo que, con un tamaño adaptado a las necesidades propias de las cantidades y volúmenes usados en esta técnica, hasta material de diseño específico como los kits de microescala (De Química, 2022).

Por lo que en estos análisis la sensibilidad de los equipos y materiales se vuelve crítica, debido a la capacidad de detección y cuantificación con precisión de las sustancias presentes en las muestras.

Las desviaciones comunes en una balanza analítica pueden ser causadas por varios factores, como la temperatura, la humedad, la calibración y la limpieza. Otras desviaciones que pueden presentar las balanzas incluyen:

1. **Desviación de cero:** se produce cuando la balanza no se calibra correctamente o cuando hay una acumulación de polvo o suciedad en la balanza, por lo que es necesario calibrar la balanza y limpiarla regularmente.
2. **Desviación de linealidad:** es cuando la balanza no mide correctamente los pesos en todo el rango de medición, para evitarlo es necesario calibrar la balanza y asegurarse de que se utiliza dentro de su rango de medición.
3. **Desviación de sensibilidad:** cuando la balanza no responde correctamente a los cambios de peso, al igual que el punto anterior, es necesario calibrar la balanza y asegurarse de que se utiliza dentro de su rango de medición.
4. **Desviación de repetibilidad:** ocurre cuando la balanza no da el mismo resultado para mediciones repetidas del mismo objeto, por lo que es necesario calibrar la balanza y asegurarse de que se utiliza dentro de su rango de medición.

Es importante tener en cuenta que la mayoría de estas desviaciones pueden ser prevenidas mediante el mantenimiento regular de la balanza y la calibración adecuada (Cienciaydatos.org, 2023; Delgado, 2023; Todo Errores, 2023).

1.3.5 Aplicación de los análisis químicos a microescala en docencia y en laboratorios profesionales

La química en microescala ha tenido un desarrollo importante en América Latina (Ibañez, 2005), situación que ha favorecido la interacción y aplicación de análisis químicos a microescala en la docencia. La microescala consiste en técnicas donde se busca la reducción de la cantidad de reactivos químicos utilizados a su mínima expresión, suficiente para que los experimentos puedan ser efectivamente realizados, con un impacto mínimo en el ambiente, a través de la generación de cantidades mínimas de residuos. Entre sus ventajas pedagógicas se destacan la oportunidad para el aprendizaje colaborativo y su flexibilidad, ya que no es más difícil de aprender o de aplicar que las técnicas convencionales e incluso algunas son más sencillas y los aparatos más fáciles de armar (Aponte Rojas, Aguilar González, & Austin de Sánchez, 2013). En general, la habilidad y el cuidado en el manejo de sustancias Químicas y la atención de los alumnos tiende a acrecentarse más y los niveles de autoconfianza y satisfacción del estudiante

aumentan. (Mashita, Norita, & Zurida, 2009) informaron que estudiantes y profesores de colegios secundarios de Malasia mostraban una actitud positiva hacia los experimentos en microescala y que estas prácticas contribuían a incrementar la comprensión de los conceptos químicos (Aponte Rojas, Aguilar González, & Austin de Sánchez, 2013).

Algunos beneficios que proporcionan las técnicas analíticas a microescala en los laboratorios de docencia son:

1. Reducción importante del costo de operación de los laboratorios, debido principalmente a la compra de menor cantidad de reactivos, ya que las cantidades que se utilizan en las técnicas en microescala son normalmente menores que 1 g o 2 mL, normalmente alrededor de 25 - 150 mg para sólidos y de 100 - 2000 mL para líquidos.
2. Contribución significativa a la preservación del medio ambiente al haber una reducción aproximadamente de 75 - 99 % en la generación de residuos químicos, simplificando su tratamiento y su eliminación.
3. Mejoría de la calidad del aire en los laboratorios, ya que se puede eliminar casi totalmente la presencia de vapores de disolventes.
4. Disminución notable de los riesgos a la salud originados por exposición a compuestos tóxicos, irritantes, alergénicos y mutagénicos o cancerígenos.
5. Eliminación prácticamente total de los accidentes en el laboratorio provocados por reactivos cáusticos, inflamables o explosivos y, aún en caso de llegar a ocurrir, su gravedad sería mucho menor.

Desde el punto de vista didáctico también hay ventajas en el uso de técnicas en microescala.

1. “Aunque el trabajo mediante esta metodología requiere de técnicas especiales, ninguna es más difícil de aprender o de aplicar en las técnicas convencionales, de hecho, algunas son más sencillas y los aparatos más fáciles de montar.
2. La variedad de experimentos que pueden realizarse en microescala es más amplia ya que pueden utilizarse mayor número de reactivos, aunque sean de mayor costo.
3. La habilidad y el cuidado en el manejo de sustancias, o de químicos, peligros se acrecienta y las pérdidas mecánicas disminuyen. Generalmente, la atención de los alumnos tiende a concentrarse más y el pensamiento a ser más analítico en los experimentos en microescala.

4. La mayor parte de los fenómenos que pueden ser observados en experimentos realizados en escala convencional, también pueden apreciarse análogamente en las técnicas en microescala, sin afectar los conceptos teóricos que se quieren demostrar” (García Manrique, Salazar Vela, & Sánchez, 2005).

5. También puede haber un ahorro considerable de tiempo: por una parte, la velocidad de reacción aumenta al incrementarse la relación área/volumen y por lo tanto la transferencia de masa; por otra parte, aún más significativa es la disminución del tiempo requerido en microescala para las operaciones mecánicas y purificación de los productos como sería la extracción, filtración, destilación, secado, etc. Por lo tanto, este tiempo ahorrado puede ser invertido en otras actividades asociadas al experimento y más significativas para el aprendizaje (García Manrique, Salazar Vela, & Sánchez, 2005).

1.4 Validación de un método analítico colorimétrico (espectrofotométrico)

1.4.1 Procedimientos para validar un método analítico

La química analítica se apoya de métodos analíticos para conocer especies químicas presentes en la naturaleza o en algún producto, ya sea como compuestos o como elementos. Un método analítico es aquel que sigue una serie de pasos de forma ordenada y concisa para la identificación de los componentes de alguna sustancia de interés. Esto puede efectuarse por procedimientos clásicos (gravimetrías y volumetrías) o instrumentales (cromatografías, espectroscopias, técnicas electroquímicas, etc.). La elección de la metodología analítica se basa en muchas consideraciones, tales como: propiedades químicas del analito, matriz de la muestra, la velocidad y el costo del análisis, el tipo de mediciones (cuantitativo o cualitativo) o el número de muestras.

Un método analítico cualitativo proporciona información de la identidad química de la especie en la muestra, mientras que uno cuantitativo proporciona información numérica sobre las cantidades relativas de uno o más de los analitos en la muestra.

Los pasos para el desarrollo y la validación de un método dependen de sus características; sin embargo, los siguientes pasos son comunes para la mayoría de los métodos (Martínez Cos, 2021):

1. Definición del plan de desarrollo del método
2. Recolección de información

3. Desarrollo del método de laboratorio (preparación de muestras, selección del método de análisis, etc.)
4. Generación del procedimiento de prueba.
5. Validación del método.

El validar un método básicamente es el proceso para definir un requisito analítico y la confirmación de que cuenta con las capacidades requeridas, en algunos de los sectores utilizan los conceptos de “validación primaria” y “validación secundaria” esta última adquiere el sentido de verificación, existe una diferencia entre validación y verificación de acuerdo con la norma ISO9000, la cual define la **verificación** como una “confirmación, a través de la aportación de evidencias objetivas, de que cumplen con los requisitos especificados” mientras que una **validación** la define como la “confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto”. El termino verificación se refiere a métodos normalizados que son aquellos publicados en normas oficiales mexicanas, en normas mexicanas o los documentos emitidos por organizaciones de normalización extranjeras, regionales o internacionales, tales como ISO, EN, ASTM, AOAC, EPA y USP; mientras que validación se aplica a métodos no normalizados que son aquellos métodos propio o desarrollado por el laboratorio, métodos obtenidos de publicaciones científicas, así como los métodos normalizados modificados. Un método debe ser validado para demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para su uso (López Sánchez, 2021).

1.4.2 Linealidad del sistema y del método

La linealidad del sistema se define como la “habilidad para asegurar que los resultados obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática definida son proporcionales a la concentración del analito, dentro de un intervalo determinado” (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002).

La metodología para determinar la linealidad de un método implica que el analista “debe preparar, por lo menos por triplicado, 5 niveles de concentración (intervalo) de la solución de referencia ya sea por dilución (a partir de una misma solución concentrada) o por pesadas independientes (cuando no sea posible prepararlas por dilución). La concentración central debe ser igual a la que se prepara la solución de referencia en el método o en ciertos casos, la concentración que represente el 100 % en la muestra procesada para su medición...” Para determinarla es necesario” medir la respuesta analítica bajo las mismas condiciones de medición, reportar la relación concentración vs respuesta analítica. Calcular el

valor de la pendiente (b_1), la ordenada en el origen (b_0), el coeficiente de determinación (r^2) y el intervalo de confianza para la pendiente $IC(\beta_1)$ ” (Vázquez Moreno, 2008). Adicionalmente, “el intervalo está en función del propósito del método, y por lo general se expresa como porcentaje de la concentración de la solución de referencia o en función del contenido de analito en la muestra procesada para su medición” (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002).

1.4.3 Precisión

El Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A. C. (CNQFB) define la precisión como el “grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea del producto o de una referencia”. Del mismo modo define a la precisión intermedia como la “precisión de un método analítico, expresada como la concordancia relativa obtenida entre determinaciones independientes realizadas en un mismo laboratorio, por diferentes analistas, en distintos días” (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002).

Para determinar la precisión de un sistema se debe seguir una metodología que consiste en analizar por triplicado una muestra homogénea del producto que tenga un nivel cercano o igual al 100 % (en el caso de contenido / potencia / valoración) o una muestra homogénea cuyo contenido esté incluido en el intervalo lineal de concentración de linealidad de método (para el caso de impurezas), en dos días diferentes y por dos analistas diferentes. Se debe utilizar de preferencia la misma sustancia de referencia y los mismos instrumentos y/o equipos. Se debe reportar el contenido / potencia / valoración del analito de todas las muestras, calcular la media aritmética (\bar{Y}), desviación estándar (S) y coeficiente de variación (CV) del contenido / potencia / valoración, empleando todos los resultados obtenidos (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002).

1.4.4 Exactitud

Se define como la “concordancia entre un valor obtenido empleando el método y el valor de referencia” (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002); esta puede ser determinada por un analista que debe preparar por sextuplicado la muestra que contenga la especie de interés, adicionarle la cantidad de analito correspondiente al 100 % de éste en la muestra. Las muestras deben ser analizadas por un mismo analista bajo las mismas condiciones, utilizando como referencia, la sustancia empleada en la adición de la sustancia de interés analítico para posteriormente determinar la

cantidad recuperada del analito. Este procedimiento se sigue cuando el analista conoce los componentes de la muestra, de no ser así debe seguirse una metodología distinta tal y como lo marca el CNQFB (2002).

1.4.5 Límites de detección y de cuantificación

El límite de detección se entiende como la concentración mínima del analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas. De igual manera, cuando se habla del límite de cuantificación, se hace referencia a la concentración mínima del analito que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables, bajo las condiciones de operación establecidas (Diario Oficial de la Federación, 2001).

Para la estimación del límite de detección (LD) se sugieren distintos procedimientos. Por ejemplo, su determinación con base en señal de ruido “aplica a métodos que utilizan instrumentos para medir la respuesta analítica y que presentan una señal de ruido basal. Un analista debe determinar la respuesta de muestras blanco (reactivos, placebos analíticos, etc., según proceda) y la respuesta de muestras analíticas (analito, placebos adicionados, según proceda) en un intervalo de concentraciones del analito que incluya la especificación de la prueba de impurezas límite. Determinar aquella cantidad del analito que genere una respuesta con respecto a la muestra blanco en una proporción de por lo menos de 3 a 1, lo que corresponde a la concentración asociada al límite de detección. Este procedimiento se utiliza para verificar el límite de detección estimado por otros procedimientos” (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002).

En tanto, para la estimación del límite de cuantificación se sugieren distintos procedimientos, como el de la señal de ruido: en este caso, la metodología aplica a métodos que utilizan un instrumento para medir la respuesta analítica y que presentan una señal de ruido basal e indica que “un analista debe determinar la señal de muestras blanco (reactivos, placebos, etc., según proceda) y la señal analítica de muestras (analito, placebos adicionados, según proceda) a concentraciones conocidas del analito, inferiores o que incluya la especificación del contenido / valoración de la prueba de impurezas. Determinar aquella cantidad del analito cuya señal sea similar o mayor a la de la muestra blanco en una proporción de 10 a 1, lo que corresponde a la cantidad asociada al límite de cuantificación. Es necesario verificar que dicha cantidad corresponda al límite de cuantificación, evaluando la exactitud y repetibilidad del valor estimado” (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C., 2002).

1.4.6 Errores experimentales en un análisis químico

Toda medida experimental tiene asociado algún error. Existen 3 tipos de errores:

1. Errores indeterminados o aleatorios

Aquellos que originan que los datos se distribuyan aleatoriamente alrededor de un valor medio, se producen por efectos incontrolados que no se pueden identificar, corregir o medir. Es decir que no se deben a una causa determinada y constante en la repetición de los análisis. Se distribuyen de manera aleatoria alrededor del valor medio con una distribución gaussiana.

La existencia de errores indeterminados es la causa de la falta de precisión en un resultado. La precisión es la proximidad de una medida con respecto a otra que se ha obtenido aplicando el mismo método. Si hay poca dispersión existe menor grado de error y más precisión (Álvarez, s.f.).

2. Errores determinados o sistemáticos

Es el que determina que la media de una serie de datos difiera del valor aceptado, bien por exceso bien por defecto. Se deben a una causa fija por lo que pueden ser detectados y corregidos.

Estos errores son los que van a afectar a la exactitud de las medidas. La exactitud indica la proximidad de una media a su valor verdadero aceptado. La exactitud nunca se puede determinar con rigor, porque el verdadero valor de una cantidad no se puede conocer nunca; en lugar de éste, se utiliza el valor aceptado. Los errores determinados que atienden a su origen pueden clasificarse en (Álvarez, s.f.):

1. Errores determinados instrumentales: son los causados por los aparatos de medida (material volumétrico deformado, instrumental mal calibrado o con un mantenimiento inadecuado).

2. Errores determinados personales: son los que resultan del propio analista (la estimación del nivel de líquido en una pipeta o la determinación del cambio de color que indica el punto final de una valoración).

3. Errores determinados del método: son los que provienen de un tratamiento químico o físico no adecuado de la muestra (la inestabilidad de algunas especies químicas, las impurezas de los reactivos, entre otras).

La estimación de estos errores depende de la comparación con los estándares:

1. Materiales certificados de referencia: NIST
2. Métodos de referencia: acreditados
3. Ensayos de recuperación con estándar añadido.

3. Errores gruesos o crasos

Ocurren en raras ocasiones y normalmente afectan a un único dato de una serie, haciendo que éste difiera significativamente de todos los demás datos de la serie. Por ejemplo, perder por salpicadura parte de una disolución sería una causa de un error craso. Los errores crasos conducen a resultados discordantes que deben descartarse (Álvarez, s.f.).

1.5 Cinética química

La cinética química se encarga del estudio de la rapidez de las reacciones químicas y tiene también como objetivo el estudio del efecto de los factores que influyen en la rapidez de un proceso químico, como la temperatura, los cambios de concentración de los reactantes, la adición de catalizadores, modificación del pH, la fuerza iónica, la constante dieléctrica, etc. La finalidad de los estudios cinéticos es muy amplia, por ejemplo (Vargas Rodríguez & Obaya Valdivia, 2005):

1. En la síntesis química o microbiológica de productos empleados en la industria.
2. En la investigación de mecanismos de reacción.
3. En la conservación de estratos, materias primas, productos químicos, alimentos, entre otros.
4. En estabilidad e incompatibilidad.
5. En procesos de absorción, distribución y eliminación de fármacos.
6. En diseño de reactores para la industria química.

1.5.1 Procesos heterogéneos y homogéneos

Desde el punto de vista de la cinética química las reacciones químicas se pueden clasificar en heterogéneas y homogéneas.

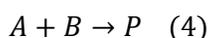
1. Reacciones homogéneas: se producen en una sola fase, es decir, en fase gaseosa o líquida. En este tipo de reacciones la rapidez de reacción no se ve afectada por el área de superficie expuesta a la mezcla de reacción.

2. Reacciones heterogéneas: se producen en más de una fase. El tipo de reacción más común tiene una rapidez que depende del área de superficie expuesta a la mezcla de reacción. Esta superficie puede ser la pared interna del recipiente de reacción o la de un catalizador sólido (Vargas, 2005).

1.5.2 Rapidez de reacción

La rapidez de una reacción química se expresa como el cambio de la concentración de un reactante o producto en función del tiempo. Las unidades de la rapidez son generalmente moles por litro por segundo (mol/L/s) para las reacciones en disolución y moles por centímetro cúbico por segundo (mol/cm³/s) para los procesos en fase gaseosa.

Considerándose una reacción de tipo



La rapidez r se expresa matemáticamente por medio del cambio en la concentración del reactante A, B o del producto P en función del tiempo

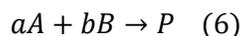
$$r = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad (5)$$

Donde r es la rapidez de reacción, $[A]$ y $[B]$ indican las concentraciones de los reactantes y $[P]$ indica la concentración del producto P, en moles por litro; el tiempo t se mide normalmente en segundos.

Los signos negativos indican que las concentraciones de A y B decrecen en el transcurso del tiempo y el signo positivo indica que la concentración P aumenta con el tiempo. Cuando se estudia la rapidez de una reacción se debe indicar qué sustancia se utiliza como referencia (Vargas Rodríguez & Obaya Valdivia, 2005).

1.5.3 Ley de rapidez

La ley de rapidez de una reacción debe ser determinada experimentalmente; no se puede deducir a partir de la ecuación balanceada correspondiente. Si se tiene una ecuación de tipo



La rapidez viene dada por la siguiente relación

$$r = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad (7)$$

En la que la constante de proporcionalidad k es la constante de rapidez de la reacción.

Puesto que las concentraciones de los reactantes A y B disminuyen a medida que la reacción tiene lugar, la rapidez también tiene que decrecer con el tiempo de acuerdo con la ecuación anterior (solo cuando α y β son ambos cero). Por otro lado, la constante de rapidez de reacción k permanece invariable a través de toda la reacción (Vargas Rodríguez & Obaya Valdivia, 2005).

1.5.4 Orden de reacción

La rapidez de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactantes elevadas a una potencia, por lo que es conveniente hablar de orden de reacción. De este modo, si la rapidez es directamente proporcional a una sola concentración

$$r = k[A] \quad (8)$$

Se habla de una reacción de primer orden, ya que la potencia a la cual esta elevada la concentración es igual a uno.

El termino de segundo orden se aplica a dos tipos de reacciones: aquellas cuya rapidez es proporcional al cuadrado de una sola concentración de reactante

$$r = k[A]^2 \quad (9)$$

Y a aquellas cuya rapidez es proporcional al producto de dos concentraciones de diferentes reactantes

$$r = [A][B] \quad (10)$$

En este caso se dice que la reacción es de orden parcial uno respecto al reactante A y de orden parcial uno respecto al reactante B, siendo el orden total de la reacción igual a dos.

Para obtener la constante de rapidez determinante k a partir de datos experimentales, es necesario conocer los exponentes de cada una de las concentraciones en la expresión de la ley de rapidez; la suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactantes se denomina orden de reacción total.

Para una reacción de dos especies diferentes

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (11)$$

Donde n es el orden total de la reacción y se expresa como $n = \alpha + \beta$

Es importante señalar que el orden de la reacción es estrictamente una magnitud experimental que depende exclusivamente de la forma en que la rapidez se relaciona con la concentración de los reactantes (Vargas Rodríguez & Obaya Valdivia, 2005).

1.5.5 Determinación del orden de reacción

Para determinar el orden de reacción es necesario tener datos experimentales sobre la variación cronológica de la concentración o de otras propiedades que den una relación directa con la concentración (como rotación óptica, absorbancia, volumen de gas, volumen de líquido obtenido, volúmenes totales de valoración, presión, conductividad, entre otras propiedades). Si en la reacción toman partes varios reactantes, se recomienda que para determinar el orden de reacción se generen pseudo órdenes para cada reactante y, de este modo, simplificar el manejo de datos (Moreno Cárcamo, s.f.).

Existen varios métodos para determinar el orden de reacción los cuales pueden ser agrupados en:

- 1. Métodos integrales**
- 2. Métodos diferenciales**

Dentro de los métodos integrales se encuentran el método gráfico, que es el más utilizado y es conveniente en reacciones en las que el mecanismo no se modifica durante el transcurso de la reacción (y, en consecuencia, el orden es constante). No es recomendable en reacciones catalizadas, debido a que en estos casos el mecanismo, en muchas ocasiones, puede variar durante el transcurso de la reacción.

CAPÍTULO 2:

Método experimental

2.1 Desarrollo experimental

2.1.1 Muestras y parámetros de cuantificación

La linealidad, la precisión intermedia y la cinética química para la determinación de DQO mediante reflujo cerrado a microescala se determinaron utilizando biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$) como fuente de materia orgánica, el cual es oxidado en una solución de sulfato de plata ($AgSO_4$) y dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio fuertemente ácido, siguiendo el método 5220 D (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation, 2017) modificado a microescala.

2.1.2 Técnicas analíticas y equipos empleados

Los métodos y los criterios utilizados se resumen en la Tabla 2.

Proceso	Método	Criterios por evaluar
Parámetros de validación	Para linealidad se preparó por triplicado una curva de 6 puntos que se sometieron a digestión durante 2 h a 150 °C, en el caso de precisión intermedia se preparó una muestra a la misma concentración por sextuplicado que se sometieron a digestión durante 2 h a 150 °C.	Linealidad, precisión intermedia, LD y LQ
Cinética química	Se preparó por duplicado una serie de muestras de concentración 98.3508 ppm de $C_8H_5KO_4$, se sometieron a digestión durante 2 h, retirando a intervalos determinados cada par de muestras para determinar su absorbancia espectral.	Cinética química y orden de reacción

Tabla 2. Métodos y criterios por evaluar.

2.1.3 Reactivos empleados

Los reactivos empleados para llevar a cabo la digestión de las muestras en la DQO, así como las soluciones preparadas se listan a continuación

Nombre del reactivo	No. CAS	Marca	Lote
Biftalato de potasio	877-24-7	Reasol ^{IMR}	NA
Biftalato de potasio	877-24-7	Sigma – Aldrich [®]	MKBC6509
Dicromato de potasio	7778-50-9	Sigma – Aldrich [®]	MKCK0375
Solución de ácido sulfúrico – sulfato de plata	10294-26-5	Fluka Analytical [®]	SZBE1990V
Agua desionizada	7732-18-5	Lar [®]	NA

Tabla 3. Reactivos empleados.

2.1.4 Materiales utilizados

Descripción	Clase
Tubos de borosilicato para DQO marca Hach	NA
Celda para espectrofotómetro 100 mm	NA
Pipeta volumétrica 0.5 mL	A
Pipeta volumétrica 1.5 mL	A
Pipeta volumétrica 2.0 mL	A
Pipeta volumétrica 5.0 mL	A
Propipeta	NA

Tabla 4. Materiales utilizados.

2.2 Procedimiento experimental

Primero se prepararon las soluciones requeridas:

1. **Soluciones de biftalato de potasio:** Se prepararon por separado 25 mL de soluciones de biftalato de potasio dentro de un rango de 0 a 120 ppm con diferencias cercanas a 22 ppm entre cada una de ellas, siendo pesadas en una balanza analítica Radwag AS82/220.R2, los cálculos estequiométricos pueden revisarse en Anexo 1.

2. **Solución catalizadora de sulfato de plata:** Se utilizó una solución comercial a 10 g/L de Ag₂SO₄ en H₂SO₄ concentrado.

3. **Solución digestora de dicromato de potasio:** Se pesaron 0.1175 g de dicromato de potasio grado reactivo y se transfirieron a un matraz volumétrico de 50 mL, se adicionaron 20 mL de agua tridestilada, posteriormente se adicionaron 25 mL de H₂SO₄ concentrado de manera paulatina y manteniendo en todo momento la mezcla en baño de hielo; una vez que esta solución se encontró a temperatura ambiente, el contenido se llevó al aforo con agua tridestilada. La concentración de esta solución fue de 0.008 M en dicromato. Es importante evitar que el matraz se presurice (**riesgo de ruptura y liberación no controlada de la solución fuertemente ácida**), por lo que nunca se le colocó la tapa.

Una vez preparadas las soluciones anteriores se realizó una mezcla en relación 2:1 de solución catalizadora: solución digestora en los tubos de digestión y posteriormente se dosificaron las soluciones de biftalato en el tubo correspondiente, tal y como se muestra en la Tabla 5 para el método a microescala:

Sustancia	Método original	Adaptación a microescala
Muestra (C₈H₅KO₄)	2.5 mL	1 mL
Solución catalizadora (Ag₂SO₄)	3.5 mL	1 mL
Solución digestora (Cr₂O₇²⁻)	1.5 mL	0.5 mL
Volumen total	7.5 mL	2.5 mL

Tabla 5. Dosificación de reactivos para el método 5220-D, basado en (Morales Mejía, Vargas Martínez, & Medina Camps, 2021).

2.2.1 Medición de absorbancia espectral

Antes de cualquier actividad, se seleccionó una serie de tubos para DQO que se encontraran en óptimas condiciones y se procedió a lavarlos con agua, sin emplear detergentes debido a que, al tratarse de una prueba de DQO en la cual se determina materia orgánica, los tensoactivos y demás componentes del detergente, si quedase algo adsorbido en el vidrio del tubo vial, podrían interferir en los resultados.

Para la selección de onda óptima se preparó una serie de soluciones mediante el método de dilución consecutiva como se establece en 2.2.2, a continuación, se realizó una digestión siguiendo el método APHA, AWWA y WEF, posteriormente se midió el espectro de absorbancia de las muestras digeridas dentro del espectro visible (350 a 780 nm) de las muestras. Una vez obtenidos los espectros se procedió a determinar la longitud de onda de máxima absorbancia.

2.2.2 Preparación de muestras y soluciones

Se realizaron soluciones de $C_8H_5KO_4$ a concentraciones de 11.19, 35.98, 57.57, 79.96, 98.35 y 122.33 mg/L por preparación directa.

Para la digestión de las muestras se utilizó un bloque digestor para viales de DQO marca Hanna modelo HI 839800; para la lectura de muestras se empleó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 acoplado a una computadora de escritorio con el software UVPC.



Figura 4. Espectrofotómetro Shimadzu™ UV-1601 acoplado a sistema informático.

2.2.2.1 Linealidad

El procedimiento de la prueba de linealidad de DQO a rango ultra-bajo se realizó de la siguiente manera:

- a) Se enjuagaron 21 tubos de digestión con agua tridestilada y posteriormente con 0.5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 M para garantizar la eliminación de cualquier material orgánico que pudiera interferir con la prueba.

- b) Se desechó el ácido y los tubos fueron colocados en el digestor para viales de DQO a una temperatura de 150 °C hasta la evaporación de los remanentes líquidos.
- c) Se prepararon muestras a 6 concentraciones diferentes (apartado 2.2.2) por triplicado siguiendo la metodología 5220-D de **APHA, AWWA y WEF (2017)** adaptada a microescala, como se presenta en la Tabla 5. Se empleó como blanco reactivo una mezcla digerida conformada de las soluciones catalizadora y digestora, en la cual se usó agua tridestilada en lugar de muestra.
- d) Se identificaron los tubos y se colocaron en el digestor para viales de DQO por un periodo de 2 horas a una temperatura de 150 °C.
- e) Se enfriaron los tubos al aire hasta temperatura ambiente y eliminó el residuo que en algunos casos se formó en la boca del tubo, ello con ayuda de un trozo de papel y teniendo cuidado de no generar partículas que pudieran interferir con la lectura de la muestra.
- f) Cada muestra fue leída en el espectrofotómetro en una celda rectangular de plástico de 1 cm de paso óptico, enjuagada previamente con un poco de cada solución digerida para garantizar una correcta medición.



Figura 5. Bloque digestor para viales de DQO Hanna® modelo HI 839800.

2.2.2.2 Precisión intermedia

Para la determinación de la precisión intermedia de DQO a rango ultra bajo se siguió el siguiente procedimiento:

- a) Se enjuagaron 7 tubos de digestión como se describe en 2.2.2.1 incisos a y b.
- b) Se prepararon muestras a la misma concentración siguiendo la metodología 5220-D basado en **APHA, AWWA y WEF (2017)** adaptado a microescala como se observa en la Tabla 5 teniendo como blanco reactivo una mezcla de solución catalizadora y digestora como se indicó en la Tabla 5, en la cual se sustituyó la muestra por un volumen idéntico de agua tridestilada.
- c) Se rotularon los tubos y se colocaron en el digestor para viales de DQO por un periodo de 2 horas a una temperatura de 150 °C, el cual fue precalentado antes de introducir las muestras.
- d) Se enfriaron los tubos al aire y se eliminó el residuo sólido, en su caso, como se describió en 2.2.2.1 inciso d.

e) Cada muestra fue leída en una celda rectangular de plástico de 1 cm de paso óptico, enjuagada previamente con un poco de cada solución digerida para garantizar una correcta lectura.

2.2.2.3 Cinética química

La determinación de la cinética química de DQO a rango ultra bajo se determinó siguiendo la siguiente metodología:

- a) Se enjuagaron 17 tubos de digestión como se describió en 2.2.2.1 incisos a y b.
- b) Se prepararon 2 muestras a una concentración de 98.35 mg/L de biftalato de potasio siguiendo la metodología 5220-D de **APHA, AWWA y WEF (2017)** adaptado a microescala (Tabla 5). Se usó el mismo blanco que en 2.2.2.1.
- c) Se rotularon los tubos y se colocaron en el digestor para viales de DQO por un periodo máximo de 2 horas a una temperatura de 150 °C (precalentado antes de introducir las muestras). Un par de muestras fueron retiradas cada 5 minutos, del minuto 0 y hasta los primeros 30 minutos de digestión, luego se retiró un par de muestras cada 30 minutos hasta cumplirse las 2 horas de digestión, siendo el tiempo cero y 120 minutos la misma muestra leída; es decir que a tiempo cero la muestra fue leída antes de iniciar la digestión.
- d) Tras cada retiro de muestras estas se enfriaron y se eliminó el residuo que se en algunos casos se formó en la boca del tubo (apartado 2.2.2.1 inciso e).
- e) Cada muestra fue leída enjuagando previamente la celda del espectrofotómetro con un poco de la misma muestra digerida para garantizar una correcta lectura.

2.3 Método estadístico

En este trabajo se aplicó un modelo de correlación lineal; el diseño involucró como variables a la absorbancia obtenida a 420-445 nm correspondiente al consumo de dicromato (variable de respuesta o dependiente) y la DQO de la solución (control o independiente).

2.3.1 Linealidad

En el caso de las pruebas de linealidad el análisis estadístico se basó en una regresión lineal utilizando Microsoft Excel 365™ (ME365) y Statgraphics Centurion XV™ (SCXV) para determinar las concentraciones presentes después de 2 horas de digestión de las muestras y obtener el modelo que describiera su comportamiento.

2.3.2 Precisión intermedia

Para la determinación de la precisión intermedia del método el análisis estadístico utilizado se limitó a una determinación del porcentaje de RSD utilizando el software ME365 a partir de los datos obtenidos a la misma longitud de onda después de dos horas de digestión de seis muestras a una concentración de 79.96 ppm. Se puede definir al porcentaje de variación estándar relativa (RSD por sus siglas en inglés) como la medida normalmente usada para determinar la precisión.

2.4 Cinética química

La determinación de la cinética química requirió un análisis algebraico para la determinación del orden de reacción utilizando los datos obtenidos mediante la lectura de la absorbancia espectral a distintos tiempos durante el tiempo de digestión, tal y como se detalla en el apartado 2.2.2.3. La determinación del orden de reacción se llevó a cabo mediante un método diferencial.

Para realizar la medición de la cinética química se llevó a cabo la preparación de una serie de muestras de concentración 98.3508 ppm de $C_8H_5KO_4$ por duplicado y su posterior lectura de absorbancia espectral como se indica en el apartado 2.2.2.3.

2.5 Gestión de residuos

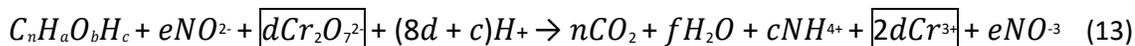
Los residuos generados, al contener ácido sulfúrico, sulfato de plata y dicromato de potasio se consideran peligrosos. Por ello fueron colocados en contenedores correctamente identificados y almacenados para su posterior recolección, tratamiento especializado y disposición final.

CAPÍTULO 3:

Resultados y discusión

3.1 Selección de la especie química a seguir

Como fue anteriormente establecido, la reacción general de digestión en DQO (13) es:



Ecuación 13. Reacción general de digestión en DQO.

Siendo las especies encerradas en rectángulos los iones $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{3+} , de izquierda a derecha, que presentan picos de absorbancia, como se mostró en la Ecuación 13 (Morales Mejía, Vargas Martínez, & Medina Camps, 2021).

Se seleccionó un rango de 420 – 445 nm debido a que la absorbancia originada por el $Cr_2O_7^{2-}$ es alta, lo que ofrece mayor sensibilidad al seguir la disminución en la absorbancia del $Cr_2O_7^{2-}$ en contraste con monitorear el aumento de Cr^{3+} a lo largo de la digestión, lo cual es recomendado para trabajar con el rango de baja concentración de materia orgánica (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation, 2017). Esto ha sido reportado por Hach (Hach Company, 2021) y se presenta en la Tabla 6.

Rango en $\frac{mg}{L}$ DQO	Longitud de onda
0.7 – 40.0	350 nm (para los instrumentos aplicables)
3 – 150	420 nm
20 – 1500	620 nm (610 nm para colorímetros)
200 - 15000	620 nm (610 nm para colorímetros)

Tabla 6. Longitudes de onda de prueba específicas a rangos de concentraciones (Hach Company, 2021).

Una vez medidos los espectros de absorbancia pertinentes, se encontró que se presentaban tres longitudes de onda con absorbancias máximas, las cuales son congruentes con lo reportado por APHA, AWWA y WEF (2017) para rangos ultra bajos: 445 nm, 440 nm y 420 nm, siendo 445 y 420 nm las longitudes que mejores resultados presentaron en las siguientes pruebas.

3.2 Determinación de linealidad del método

Para la determinación de la linealidad del método se realizaron una serie de pruebas en diferentes días y con diferentes grupos de soluciones, obteniéndose resultados a 445 y 420 nm. Siendo el modelo lineal empleado $y = a + bx$.

Donde

- y = variable dependiente (DQO)
- a = ordenada al origen
- b = pendiente
- x = absorbancia

En la Tabla 7 se presentan los valores obtenidos a las diferentes longitudes.

Rango DQO ($\frac{mg O_2}{L}$)	420 nm		445 nm	
	Coefficiente de determinación (r^2)	Ecuación	Coefficiente de determinación (r^2)	Ecuación
0 – 148	0.9883 (1)(3)	$y = -0.0012x + 0.1075$	0.9680 (1)(3)	$y = -0.0014x + 0.1195$
0 – 102	0.9695 (1)(3)	$y = -0.0010x + 0.138$	0.9736 (1)(3)	$y = -0.0012x + 0.1579$
0 – 46	0.9979 (1)(3)	$y = -0.0011x + 0.1459$	0.7692 (1)(3)	$y = -0.0015x + 0.1546$
0 – 115	0.5761 (1)(2)	$y = -0.0004x + 0.0606$	0.6169 (1)(2)	$y = -0.0003x + 0.0542$
0 – 115	0.7707 (1)(2)	$y = 4 \times 10^{-5}x + 0.0197$	0.6786 (1)(2)	$y = 3 \times 10^{-5}x + 0.0178$
0 – 150	0.9763 (1)(2)(4)	$y = -0.0019x + 0.3617$	0.9785 (1)(2)(4)	$y = -0.0024x + 0.4221$
0 – 122	0.9762 (1)(4)	$y = -0.0026x + 0.4582$	0.9819 (1)(4)	$y = -0.0031x + 0.5094$
0 – 122	0.7307 (1)(4)	$y = -0.0029x + 0.3797$	0.7402 (1)(4)	$y = -0.0033x + 0.4292$
0 – 122	0.9823 (1)(4)(*)	$y = -0.0026x + 0.5032$	0.9811 (1)(4)(*)	$y = -0.0032x + 0.5835$

Tabla 7. Resultados de linealidad.

Notas:

- (1) Requirió eliminación de datos para ajuste
 - (2) Requirió preparación de nuevas soluciones por contaminación
 - (3) Requirió preparación de nuevas soluciones por cantidad insuficiente para experimentación
 - (4) Se realizaron lecturas por triplicado a cada concentración
- (*) Modelo seleccionado

El análisis estadístico completo se presenta en el Anexo 2.

Al comparar el coeficiente de determinación obtenido en este estudio con los reportados en literatura, se pudo observar que estos son similares, lo cual es un indicativo de que el modelo lineal obtenido presenta un ajuste equivalente a otros modelos (Morales Mejía, Vargas Martínez, & Medina Camps, 2021; Thomas & Burgess, 2017; Li, Yifei, Jingwei, Shaofeng, & Dongbo, 2019; Peng, Jiangbei, Yiliang, Zhang, & Mengke, 2019), como se observa en la Tabla 8.

Coeficiente de determinación (r^2)	Rango de concentración ($\frac{mg O_2}{L}$)
0.9100	10 – 500
0.9906	225
0.9430	1500
0.9210	20 – 200

Tabla 8. Comparación de coeficientes de determinación.

3.3 Comparación de modelos lineales

Se compararon los modelos lineales obtenidos a 420 y 445 nm medidos por triplicado (Figura 6), siendo utilizados los datos (*) puesto que presentan los valores de r^2 más cercanos a 1, dichos modelos se consideraron los óptimos para cada longitud de onda.

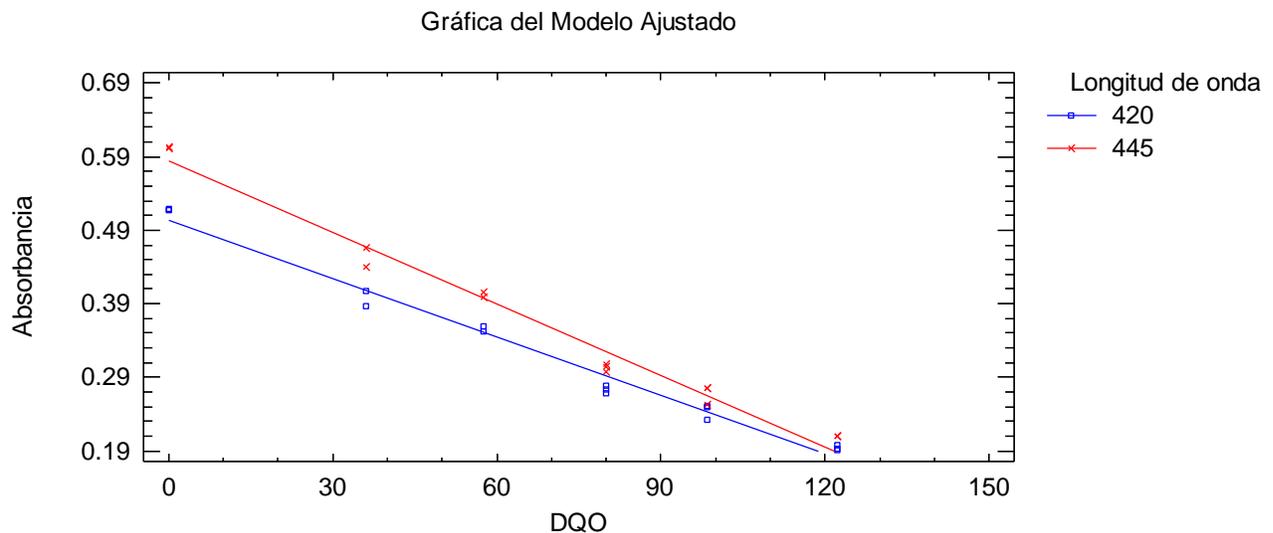


Figura 6. Modelo ajustado obtenido mediante Statgraphics Centurion XV

Como se puede observar en la Figura 6, la curva de calibración obtenida a 445 nm es más sensible que la obtenida a 420 nm basado en la comparación de los valores obtenidos para sus respectivas pendientes. Esto se debe a que una pendiente grande indica que el cambio en Y es significativo por cada unidad de cambio en X, lo que sugiere una relación más fuerte entre las variables. Es importante recordar que, si la pendiente es negativa, hay una relación inversamente proporcional entre las variables, es decir, que a medida que X aumenta, Y disminuye, lo cual se debe a que se observa la desaparición del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

El análisis estadístico completo se puede observar en el Anexo 3.

3.4 Propuesta de modelo alternativo

Utilizando los datos del modelo óptimo más sensible a 445 nm se obtuvo un modelo linealizado alternativo como se observa en la Figura 7.

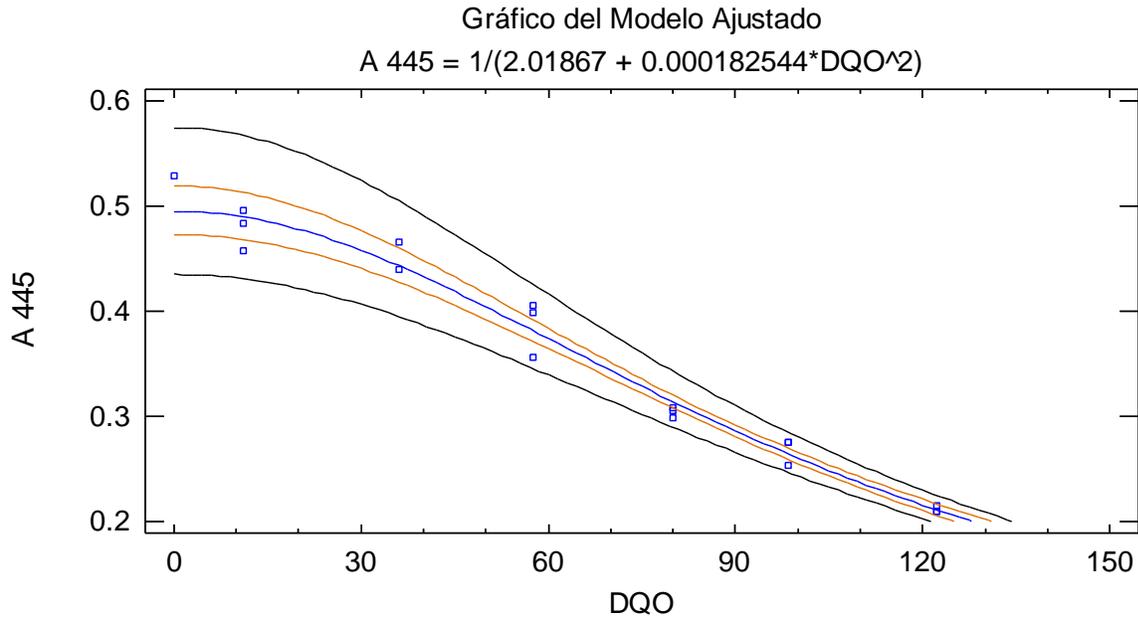


Figura 7. Modelo linealizado alternativo.

Dicho modelo presenta un mejor ajuste en r^2 en comparación con el modelo lineal, teniendo un valor de 0.985 el modelo alternativo frente a un valor de 0.981 el modelo lineal.

Por lo tanto, se procedió a realizar la comparación de modelos en busca de la equivalencia de estos como se observa en la Tabla 8.

Es importante definir los siguientes parámetros:

- Modelo lineal (1): $A = a + b \left[\frac{mg O_2}{L} \right]$
- Modelo linealizado (2): $A = \frac{1}{a + b \left[\frac{mg O_2}{L} \right]^2}$

Despejando en ambos modelos $\left[\frac{mg O_2}{L} \right]$ se obtienen las siguientes expresiones

- Modelo 1: $\left[\frac{mg O_2}{L} \right] = \frac{A - a}{b}$
- Modelo 2: $\left[\frac{mg O_2}{L} \right] = \sqrt{\frac{1 - Aa}{Ab}}$

Sustituyendo valores en ambos modelos se obtiene

- Modelo 1: $\left[\frac{mg O_2}{L}\right] = \frac{A-0.5032}{-0.0026}$
- Modelo 2: $\left[\frac{mg O_2}{L}\right] = \sqrt{\frac{1-A(2.01867)}{A(0.000182544)}}$

Siendo A la absorbancia obtenida a 445 nm para ambos casos por las muestras 1 y 2.

Muestra	DQO calculado	DQO redondeado	Modelo	r ²
	$\left(\frac{mg O_2}{L}\right)$	$\left(\frac{mg O_2}{L}\right)$		
1	156.92	157	1	0.981
2	151.65	152	1	0.981
1	215.60	216	2	0.985
2	198.11	198	2	0.985

Tabla 9. Comparación equivalencia de modelos.

De este modo se concluye que el modelo lineal y linealizado presentan coeficientes de determinación muy cercanos entre sí, siendo el modelo linealizado el que presenta un mejor ajuste al mostrar una r² = 0.985 frente a una r² = 0.981 del modelo lineal.

3.5 Precisión intermedia

Una vez determinada la linealidad del método, se procedió a establecer la precisión intermedia en diferentes días y concentraciones, para lo cual se realizaron varias repeticiones siguiendo la metodología planteada por el CNQFB (2002), cuyos resultados de RSD (desviación estándar relativa) se presentan en la Tabla 10.

420 nm				445 nm		
Día	Concentración		Réplicas útiles (n)	Concentración		Réplicas útiles (n)
	utilizada ($\frac{mg O_2}{L}$)	RSD (%)		utilizada ($\frac{mg O_2}{L}$)	RSD (%)	
1	31.98	31.73 ⁽¹⁾	4	31.98	30.41 ⁽¹⁾	4
2	36.38	7.84 ⁽¹⁾	4	36.38	9.85 ⁽¹⁾	5
1	29.19	3.30 ⁽¹⁾	3	29.19	2.01 ⁽¹⁾	3
2	29.19	7.48 ⁽¹⁾	3	29.19	9.05 ⁽¹⁾	3
1	79.96	4.52 ⁽¹⁾	4	79.96	3.97 ⁽¹⁾	5
2	79.96	12.22 ⁽¹⁾	3	79.96	15.01 ⁽¹⁾	3
3	79.96	1.98 ⁽¹⁾	3	79.96	7.11 ⁽¹⁾	4

Tabla 10. Resultados de precisión intermedia.

Notas:

(1) Requirió eliminación de datos para ajuste

Como se puede ver en la Tabla 10, el porcentaje de RSD presenta una alta variación tanto en niveles de concentración como en días, esto también se puede observar en la Figura 8 donde se comparan las medias de las absorbancias a una concentración de 79.96 mg O₂/ L, por lo que se concluye que la determinación de DQO a rango ultra bajo no es precisa.

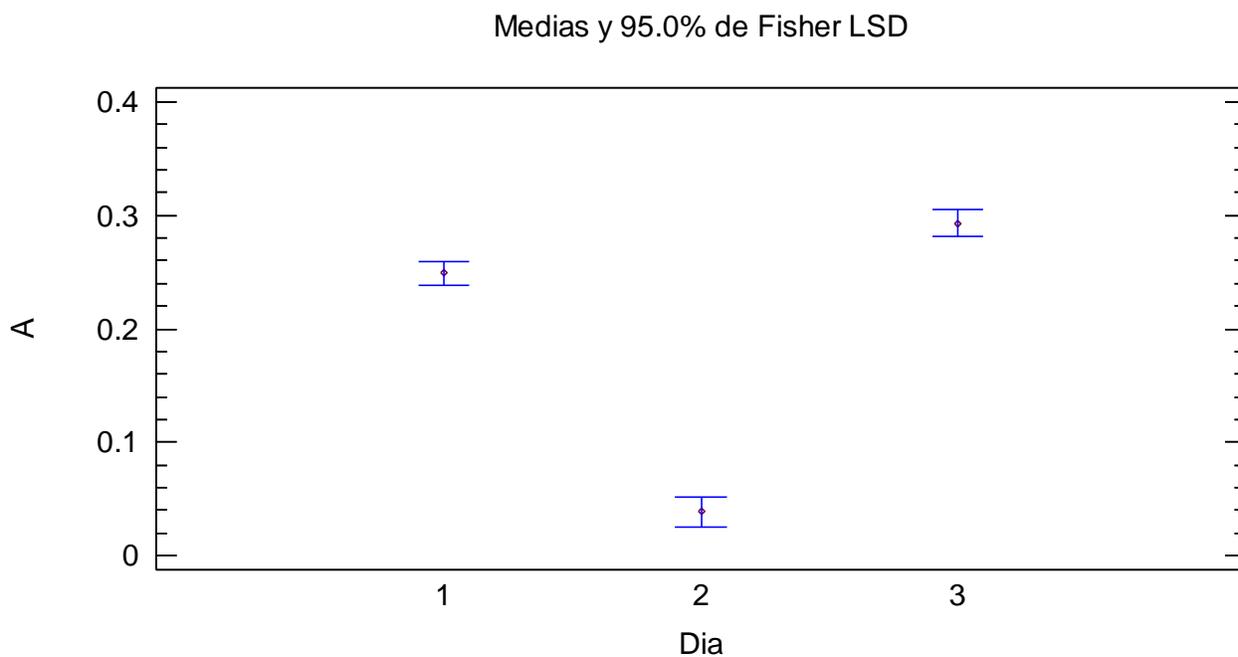


Figura 8. Medias de absorbancia obtenidas a DQO de 79.96 mg O₂ / L.



Figura 9. Muestras después de la digestión (de izquierda a derecha blanco y muestras).

Durante la digestión se lleva a cabo un cambio de coloración debido a la oxidación de la materia orgánica oxidable presente en la muestra, por lo que se lleva a cabo una reacción redox donde el K₂Cr₂O₇ se reduce a Cr³⁺ y la solución cambia de color naranja a verde.

3.6 Cinética química y orden de reacción

Para la determinación de la cinética química se procedió a la preparación de las muestras tal y como se redactó en el apartado 2.2.2.3; transcurrido el tiempo de digestión para cada muestra se midió la absorbancia. Con los valores determinados se construyeron los gráficos de las Figuras 10 a 12.

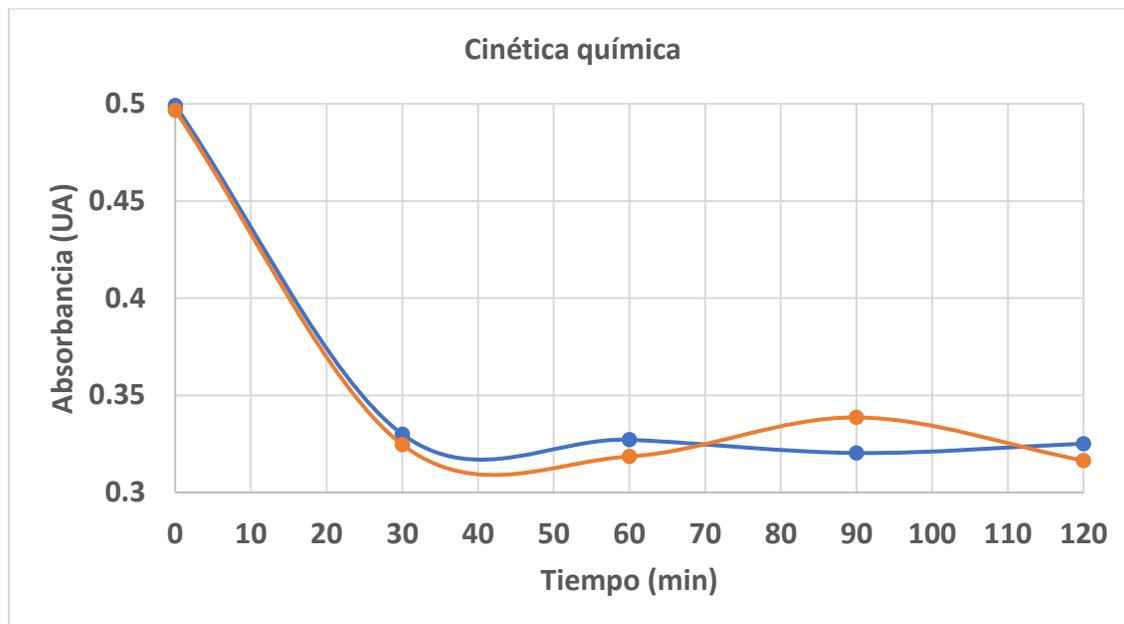


Figura 10. Gráfico de cinética química para la digestión por duplicado a 57 ppm determinada cada 30 minutos.

Al observarse que en un lapso de 30 minutos la etapa rápida de la reacción ya había concluido se decidió realizar una nueva determinación de la cinética a periodos de lectura más cortos, por lo cual se fijó en 5 minutos entre las lecturas, obteniéndose el gráfico que se muestra en la Figura 11.

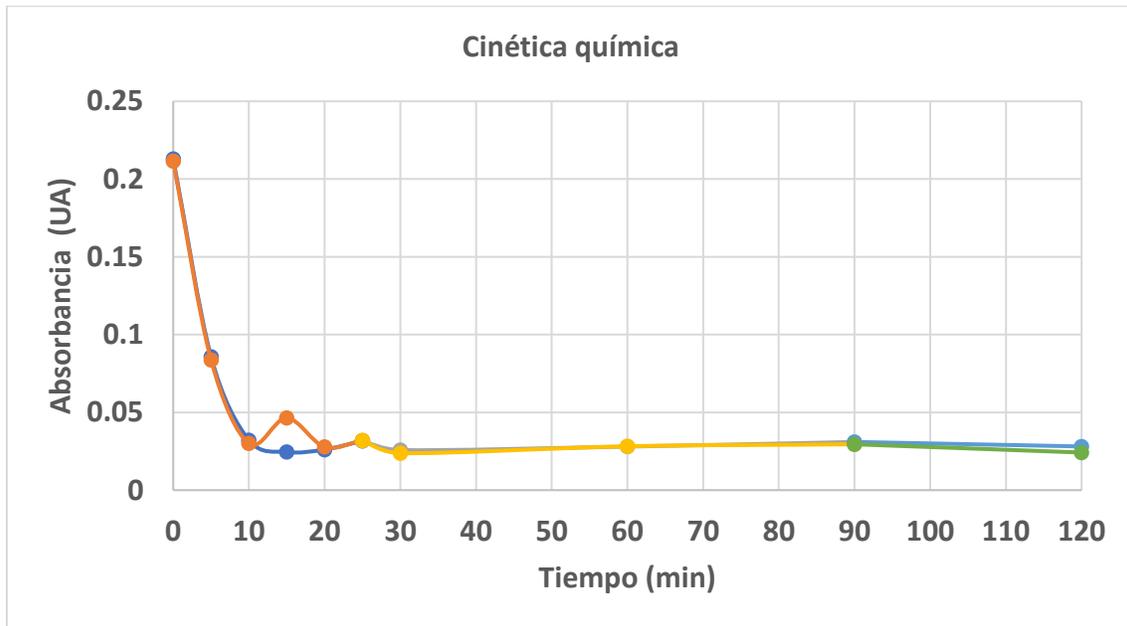


Figura 11. Cinéticas químicas para digestión por duplicado a 98 ppm determinada cada 5 minutos.

Una vez realizado el análisis por separado se procedió a acoplar ambas gráficas, es decir, se realizó la comparación de los resultados observados en la Figura 10 y los obtenidos en la Figura 11, para posteriormente realizar la normalización de los datos en un solo gráfico para realizar una correcta comparación y poder, de esta manera, determinar el comportamiento de ambas experimentaciones, pudiendo llegar a la conclusión que es posible utilizar la metodología trabajada en el presente estudio para proponer un método rápido para determinaciones de DQO a rango ultra bajo a microescala, ya que a 30 minutos de digestión se pueden obtener resultados muy cercanos a los de 2 horas, con un error bajo (Figura 12), donde el comportamiento es idéntico al consumirse el $C_8H_5KO_4$ a dos concentraciones diferentes del mismo, siendo las líneas naranja y azul la lectura por duplicado correspondientes a una concentración de 57 ppm y las líneas amarilla y gris las que corresponden a 98 ppm.

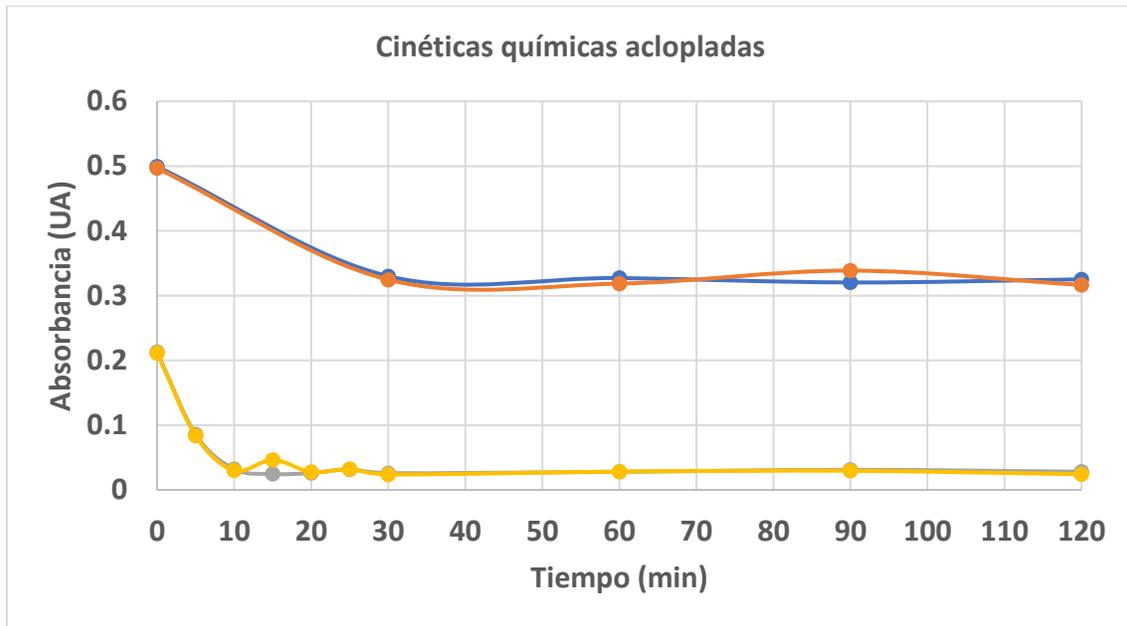


Figura 12. Cinéticas químicas durante la digestión para DQO.

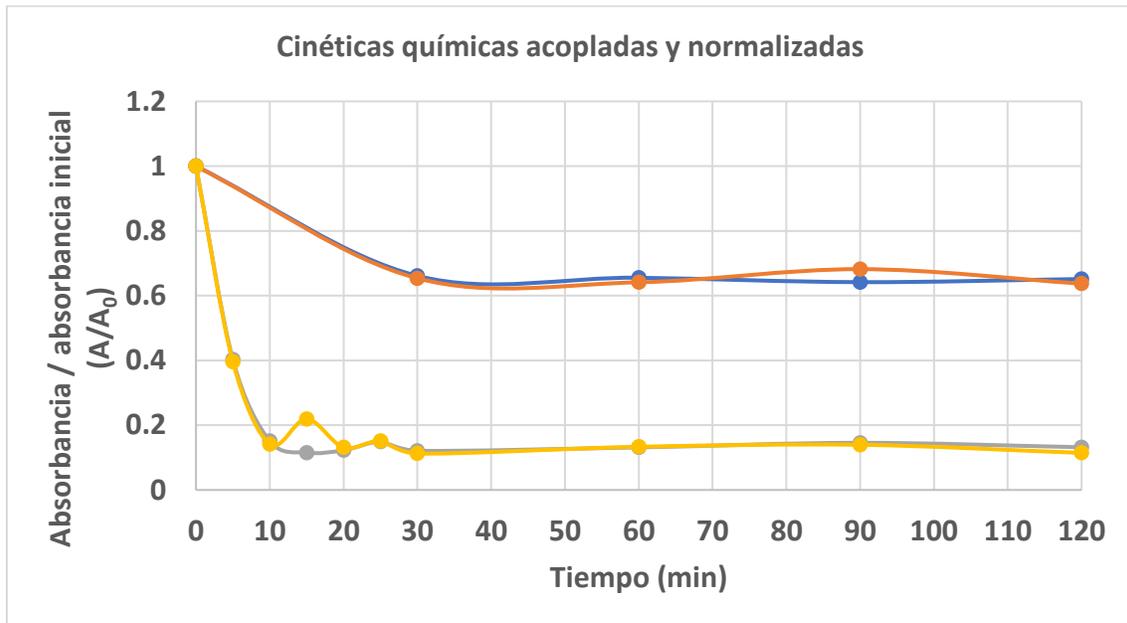


Figura 13. Cinéticas normalizadas.

Los resultados anteriores muestran que a una microescala se tiene una digestión cercana al 100% después de 30 minutos, en contraste (Munde, s.f.) reporta una disminución de hora y media de digestión a rangos de concentración de 1200 – 3770 mg O₂ / L mediante el uso de un termostato HT200S de alta

temperatura y un incremento de 20 °C en la temperatura de digestión para obtener resultados similares frente a una metodología estándar.

Igualmente, (Ji, Guobing, LingJun, Jing, & Jinze, 2017) reportan una serie de modificaciones que consiguen disminuir los tiempos de reflujos implementando métodos de digestión asistida con radiación (microondas y ultrasonido) para sustituir al calentamiento convencional, siendo estas técnicas aplicadas a rangos de 30 a 600 mg O₂ / L. Adicionalmente, se presentan metodologías donde el agente oxidante deja de ser K₂Cr₂O₇ y es remplazado por O₃ y sistemas basados en O₃/UV, O₂/H₂O₂ y O₃/H₂O₂/UV, siendo en estos casos el rango de DQO de 1 a 25 mg O₂ / L.

Otros resultados muestran que, utilizando técnicas de digestión con microondas a 150 °C, como lo que se describe en los Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en su edición número 20 publicada en 1998, mostró que los tiempos de digestión se ven reducidos hasta 8 minutos en muestras estándar con valor teórico de DQO 150 mg O₂/L). El tiempo requerido para la digestión es casi consistente con los resultados mencionados por Jardim y Rohwedder, que demostraron que, en 7 minutos, la digestión por microondas fue adecuada para muestras que tenían hasta 1000 mg O₂/L de DQO cuando se utilizó un sistema cerrado de digestión por microondas ((Shiow-Ching, Jau-Hwan, Yao, & Li-Fen, 2001).

Dentro de las metodologías alternativas que ayudan a disminuir los tiempos de digestión se encuentran los métodos foto catalíticos con nanopartículas tales como el dióxido de titanio (TiO₂), el óxido de zinc (ZnO) y el trióxido de tungsteno (WO₃), siendo el TiO₂ el material más utilizado debido a sus propiedades como semiconductor. Es importante mencionar que estos métodos, tal y como lo indica su nombre, la suspensión del semiconductor es irradiando con luz UV, para generar que los electrones excitados al pasar de la banda de valencia a la banda de conducción generen un sitio oxidante y un reductor, con lo que los compuestos orgánicos se oxidan en sustancias inorgánicas inofensivas como dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O), estos métodos han sido utilizados en rangos de concentración de 0 a 20 mg O₂ / L (Ji, Guobing, LingJun, Jing, & Jinze, 2017).

Por lo tanto, para la determinación del orden de reacción se optó por utilizar los datos obtenidos en las cinéticas obtenidas durante los primeros 30 minutos, esto debido a que permiten estudiar de manera correcta el progreso de la reacción en su etapa rápida.

Al realizarse el tratamiento de los datos se optó por un método diferencial para la determinación del orden de reacción, obteniéndose el gráfico que puede verse en la Figura 14.

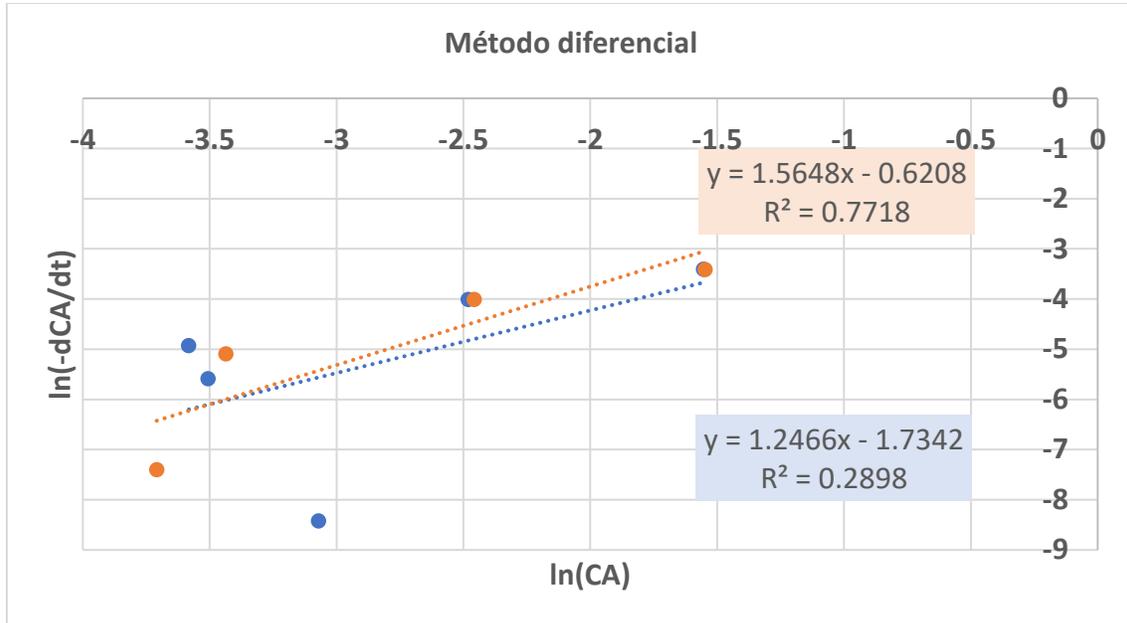


Figura 14. Determinación de orden de reacción mediante método diferencial.

Como puede verse, ambas repeticiones presentan ordenes cercanos entre sí (1.6 y 1.2), siendo los órdenes y sus respectivas constantes las que se muestran en la Tabla 11.

Repetición	Ecuación	Orden de reacción	ln(k)	Constante de reacción	r ²
1	$y = 1.5648x - 0.6208$	1.5648	0.6208	0.537514254	0.7718
2	$y = 1.2466x - 1.7342$	1.2466	1.7342	0.176541377	0.2898

Tabla 11. Determinación de orden y constante de reacción.

Con los datos anteriores se concluye que la cinética química de la digestión para DQO estudiada es cercanamente descrita por una de orden de reacción unitario.

CAPÍTULO 4:

Conclusiones y recomendaciones

Las conclusiones del presente trabajo son:

1. Con los resultados obtenidos se puede concluir que el método desarrollado puede ser utilizado para la determinación cuantitativa de la DQO en muestras de aguas residuales, esto debido a que como queda asentado en el presente trabajo, método presenta linealidad, pero no buena precisión.

2. El análisis de la cinética química demostró que la DQO presenta un orden de reacción cercano a 1; es decir, la DQO depende de la concentración del dicromato para digerir la materia orgánica presente en la muestra.

3. De igual manera se demostró que a las condiciones de trabajo la digestión de la materia orgánica se puede reducir de 120 minutos a 30 minutos; en el ámbito académico, esto permite que el proceso de enseñanza experimental sea más eficiente al requerir menos tiempo para la finalización de experimento. En el ámbito profesional, el método puede usarse como una prueba rápida.

4. Un punto crítico durante la digestión fue el control de las condiciones de preparación, ya que al trabajarse en concentraciones inferiores a 150 ppm y depender completamente de la materia orgánica presente en la muestra, el polvo y suciedad presentes en el medio puede afectar directamente en la lectura espectrofotométrica de la DQO.

Por lo tanto, se realizan las siguientes recomendaciones:

5. Tener un control de limpieza estricto.

6. Nunca lavar el material utilizado con jabones o detergentes ya que estos, al estar compuestos por materia orgánica, pueden afectar directamente al análisis en caso de un enjuague deficiente.

7. Utilizar agua tipo I para lavar el material antes y después del uso.

8. Enjuagar tubos para DQO con una solución de H_2SO_4 concentrado para eliminar cualquier residuo de materia orgánica que pudiera estar presente y no ser visible.

9. Evaporar el H_2SO_4 por completo para eliminar desviaciones por dilución.

10. Limpiar la zona de trabajo con agua Tipo I antes de la preparación para eliminar cualquier posible suciedad que pueda interferir.

11. Preparar las soluciones digestora y catalizadora (así como su mezcla en los tubos digestores) previamente, ello para ahorrar tiempos durante la preparación de muestras.

- 12.** Limpiar pipetas antes de vaciar alícuota para eliminar posibles gotas que puedan generar errores por dilución.
- 13.** Mantener soluciones de $C_8H_5KO_4$ en refrigeración cuando no se utilicen para alargar su tiempo de vida útil.
- 14.** Enfriar muestras antes de realizar lecturas en espectrofotómetro.
- 15.** Realizar aforos de manera adecuada para evitar errores por dilución.

Referencias

- Abril Díaz, N., Bárcena Ruiz, J. A., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., . . . Túnez Fiñana, I. (s.f.). *Espectrofotometría: espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Departamento de bioquímica y biología molecular, Córdoba. Recuperado el 15 de febrero de 2022, de https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- Air Liquide. (2023). *¿Qué es la DQO? – Tratamiento de aguas residuales*. Recuperado el 2023, de <https://es.airliquide.com/soluciones/tratamiento-aguas/que-es-la-dqo-tratamiento-de-aguas-residuales>
- Álvarez, J. (s.f.). Errores en el análisis químico. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España. Recuperado el 17 de septiembre de 2022, de <https://www.studocu.com/es/document/universidad-rey-juan-carlos/quimica/tema-3-errores-en-el-analisis/7617539>
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, & L. S. Clesceri, Edits.) American Public Health Association. Recuperado el 2022
- American Public Health Association; , American Water Works Association; , Water Environment Federation. (2023). *5220 Chemical Oxygen Demand (COD)*. Recuperado el 2023, de <https://www.standardmethods.org/doi/abs/10.2105/SMWW.2882.103#:~:text=Chemical%20oxygen%20demand%20%28COD%29%20is%20defined%20as%20the,is%20expressed%20in%20terms%20of%20its%20oxygen%20equivalence.>
- American Society for Testing and Materials. (2018). *Standard specification for reagent water*. doi:10.1520/D1193-06R18
- Anastas, P., & Warner, J. (2000). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford Academic. doi:<https://doi.org/10.1093/oso/9780198506980.001.0001>
- Aponte Rojas, A., Aguilar González, R., & Austin de Sánchez, I. (mayo de 2013). Trabajos prácticos en microescala como estrategia didáctica en cursos de química de educación media. *Actualidades Investigativas en Educación*, 1-19. Recuperado el 11 de septiembre de 2022, de <https://biblat.unam.mx/hevila/Actualidadesinvestigativaseneducacion/2013/vol13/no2/8.pdf>
- Baeza, A. (1 de abril de 2005). La química analítica a microescala total: impacto en la enseñanza experimental y la investigación. *Revista Cubana de Química*, XVII(1), 11. Recuperado el 15 de febrero de 2022, de <https://eds-s-ebshost-com.pbidi.unam.mx:2443/eds/pdfviewer/pdfviewer?vid=3&sid=6e7af663-44ab-4b5f-b464-62e73be8baf0%40redis>
- Baker, A. (2001). *Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage impacted rivers*. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es000177t>

- Baker, A., & Spencer, R. (2004). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Science of the total environment*, 217-232. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969704003237>
- Bmausrhauadcg, J. (s.f.). Chemical Oxygen Demand (COD): Colorimetric and Titrimetric Quantitation. *Health & Environmental Research Online*. Recuperado el 2023, de https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/6818978
- Butler Manufacturing Services. (2013). *Sewage parameters 1: BOD*. Recuperado el 10 de junio de 2023 , de <https://butlerms.com/sewage-parameters-1-bod/>
- Butler Manufacturing Services. (23 de julio de 2018). *What is the difference between COD and BOD?* Recuperado el 10 de junio de 2023, de <https://butlerms.com/faq-items/what-is-the-difference-between-cod-and-bod/>
- Centro de ciencias de la atmósfera. (2005). Principios de la Química Verde. México. Recuperado el 1 de diciembre de 2021, de https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/11536/mod_resource/content/2/QU%C3%8DMI CA%20VERDE%20SEMESTRE%202021-2.pdf
- Chandrappa, R., & Das, D. (2014). *Sustainable water engineering: theory and practice*. Recuperado el 26 de enero de 2022, de https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=4k_cAwwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT10&ots=Dp-IEuK10m&sig=ERLC24z8rEPA03gdXLIKsW7-Hlk&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Cienciaydatos.org. (2023). *Balanza analítica - definición, principio, partes, tipos, ejemplos*. Recuperado el 2024, de <https://cienciaydatos.org/ciencia/instrumentacion/balanza-analitica-definicion-principio-partes-tipos-ejemplos/>
- Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A.C. (2002). *Guía de validación de métodos analíticos*. Recuperado el 17 de septiembre de 2022
- Comisión Nacional del Agua. (10 de 12 de 2007). *Indicadores de calidad del agua*. Recuperado el febrero de 2023, de https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_2008/compendio_2008/compendio2008/10.100.8.236_8080/approot/dgeia_mce/html/RECUADROS_INT_GLOS/D3_AGUA/D3_AGUA05/D3_R_AGUA05_01.htm
- Consumibles para equipos analíticos. (2024). *Celdas o cubetas para espectrofotómetros*. Recuperado el 2024, de <https://consumiblesparaequiposanaliticos.com.mx/celdas-cubetas-espectrofotometros.html>
- Cuvet.Co. (2022). *Selección de la cubeta UV vis: material de la cubeta y longitud del recorrido*. Recuperado el 2024, de <https://cuvet.co/es/seleccion-de-la-cubeta-uv-vis-material-de-la-cubeta-y-longitud-del-recorrido/>

- de Lara Duay, M. d. (2005). *Elaboración de un manual de prácticas a microescala para química analítica*. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado el 28 de noviembre de 2021, de <http://132.248.9.195/pd2006/0602451/Index.html>
- De Química. (2022). *Técnicas de microescala*. Recuperado el 18 de febrero de 2022, de <https://www.dequimica.info/tecnica-microescala#:~:text=El%20trabajo%20en%20un%20laboratorio%20de%20Qu%C3%ADmica%20Org%C3%A1nica,de%20reactivos%20y%20unos%205%20ml%20de%20disolvente%29>.
- Delgado, O. (2023). *8 errores que ponen en peligro el uso de las balanzas y cómo solucionarlos*. Obtenido de <https://sgc-lab.com/8-errores-que-ponen-en-peligro-el-uso-de-las-balanzas-y-como-solucionarlos/>
- Diario Oficial de la Federación. (1 de agosto de 2001). *Declaratoria de vigencia de las normas mexicanas NMX-AA-034-SCFI-2001, NMX-AA-036-SCFI-2001, NMX-AA-038-SCFI-2001, NMX-AA-039-SCFI-2001, NMX-AA-044-SCFI-2001, NMX-AA-045-SCFI-2001 y NMX-AA-050-SCFI-2001*. Recuperado el 2022, de https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=761733&fecha=01/08/2001#gsc.tab=0
- Diario Oficial de la Federación. (2013). *NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Análisis de agua: determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, determinación del índice de la demanda química de oxígeno, método de tubo sellado a pequeña escala*. (D. O. Federación, Ed.) Recuperado el 4 de enero de 2022, de https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5304230&fecha=27/06/2013#gsc.tab=0
- Diario Oficial de la Federación. (2022). *NOM-001-SEMARNAT-2021*. Recuperado el 2023, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0
- Engelhaupt, E., & Bianchi, T. (2001). *Sources and composition of high-molecular-weight dissolved organic carbon in a southern Louisiana tidal stream (Bayou Trepagnier)*. *Limnology and oceanography*. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lo.2001.46.4.0917>
- Environmental Engg. (s.f.). *Difference between chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD)*. Recuperado el 10 de junio de 2023, de <https://theconstructor.org/environmental-engg/difference-chemical-oxygen-demand-cod-biological-oxygen-demand-bod/34792/>
- Fuentes Rivas, R. M., Ramos Leal, J. A., Jiménez Moleón, M. d., & Esparza Soto, M. (2015). Caracterización de la materia orgánica disuelta en agua subterránea del Valle de Toluca mediante espectrofotometría de fluorescencia 3D. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(3). Recuperado el 2022 de enero de 2022, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992015000300005
- García Manrique, C., Salazar Vela, G., & Sánchez, M. (2005). Microescala en el laboratorio de química orgánica: síntesis de fenacetina. *Enseñanza de las Ciencias*, 4. Recuperado el 11 de septiembre de 2022, de https://ddd.uab.cat/pub/edlc/edlc_a2005nEXTRA/edlc_a2005nEXTRAp173miclab.pdf#:~:text=L

os%20beneficios%20mas%20relevantes%20que%20proporciona%20el%20uso,adem%C3%A1s%20de%20simplificarse%20su%20trata-%20miento%20y%20eliminaci%C3%B3n.

Gilpavas, E., Arbeláez Castaño, P. E., Medina Arroyave, J. D., & Gómez Atehortua, C. M. (2018).

Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos FENTON intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 11. doi:10.20937/RICA.2018.34.01.14

Hach Company. (2021). *Oxigen Demand, Chemical*. Recuperado el 13 de diciembre de 2022

Hanna Instruments. (2023). *Demanda química de oxígeno*. Recuperado el 4 de enero de 2022, de <https://www.hannacolombia.com/blog/post/523/demanda-quimica-oxigeno>

Hanna Instruments. (2023). *Guía para el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)*. Recuperado el 2022, de <https://www.hannacolombia.com/blog/post/115/guia-para-el-analisis-la-demanda-quimica-oxigeno-dqo#:~:text=Los%20dos%20m%C3%A9todos%20m%C3%A1s%20comunes%20para%20esto%20son,de%20dicromato%20se%20convierte%20en%20su%20forma%20trivalente.>

Hanna Instruments. (2024). *HI98120 Medidor portátil de ORP y temperatura*. Recuperado el 2024, de <https://hannainst.com.mx/productos/linea/agricultura-e-hidroponia/medidor-portatil-de-orp-y-temperatura/>

Hernández Batis, J. O. (31 de octubre de 2014). *Química, bioquímica, orgánica, total ...* (M. Industrial, Productor) Recuperado el 2022, de Cargas orgánicas y demandas de oxígeno en todas sus variedades: <https://www.microlabindustrial.com/blog/quimica-bioquimica-organica-total>

Hernández García, R., Morales Soto, M., & Plaza Castro, M. (1996). *Optimización de técnicas para determinar grasas y aceites, DQO y nitrógeno amoniacal*. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. Universidad Nacional Autónoma de México. doi:<http://132.248.9.195/ppt1997/0241684/Index.html>

Hidritec. (2016). *Tratamiento de aguas residuales y disminución de DQO*. Recuperado el 6 de enero de 2022, de <http://www.hidritec.com/hidritec/tratamiento-de-aguas-residuales-y-disminucion-de-dqo>

HM Digital. (2022). *ORP-200*. Recuperado el 2024, de <https://hmdigital.com/orp-200/>

Ibañez, J. G. (2005). Microscale chemistry in latin america. *Revista de la facultad de ciencias*, 10, 79 - 83. Recuperado el 2023, de <https://www.redalyc.org/pdf/499/49909709.pdf>

Iglesias Reyes, H. (2006). *Espectrofotómetros GENESYS 10*. Recuperado el 2024, de <https://1library.co/document/q05er0xy-espectrofotometros-genesys.html>

International Organization for Standardization. (1987). *Water for analytical laboratory use - specification and test methods*. Recuperado el 2024, de <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/9169/c86dc332be2847eebd009b52ef8b00a5/ISO-3696-1987.pdf>

- Ji, L., Guobing, L., LingJun, H., Jing, X., & Jinze, L. (2017). Analytical approaches for determining chemical oxygen demand in water bodies: a review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1 - 19. doi:<https://doi.org/10.1080/10408347.2017.1370670>
- Jirka, A., & Carter, M. (2021). *Oxygen demand, chemical*. Recuperado el 2022, de <https://latam.hach.com/viales-de-digestion-para-dqo-rango-alto-paquete-de-150/product-downloads?id=54617177290>
- Kasalab. (2 de agosto de 2021). *Determinación de DQO: reflujo cerrado y colorimetría*. Recuperado el 7 de enero de 2022, de <https://www.kasalab.com/determinacion-de-dqo-reflujo-cerrado-y-colorimetria/>
- Labomersa. (2023). *¿Por qué es importante DQO (Demanda Química de Oxígeno) y DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) en análisis de aguas?* Recuperado el 2023, de <https://labomersa.com/2021/09/14/por-que-es-importante-dqo-demanda-quimica-de-oxigeno-y-dbo-demanda-biologica-de-oxigeno-en-analisis-de-aguas/>
- Li, G., Yifei, T., Jingwei, L., Shaofeng, W., & Dongbo, L. (2019). An online surface water COD measurement method based on multi-source spectral feature-level fusion. *RSC Advances*(9), 11296 - 11304. doi:10.1039/c8ra10089f
- López Sánchez, Á. (2021). *Desarrollo y validación de un método analítico empleando la técnica de UPLC acoplada a espectrofotometría de masas para la determinación de clombuterol y ambroxol en muestras de orina humana*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado el 16 de septiembre de 2022, de <http://132.248.9.195/ptd2021/diciembre/0821003/Index.html>
- Martínez Cos, I. O. (2021). *Desarrollo y validación de un método de cuantificación de arseniatos por cromatografía iónica en muestras con presencia de nitratos*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado el 16 de septiembre de 2022, de <http://132.248.9.195/ptd2021/diciembre/0820833/Index.html>
- Mashita, A., Norita, M., & Zurida, I. (2009). The effect of an individualized laboratory approach through microscale chemistry experimentation on students' understanding of chemistry concepts, motivation and attitudes. *Chemistry Education Research and Practice*(10), 53 - 61. doi: 10.1039/b901461f
- McCafferty, E. (2010). Thermodynamics of corrosion: Pourbaix diagrams. En E. McCafferty, *Introduction to corrosion science* (págs. 95 - 117). Springer. doi: McCafferty, Edward (2010). Introduction to Corrosion Science Volum10.1007/978-1-4419-0455-3_6
- Mettler Toledo. (2023). *Espectroscopia ultravioleta-visible: conceptos básicos*. Recuperado el 2024, de https://www.mt.com/es/es/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html
- Mettler toledo. (s.f.). *Floculación: desarrollo de un proceso de floculación con control de distribución de partículas*. Recuperado el 7 de enero de 2022, de

https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ParticleProcessing/Formulation_Flocculation.html

Microlab Industrial. (20 de febrero de 2015). *Análisis, comparativas y relaciones entre la DBO, DQO, COT*. Recuperado el 15 de febrero de 2022, de

<https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/analisis-comparativas-y-relaciones-entre-la-dbo-dqo-cot>

Morales Mejía, J. C., Vargas Martínez, M. G., & Medina Camps, J. (2021). La demanda química de oxígeno con el procedimiento APHA/AWWA/WEF 5220 D para rango alto adaptado a microescala. (I. M. Agua, Ed.) *Tecnología y Ciencias del Agua*, 20. doi: 10.24850/j-tyca-2021-01-04

Moreno Cárcamo, A. (s.f.). *Cinética Química Actualizado*. Recuperado el 2022, de

<https://es.scribd.com/presentation/371193411/CINETICAQUIMICAActualizado-19881>

Mostofa, K., Yoshioka, T., Konohira, E., & Tanoue, E. (2007). Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in groundwater, river and lake water. *Water, air and soil pollut*, 157-176. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-007-9405-1>

Munde, T. (s.f.). *Mejora de la seguridad y ahorro de tiempo en los análisis de DQO en la planta de Dow Chemical con el sistema de cubetas test LCK de Hach*. Hach. Recuperado el 2024, de

<https://latam.hach.com/asset-get.download.jsa?id=53621126905>

Muñoz Portero, M. J. (s.f.). *Características y usos de los diagramas de Pourbaix*. (U. P. Valencia, Ed.) Recuperado el 2024, de

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/13708/Características%20y%20usos.pdf>

Nihon Kasetsu. (2023). *DBO y DQO para caracterizar aguas residuales*. Recuperado el 2023, de <https://nihonkasetsu.com/es/dbo-y-dqo-para-caracterizar-aguas-residuales/>

Olivares Padilla, M. (2014). Calidad de las aguas residuales. Recuperado el 30 de mayo de 2023, de https://www.cmic.org.mx/comisiones/Sectoriales/infraestructurahidraulica/2015/ANEAS_PRESENTACIONES2014/Presentaciones%20C%20y%20T/8%20Calidad%20del%20Agua/Calidad%20de%20las%20aguas%20residuales%20ANEAS%20XXVIII%20Convencion%20MXOP.pdf

Peng, L., Jiangbei, Q., Yiliang, H., Zhang, B., & Mengke, P. (2019). Global calibration model of UV-Vis spectroscopy for COD estimation in the effluent of rural sewage treatment facilities. *RSC Advances*(10), 20691 - 20700. doi:10.1039/c9ra10732k

Puma Agramonte, Y. T., Puma Molleapaza, J. K., Flores Condori, G. D., Quispe Belizario, P. C., & Quispe Mamani, C. (2015). *Volumetría de formación de complejos*. Recuperado el 10 de junio de 2023, de <https://www.monografias.com/trabajos105/volumetria-formacion-complejos/volumetria-formacion-complejos>

Ramírez Burgos, L. I., Durán Domínguez de Bazúa, M. d., García Fernández, J., Montuy Hernández, R., & Oaxaca Grande, M. (2008). *Demanda química de oxígeno de muestras acuosas: a) Método*

- alternativo b) Tratamiento de los residuos generados por el método tradicional de reflujo abierto y por el método alternativo* (Vol. 1). Recuperado el 2023, de http://cmas.siu.buap.mx/portal_pprd/work/sites/redica/resources/LocalContent/127/2/Libro%20DQO%202008.pdf
- Ramos, S. (2018). *Estándares y normas: calidad del agua grado reactivo*. Recuperado el 2024, de <https://blog.analitek.com/estandares-y-normas-calidad-del-agua-grado-reactivo-0-1-0>
- Reyes Lara, S., & Reyes Mazzoco, R. (2009). Efecto de las cargas hidráulica y orgánica sobre la remoción masica de un empaque estructurado en un filtro precolador. *Revista mexicana de ingeniería química*, 8(1), 101 - 109. Recuperado el 2024, de <https://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v8n1/v8n1a10.pdf>
- Rojas Fallas, D. (2021). 7.3 Análisis de datos - método diferencial. Costa Rica. Recuperado el 2023, de <https://www.youtube.com/watch?v=hpfxzRCXUk>
- Ruíz Chavez, A. (2020). *Cinética Química*. Recuperado el 2022, de <https://es.scribd.com/presentation/490251039/cinetica-quimica-1#>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2007). *Indicadores de calidad del agua*. Recuperado el 2023, de https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2009/compendio_2009/10.100.8.236_8080/approot/dgeia_mce/html/RECUADROS_INT_GLOS/D3_AGUA/D3_AGUA05/D3_R_AGUA05_01.htm
- Shiow-Ching, C., Jau-Hwan, T., Yao, T., & Li-Fen, W. (2001). Rapid determination of chemical oxygen demand (COD) using focused microwave digestion followed by a titrimetric method. *Analytical Sciences*, 17, 551 - 553. doi:10.2116/analsci.17.551
- Soto Santos, M. d. (s.f.). Tema 3. Demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO). (U. d. Málaga, Ed.) Málaga, Andalucía, España. Recuperado el 2023, de <https://www.studocu.com/es/document/universidad-de-malaga/tecnologia-quimica-y-ambiental/tema-3-dbo-y-dqo/7886715>
- Spence, A., Simpson, A., McNally, D., Moran, B., Mc-Caul, M., Hart, K., . . . Kelleher, B. (2011). The degradation characteristics of microbial biomass in soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2571-2581. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016703711001566>
- Steinberg, C., & Münster, U. (1985). Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater . *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, insolation and characterisation*, 105-145. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US880370388>
- Synertech. (2023). *FotoFenton - Fenton Para Aguas Residuales*. Recuperado el 2023, de <https://www.synertech.com.co/aguas-residuales/oxidacion-quimica-y-avanzada-para-aguas-residuales-industriales>

- Thomas, O., & Burgess, C. (2017). Aggregate organic constituents. En *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater* (págs. 139-162). Elsevier Science. doi:<https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/B978-0-444-63897-7.00004-4>
- Todo Errores. (2023). *Atención: errores en pesada en balanza analítica*. Recuperado el 2023, de <https://todoerrores.com.es/blog/errores-de-pesada-en-balanza-analitica/>
- Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. (2021). *Práctica 9: Físicoquímica - Cinética de una reacción*. Recuperado el 2022, de <https://www.studocu.com/es-mx/document/universidad-michoacana-de-san-nicolas-de-hidalgo/laboratorio-de-quimica-organica-y-fisicoquimica-ii/practica-9-fisicoquimica-cinetica-de-una-reaccion/18821431>
- Universidad Nacional Autónoma de México. (2019). *Equilibrio y Cinética Previo 8*. Recuperado el 2022, de <https://www.studocu.com/es-mx/document/universidad-nacional-autonoma-de-mexico/equilibrio-y-cinetica/equilibrio-y-cinetica-previo-8/20206667>
- University of Georgia Extension. (2022). *Understanding Laboratory Wastewater Tests: I. ORGANICS (BOD, COD, TOC, O&G)*. Recuperado el 2023, de <https://extension.uga.edu/publications/detail.html?number=C992>
- University of Rhode Island. (s.f.). *Standard electrode (reduction) potentials in aqueous solution at 25 °C*. Recuperado el 2024, de <https://www.chm.uri.edu/weuler/chm112/refmater/redpottable.html>
- USEPA. (2004). *Drinking water requirements for states and public water systems*. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-regulations>
- Vargas Rodríguez, Y. M., & Obaya Valdivia, A. E. (2005). *Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química y enzimática*. Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado el 17 de septiembre de 2022
- Vázquez Moreno, A. (2008). *Validación de métodos analíticos*. Informe técnico, Instituto Politécnico Nacional Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. Recuperado el 2022, de <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/14634/aydedvazquezmoreno.pdf?sequence=1>
- Volk, C., Volk, C., & Kaplan, L. (1997). *Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water*. Recuperado el 26 de enero de 2022, de <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lo.1997.42.1.0039>
- Wasserlab. (2024). *Estándares para la calidad del agua*. Recuperado el 2024, de <https://www.wasserlab.com/es/agua-pura/estandares-para-la-calidad-del-agua>
- Zhang, J., Shao, Y., Liu, G., Qi, L., Wang, H., Xu, X., & Liu, S. (2021). Wastewater COD characterization: RBCOD and SBCOD characterization analysis methods. *Scientific Reports*(11), 10. Recuperado el 2023, de <https://www.nature.com/articles/s41598-020-80700-8>

Anexos

Anexo 1: Cálculos estequiométricos

Se prepararon soluciones dentro de un rango de 10 a 120 ppm con diferencias teóricas de 22 ppm entre cada una.

Solución 10 ppm

$$0.025 L \left| \frac{10 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{100 \text{ g R.A.}}{99.95 \text{ g R.P.}} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.000250125 \text{ g}$$

$$0.00028 \text{ g} \left| \frac{99.95 \text{ g R.P.}}{100 \text{ g R.A.}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{1}{0.025 L} \right| = \mathbf{11.1944 \text{ ppm}}$$

Solución 32 ppm

$$0.025 L \left| \frac{32 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{100 \text{ g R.A.}}{99.95 \text{ g R.P.}} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.0008004 \text{ g}$$

$$0.00090 \text{ g} \left| \frac{99.95 \text{ g R.P.}}{100 \text{ g R.A.}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{1}{0.025 L} \right| = \mathbf{35.982 \text{ ppm}}$$

Solución 54 ppm

$$0.025 L \left| \frac{54 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{100 \text{ g R.A.}}{99.95 \text{ g R.P.}} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.001350675 \text{ g}$$

$$0.00144 \text{ g} \left| \frac{99.95 \text{ g R.P.}}{100 \text{ g R.A.}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{1}{0.025 L} \right| = \mathbf{57.5712 \text{ ppm}}$$

Solución 76 ppm

$$0.025 L \left| \frac{76 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{100 \text{ g R.A.}}{99.95 \text{ g R.P.}} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.00190095 \text{ g}$$

$$0.00200 \text{ g} \left| \frac{99.95 \text{ g R.P.}}{100 \text{ g R.A.}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{1}{0.025 L} \right| = \mathbf{79.96 \text{ ppm}}$$

Solución 98 ppm

$$0.025 L \left| \frac{98 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{100 \text{ g R.A.}}{99.95 \text{ g R.P.}} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.002451225 \text{ g}$$

$$0.00246 \text{ g} \left| \frac{99.95 \text{ g R.P.}}{100 \text{ g R.A.}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{1}{0.025 \text{ L}} \right| = \mathbf{98.3508 \text{ ppm}}$$

Solución 120 ppm

$$0.025 L \left| \frac{120 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{100 \text{ g R.A.}}{99.95 \text{ g R.P.}} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.0030015 \text{ g}$$

$$0.00306 \text{ g} \left| \frac{99.95 \text{ g R.P.}}{100 \text{ g R.A.}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{1}{0.025 \text{ L}} \right| = \mathbf{122.3388 \text{ ppm}}$$

Anexo 2: Residuales de los mejores modelos lineales obtenidos a 445 nm y 420 nm

Los residuales de los modelos lineales a 445 nm y 420 nm pueden observarse en las Figuras 15 y 16.

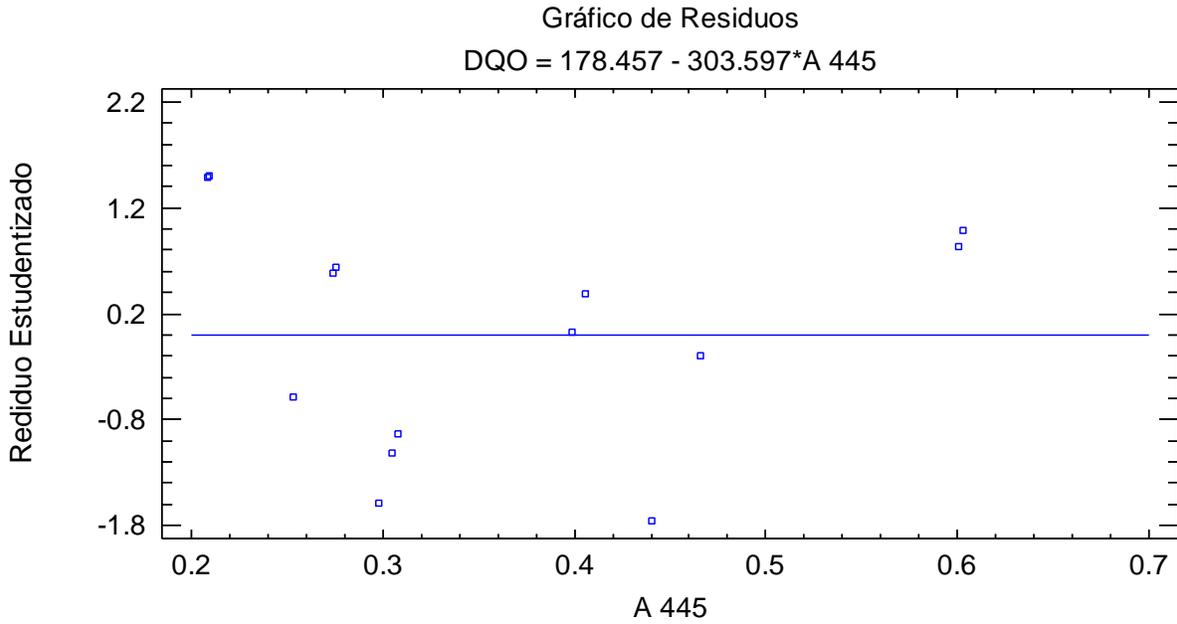


Figura 15. Residuales del modelo lineal obtenido a 445 nm.

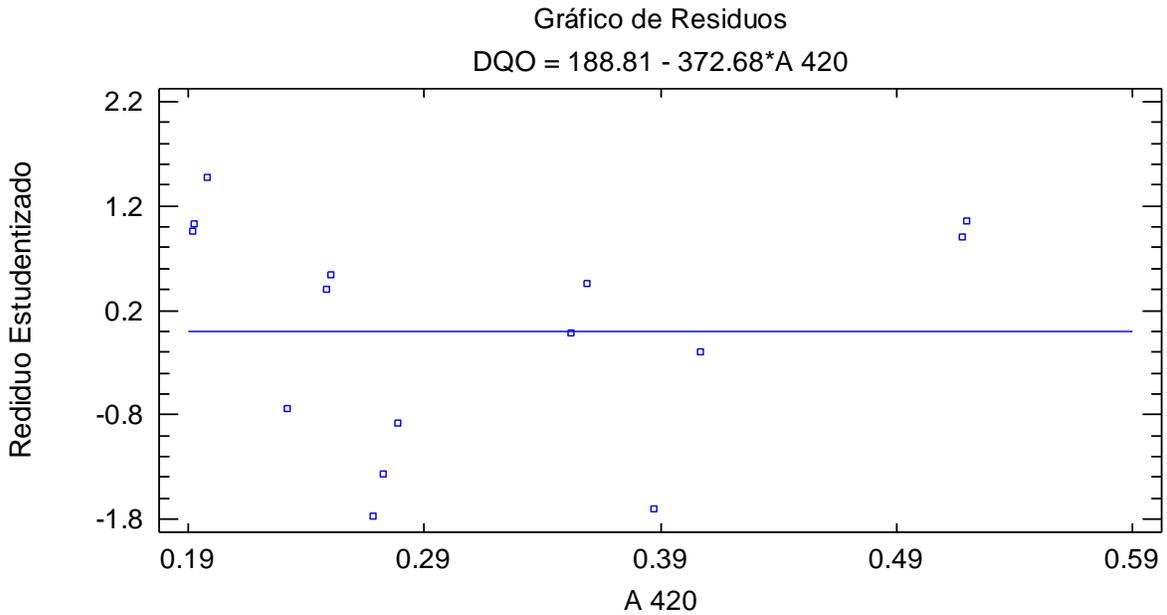


Figura 16. Residuales del modelo lineal obtenido a 420 nm.

Con base en las Figuras anteriores, se concluye que los residuales de ambos modelos presentan un comportamiento homocedástico ya que no muestran tendencia lo que corrobora el comportamiento lineal.

Anexo 3: Comparación de modelos lineales a 445 nm y 420 nm

Prueba de Hipótesis

$$H_0 = m_{420} = m_{445}$$

$$H_1 = m_{420} \neq m_{445}$$

Se acepta H_0 si $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ ó $P > 0.05$

ANOVA Adicional para Variables Según el Orden de Introducción

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
DQO	0.379266	1	0.379266	1343.05	0.0000
Interceptos	0.0105412	1	0.0105412	37.33	0.0000
Pendientes	0.00387917	1	0.00387917	13.74	0.0010
Modelo	0.393686	3			

Tabla 12. Análisis ANOVA para comparación de modelos lineales.

Como el P de probabilidad para la pendiente no es mayor que 0.05 se concluye que las pendientes no son iguales, por lo que se acepta la H_1 , siendo la curva más sensible la obtenida a 445 nm.

Anexo 4: Comparación de modelos lineal y linealizado

Prueba de Hipótesis

$$H_0 = \bar{x}_{DQO \text{ lineal}} = \bar{x}_{DQO \text{ linealizado}}$$

$$H_1 = \bar{x}_{DQO \text{ lineal}} \neq \bar{x}_{DQO \text{ linealizado}}$$

Se acepta H_0 si $P > 0.05$

Tabla ANOVA para DQO por Modelo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2481.04	1	2481.04	30.83	0.0309
Intra grupos	160.948	2	80.4738		
Total (Corr.)	2641.98	3			

Tabla 13. Análisis ANOVA para comparación de modelos lineal y linealizado.

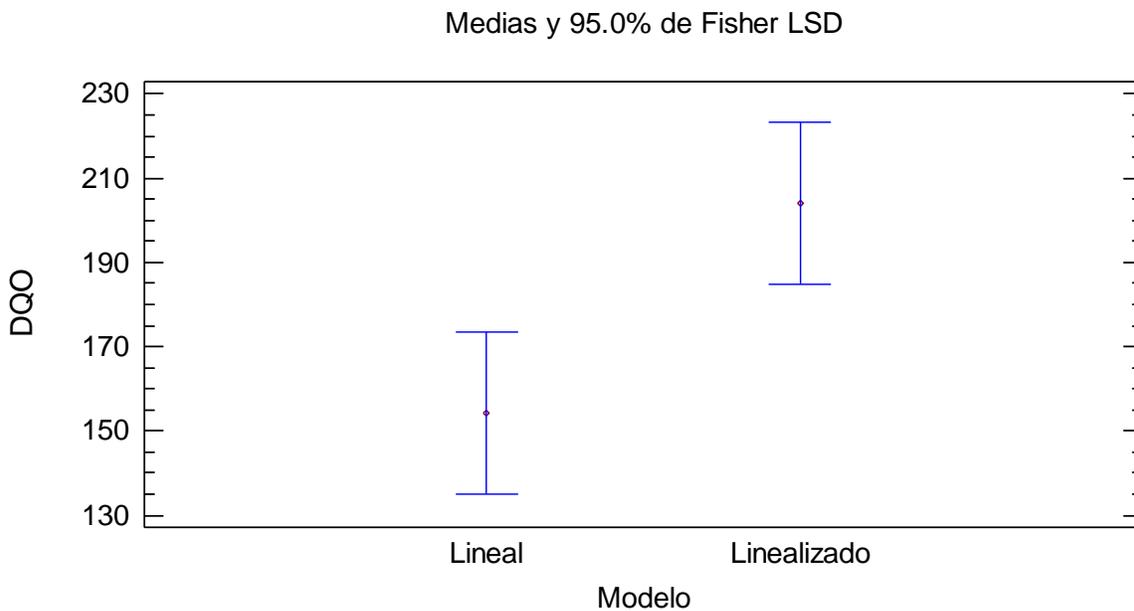
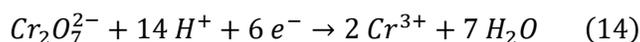


Figura 17. Medias de modelos lineal y linealizado.

Anexo 5: Potencial estándar de reducción y diagrama de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial en función del pH para un metal en solución acuosa bajo condiciones termodinámicas estándar. El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito, el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas puedes construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos (Muñoz Portero, s.f.).

El potencial estándar de reducción (E°) para el par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ está dado por (14)



Cuyo valor de $E^{\circ} = 1.33 \text{ V}$ (University of Rhode Island, s.f.).

Por lo tanto, para confirmar que la semirreacción redox (14) se esté llevando a cabo, se midió el potencial general de la solución con ayuda de un medidor ORP (potencial de óxido-reducción) cuyo fundamento es similar al de un potenciómetro con la diferencia de que las mediciones ORP cuantifican la capacidad de oxidar o reducir una especie química (Hanna Instruments, 2024).

Para llevar a cabo dicha medición se utilizó un medidor OPR OPR-200 de HM Digital.



Figura 18. Medidor OPR-200.

Como se observa en la Figura 18, se obtuvo un valor indeterminado de potencial esto debido a que el rango de mediciones OPR va de -999 mV a 1000 mV (HM Digital, 2022), siendo el límite superior, inferior al potencial del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.

Igualmente se llevó a cabo la determinación cualitativa de pH obteniéndose un valor que se encuentra fuera de los parámetros, lo cual corresponde a lo esperado por un ácido fuerte como lo es el H_2SO_4 .

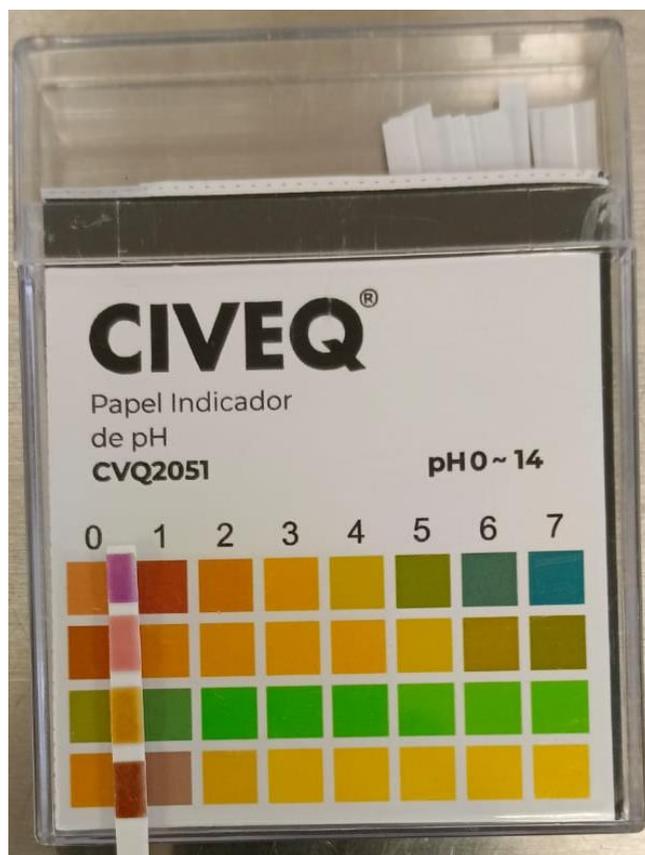


Figura 19. Determinación cualitativa de pH.

Por lo tanto, con los datos obtenidos se puede obtener un diagrama de Pourbaix como el mostrado en la Figura 20.

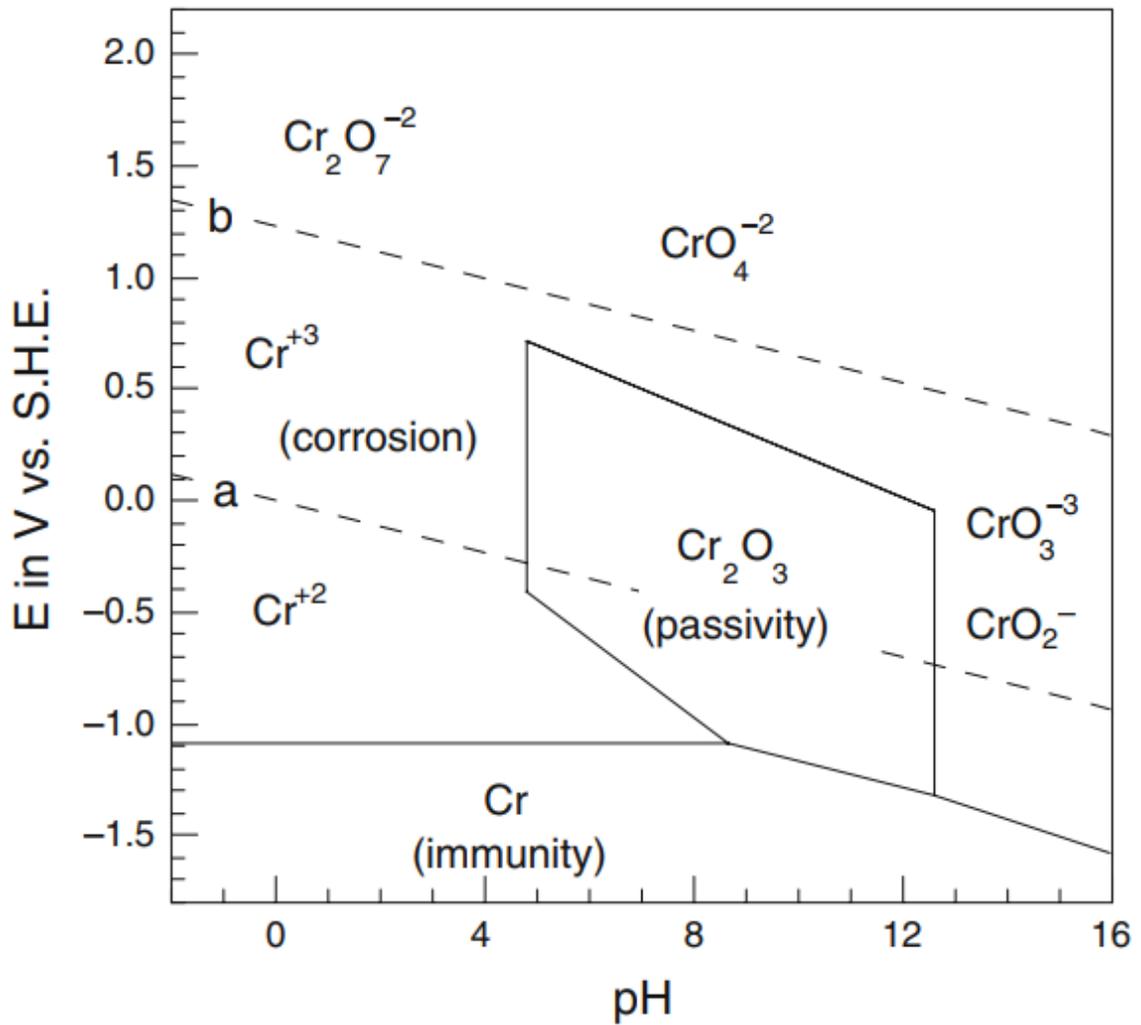


Figura 20. Diagrama de Pourbaix para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ (McCafferty, 2010).

Con base en los resultados obtenidos tanto para OPR como pH, así como los cambios de coloración de las muestras trabajadas durante este estudio y con los datos reportados en literatura, se puede concluir que el par redox involucrado en la experimentación fue $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.