

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO
EN EL ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN EL
AGUA PROVENIENTE DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL
RESERVORIO DE FUEL OIL DE LA REFINERÍA EL PALITO**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad de Carabobo
para optar al título de Ingeniero Químico

Tutor Académico:

Prof. Adrián Sierra

Tutor Industrial:

Ing. Luz Gómez

Asesor Metodológico:

Prof. Viky C, Mujica F

Realizado por:

Br. Galindo, Carlos

C.I: 19312824

Valencia, julio de 2012

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO
EN EL ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN EL
AGUA PROVENIENTE DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL
RESERVORIO DE FUEL OIL DE LA REFINERÍA EL PALITO**

Tutor Académico:

Prof. Adrián Sierra

Tutor Industrial:

Ing. Luz Gómez

Asesor Metodológico:

Prof. Viky C, Mujica F

Realizado por:

Br. Carlos Galindo

C.I: 19312824

Valencia, julio de 2012



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO



CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado titulado: **DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN EL AGUA PROVENIENTE DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL RESERVORIO DE FUEL OIL DE LA REFINERÍA EL PALITO**, realizado por el bachiller Carlos Galindo C.I.: 19.312.824, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo, y que no nos hacemos responsables de su contenido, pero lo encontramos correcto en su forma y presentación.

Prof. Adrián Sierra
Tutor-Presidente

Prof. Liliana Kurz
Jurado

Prof. Víctor Guanipa
Jurado

Valencia, julio de 2012
UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado titulado: **DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN EL AGUA PROVENIENTE DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL RESERVORIO DE FUEL OIL DE LA REFINERÍA EL PALITO**, realizado por el bachiller Carlos Galindo C.I.: 19.312.824, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo, y que no nos hacemos responsables de su contenido, pero lo encontramos correcto en su forma y presentación.

Prof. Adrián Sierra
Tutor-Presidente

Prof. Liliana Kurz
Jurado

Prof. Víctor Guanipa
Jurado

Valencia, julio de 2012

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida por darme la vida y permitir que en mi vida y la de familiares y amigos sucedan todas esas cosas buenas que nos llenan de alegría, así como permitirme conocer toda esa gente que cada día me enseñan algo más.

A mi familia por todo el apoyo incondicional que me ha prestado así como sabios consejos que me estimulan al cumplimiento de grandes metas.

A mis tutores académico e industrial, el Prof. Adrián Sierra y la Ing. Luz Gómez, por la oportunidad brindada, la confianza y colaboración así como la paciencia para permitirme trabajar a su lado en la realización de este trabajo.

A todo el personal que labora en el Laboratorio industrial de PDVSA, en especial a Louse Lugo y Griselda Zabala por su inagotable paciencia y ganas de enseñar que me ayudaron tanto técnica como espiritualmente.

A Jesús Arias, Maureen López, Maritza Alvarado por brindarme apoyo técnico y la colaboración brindada durante mi estadía en la refinería.

Finalmente a la Escuela de Ingeniería Química, de la facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, que me abrió las puertas para realizar mis estudios de pregrado, por lo cual estaré muy agradecido.

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida así como salud para permitirla realización de esta meta, escucharme cuando más lo necesito así como también guiarme en las adversidades por el camino del bien.

A mi mama, Mirian Galindo por darme el don de la vida y ser a la vez madre y padre para mí sacrificando lo que tiene y lo que no, para darme la mayor comodidad posible a lo largo de toda mi vida, por brindarme ese amor incondicional, esos consejos especiales en los momentos adecuados así como también darme ese impulso en los momentos que más lo necesito.

A mis tíos Armando Galindo y Yanet Villegas así como también mi prima Mirian Galindo por abrirme las puertas de su casa y su corazón al permitirme vivir con ellos y poder cursar esta carrera así como también brindarme su ayuda económica, amor, comprensión y apoyo durante todo el transcurso de esta ardua tarea.

A mis tíos Lisett Galindo y Miguel Martínez, por su ayuda y consejos a lo largo de la carrera que me ayudaron a afrontar retos así como también su apoyo, amor y ayuda económica brindada que siempre me impulsaron hacia el cumplimiento de esta meta.

A mi tío Roger Galindo que siempre se preocupó por mí a pesar de la distancia que nos separaba y que con sus llamadas frecuentes y aunque siempre perdía mi número llamaba solo para saber cómo estaba y como iba la universidad cosa que demuestra su especial amor hacia conmigo.

A mi tío Freddy Galindo que Dios lo tenga en su gloria y que siempre me resaltaba cada vez que lo veía que le pusiera empeño a la carrera y que no fuera un profesional mediocre cuando me graduara y que con su amplia experiencia laboral y de vida me abrió los ojos acerca del campo laboral al que voy a ingresar.

Dedicatoria

A mis demás familiares que son muchos y no puedo nombrarlos uno a uno, gracias por su infinito amor y apoyo en todo momento, algo que nunca me ha faltado en esa gran familia llamada Galindo.

A mis amigos de la Universidad de Carabobo entre los que puedo nombrar Noemia de Andrade, Antonio Augello, Mariemilia Moro, Carlos Ohep, Ramón Cegarra, María Rosaura "Tata" Villamizar, Darwin Uribe, Iveth Silva, Francisco Ron, Gabriela Guedez, Miguel Montoto, Walid Anka, Luzcarina Uray, Yurubi Surumay, Jimena González, Dayaneth Costero, Rosmary Muraschkoff, Isaura Naveda, María Eugenia León, Diana Acosta, Luis Gómez, Juan Herrera, William Vásquez, Alberto Ávila, Alberto Alvarado, Yessica Ramones, Amílcar Revollo, Wilmer España y toda esa gente de la oficina, de la promoción XLVIII y de las mesas azules que se me olvida nombrar pero que me brindaron su amistad al llegar a Valencia y a lo largo de la carrera así como sus consejos; que en los malos momentos me ayudaron haciéndome reír para olvidar todo aquello que me aquejaba.

A mis amigos de Anaco y de toda la vida Gilberto Guerra, Rafael Rodríguez, Jesús Lozada y Luis Meneses que siempre estaban pendiente de mi y que a pesar de la distancia la amistad perdura.

Por último a la Universidad de Carabobo por permitirme cursar mis estudios de pregrado en esta noble institución.

RESUMEN

El presente trabajo especial de grado tuvo como objetivo general determinar la influencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en el análisis de la DQO en el agua proveniente del sistema de saneamiento de aguas del reservorio de fuel oíl (F.O.R.) de la Refinería El Palito, a fin de obtener una herramienta matemática que permita establecer el valor de la DQO sin la influencia de la sustancia mencionada.

Para el cumplimiento del objetivo general, se establecieron como objetivos específicos: diagnosticar las condiciones actuales de la corriente final del sistema de tratamiento de agua del F.O.R., determinar el nivel de peróxido de hidrógeno remanente en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R, establecer las variaciones entre las metodologías empleadas por los laboratorios certificados en el área respecto a los métodos estandarizados, verificar la influencia de las variaciones propuestas en el laboratorio de efluentes y protección ambiental de PDVSA y el laboratorio de Evergreen Service C.A. sobre el método volumétrico de determinación de la DQO por reflujo cerrado y por último determinar la influencia del peróxido de hidrógeno sobre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R. y mediante una correlación experimental.

Con la presente investigación se logró determinar que la muestra posee características químicas muy particulares, donde se verificó que los cambios en las metodologías realizados por el LEPA no afectan la exactitud del método pero si su precisión, además se establece que el peróxido de hidrógeno actúa como una interferencia en el análisis de la DQO, el cual se puede cuantificar empleando el método yodométrico, así como también predecir su efecto empleando la ecuación propuesta en el presente estudio. Por ultimo se recomienda analizar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno, estudiar a mayor profundidad la composición química de la muestra así como también la relación de eliminación empleando bisulfito de sodio.

SUMMARY

The main objective of this degree thesis was to determine the influence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in the analysis of COD in water from the water purification system of fuel oil reservoir (FOR) of the "El Palito" refinery, to obtain a mathematical tool which permits to set the COD value without the influence of the aforementioned substance.

To achievement the overall objective, specific objectives were established: to diagnose the current conditions of the ending stream in water treatment system of FOR, determine the level of hydrogen peroxide remaining in the permeate phase of the water treatment system of FOR, establish variations between the methodologies used by certified laboratories in the area regarding standardized methods, verify the influence of variations proposed in the environmental protection and effluent laboratory of PDVSA and Evergreen Service CA laboratory on the volumetric method of determining the COD by closed reflux and finally determine the influence of hydrogen peroxide on experimentally obtained values for COD in the permeate phase of the water treatment system of FOR and by an experimental correlation.

This research found that the sample has specific chemical characteristics, which verified that changes in methodologies made by LEPA do not affect the method accuracy but its precision, also states that hydrogen peroxide acts as interference in analysis of COD, which can be quantified using the iodometric method, as well as to predict its effect using the proposed equation in this study. Finally, it is recommended to analyze the rate of decomposition of hydrogen peroxide, further study the chemical composition of the sample as well as the ratio of removal using sodium bisulfite.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.1 Descripción del problema.....	3
1.2 Formulación del problema.....	7
1.3 Objetivos.....	9
1.4 Justificación de la investigación.....	10
1.5 Limitaciones.....	10
CAPÍTULO II. MARCO REFERENCIAL	
2.1. Antecedentes.....	11
2.2 Bases teóricas	
2.2.1 Demanda química de oxígeno (DQO).....	14
2.2.2. Espectroscopía de absorción.....	19
2.2.3 Reactivos empleados.....	23
2.2.3.1. Ácido sulfúrico.....	23
2.2.3.2. Sulfato de mercurio.....	24
2.2.3.3. Dicromato de potasio.....	25
2.2.3.4. Sulfato ferroso amoniacal.....	26
2.2.3.5. Sulfato de plata.....	26
2.2.3.6. Ftalato ácido de potasio.....	27
2.2.3.7. Yoduro de potasio.....	27
2.2.3.8. Molibdato de amonio.....	28
2.2.3.9. Tiosulfato de sodio.....	28
2.2.3.10. Peróxido de hidrógeno.....	29
2.2.3.11. Bisulfito de sodio.....	30
2.2.4. Reacciones de reducción.....	31
2.2.4.1 Yodometría.....	31
2.2.4.2. Permanganometría.....	33
2.2.5 Elementos estadísticos	
2.2.5.1 Distribución Normal.....	34
2.2.5.2 Grafica de caja y extensión o gráfica de caja.....	36
2.2.5.3 Regresión lineal simple y correlación.....	37
2.2.5.4 La recta de regresión ajustada.....	39
2.2.5.5. Otra mirada de las suposiciones de los datos.....	39
2.2.5.6. Mínimos cuadrados y el modelo ajustado.....	40
2.2.5.7. Método de los mínimos cuadrados.....	40
2.2.5.8. Partición de la variabilidad total y estimación de σ^2	41
2.2.5.9. Prueba de hipótesis en la regresión lineal simple.....	42
2.2.5.10. El coeficiente de determinación.....	43
2.2.5.11. Errores del uso del R^2	44
2.2.5.12. Predicciones.....	44
2.2.5.13. Gráficas de diagnóstico de los residuos.....	45
2.2.5.14. Regresión polinomial.....	46

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Tipo de investigación.....	49
3.2 Fases metodológicas.....	50
3.2.1 Diagnosticar las condiciones actuales de la corriente final del sistema de tratamiento de agua del FOR y la variación en sus características de acuerdo a los datos históricos.....	50
3.2.2 Determinar el nivel de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) remanente en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del FOR.....	51
3.2.3 Establecer las variaciones entre las metodologías empleadas por los laboratorios certificados en el área y el LEPA respecto a los métodos estandarizados.....	53
3.2.4 Verificar la influencia de las variaciones propuestas en el laboratorio de efluentes y protección ambiental de PDVSA y el laboratorio de Evergreen Service C.A. sobre el método de determinación de la DQO por reflujo cerrado.....	55
3.2.5 Determinar la influencia del peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) sobre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del FOR y mediante la correlación propuesta por fuentes bibliográficas.....	57

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Diagnosticar las condiciones actuales de la corriente final del sistema de tratamiento de agua del FOR y la variación en sus características de acuerdo a los datos históricos.....	63
4.2 Determinar el nivel de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) remanente en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R.....	72
4.3 Establecer las variaciones entre las metodologías empleadas por laboratorios certificados en el área y el LEPA respecto a los métodos estandarizados.....	78
4.4 Verificar la influencia de las variaciones propuestas en el laboratorio de efluentes y protección ambiental de PDVSA y el laboratorio de Evergreen Service C.A. sobre el método volumétrico de determinación de la DQO por reflujo cerrado.....	94
4.5 Determinar la influencia del peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) sobre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del FOR y mediante la correlación propuesta por Yun Whan Kang, Min-Jung Cho y Kyung-Yup Hwang.....	99

CONCLUSIONES.....	115
--------------------------	------------

RECOMENDACIONES.....	119
-----------------------------	------------

APÉNDICES

Apéndice A. Metodologías de determinación de peróxido de hidrógeno y la DQO de forma estandarizada.....	121
Apéndice B. Método de determinación de la DQO empleado por ESCA.....	139
Apéndice C. Tablas de datos recolectados para la determinación de la	149

Índice general

concentración de la DQO y el peróxido de hidrógeno.....	
Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas para las distintas soluciones de trabajo.....	165
Apéndice E. Cálculos típicos.....	183
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Pág.
1.1. Parámetros físico-químicos de interés y sus límites máximos permitidos...	5
2.1. Términos y símbolos usados en el análisis por absorción.....	21
3.1. Volúmenes empleados para las soluciones de patrón contaminadas.....	59
4.1. Parámetros estudiados en la muestra de ESCA.....	71
4.2. Ejecución del método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.....	80
4.3. Preparación de la solución digestora 0,25N empleada por el LEPA para el análisis de la DQO.....	84
4.4. Preparación de la solución catalizadora (H ₂ SO ₄ y Ag ₂ SO ₄) empleada por el LEPA en la determinación de la DQO.....	85
4.5. Preparación del indicador de ferroína usado en el LEPA.....	86
4.6. Preparación del sulfato ferroso amoniacal (FAS) (0,1M) utilizada por el LEPA para valorar las muestra.....	87
4.7. Estandarización del sulfato ferroso amoniacal usado por el LEPA para la valoración de las muestras.....	88
4.8. Desarrollo de las soluciones patrones de ftalato ácido de potasio (KHP) usadas por el LEPA.....	89
4.9. Ejecución del método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.....	90
4.10. Dimensión de los tubos y volúmenes empleados en el método estandarizado.....	92
4.11. Mediciones de puntas de espátula de sulfato de mercurio utilizada en los tubos de la DQO.....	93
4.12. Correlaciones de los patrones contaminados.....	100
4.13. Correlaciones de las soluciones de ESCA contaminadas.....	107
4.14. Correlaciones que relacionan la DQO con la concentración del peróxido de hidrógeno.....	111
4.15. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente en el LEPA, ESCA e Hidrolab Toro para la DQO en diferentes muestras.....	113
A.1. Concentración esperada en diferentes masas de peróxido de hidrógeno para ejecutar el método de permanganato de potasio.....	122
A.2. Concentración esperada en diferentes masas de peróxido de hidrógeno para ejecutar el método de sulfato de cerio.....	123
A.3. Parámetros para generar la curva de calibración.....	126
B.1. Preparación de la solución digestora alto rango para el análisis de la DQO	140
B.2. Preparación de la solución digestora bajo rango para el análisis de la DQO.....	142
B.3. Preparación de la solución catalizadora (H ₂ SO ₄ y Ag ₂ SO ₄) empleada por ESCA en la determinación de la DQO.....	143
B.4. Desarrollo de las soluciones patrones de ftalato ácido de potasio (KHP) usadas por ESCA.....	144
B.5. Desarrollo de la curva de calibración espectrofotométrica.....	145
C.1. Valoración de la DQO en soluciones patrones de KHP.....	149

C.2. Valoración de la DQO en soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno.....	153
C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA contaminadas con peróxido de hidrógeno.....	155
D.1. Estudio de la demanda química de oxígeno en soluciones patrones de KHP (Fecha: 9/2/2011).....	165
D.2. Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras patrones bajo contaminación controlada.....	169
D.3. Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras patrones bajo contaminación controlada.....	171
D.4. Concentración de la sustancia contaminante en muestras de ESCA luego del proceso de saneamiento.....	180
D.5. Registro histórico de los distintos parámetros en la corriente final del proceso de tratamiento de agua del FOR.....	212

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
1.1. Sistema de tratamiento de agua del FOR.....	4
2.1. Regiones del espectro analíticamente útiles.....	19
2.2. Componentes de los instrumentos para medidas de absorción.....	22
2.3. Estructura molecular del ácido sulfúrico.....	23
2.4. Estructura molecular del sulfato de mercurio.....	24
2.5. Estructura molecular del sulfato ferroso amoniacal.....	26
2.6. Estructura molecular del sulfato de plata.....	27
2.7. La curva normal.....	34
2.8. Grafica de caja y extensión para los datos.....	36
2.9. Datos dispersos alrededor de la verdadera recta de regresión.....	38
3.1. Formato desarrollado para el estudio de los métodos de determinación de la DQO.....	54
3.2. Equipo empleado para la digestión de las muestras en el LEPA en el método de reflujo cerrado.....	56
3.3. Equipo digital utilizado para valorar las muestras.....	56
3.4. Solución luego de la digestión y sus cambios de color durante la valoración.....	57
3.5. Bisulfito de sodio en estado sólido.....	59
3.6. Balanza analítica digital del LEPA.....	60
4.1. Niveles de fenoles en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.....	64
4.2. Niveles de fluoruros en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.....	65
4.3. Niveles de sulfuros en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.....	66
4.4. Niveles de la DQO en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.....	67
4.5. Niveles de pH en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.....	69
4.6. Niveles de de aceites y grasas en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.....	70
4.7. Equipo de reflujo abierto del LEPA.....	78
4.8. Ampolla o tubo utilizado en el LEPA.....	92
4.9. Tubo empleado en el LEPA listo para colocarse en el equipo de digestión...	93
4.10. Espátula utilizada para el análisis de la DQO.....	93
4.11. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones.....	95
4.12. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones sin resultados a 700ppm.....	96
4.13. Regresión de los resultados obtenidos del análisis de la DQO para soluciones patrones.....	97
4.14. Intervalos de confianza para la regresión lineal resultados de la DQO para las soluciones patrones.	98

4.15. DQO en patrones contaminados con peróxido de hidrógeno de forma controlada.....	100
4.16. Regresión lineal de la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO para patrones contaminados.....	102
4.17. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones.....	103
4.18. Regresión cuadrática de la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO para patrones contaminados.....	104
4.19. DQO en muestras contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada.....	106
4.20. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones.....	108
4.21. Regresión lineal de la DQO para muestras contaminadas.....	108
4.22. Gráfica de cajas de la DQO para muestras contaminadas.....	109
4.23. Regresión cuadrática de la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO para patrones contaminados.....	110
4.24. Comparación gráfica entre las correlaciones en estudio.....	112
B.1. Diagrama de proceso.....	139

INTRODUCCIÓN

El peróxido de hidrógeno, es un compuesto químico altamente polar, ampliamente utilizado en las industrias alimenticias, químicas y farmacéuticas debido a sus propiedades reactivas. En procesos de saneamiento ambiental el peróxido es utilizado ya que permite la descomposición de elementos orgánicos complejos en elementos más simples, características que sumado a su bajo costo lo hacen ideal en innovadores proyectos ambientales.

A su vez el análisis de la DQO es una medida del contenido orgánico total en una muestra de trabajo, el cual en condiciones naturales puede tardar desde pocos segundos hasta largos periodos de tiempo; dicho parámetro es de suma importancia en proyectos de saneamiento ambiental indicando la carga orgánica que pueda introducirse en la naturaleza, teniendo para esto una regulación como lo es el decreto 883 que establece el límite máximo para dicho propósito

Enfocándose en lo antes mencionado y en la situación planteada, la presente investigación se plantea como objetivo principal, la determinación la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO en el agua proveniente del sistema de saneamiento de aguas del reservorio de fuel oil de la Refinería El Palito.

A través de la investigación, se busca estudiar los distintos factores que pueden provocar la diferencia entre los resultados obtenidos por las empresas participantes en el proyecto, así como también la obtención por último de una relación matemática que permita predecir el resultado de la DQO en presencia de peróxido de hidrógeno pero sin cuantificar la posible influencia del mismo, ya que esto puede incidir en el resultado final superando el parámetro a la norma.

Con la finalidad de facilitar la comprensión de la investigación realizada, ésta se divide en cinco capítulos. En el capítulo I, se presenta detalladamente la problemática que da origen a la investigación, especificándose su propósito, la situación actual y deseada por parte de la empresa, así como el objetivo general y los objetivos específicos a cumplir para la resolución del problema planteado. Asimismo, se

presentan las razones que justifican la investigación y las limitaciones de la misma. El capítulo II contiene una síntesis de los antecedentes de mayor importancia que han sido consultados y que están relacionados con la investigación, a su vez se exponen los fundamentos teóricos que contienen los conceptos, descripciones, figuras y generalidades, que sirven como base para el desarrollo de la investigación. El capítulo III, comprende una descripción de manera sistemática del método seguido a fin de lograr el cumplimiento de los objetivos específicos planteados. En el capítulo IV, se exponen los análisis y discusión de los resultados que validan cada uno de los objetivos específicos desarrollados en la investigación. Por último, se presentan las conclusiones y recomendaciones importantes obtenidas del desarrollo de cada uno de los objetivos cumplidos en la investigación.

Mediante la presente investigación la refinería El Palito tiene la posibilidad de evaluar el proceso de saneamiento realizado por la empresa Evergreen Service C.A. y dar así una respuesta eficaz y certera acerca de la problemática planteada en la situación expuesta en la actualidad con los valores de la DQO.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En esta sección se describe detalladamente la problemática que da origen a la investigación, especificándose su propósito actual y deseado, así como el objetivo general y los objetivos específicos a cumplir para la resolución del problema planteado. Asimismo, se presentan las razones que justifican la investigación y las limitaciones de la misma.

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) es la corporación estatal encargada de la exploración, producción, manufactura, transporte y comercialización de los hidrocarburos, de forma eficiente, rentable, segura, transparente y cumpliendo con las regulaciones ambientales pertinentes; a fin de motorizar el desarrollo armónico del país, afianzar el uso de los recursos, así como potenciar el desarrollo y una existencia provechosa para el pueblo venezolano.

Dicha empresa cuenta actualmente con un sistema de refinerías que se encuentran distribuidas a nivel mundial y a lo largo de todo el territorio nacional, el cual está compuesto por el Complejo Refinador de Paraguaná donde se encuentran las plantas de Amuay y Cardón, ubicadas en el estado Falcón y que cuentan con una capacidad de refinación de 940 mil barriles diarios; dentro de este sistema nacional también encontramos la Refinería de Puerto La Cruz que posee una capacidad de procesamiento de 203 mil barriles diarios, la Refinería El Palito (REP) que puede procesar 140 mil barriles diarios, la Refinería de Bajo Grande, que cuenta con una capacidad de procesamiento de 15 mil barriles diarios y San Roque que procesa 5 mil barriles por día.

La Refinería El Palito ubicada en el estado Carabobo, cercana a la población de El Palito en el municipio Puerto Cabello; es el ente encargado de surtir de combustible a la

región noroccidental del país. Dentro de las instalaciones de este complejo refinador hace 48 años se destinó un área para el almacenamiento de toda aquella producción que no cumpla con los parámetros de calidad previamente establecidos, así como también subproductos no deseados provenientes de los procesos de producción, esta área se le denomina Reservorio de Fuel Oil (FOR). Dicha área es de forma ovalada y cuenta con un ancho y largo aproximado de 140 m y 275 m respectivamente. Posee una capacidad máxima de almacenamiento de 206.683 m³ (1.300.000 barriles) ocupando un área de 24.437 m²; según estimaciones actuales su composición de 20% en hidrocarburos degradados, 20% de agua emulsionada (aproximadamente), agua con alto contenido de hidrocarburos emulsionados, fluoruros, metanol, fenoles, sulfuros, sólidos en suspensión, sólidos disueltos y demás sedimentos así como también sólidos flotantes de composición heterogénea constituidos principalmente por asfáltenos y alquitrán aromático.

El FOR es un pasivo ambiental que la REP ha buscado eliminar desde hace mucho tiempo debido a los problemas ambientales y de salud entre otros, que el mismo ocasiona, esto debido a los vapores que en él se desprenden; convirtiendo su saneamiento en una prioridad. Para dar solución a este problema PDVSA contrata a Evergreen Service C.A. (ESCA), empresa dedicada al ramo ambiental por excelencia para realizar el saneamiento de dicho reservorio a partir de la instalación de un sistema de tratamiento dentro de las instalaciones de la REP.

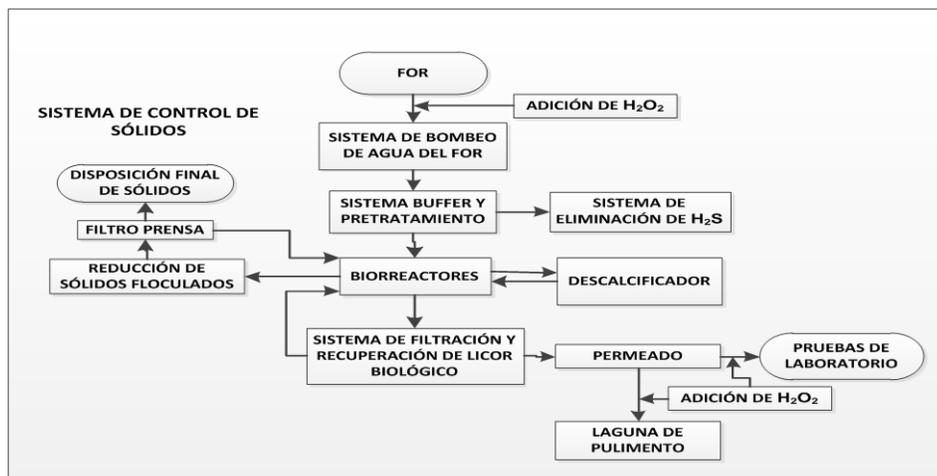


Figura 1.1. Sistema de tratamiento de agua del FOR

El sistema de saneamiento del FOR inicia con un sistema de trasegado desde el FOR hasta la etapa de pretratamiento, la cual se divide en dos corrientes: una gaseosa que se envía al sistema de eliminación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y otra líquida que se le adiciona peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se envía a los biorreactores. En estos se adecuan las condiciones de pH y temperatura a fin de someter la mezcla a un tratamiento biológico diseñado por ESCA.

De los biorreactores se originan tres corrientes, la primera se dirige al sistema de descalcificación; la segunda se va a un sistema de control de sólidos y la tercera y última corriente se dirige a un sistema de filtración y recuperación de licor biológico, estas tres corrientes luego son recirculadas a los biorreactores. Para finalizar el proceso, del sistema de filtración y recuperación del licor biológico se destina una corriente a la etapa de permeado donde se adiciona nuevamente peróxido de hidrógeno (H_2O_2); en esta etapa se realizan las pruebas necesarias a dicha corriente a fin de verificarse el cumplimiento del artículo 12 del Decreto 883 que dicta “Las descargas al medio marino-costero sólo podrán efectuarse en zonas donde se produzca mezcla rápida del vertido con el cuerpo receptor y cumplirán con los rangos y límites máximos establecidos” (véase tabla 1.1), luego de estas pruebas se descarga en la laguna de pulimento, para posteriormente descargar al mar.

Tabla 1.1. Parámetros Físico-Químicos de interés y sus límites máximos permitidos.

Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites y Grasas	20 mg/L
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	350 mg/L
Fenoles	0,5 mg/L
Fluoruros	5,0 mg/L
pH	6-9
Sulfuros	2,0 mg/L

(Gaceta Oficial N°5.021 del 18 de diciembre de 1995, solo contiene parámetros donde la REP tiene influencia)

La estatal venezolana PDVSA posee una política interna, en la cual se exige que los proyectos realizados por contratistas o empresas sean auditados a fin de corroborar el cumplimiento del acuerdo establecido entre las partes.

Durante los últimos procesos de auditorías se han encontrado discrepancias entre los valores reportados por Evergreen Service C.A. y el Laboratorio de efluentes y protección ambiental (LEPA) de PDVSA, respecto al parámetro de la demanda química de oxígeno (DQO). Donde el LEPA obtuvo resultados que se encontraban por encima de la regulación, mientras que los obtenidos por ESCA estaban dentro de la norma y con un valor diferente al obtenido del LEPA. Esta diferencia entre los resultados obtenidos posiblemente es producida por la adición durante el proceso de saneamiento de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual ayuda en la degradación de la materia orgánica y queda como remanente en la muestra al momento de realizar los análisis de laboratorio alterando los resultados. Conociendo la presencia de esta sustancia química en la muestra se sabe que ambos laboratorios tratan de forma diferente dicha presencia, utilizando ESCA un sistema de agitación y precalentamiento antes del análisis estandarizado de la DQO, mientras que de acuerdo con la versión del LEPA este trata la muestra según lo indica el método estandarizado pero con algunas variaciones en las dimensiones del material de vidrio así como la cantidad de reactivos utilizados, es decir, sin el pretratamiento para eliminar el peróxido de hidrógeno remanente que si bien modifica la DQO, pudiera ser de utilidad aguas abajo en la laguna de pulimento, por las características de los efluentes que allí convergen.

Esta diferencia en los resultados obtenidos trae consigo efectos negativos ya que la ley Venezolana exige el cumplimiento del decreto 883 para poder descargar los efluentes al mar, donde el incumplimiento de este puede traer consigo una serie de sanciones por parte del Ministerio Popular para el Ambiente y la cancelación del contrato entre PDVSA y Evergreen Service C.A., finalizando por tanto el saneamiento del FOR o produciendo la necesidad de contratar a otra empresa para realizar dicho proyecto, lo cual a su vez tomaría un tiempo considerable.

Por tanto, se desea determinar el valor de la DQO de la corriente final del proceso de saneamiento sin la presencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), así como también la influencia del mismo sobre este parámetro en estudio a fin de contrarrestar su efecto al momento de realizar el análisis, ya sea de forma matemática o con un

tratamiento adicional a la muestra y por último se desea también determinar la metodología más adecuada para llevar a cabo dicho análisis.

Sin embargo, para poder el LEPA hacerle una revisión a este tema de las discrepancias existentes, primeramente debe resolver una serie de problemas como son:

1. El cambio del método de análisis empleado para la DQO de reflujo abierto a reflujo cerrado por razones económicas y de condiciones de los equipos empleados.
2. El desconocimiento de las actuales condiciones de los parámetros físicos y químicos de la corriente de salida del proceso de saneamiento.
3. La falta de un método adecuado para determinar los niveles de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En la actualidad en la REP se está realizando un proyecto de saneamiento del FOR, este proyecto es llevado a cabo por la empresa Evergreen Service C.A. Durante dicho proceso se adiciona a la corriente a tratar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sustancia que ayuda al tratamiento oxidativo de compuestos orgánicos, pero que su remante se presume influye en el análisis de la DQO. Dicha presencia produce discrepancias entre los resultados obtenidos por ESCA y el LEPA de PDVSA, obteniendo la empresa contratada valores dentro de la norma mientras que el LEPA ligeramente por fuera de la misma, conociendo además que ambos laboratorios utilizan metodologías diferentes para tratar la presencia de dicho reactivo.

Esta diferencia en los resultados obtenidos trae consigo efectos negativos pues la ley Venezolana exige el cumplimiento del decreto 883 para poder descargar al mar, y si bien este efluente no representa la descarga final al medio marino puede resultar en influir de forma desfavorable sobre el vertido final que se realiza desde la laguna de pulimento, donde el incumplimiento de este puede traer consigo una serie de sanciones por parte del Ministerio Popular para el Ambiente y por ende la cancelación del contrato

entre PDVSA y Evergreen Service C.A., finalizando por tanto el saneamiento del FOR o produciendo la necesidad de contratar a otra empresa para continuar dicho proyecto, lo cual toma un tiempo considerable.

Por tanto se desea determinar el valor de la DQO de la corriente final del proceso de saneamiento sin la presencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en dicho análisis, esto contrarrestando su posible efecto ya sea de forma matemática o con un tratamiento adicional sobre la muestra, así como también encontrar las discrepancias de las metodologías respecto a la estandarizada y sus posibles efectos en los resultados obtenidos en dicho análisis.

1.2.1. Situación actual

Actualmente en el proceso de auditorías del sistema de tratamiento del FOR se están obteniendo incongruencias entre los resultados que presentan el LEPA y ESCA en cuanto al parámetro de la DQO, causados posiblemente por la presencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), donde no existe una herramienta que permita determinar el parámetro con la presencia de dicha sustancia; además de ello no se posee una metodología adecuada para el tratamiento de dicha presencia en la muestra, conociéndose que las empleadas por ambos laboratorios son diferentes entre sí.

Esta situación puede traer severas consecuencias, ya que el no cumplimiento del decreto 883 puede conllevar a una serie de sanciones por parte del Ministerio Popular para el Ambiente, la cancelación del contrato entre PDVSA y Evergreen Service C.A., efectos negativos sobre el medio marino costero, así como también la necesidad de contratar a otra empresa para llevar a cabo dicho proyecto.

1.2.2. Situación deseada

El LEPA debe conocer y disponer de una herramienta, bien sea matemática o mediante un tratamiento a la muestra que permita determinar el valor de la DQO sin que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) influya de alguna manera en los resultados, todo esto conociendo previamente como afecta dicha sustancia al análisis. Sin embargo, para ello

debe contar con una metodología apropiada para determinar dicho parámetro todo esto a fin de unificar criterios y permitir continuar con el saneamiento del FOR sin consecuencias negativas para las empresas, o para el medio ambiente.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

Determinar la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO en el agua proveniente del sistema de saneamiento de aguas del reservorio de fuel oíl de la Refinería El Palito.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Diagnosticar las condiciones actuales de la corriente final del sistema de tratamiento de agua del F.O.R. y la variación en sus características de acuerdo a los datos históricos.
2. Determinar el nivel de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) remanente en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R.
3. Establecer las variaciones entre las metodologías empleadas por laboratorios certificados en el área y el LEPA respecto a los métodos estandarizados.
4. Verificar la influencia de las variaciones propuestas en el laboratorio de efluentes y protección ambiental de PDVSA y el laboratorio de Evergreen Service C.A. sobre el método volumétrico de determinación de la DQO por reflujos cerrados.
5. Determinar la influencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sobre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R. y mediante la correlación propuesta por Yun Whan Kang, Min-Jung Cho y Kyung-Yup Hwang.

1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Mediante la siguiente investigación se pretende estudiar como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) afecta el análisis de la DQO; esto con el fin de determinar si las discrepancias entre los resultados obtenidos por Evergreen Service C.A. y los mostrados por el LEPA se deben a la presencia de dicha sustancia química así como también si la diferencia entre las metodologías influye de alguna forma en estos resultados. Este proyecto posee una gran relevancia ya que el saneamiento del FOR es un proceso largo y costoso que implica la utilización de una gran cantidad de fuerza humana y material, donde se quiere evitar efectos negativos sobre el medio ambiente y de igual manera las posibles sanciones por parte del Ministerio Popular para el Ambiente por incumplimiento del decreto 883, así como también la posible cancelación del contrato por incumplimiento de parte de la empresa contratada.

1.5. LIMITACIONES

En la presente investigación se encontraron algunas condiciones que limitaron la realización de la misma, dentro de estas encontramos el hecho de que las muestras de trabajo no llegaban al LEPA de forma constante, donde las mismas llegaban en algunos casos con semanas de diferencia entre ellas, mientras que en otros casos con tan solo unos días, esto a pesar de realizarse la solicitud formal de las mismas en la empresa, restringiendo así el número de análisis debido al tiempo establecido en el contrato con la empresa PDVSA. Además de ello, existen casos en donde las muestras llegan en horas de la tarde imposibilitando su análisis de forma inmediata debido a que dicho proceso toma tiempo considerable para la realización del mismo.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

En el siguiente capítulo se presentan los antecedentes de mayor importancia relacionados con este trabajo especial de grado, describiendo sus objetivos, resultados y conclusiones más resaltantes, a su vez se exponen los fundamentos teóricos que sirven como base para el desarrollo de la investigación.

2.1. ANTECEDENTES

En esta sección se describen brevemente los antecedentes de la investigación que tienen similitud con el trabajo planteado, especificándose el objetivo principal, el método utilizado, los resultados obtenidos y las conclusiones más importantes.

Electro Química Mexicana S.A. de C.V. (2002) en su boletín técnico plantea las diversas situaciones en las cuales se utiliza el peróxido de hidrógeno para reducir la DQO. En el mismo se explica que sucede en cada una de las situaciones posibles a nivel químico al adicionar el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a diversas concentraciones y en presencia de diversos catalizadores. Las situaciones analizadas son oxidación química directa, separación física y fuente adicional de oxígeno.

Entre las principales conclusiones a las que se llega es el hecho de que después de realizarse la adición de peróxido de hidrógeno en cualquiera sea la situación debe realizarse un análisis de la cantidad remanente de dicho reactivo ya que este tiende a alterar los valores de la DQO, dando para el primer caso un valor superior al real interfiriendo con la caracterización del efluente.

La relación de las conclusiones expuestas con el trabajo desarrollado radica en que se plantea la realidad de que el peróxido de hidrógeno interfiere en el análisis de la DQO, fomentando a que se determine su concentración remanente, a fin de luego realizarse los ajustes necesarios y conseguir el valor real de esta variable.

Capítulo II. Marco referencial

Martínez (2008), en su tesis para optar al título de doctor en la Universidad de Cantabria, la cual lleva por nombre: "Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada", en su cuarto capítulo estudia específicamente la utilización de métodos innovadores y diferentes a los convencionales, específicamente con la utilización de peróxido de hidrógeno y sus variantes para tratar lixiviados. En dicho trabajo se plantea la problemática de que la adición de peróxido de hidrógeno a un proceso puede alterar los valores de la DQO si este queda posteriormente en forma residual.

Entre las principales conclusiones a las que se llega es asumir la presencia de dicha sustancia como una interferencia y que como tal para eliminarla utilizan primero un método de cuantificación del efecto del H_2O_2 y luego mediante un ajuste matemático eliminar dicha influencia para así determinar el valor real, además como un método alternativo utilizan bisulfito de sodio ($NaHSO_3$) antes de realizar el análisis de la DQO, a fin de eliminar la interferencia y obtener el valor real del parámetro estudiado.

La similitud con el trabajo en cuestión fue la identificación del efecto que causa el peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO planteándose en el mismo posibles soluciones para la identificación del valor real que puede ser mediante un ajuste matemático, así como también mediante su eliminación química.

Kang, Cho y Hwang. (1998), en su trabajo titulado: corrección de la interferencia del peróxido de hidrógeno en el método estándar de determinación de la demanda química de oxígeno (Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test) plantean la situación de que en los métodos estandarizados de determinación de la DQO no se establece una forma clara de eliminar el peróxido de hidrógeno el cual es tomado como una interferencia que impide la obtención del valor real de dicho parámetro.

La principal conclusión a la que llegan estos investigadores es una correlación matemática la cual relaciona la concentración del peróxido de hidrógeno y el valor leído de la DQO obteniéndose finalmente el valor real de dicho parámetro.

Capítulo II. Marco referencial

La similitud de este trabajo con el trabajo a realizar es el seguimiento que realizan dichos investigadores al analizar que no existe un método estandarizado para eliminar dicha interferencia, por tanto que para no alterar los métodos estandarizados solo aplican un factor de ajuste al valor obtenido para así determinar el valor real.

Arce, Calderón y Tomasini. (2008), en su trabajo titulado: “fundamentos técnicos para el muestreo y análisis de aguas residuales”, presentan los diferentes tipos de muestreo que se pueden realizar; donde se explica todo referente a este tema abarcando: el lugar, el método de recolección, indumentaria de trabajo, recipientes a utilizar y el tratamiento a los recipientes de recolección; el trabajo también presenta una breve reseña de los distintos análisis cuantitativos que se le realiza al agua y la metodología de los mismos.

La similitud de dicha síntesis con el trabajo en cuestión radica en que para la determinación de la influencia del peróxido de hidrógeno en la determinación de la DQO se debe realizar una recolección, muestreo y preservación de las muestras tomadas del área de permeado del sistema de tratamiento de agua del FOR; brindando una idea general de cómo realizar dicho análisis.

Herrera, *et al.* (2008), en su investigación titulada: validación del método analítico para la cuantificación de alcaloides quinolínicos del extracto de *galipea longiflora krause kallunki*, describen el proceso para la validación de un método cuantitativo para dicho compuesto por espectrometría en el UV; tomando en cuenta los distintos parámetros como son la repetitividad, precisión intermedia, límite de detección, límite de cuantificación, especificidad y linealidad.

La principal conclusión que llegan los investigadores es la de que el método planteado sirve para el objetivo deseado, ya que cumple con los parámetros mínimos establecidos. La relación entre los trabajos radica en que para el caso de los

Capítulo II. Marco referencial

investigadores se plantea un método cuantitativo nuevo, mientras que el presente establece variaciones respecto al método estandarizado; donde para ambos casos se hace un análisis estadístico de las variables antes mencionadas a fin de verificar si la metodología empleada es útil para el propósito deseado.

Marín, *et al.* (2007), en su trabajo titulado: optimización de un método para la determinación simultánea de H₂ y CH₄ por cromatografía gas-sólido en biorreactores anaeróbicos, detallan un seguimiento continuo a una serie de parámetros en los reactores antes mencionados a fin de observar la evolución del hidrógeno y metano a lo largo de la operación de los mencionados reactores.

La principal conclusión a la que llegaron dichos investigadores fue precisar el punto óptimo de operación de dichos reactores, esto se realizó verificando los límites de detección, la exactitud y precisión de los resultados obtenidos.

La relación con el trabajo en cuestión es que muestra una forma de optimización del proceso variando diversas condiciones y determinando como influyen dichos cambios en otros parámetros, siendo esta una de las metas en el trabajo en cuestión.

2.2. BASES TEÓRICAS

A continuación se muestran los principios teóricos, ecuaciones matemáticas y reacciones químicas a partir de los cuales se basa el análisis de los resultados en el estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la determinación de la demanda química de oxígeno.

2.2.1. Demanda química de oxígeno (DQO)

Se puede definir la DQO como la cantidad de oxidante que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. Clesceri, Greenberg, Eaton (1998). Desde el punto de vista ambiental, la DQO es una medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua. Esta materia orgánica en

Capítulo II. Marco referencial

condiciones naturales puede ser biodegradada lentamente a dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O), mediante un proceso lento que puede tardar, desde unos pocos días hasta unos cuantos millones de años, dependiendo del tipo de materia orgánica presente y de las condiciones de biodegradación, (Cárdenas, 2005).

En la prueba de la DQO se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados, que tienen por objeto garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de las mediciones, esto bajo condiciones de oxidación bastante enérgicas. La DQO así determinada, se expresa como el oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica en miligramos por litro (mg/L) o partes por millón (ppm).

El parámetro de la DQO tiene tres formas de determinarse que son por el método del reflujo abierto, el método de reflujo cerrado y por colorimetría que no es más que el método de reflujo cerrado pero determinando la concentración del parámetro por absorbancia. La correlación empleada para la determinación de este parámetro para los métodos de reflujo abierto y cerrado se representa en la ecuación 2.1:

$$DQO = \frac{(A - B) * M * 8000}{Vol.} \quad (\text{Clesceri et al, 1998}) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde:

DQO: demanda química de oxígeno (ppm)

A: volumen de sulfato ferroso amoniacal utilizado en el blanco (agua desmineralizada) (mL)

B: volumen de sulfato ferroso amoniacal utilizado en la muestra (mL)

M: Concentración del sulfato ferroso amoniacal (M)

Vol.: volumen de muestra utilizado en el análisis (mL)

Existen otros parámetros relacionados con el análisis de la DQO para determinar la cantidad de contaminantes que poseen las aguas naturales y de desechos, algunos de estos son: la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (COT)

Capítulo II. Marco referencial

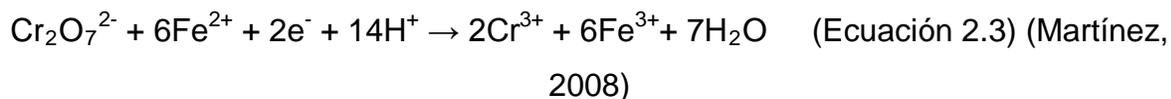
y la demanda total de oxígeno (DTO). La DBO, es una medida del oxígeno consumido por microorganismos bajo condiciones específicas, el COT la cantidad de carbono orgánico en la muestra y por último la DTO es una medida de la cantidad de oxígeno consumido por todos los elementos en una muestra cuando se lleva a cabo una oxidación total de los elementos. (Clesceri, *et al.*, 1998).

El método de determinación de la DQO se fundamenta en someter a reflujó, en presencia de sulfato de mercurio (II) (HgSO_4), una porción de muestra con una cantidad conocida de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), utilizando iones plata en ácido sulfúrico concentrado como catalizador, por un periodo de tiempo determinado (2 horas), durante el cual parte del dicromato es reducido por las sustancias presentes en la muestra. Luego se valora el dicromato remanente en la solución con sulfato ferroso amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Donde a partir de la cantidad de dicromato reducido se calcula el valor de la DQO, partiendo de la relación de que un mol de iones dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es equivalente a 1,5 moles de oxígeno (O_2).

Se debe destacar que el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en solución ácida ejerce un efecto oxidante sobre casi toda la sustancia orgánica y sobre una serie de compuestos inorgánicos. La determinación se realiza con un exceso de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), que es reducido, en parte a iones cromo (Cr^{3+}):



El exceso se titula con una solución de sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr) $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, utilizando como indicador redox la ferroína:



- **Interferencias y limitaciones del análisis de la DQO**

Este ensayo no representa una medida exacta del contenido total de materia orgánica en la muestra. En efecto ciertos compuestos orgánicos (volátiles, principalmente) tales como los alcanos, la piridina y ciertas ligninas, son particularmente resistentes a este proceso de oxidación. Pese a ello y para efectos

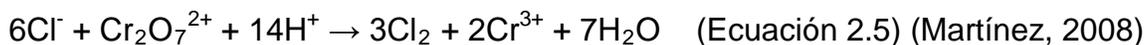
Capítulo II. Marco referencial

prácticos puede asumirse que para la gran mayoría de las muestras la oxidación de la materia orgánica bajo estas condiciones alcanza una extensión de por lo menos 95%, en relación con el total de materia orgánica existente en la muestra.

La interferencia más común para este análisis es la del ion cloruro (Cl^-). Este reacciona con el ion plata (Ag^+) y precipita en cloruro de plata (AgCl), inhibiendo la capacidad catalítica del ion (véase ecuación 2.4), (Clesceri, *et al*, 1998).



Los iones bromuro, ioduro y cualquier otro que inactive el ión plata interfiere de forma similar. Estas interferencias son negativas en cuanto a que tienden a restringir la acción oxidante de los iones dicromato de sí mismo. Sin embargo, bajo procesos de digestión rigurosa para el análisis de la DQO, el cloruro, bromuro y el ioduro pueden reaccionar con el dicromato para producir la forma elemental del halógeno y el ión cromo, resultando en una lectura mayor a la verdadera (véase ecuación 2.5), (Clesceri, *et al*, 1998).



Las dificultades causadas por el ión cloruro pueden ser superadas pero no completamente con la adición de sulfato de mercurio (HgSO_4) a la muestra antes del procedimiento de reflujo. Aunque se especifica 1 g de sulfato de mercurio para 50mL de muestra, se puede utilizar una cantidad menor cuando se sabe que la concentración de iones cloruro es menor a 2.000ppm, utilizando una relación 10:1 en peso de $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$.



Las interferencias de haluros pueden ser removidas por un proceso de filtración al precipitar los mismos cuando entran en contacto con el ión plata. Las concentraciones de nitritos en agua raras veces exceden los 2 ppm, y por tanto esta interferencia es considerada insignificante y es ignorada. Pero para eliminar la misma se adiciona ácido sulfámico en una relación de 10 mg por cada mg de iones nitritos.

Existen otras especies orgánicas como son el hierro (II), sulfuros, manganeso, etc. que son oxidados cuantitativamente bajo estas condiciones de operación e interfieren con el análisis de la DQO, donde estos se pueden superar de forma matemática asumiendo una oxidación estequiométrica y luego disminuyendo dicho valor al valor de la DQO obtenido.

La prueba de la DQO además de sus limitaciones posee la propiedad de generar desechos peligrosos luego del análisis como son: mercurio, cromo hexavalente, ácido sulfúrico, plata y otros ácidos. (Clesceri, *et al.*, 1998).

2.2.2. Espectroscopía de absorción

Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia. Los métodos de absorción están basados en la disminución de la potencia (o atenuación) de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con el analito. Los métodos espectroscópicos se consideran como una de las mejores y más utilizadas técnicas instrumentales a disposición del científico, para la adquisición de información tanto cuantitativa como cualitativa.

Los métodos espectroscópicos se clasifican según la región del espectro electromagnético que esté implicada; siendo las más importantes las regiones de rayos X, ultravioleta, visible, infrarroja, microondas y radiofrecuencia, (Skoog, *et. al*, 2006).

2.2.2.1. Propiedades de la radiación electromagnética

La radiación electromagnética es una forma de energía que se transmite a través del espacio a grandes velocidades. Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se explican convenientemente mediante la teoría ondulatoria clásica, que emplea parámetros tales como la longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud. En contraste con otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no requiere un medio de soporte para su transmisión; por tanto, se transmite fácilmente en el vacío, (Skoog, *et al.*, 2006).

2.2.2.2. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un intervalo muy amplio de longitudes de onda (o energía). La Figura 2.1 representa las regiones del espectro electromagnético empleadas en el análisis químico. Asimismo, se muestran las transiciones moleculares y atómicas responsables de la absorción o emisión en cada región. Radiaciones tan dispares como los rayos gamma y las ondas de radio únicamente se diferencian de la luz visible en la frecuencia, y por tanto, en la energía.

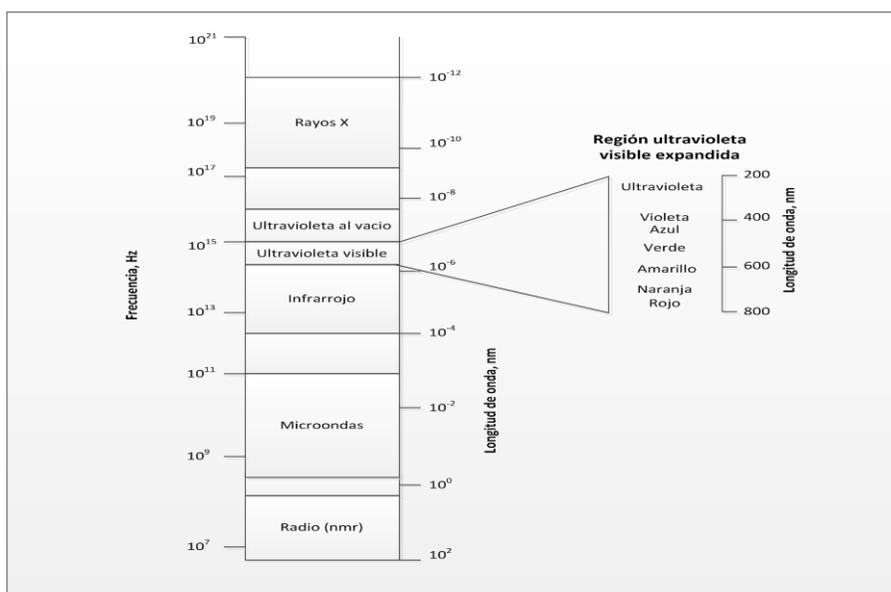


Figura 2.1: Regiones del espectro analíticamente útiles, (Skoog, et al., 2006).

2.2.2.3. Medidas cuantitativas de la absorción: Ley de Beer

Los principios que rigen la absorción de la radiación se aplican a todas las regiones del espectro electromagnético, desde los rayos gamma a las radiofrecuencias. La absorción se mide determinando la disminución de potencia experimentada por un haz de radiación como resultado de las interacciones con las especies absorbentes situadas en la trayectoria de dicho haz.

Para esto un haz de radiación monocromática (de una sola longitud de onda), con una potencia incidente P_0 es atenuado a su paso a través de una solución que contiene c moles de especie absorbente por litro. Donde la interacción con el mismo

Capítulo II. Marco referencial

número de especies absorbentes, ΔN , origina un descenso, ΔP , en la potencia radiante, P , del haz; es decir (Skoog, et al., 2006):

$$-\Delta P = k \cdot P \cdot \Delta N \quad (\text{Ecuación 2.7}) \quad (\text{Skoog, et al., 2006})$$

Donde k es una constante. El signo negativo indica que la variación de P supone una disminución de la potencia radiante. De esta relación podemos deducir la ley de Beer:

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (\text{Ecuación 2.8}) \quad (\text{Skoog, et al., 2006})$$

El término ϵ en esta ecuación es una constante de proporcionalidad denominada absorptividad molar, e implica que la longitud del camino óptico, b , se expresa en centímetros y c en moles por litro (la constante de proporcionalidad es numéricamente distinta y se denomina con un símbolo diferente cuando b y c tienen otras unidades). El logaritmo (en base 10) de la relación entre la potencia incidente y la potencia transmitida se denomina absorbancia a la que se da el símbolo A . La absorbancia aumentará evidentemente cuando aumente tanto b como c , (Skoog, et al., 2006)

La ley de Beer se cumple igualmente en soluciones que contienen más de una especie absorbente, siempre que no haya interacción entre dichas especies. Por tanto, para un sistema multicomponente, la relación será, (Skoog, et al., 2006):

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

(Skoog, et al., 2006)

Donde los subíndices se refieren a las especies absorbentes 1,2,..., n.

2.2.2.4. Terminología asociada con las medidas de absorción.

En los últimos años se ha realizado un intento de desarrollar una nomenclatura normalizada para los diferentes términos relacionados con la absorción de radiación. La tabla 2.1 incluye una lista de las recomendaciones de la American Society for testing Materials junto con los nombres y símbolos alternativos que se encuentran en la literatura clásica.

Tabla 2.1. Términos y símbolos usados en el análisis por absorción.

Términos y símbolos	Definición	Nombre y símbolos alternativos
Potencia radiante, P, P ₀	Energía radiante incidente sobre un área determinada de un detector por segundo	Intensidad de radiación, I, I ₀
Absorbancia, A	$\log \frac{P_0}{P}$	Densidad óptica, D, extinción, E.
Transmitancia, T	$\frac{P}{P_0}$	Transmisión, T
Absortividad molar, ε	$\frac{A}{bc}$	Coefficiente de extinción molar
Absortividad, a	$\frac{A}{bc}$	Coefficiente de extinción, K

Un término importante en esta recopilación la transmitancia, T, que se define como:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 2.10}) \quad (\text{Skoog, et al., 2006})$$

La transmitancia, que es la fracción de la radiación incidente transmitida por la solución, se expresa frecuentemente como un porcentaje. La transmitancia está relacionada con la absorbancia, por la expresión 2.11:

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} \quad (\text{Ecuación 2.11}), \quad (\text{Skoog, et al., 2006}).$$

2.2.2.5. Medida de la absorción:

La ley de Beer tal como se muestra no se puede aplicar directamente a un análisis químico. Ni P ni P₀, tal como se ha definido, pueden medirse adecuadamente en el laboratorio porque la solución a estudiar debe estar en algún tipo de cubeta. La interacción entre la radiación y las paredes de la cubeta es inevitable, con pérdidas de potencia en cada interfase como resultado de la reflexión (y posiblemente también de la absorción). Las pérdidas por reflexión son considerables: aproximadamente un 4 por 100 de un haz de radiación visible se refleja al pasar perpendicularmente a través de la interfase aire-vidrio o vidrio-aire. Además de las citadas pérdidas, la dispersión por moléculas grandes o heterogeneidad del disolvente puede provocar una disminución en

Capítulo II. Marco referencial

la potencia del haz cuando atraviesa la solución. Para compensar estos efectos se compara la potencia del haz que se transmite a través de la solución del analito, con la que atraviesa una cubeta idéntica que contiene el disolvente de la muestra. Por tanto, se obtiene una absorbancia experimental que se aproxima en gran medida a la absorbancia real de la solución; es decir,

$$A = \log \frac{P_0}{P} \cong \log \frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{solución}}} \quad (\text{Ecuación 2.12}) \quad (\text{Skoog, et al., 2006})$$

Los términos P_0 y P , cuando se utilicen posteriormente, se refieren a la potencia de la radiación después de pasar a través de las cubetas que contienen el disolvente y el analito, respectivamente, (Skoog, et al., 2006).

2.2.2.6. Componentes y equipos instrumentales para la medida de la absorción

Independientemente de la región del espectro implicada, los instrumentos que miden la transmitancia o absorbancia de una solución se componen de cinco elementos básicos: 1) una fuente estable de energía radiante; 2) un selector de longitudes de onda para aislar una determinada región de longitudes de onda de la fuente; 3) cubetas transparentes para la muestra y el blanco; 4) un detector de radiaciones, o transductor para convertir la energía radiante recibida en una señal medible (generalmente eléctrica); y 5) un dispositivo de lectura que muestre la señal convertida del lector. La Figura 2.2 es un diagrama de bloques que muestra la disposición usual de estos componentes.

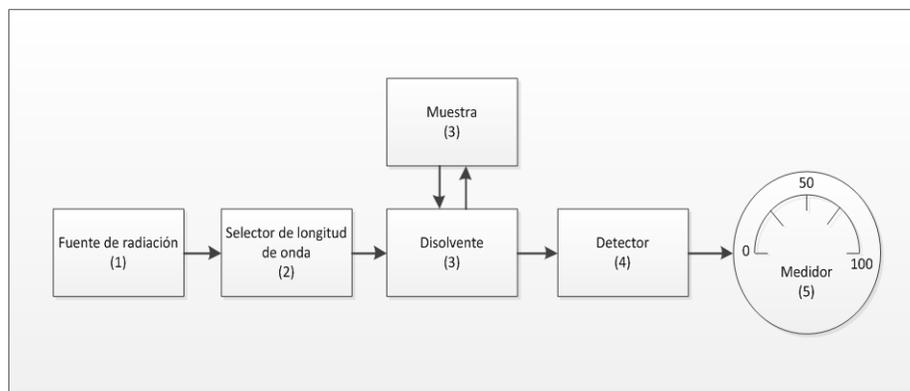


Figura 2.2. Componentes de los instrumentos para medidas de absorción

2.2.2.7. Fuentes de radiación visible

La lámpara de filamento de wolframio, sin duda la fuente más común de radiación visible, proporciona un espectro continuo en la región de longitudes de onda comprendida entre 320 y 2500nm. La emisión de las lámparas de wolframio varía aproximadamente en función de la cuarta potencia del voltaje aplicado. Como consecuencia, se necesita un transformador de voltaje constante o un regulador electrónico de voltaje para conseguir una emisión estable de radiación. Otra alternativa es emplear un acumulador de 6V que mantenido en buenas condiciones proporcionará un voltaje estable para el funcionamiento de la lámpara, (Skoog, *et al.*, 2006).

2.2.3. Reactivos empleados

A continuación se muestra una descripción breve de los reactivos empleados en la presente investigación así como algunas propiedades químicas y físicas importantes de los mismos.

2.2.3.1. Ácido sulfúrico

Es un ácido fuerte, que en disolución acuosa, se disocia fácilmente en iones hidrógeno (H^+) y sulfato (SO_4^{2-}). Cada molécula produce dos iones H^+ , es decir, es un ácido diprótico. A partir del ácido sulfúrico se pueden preparar sales que contienen el grupo sulfato SO_4^{2-} y sales ácidas que contienen el grupo bisulfato, HSO_4^- . (Falcón y Martínez, 2006)

Se caracteriza por ser un líquido viscoso transparente e incoloro en estado puro, y de color marrón cuando contiene impureza, (EFMA, 2002).

El ácido sulfúrico es obtenido a partir de dióxido de azufre, por oxidación con óxidos de nitrógeno en disolución acuosa.

Posteriormente, se llevan a cabo procesos para conseguir una mayor concentración del ácido. Este ácido, en su estructura molecular, se presenta de forma piramidal, con el

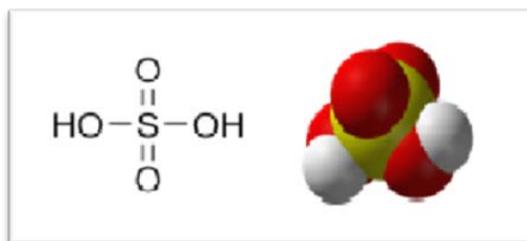


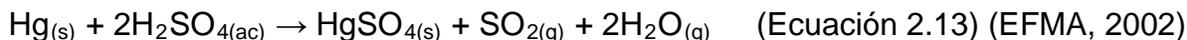
Figura 2.3. Estructura molecular del ácido sulfúrico

Capítulo II. Marco referencial

átomo de azufre en el centro y los cuatro átomos de oxígeno en los vértices (ver Figura 2.3). Los dos átomos de hidrógeno están unidos a los átomos de oxígeno. En agua se comporta como un ácido fuerte en su primera disociación, dando el anión bisulfato, y como un ácido débil en la segunda, dando el anión sulfato. Al comportarse como un ácido es utilizado en el análisis de la DQO para acidificar el medio donde ocurre la reacción. Debido a estas propiedades desecantes, se usa para fabricar éter, nitroglicerina y tintes. Por la acción corrosiva sobre los metales, el ácido sulfúrico genera hidrógeno molecular, gas altamente inflamable y explosivo. Reacciona exotérmicamente con el agua y dependiendo de su concentración su temperatura de ebullición se puede ubicar entre los 160 y 332 °C. (EFMA, 2002)

2.2.3.2. Sulfato de mercurio

También conocido como el reactivo Denigés, es un sólido blanco e inodoro, en forma de gránulos o polvo cristalino de fórmula química HgSO_4 (Figura 2.4). En presencia de agua, se separa en sulfato insoluble con un color amarillo y el ácido sulfúrico. Se puede producir de dos maneras: por el calentamiento e interacción entre el ácido sulfúrico concentrado con el mercurio elemental (EFMA, 2002):



O por disolución de un sólido amarillo de óxido de mercurio en el concentrado de ácido sulfúrico y agua.

Esta sal debido a que esta compuesta por iones de mercurio es utilizada en el análisis de la DQO para eliminar los iones cloruro, los cuales interfieren durante la determinación de dicho parámetro, donde al unirse precipitan como cloruro de mercurio, (EFMA, 2002).

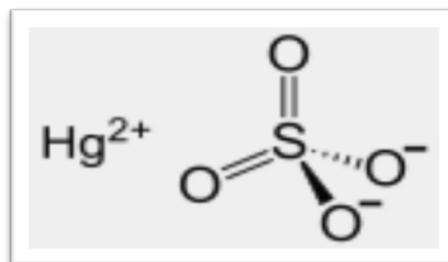


Figura 2.4. Estructura molecular del sulfato de mercurio

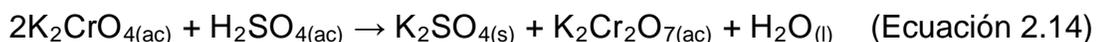
Es clasificado como altamente tóxico para la salud humana donde al inhalarse puede dar lugar a intoxicaciones agudas: opresión en el pecho, dificultad para respirar, tos y dolor. La exposición de HgSO_4 puede afectar a los ojos causando ulceración de la

conjuntiva y la córnea. Si el sulfato de mercurio, se expone a la piel puede causar dermatitis. Por último, la ingestión de este puede causar necrosis, dolor, vómitos y diarrea. La ingestión en casos extremos puede causar la muerte en pocas horas debido a un colapso vascular periférico. Este reactivo es calificado por tanto como altamente dañino para la salud así como también para el ambiente por sus efectos toxicológicos, (Grupo Prevenir, 2010).

2.2.3.3. Dicromato de potasio

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) es una sal del hipotético ácido dicrómico (este ácido en sustancia no es estable) $H_2Cr_2O_7$. Se trata de una sustancia de color intenso anaranjado. Es un oxidante fuerte.

Se obtiene a partir del cromato potásico mediante la ecuación 2.14:



Esta reacción se utiliza a veces para la determinación cualitativa del cromo (VI).

El dicromato de potasio se utiliza mediante la técnica galvanométrica para cromar otros metales, también se usa en la fabricación del cuero y de pigmentos, como reactivo en la industria química y en algunos preparados de protección de madera. En el análisis de la DQO se lo utiliza para que reaccione con los elementos orgánicos contenidos en la muestra bajo condiciones específicas, para luego valorar la cantidad que no reacciona del reactivo y así determinar el valor del parámetro de estudio, (EFMA, 2002).

En contacto con la piel se produce sensibilización y se pueden provocar alergias. Al igual que los cromatos, los dicromatos son cancerígenos. En el cuerpo son confundidos por los canales iónicos con el sulfato y pueden llegar así hasta el núcleo de la célula. Allí son reducidos por la materia orgánica presente y el cromo (III) formado ataca a la molécula de la ADN, (EFMA, 2002).

Residuos que contienen dicromato de potasio se pueden tratar con sulfato de hierro (II) ($FeSO_4$). Este reduce el cromo (VI) a cromo (III) que precipita en forma del hidróxido o del óxido, (EFMA, 2002).

2.2.3.4. Sulfato ferroso amoniacal

También conocida como sal de Mohr o FAS (por sus siglas en ingles), debe su nombre al químico alemán Karl Friedrich Mohr, quien hizo muchos avances importantes en la metodología de valoración en el siglo XIX, (EFMA, 2002).

Es el compuesto inorgánico con la fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ver Figura 2.5). Que contiene dos diferentes cationes, Fe^{2+} y NH_4^+ y se clasifica como una sal doble: de sulfato ferroso y sulfato de

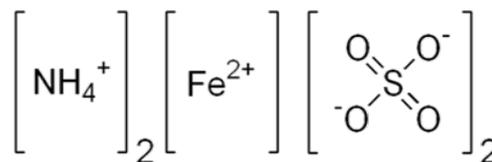


Figura 2.5. Estructura molecular del sulfato ferroso amoniacal

amonio. Se trata de un reactivo de laboratorio común. Al igual que las otras sales de sulfato ferroso, el sulfato ferroso amoniacal se disuelve en agua para dar el complejo acuoso $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que tiene una geometría molecular octaédrica. En química analítica, esta sal se utiliza más que otras sales ferrosas ya que es menos propensa a la oxidación por acción del aire a hierro (III). En el análisis de la DQO se emplea para valorar el dicromato de potasio luego de reaccionar con las muestras y así determinar el valor del parámetro de estudio, (EFMA, 2002).

2.2.3.5 Sulfato de plata

El sulfato de plata (Ag_2SO_4) es una sal iónica (ver Figura 2.6). Esta sal a base de sulfato es estable en condiciones normales de uso y almacenamiento, a pesar de que se oscurece con la exposición al aire o la luz. Es mínimamente soluble en agua.

El sulfato de plata se prepara añadiendo ácido sulfúrico a una solución de nitrato de plata:



El precipitado se lava con agua caliente y la preparación se produce en luz de color rojo rubí. El sulfato de plata es empleado en el análisis de la DQO ya que al disociarse brinda iones de plata a la solución que actúan como catalizadores en la reacción. El mismo por ingestión produce trastornos gastrointestinales como diarrea y espasmos abdominales, al entrar en contacto con los ojos produce la inflamación de los

Capítulo II. Marco referencial

mismos, si entra en contacto con la piel produce la irritación y enrojecimiento de la misma, mientras que por inhalación puede producir la irritación de las vías respiratorias y la inflamación de la garganta, (EFMA, 2002).

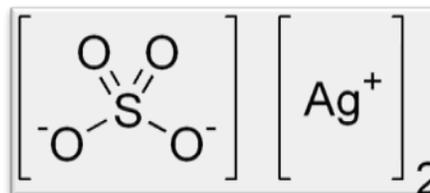
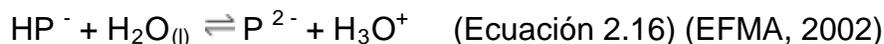


Figura 2.6. Estructura molecular del sulfato de plata

2.2.3.6 Ftalato ácido de potasio (KHP)

A menudo llamado simplemente KHP (por sus siglas en inglés), es una sal ácida. Se encuentra en forma de cristales incoloros. El hidrógeno es ligeramente ácido, y es a menudo utilizado como patrón primario para valoraciones ácido-base, ya que es sólido y estable al estar expuesto al aire, por lo que es fácil de pesar con precisión. Es, sin embargo, ligeramente higroscópico y se mantiene generalmente en un desecador antes de usar. También se utiliza como patrón primario para la calibración de medidores de pH, ya que, además de las propiedades mencionadas, el pH de la solución es muy estable, (EFMA, 2002).

En agua el KHP se disocia completamente dando el catión potasio (K^+) e hidrógeno ftalato como anión (HP^-). Como el hidrógeno ftalato es un ácido débil reacciona reversiblemente con agua para dar iones hidronio (H_3O^+) e iones de ftalato.



2.2.3.7 Yoduro de potasio

Es una sal cristalina de fórmula KI, usada en fotografía y tratamiento por radiación. Al ser menos higroscópica que el yoduro de sodio, es más utilizada como fuente de ión yoduro.

Se porta como una sal simple. El ión yoduro, al ser un reductor débil, es fácilmente oxidado por otros elementos como el cloro para transformarse en yodo:



En un pH ácido, el yoduro se oxida aún más fácilmente al formar ácido yodhídrico (HI), el cual es un poderoso reductor. El yoduro de potasio forma el anión triyoduro (I_3^-) al combinarse con yodo elemental.

Capítulo II. Marco referencial

Se emplea en el análisis yodométrico para la determinación del peróxido de hidrógeno, donde el reactivo reacciona con el mismo formando yodo en estado elemental, luego esta última sustancia se valora empleando tiosulfato de sodio determinándose así el valor del parámetro de estudio.

Es un irritante leve, debe ser manipulado con guantes. Una sobrexposición crónica puede ser perjudicial para la glándula tiroides, (Grupo Transmerquin, 2009).

2.2.3.8 Molibdato de amonio

Es un compuesto cristalino inodoro que va en color de blanco a amarillo-verdoso. Por lo general, se encuentran tetrahidratado, cuya fórmula química es $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Al molibdato de amonio también se lo conoce como paramolibdato de amonio, (EFMA, 2002).

Las soluciones de molibdato de amonio reaccionan con ácidos para formar ácido molíbdico y una sal de amonio. El valor de pH de una solución concentrada se encuentra entre 5 y 6. El molibdato de amonio es utilizado en calidad de reactivo para medir la cantidad de fosfatos, silicatos y arseniatos en solución acuosa (por ejemplo, pigmentos, agua de río, agua de mar, etc.), (EFMA, 2002).

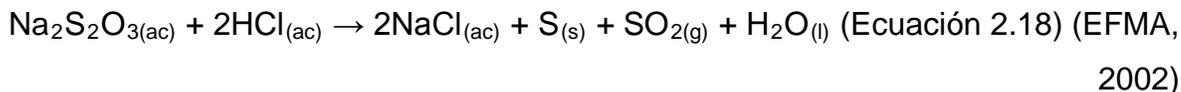
También es utilizado en la producción de molibdeno, metal, cerámica, en la deshidrogenación y desulfuración de catalizadores, fijación de catalizadores y en los fertilizantes para los cultivos. Es utilizado en el análisis yodométrico, como catalizador permitiendo identificar únicamente el peróxido de hidrógeno y acelerando el tiempo de reacción. Este compuesto es nocivo si se ingiere o se inhala. Causa irritación en los ojos, la piel y el tracto respiratorio, que afecta luego a los riñones y la sangre, (EFMA, 2002).

2.2.3.9. Tiosulfato de sodio

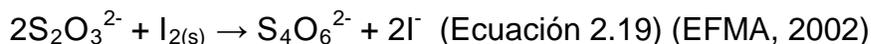
El tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), es un sólido cristalino compuesto que es más conocido en su forma pentahidratada, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Es de forma tetraédrica y es teóricamente producido mediante la sustitución de uno de los de oxígeno por un átomo de azufre en la molécula del anión sulfato, (EFMA, 2002).

Capítulo II. Marco referencial

En presencia de ácidos como el ácido clorhídrico el tiosulfato de sodio forma azufre, dióxido de azufre y agua, (EFMA, 2002):



En química analítica se utiliza en análisis yodométrico, esto proviene del hecho de que el anión tiosulfato reacciona estequiométricamente con yodo, lo que lo reduce a yoduro, y el anión tiosulfato se oxida a tetrionato, (EFMA, 2002):



Debido a la naturaleza cuantitativa de esta reacción, así como el hecho de que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tiene una excelente vida útil este reactivo es muy utilizado. Este uso particular se puede configurar para medir el contenido de oxígeno del agua a través de una larga serie de reacciones. También se utiliza en el cálculo volumétrico de las concentraciones de ciertos compuestos en disolución (peróxido de hidrógeno, por ejemplo).

Algunos problemas con este proceso alternativo incluyen el alto consumo de tiosulfato, y la falta de una técnica de recuperación adecuada, ya que $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ no se adsorbe por carbón activado, que es la técnica estándar que se utiliza en la producción de oro con el método común actual.

Las soluciones de tiosulfato de sodio se utilizan como medida de precaución en los laboratorios de química al trabajar con bromo, (EFMA, 2002).

2.2.3.10 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), también conocido como agua oxigenada o dioxidano, es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno tal como el agua, que por lo general se presenta como un líquido ligeramente más viscoso que éste. Es conocido por ser un poderoso oxidante, (EFMA, 2002).

Capítulo II. Marco referencial

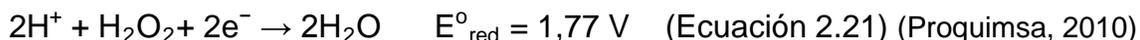
Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica o algunos metales, como el cobre, la plata o el bronce, (EFMA, 2002).

Es un líquido denso y claro, con una densidad de $1,47 \text{ g/cm}^3$ a 0°C . El punto de fusión es de $-0,4^\circ\text{C}$, y su punto de ebullición normal es de 150°C , (EFMA, 2002).

Sustancia peligrosamente reactiva, debido a que su descomposición para formar agua y oxígeno es sumamente exotérmica. La reacción termoquímica 2.20 demuestra ese hecho, (EFMA, 2002):



El peróxido de hidrógeno es capaz de actuar ya sea como agente oxidante o como reductor. Las ecuaciones que se muestran a continuación presentan las semirreacciones en medio ácido:



En solución básica, los potenciales correspondientes al electrodo estándar, son de $0,87 \text{ V}$ para la reducción del peróxido de hidrógeno y de $0,08 \text{ V}$ para su oxidación. (Proquimsa, 2010)

Después del oxígeno de forma elemental el peróxido de hidrógeno es el reactivo más utilizado en procesos de oxidación química, se utiliza tanto de forma individual como en conjunto a otros elementos y procesos de oxidación química. Dicha sustancia se usa tanto en procesos no fotoquímicos fenton, empleado iones de hierro (II) como catalizador; así como también en procesos fotoquímicos, donde se lo utiliza con luz ultravioleta para acelerar los procesos oxidativos. Es muy utilizado en el proceso de oxidación de elementos orgánicos complejos y difíciles de descomponer como los fenoles, donde por otros medios los mismos no se pueden reducir a elementos más simples, (Proquimsa, 2010)

2.2.3.11. Bisulfito de sodio

El bisulfito sódico es un compuesto químico de fórmula química NaHSO_3 . Es conocido también como sulfito ácido de sodio, sal monosódica de ácido sulfuroso, e hidrógeno sulfito sódico. Se trata de un compuesto inestable que al reaccionar con el oxígeno se convierte en sulfato de sodio. Es empleado en la industria alimentaria para el proceso de desecar alimentos.

El bisulfito de sodio es un agente reductor común en la industria química. Aparte de la citada reducción de cloro en fotografía, reacciona con oxígeno generando bisulfato. Como reductor, se utiliza para eliminar oxígeno disuelto en grandes sistemas de transporte hidráulico de aguas, como tecnología de prevención de la corrosión. Si la solución acuosa que se transporta no es alcalina se utiliza sulfito de sodio (Na_2SO_3), ya que el bisulfito genera ácido en solución al oxidarse a sulfato. En contacto con ácidos puede liberar gases tóxicos. (EFMA, 2002)

2.2.4. Reacciones de Reducción

A continuación se muestran algunas técnicas de reducción estudiadas durante la investigación así como sus principios y usos mas frecuentes.

2.2.4.1. Yodometría

El ión tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) es un agente reductor moderado que se emplea ampliamente para la determinación de agentes oxidantes mediante un procedimiento indirecto que utiliza yodo como intermediario. Con el yodo, el ión tiosulfato se oxida cuantitativamente hasta ión tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) de acuerdo a la semirreacción (EFMA, 2002):



La reacción cuantitativa con el yodo es exclusiva. Otros oxidantes pueden oxidar el ión tetrionato hasta el ión sulfato.

El procedimiento que se emplea para la determinación de agentes oxidantes comprende agregar un exceso no medido de yoduro de potasio a una solución del analito ligeramente ácida. La reducción del analito produce una cantidad

Capítulo II. Marco referencial

estequiometrica equivalente de yodo. El yodo liberado se titula con una solución patrón de tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que es uno de los pocos agentes reductores estables de la oxidación por aire, (U.S Peroxide, 2010).

Para que la reacción del tiosulfato con el yodo se propicie y produzca el ión tetraionato, necesita un pH menor a 7. Si se tienen que titular soluciones muy ácidas, se debe evitar la oxidación por aire del exceso de yoduro, protegiendo la solución con un gas inerte, como dióxido de carbono o nitrógeno, (Martínez, 2008).

Para la detección del punto final de las titulaciones con yodo-tiosulfato se debe señalar que el color del yodo puede detectarse en una solución de I_2 de 5×10^{-6} M, que corresponde a diluir menos de una gota de una solución de yodo 0,05 M en 100 mL. Por tanto, si la solución del analito es incolora, la desaparición del color del yodo puede servir como indicador en las titulaciones con tiosulfato de sodio. (U.S Peroxide, 2010).

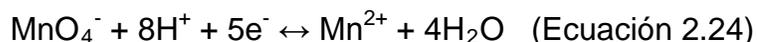
Por lo general las titulaciones con yodo se llevan a cabo con una suspensión de almidón como indicador. El intenso color azul que se desarrolla en presencia de yodo parece deberse a la absorción de éste en el interior de la cadena helicoidal de β -amilosa, componente macromolecular de muchos almidones. La α -amilosa, que está íntimamente relacionada, forma un aducto rojo con el yodo. Esta reacción no es fácilmente reversible y por tanto es indeseable. En el almidón soluble comercial, se elimina la fracción alfa y consta principalmente de β -amilosa; a partir de este producto se preparan fácilmente las soluciones indicadoras, (U.S Peroxide, 2010).

Las suspensiones acuosas de almidón se descomponen en unos cuantos días, principalmente por acción bacteriana. Los productos de descomposición tienden a interferir con las propiedades indicadoras de la preparación y el yodo también puede oxidarlas. La velocidad de descomposición del indicador se puede inhibir si se prepara y almacena en condiciones de esterilidad y añadiendo yoduro de mercurio (II) o cloroformo como bacteriostático. Quizá la alternativa más sencilla sea preparar la solución del indicador el mismo día que se va a utilizar, ya que el hacerlo solo toma unos cuantos minutos, (Martínez, 2008).

El almidón se descompone irreversiblemente en soluciones que contienen grandes concentraciones de yodo. Por tanto, en las titulaciones de yodo con ión tiosulfato, como es el caso de la determinación indirecta de oxidantes, el indicador debe ponerse cuando el color de la solución cambia de café-rojizo a amarillo: en este momento la titulación esta próxima a completarse. El indicador puede añadirse desde el principio cuando las soluciones de tiosulfato se titulan directamente con yodo, (Martínez, 2008).

2.2.4.2. Permanganometría

El permanganato de potasio es considerado como un agente oxidante fuerte que actúa según la semirreacción:



La semireacción para el ión permanganato únicamente tiene lugar en soluciones de ácidos fuertes de concentración 0,1 M o mayor. En medios menos ácidos, el producto puede ser Mn(II), Mn(IV) o Mn(VI), dependiendo de las condiciones (Skoog, *et al.*, 2006).

El permanganato a diferencia de las soluciones de cerio (IV) en presencia de ácido sulfúrico, se descompone lentamente y en ocasiones es necesario volver a valorarlas. Este reactivo tampoco puede emplearse con presencia de soluciones de ácido clorhídrico, a menos que se tomen precauciones especiales para evitar la oxidación lenta del ión cloruro lo que llevaría a un consumo adicional del reactivo patrón. A pesar de estas desventajas las soluciones de permanganato de potasio son muy utilizadas (en comparación con las de cerio (IV) que es un oxidante similar) debido principalmente al hecho de que posee un color bastante intenso que puede utilizarse como indicador, además de esto se suma su bajo costo, (Skoog, *et al.*, 2006).

Para la detección del punto final se destaca la utilidad del intenso color del permanganato de potasio, que es suficiente para servir como indicador en la mayoría de las titulaciones. Cantidades tan pequeñas como 0,01 o 0,02mL de una solución 0,02M le dan color perceptible a 100mL de agua. Si la solución de permanganato es

Capítulo II. Marco referencial

muy diluida, se puede emplear el ácido difenilaminosulfónico o el complejo de 1,10-fenantrolina con hierro (II) para tener un punto final más exacto. El punto final con el permanganato no es permanente, ya que el exceso de iones permanganato reacciona lentamente con las concentraciones relativamente altas de los iones manganeso (II) que se forman en el punto final, la reacción es (Skoog, *et al.*, 2006):



La constante de equilibrio para esta reacción es aproximadamente de 10^{47} , lo que indica que la concentración del ión permanganato en el equilibrio es extremadamente pequeña en un medio muy ácido. Por suerte, la velocidad a la que se alcanza este equilibrio es tan lenta que el punto final es gradual, tal vez de unos 30 segundos, (Skoog, *et al.*, 2006).

2.2.5. Elementos estadísticos

A continuación se indican los principios y ecuaciones estadísticas empleadas en el presente trabajo

2.2.5.1 Distribución Normal

La distribución continua de probabilidad más importante en todo el campo de la estadística es la distribución normal. Su gráfica que se denomina curva normal es la curva con forma de campana de la Figura 2.7, la cual describe aproximadamente muchos fenómenos que ocurren en la naturaleza, la industria y la investigación. Las mediciones físicas en áreas como los experimentos meteorológicos, estudios de lluvia, y mediciones de partes fabricadas a menudo se explican más que adecuadamente con una distribución normal. Además los errores en las mediciones científicas se aproximan extremadamente mediante una distribución

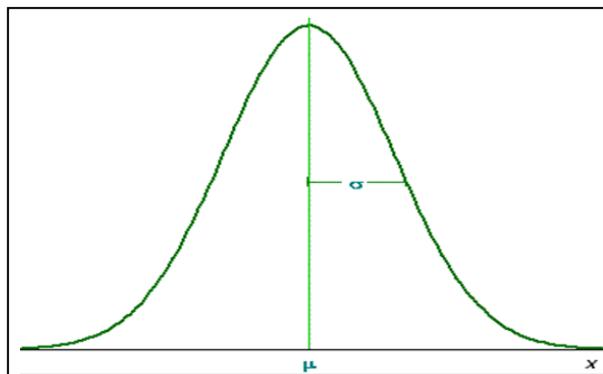


Figura 2.7. La curva normal

normal. En 1733, Abraham DeMoivre desarrolló la ecuación matemática de la curva

normal. Esta ofrece una base sobre la que se fundamenta gran parte de la teoría de la estadística inductiva. La distribución normal a menudo se denomina distribución gaussiana, en honor a Karl Friedrich Gauss (1777-1855), quien también derivó su ecuación a partir de un estudio de errores en mediciones repetidas de la misma cantidad.

Una variable aleatoria continua X que tiene la distribución con forma de campana se denomina variable aleatoria normal. La ecuación matemática para la distribución de probabilidad de la variable normal depende de los dos parámetros μ y σ , su media y su desviación estándar. De aquí denotamos los valores de la densidad X con $n(x; \mu, \sigma)$.

La densidad de la variable aleatoria normal X con media μ y varianza σ^2 , es:

$$n(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\mu)^2}, \quad -\infty < x < \infty, \quad (\text{Ecuación 2.26})$$

Donde $\pi = 3,14159\dots$, y $e = 2,71828\dots$, (Walpole, *et. al*, 2007).

- **Prueba de Anderson Darling**

Esta prueba es usada para determinar una muestra de los datos provienen de una población con una distribución en específica. Se trata de una modificación de la prueba de Kolmogorov-Smirnov donde en esta se le da más peso a las colas que la que hace el método mencionado. La prueba de Anderson-Darling hace uso de la distribución específica en el cálculo de los valores críticos. Esto tiene la ventaja de permitir un análisis más sensible y la desventaja de que los valores críticos deben calcularse para cada distribución. Actualmente estos valores críticos son calculados por el programa estadístico, (Walpole, *et. al*, 2007).

La prueba Anderson Darling esta definida como:

H_0 : La información sigue una distribución en específica

H_1 : La información no sigue una distribución en específica

Esta esta definida como:

$$A^2 = -N - S \quad (\text{Ecuación 2.27}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

$$S = \sum_{i=1}^N \frac{(2i-1)}{N} * [\ln F(Y_i) + \ln(1 - F(Y_{N+1-i}))] \quad (\text{Ecuación 2.28}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Donde F es una función acumulativa de distribución mientras que Y_i son los datos solicitados.

En casos como el software Minitab se determina el valor P y este se compara con el de significancia predefinida donde en caso de que dicho valor sea superior al de significancia se establece que los datos corresponden a una distribución normal, (Craorkin, 2012).

2.2.5.2. Gráfica de caja y extensión o gráfica de caja

Una presentación que es útil para reflejar propiedades de una muestra es la gráfica de caja y extensión, la cual encierra el rango intercuartil de los datos en una caja que tiene una mediana representada dentro. El rango intercuartil tiene como extremos el percentil 75 (cuartil superior) y el percentil 25 (cuartil inferior). Además de la caja se prolongan “extensiones”, que indican las observaciones alejadas en la muestra (véase Figura 2.8). Para muestras razonablemente grandes la presentación indica el centro de localización, la variabilidad y el grado de asimetría, (Walpole, et. al, 2007).

Además, una variación denominada gráfica de caja puede ofrecer al observador información con respecto a cuales observaciones son valores extremos, los cuales son observaciones que se consideran inusualmente alejadas de la masa de datos. Hay muchas pruebas estadísticas diseñadas para detectar valores extremos. Técnicamente, se puede considerar que un valor extremo es una observación que representa un “evento raro” (existe la probabilidad pequeña de obtener un valor tan alejado de la masa de los datos), (Walpole, et. al, 2007).

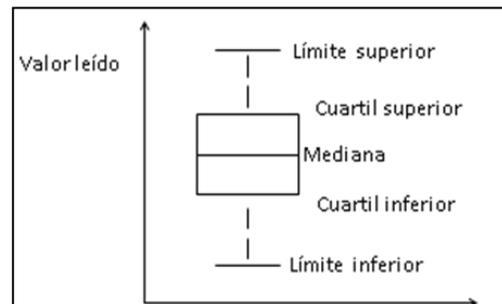


Figura 2.8. Gráfica de caja y extensión para los datos

La información visual en las gráficas de caja y extensión y de caja no intenta ser una prueba formal de valores extremos. Mas bien, se ve como una herramienta de diagnóstico. Mientras que la determinación de cuales observaciones son valores extremos varía con el tipo de software que se emplee, un procedimiento común consiste en utilizar un múltiplo del rango intercuartil. Por ejemplo si la distancia desde la caja excede 1,5 veces el rango intercuartil (en cualquier dirección) la observación se puede considerar un valor extremo, (Walpole, *et. al*, 2007).

2.2.5.3. Regresión lineal simple y correlación

En la práctica es frecuente que se requiera resolver problemas que implican conjuntos de variables de las cuales se sabe que tienen alguna relación inherente entre sí. Por ejemplo, en una situación industrial quizá se sepa que el contenido de alquitrán en la corriente de salida de un proceso químico está relacionado con la temperatura en la entrada. Podría ser de interés desarrollar un método de pronóstico, es decir, un procedimiento para estimar el contenido de alquitrán de varios combustibles de la temperatura de entrada, a partir de información experimental. Pero por supuesto es muy probable que para muchos ejemplos concretos en los que la temperatura de entrada sea la misma, por ejemplo 130°C, el contenido de alquitrán a la salida no sea el mismo. El contenido de alquitrán para este caso será la variable dependiente natural o respuesta. La temperatura en la entrada es respectivamente la variable independiente natural o regresor. Una forma razonable de relación entre la respuesta Y y el regresor x es la relación lineal, (Walpole, *et. al*, 2007):

$$Y=\alpha+\beta x \quad (\text{Ecuación 2.29}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Donde, por supuesto, α es la intersección con el eje de las ordenadas y β es la pendiente. Si la relación es exacta, entonces se trata de una determinista entre dos variables científicas, y no contiene ningún componente aleatorio o probabilístico. Sin embargo, como en el ejemplo mencionado, así como en muchos otros fenómenos científicos y de ingeniería, la relación no es determinista. Como resultado existen problemas importantes que son de naturaleza probabilística, toda vez que la relación anterior no pueda considerarse exacta. El concepto de análisis de regresión tiene que

Capítulo II. Marco referencial

ver con encontrar la mejor relación entre Y y x , al cuantificar la intensidad de dicha relación y emplear métodos que permitan predecir los valores de la respuesta ante valores dados del regresor x , (Walpole, *et. al*, 2007).

Se ha limitado el uso de los términos análisis de regresión a situaciones donde las relaciones entre las variables no son deterministas. Por tanto debe existir un componente aleatorio en la ecuación que relaciona las variables. Este componente aleatorio toma en cuenta consideraciones que no se miden, o que en realidad no son comprendidas por los científicos o los ingenieros. Es seguro que en la mayoría de aplicaciones de la regresión, la ecuación lineal, digamos, $Y=\alpha+\beta x$ es una aproximación simplificada de algo desconocido, mucho mas complejo y que tan solo se cumple en ciertos casos dentro de un rango limitado. Se cumple, más que se infringe, el hecho de que los modelos que son simplificaciones de estructuras más complicadas y desconocidas son de naturaleza lineal. Estas estructuras lineales son sencillas y de naturaleza empírica por lo que se denominan modelos empíricos, (Walpole, *et. al*, 2007).

Un análisis de la relación entre Y y x requiere el planteamiento de un modelo estadístico. Con frecuencia, un modelo es usado por un estadístico como presentación de un ideal que, en esencia, define como percibimos que el sistema en cuestión generó los datos. La base para el uso de un modelo estadístico relaciona la forma en que la variable aleatoria Y cambia con x y el componente aleatorio. El modelo también incluye las suposiciones acerca de las propiedades estadísticas del componente aleatorio. A continuación se da el modelo estadístico para la regresión lineal simple.

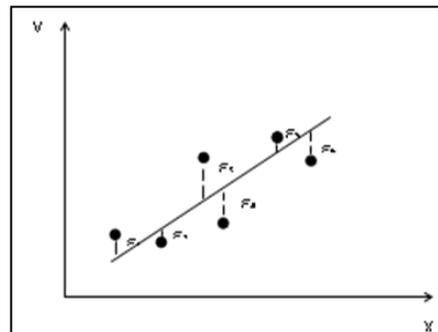


Figura 2.9. Datos dispersos alrededor de la verdadera recta de regresión

$$Y=\alpha+\beta x+\epsilon \quad (\text{Ecuación 2.30}) \quad (\text{Walpole, } et. al, 2007)$$

En la cual α y β son los parámetros desconocidos de la intersección con el eje vertical y la pendiente, respectivamente, y ϵ es una variable aleatoria que se supone

esta distribuida con $E(\varepsilon)=0$ y $Var(\varepsilon)=\sigma^2$. Es frecuente que la cantidad σ^2 se le denomine varianza del error o varianza residual. Se hacen evidentes varias cuestiones, la cantidad Y es una variable aleatoria, ya que ε es aleatoria y, de hecho, se mide con un error despreciable. La cantidad ε , que con frecuencia recibe el nombre de error aleatorio o alteración aleatoria, tiene varianza constante. Es frecuente que a esta parte de las suposiciones se las llame la suposición de varianza homogénea. La presencia de este error aleatorio, ε , impide que el modelo sea tan solo una ecuación determinista. Ahora el hecho de que $E(\varepsilon)=0$ implica que para una x específica los valores de y se distribuyen alrededor de la recta verdadera o recta de regresión de la población. Si se elige bien el modelo, entonces son razonables los errores positivos y negativos alrededor de la regresión verdadera. Como resultado, en la práctica nunca se observan los valores reales ε , por lo que nunca se puede trazar la verdadera recta de regresión, (Walpole, et al., 2007).

2.2.5.4. La recta de regresión ajustada

Un aspecto importante del análisis de regresión es, simplemente, estimar los parámetros α y β (es decir, estimar los llamados coeficientes de regresión). Suponga que los estimados de α y β se denotan con a y b , respectivamente. Entonces, la recta de regresión ajustada, o estimada, esta dada por (Walpole, *et. al*, 2007):

$$\hat{y}=a+bx \quad (\text{Ecuación 2.31}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Donde \hat{y} es el valor ajustado o pronosticado. Por tanto es evidente que la recta ajustada es una estimación de la verdadera recta de regresión. Se espera que la recta ajustada esté más cerca de la verdadera línea de regresión cuando se disponga de una gran cantidad de datos, (Walpole, *et. al*, 2007).

2.2.5.5. Otra mirada de las suposiciones de los datos

Suponga que se tiene una regresión lineal simple con n valores de x equidistantes, y un valor único de y para cada x . La recta de la regresión que para este caso será la verdadera, contendrá a su alrededor puntos reales dispersos alrededor de esta. Cada punto tiene en sí mismo una distribución normal con el centro de la

distribución (es decir la media) sobre la recta. Ciertamente esto es lo que se esperaba ya que $E(Y) = \alpha + \beta x$. Como resultado, la verdadera recta de regresión pasa a través de las medias de la respuesta, y las observaciones reales se encuentran sobre la distribución alrededor de las medias, (Walpole, *et. al*, 2007).

También se debe observar que todas las distribuciones tienen la misma varianza, que se denota con σ^2 . Por supuesto, la desviación entre una e individual y el punto sobre la recta será su valor individual de ε . Esto queda claro porque:

$$y_i - E(Y_i) = y_i - (\alpha + \beta x_i) = \varepsilon_i \quad (\text{Ecuación 2.32}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Así en una x dada, tanto Y como el correspondiente ε tienen varianza σ^2 , (Walpole, *et al.*, 2007)

2.2.5.6. Mínimos cuadrados y el modelo ajustado

En esta sección se estudia el método de ajustar una recta de regresión estimada a los datos, lo cual equivale a determinar las estimaciones a y b de α y β , respectivamente. Por supuesto, esto permite el cálculo de los valores pronosticados a partir de la recta ajustada $\hat{y} = a + bx$, y hacer otros tipos de análisis y obtener otra información de diagnóstico que midan la intensidad de la relación y lo bien que se ajusta el modelo. Antes de estudiar el método de estimación de los mínimos cuadrados, resulta importante presentar el concepto de residuo. En esencia, un residuo es un error en el ajuste del modelo $\hat{y} = a + bx$, (Walpole, *et. al*, 2007).

Es evidente que si un conjunto de n residuos es grande, entonces el ajuste de modelo no es bueno. Los residuos pequeños son una señal del buen ajuste. Otra relación interesante y que a veces es útil es la siguiente (Walpole, *et. al*, 2007):

$$y_i = a + bx_i + e_i \quad (\text{Ecuación 2.33}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

El uso de la ecuación anterior debería dar como resultado la aclaración de la diferencia entre los residuos, e_i , y los errores del modelo conceptual, ε_i . Se debe tener en cuenta que ε_i no son observados, y que e_i no sólo se observan sino que juegan un papel importante en el análisis general, (Walpole, *et. al*, 2007).

2.2.5.7. Método de los mínimos cuadrados

Se deben encontrar los valores de a y b , estimadores de α y β , de manera que la suma de los cuadrados de los residuos sea mínima. La suma residual de los cuadrados con frecuencia se denomina suma de cuadrados de los errores respecto a la recta de regresión, y se denota como SEE. Este procedimiento de minimización para estimar los parámetros se llama método de los mínimos cuadrados. Así deben encontrarse a y b de modo que se minimice (Walpole, *et. al*, 2007).

$$SEE = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 \quad (\text{Ecuación 2.34})$$

(Walpole, *et. al*, 2007)

Al diferenciar SEE con respecto a a y b , e igualar a cero cada ecuación se obtiene:

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Ecuación 2.35}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{Ecuación 2.36}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

2.2.5.8. Partición de la variabilidad total y estimación de σ^2

Para hacer inferencias sobre α y β , es necesario llegar a una estimación del parámetro σ^2 , llamado modelo de la varianza del error, refleja una variación aleatoria o variación del error experimental alrededor de la recta de regresión. En gran parte de lo que sigue se recomienda emplear la notación

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (\text{Ecuación 2.37}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2, \quad (\text{Ecuación 2.38}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (\text{Ecuación 2.39}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

De manera que la suma de los cuadrados de los errores puede escribirse así:

$$SEE = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 = S_{xx} = \sum_{i=1}^n [(y_i - \bar{y}) - b(x_i - \bar{x})]^2 \quad (\text{Ecuación 2.40})$$

(Walpole, *et. al*, 2007)

Capítulo II. Marco referencial

$$SEE = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 - 2b \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) + b^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{Ecuación 2.41})$$

(Walpole, *et. al*, 2007)

$$SEE = S_{yy} - 2bS_{xy} + b^2S_{xx} = S_{yy} - bS_{xy} \quad (\text{Ecuación 2.42}) \quad (\text{Walpole, } et. al, 2007)$$

Que el paso final que surge del hecho de que $b=S_{xy}/S_{xx}$

Un estimador insesgado de σ^2 es

$$s^2 = \frac{SEE}{n-2} = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} = \frac{S_{yy} - bS_{xy}}{n-2} \quad (\text{Ecuación 2.43}) \quad (\text{Walpole, } et. al, 2007)$$

El parámetro σ^2 mide la varianza o las desviaciones cuadradas entre los valores de Y y su media, dada por $\mu_{Y|x}$ (es decir, desviaciones cuadradas entre Y y $\alpha + \beta x$). Por supuesto, $\alpha + \beta x$ se estima con $\hat{y} = a + bx$. Así, tendría sentido que la varianza σ^2 quedara mejor descrita como la desviación cuadrada de una observación cualquiera, y_i , con respecto a la media estimada, \hat{y}_i , que es el punto correspondiente sobre la recta ajustada. Entonces, los valores $(y_i - \bar{y})^2$ miden la varianza cuando se muestrea en un escenario que no es de regresión. En otras palabras \bar{y} estima la media de la última en la última situación sencilla, en la cual \hat{y}_i estima la media de y_i en una estructura de regresión. Ahora, los dos grados de libertad son debido a que en la regresión se estiman dos parámetros, que son α y β , con a y b . así, el parámetro importante σ^2 , que se estima mediante, (Walpole, *et. al*, 2007).

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \quad (\text{Ecuación 2.44}) \quad (\text{Walpole, } et. al, 2007)$$

Se denomina error cuadrático medio, e ilustra un tipo de media de los residuos cuadrados, (Walpole, *et al.*, 2007)

2.2.5.9. Prueba de hipótesis en la regresión lineal simple

En cualquier análisis de regresión no basta hacer los cálculos que se explicaron antes, sino que es necesario evaluar qué tan bien el modelo (la línea recta) explica la relación entre X y Y. una primera forma de hacer esto es probar una serie de hipótesis sobre el modelo. Para ello es necesario suponer una distribución de probabilidad para

Capítulo II. Marco referencial

el término de error ε_i . Es usual suponer normalidad: ε_i se distribuye en forma normal, independiente, con media cero y varianza σ^2 , (Walpole, *et. al*, 2007).

Por lo general la hipótesis de mayor interés plantea que la pendiente es significativamente diferente de cero. Esto se logra al probar la siguiente hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = 0$$

$$H_1: \beta_1 \neq 0$$

Si la hipótesis nula es verdadera el siguiente estadístico:

$$t_0 = \frac{b - \beta_0}{s / \sqrt{S_{xx}}} \quad (\text{Ecuación 2.45}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Tiene una distribución t-Student con n-2 grados de libertad.

Si el valor absoluto de este estadístico es mayor que el correspondiente valor crítico obtenido en las tablas H_0 se rechaza, se decir:

$$|t_0| > t_{(\alpha/2, n-2)}$$

En caso contrario no se rechaza H_0 . No rechazar que $\beta_1=0$, en el caso del modelo de regresión lineal simple, implica que no existe una relación lineal significativa entre X y Y; por lo tanto, no existe relación entre sus variables o ésta es de otro tipo. Si se utiliza como criterio de rechazo la comparación de la significancia observada (valor-p) contra la significancia predefinida (α), entonces se rechaza H_0 si $\text{valor-p} < \alpha$. Donde se define el valor P como el nivel (de significancia) más bajo donde es significativo el valor observado del estadístico de prueba. Dicho valor actualmente es calculado por softwares estadísticos modernos, (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

2.2.5.10. El coeficiente de determinación

El denomina al valor R^2 como coeficiente de determinación y es una medida de la proporción de la variabilidad explicada por el modelo ajustado. El enfoque del análisis de varianza utiliza la suma cuadrática de los errores $SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ y de la suma total de los cuadrados corregida $SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$. Esta última representa la

variación en los valores de respuesta que idealmente serían explicados con el modelo. El valor SSE es la variación debida al error, o variación no explicada. Resulta claro que si $SSE=0$, toda variación queda explicada. La cantidad que representa la variación explicada es $SST-SSE$. R^2 es el

$$\text{Coeficiente de determinación: } R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \text{ (Ecuación 2.46)}$$

(Walpole, *et. al*, 2007)

Note que si el ajuste es perfecto, todos los residuos son cero, y así $R^2=1.0$. Pero si SSE es tan solo un poco menor que SST, $R^2 \approx 0$, (Walpole, *et. al*, 2007)

2.2.5.11. Errores del uso del R^2

Los analistas citan con mucha frecuencia los valores de R^2 , quizá debido a su simplicidad. Sin embargo, hay errores en su interpretación. La confiabilidad de R^2 es función del tamaño del conjunto de los datos de la regresión y del tipo de aplicación. Es claro que $0 \leq R^2 \leq 1$, y el límite superior se alcanza cuando el ajuste a los datos es perfecto (es decir, todos los residuos son cero). Ahora el valor aceptable de un R^2 viene dado por el estudio que se esté realizando en donde la idealidad del mismo puede variar desde un valor de 0,7 hasta uno mayor a 0,99. El criterio de R^2 es peligroso de utilizar al comparar modelos en competencia para el mismo conjunto de datos. Cuando se agregan términos adicionales al modelo (como un regresor más), disminuye SSE y con ello se incrementa R^2 (al menos no disminuye), lo cual implica que R^2 puede hacerse artificialmente alto con la práctica inapropiada de sobreajuste (es decir, incluir demasiados términos en el modelo). Así, el incremento inevitable de R^2 al agregar unos términos adicionales no implica que estos fueran necesarios. En realidad, para predecir los valores de la respuesta el modelo simple puede ser superior. Por tanto se puede decir que para seleccionar un modelo no se debe suscribir un proceso de selección que únicamente incluya la consideración de R^2 , (Walpole, *et. al*, 2007).

2.2.5.12. Predicciones

Capítulo II. Marco referencial

Hay varias razones para construir un modelo de regresión lineal. Una de ellas desde luego, predecir valores de respuesta para uno o más valores de la variable independiente.

La ecuación $\hat{y}=a+bx$ puede utilizarse para predecir o estimar la respuesta media $\mu_{Y|x_0}$ en $x=x_0$, donde x_0 no necesariamente es uno de los valores prestablecidos, o puede emplearse para pronosticar un solo valor de y_0 de la variable Y_0 , cuando $x=x_0$. Se esperaría que el error de predicción fuera mayor para el caso de un solo valor pronosticado, que para aquel en que se predice una media. Entonces, esto afectaría el ancho de los intervalos para los valores que se predicen. Supóngase que se desea construir un intervalo de confianza para $\mu_{Y|x_0}$. Se debe usar el estimador puntual $\hat{Y}_0=A+Bx_0$ para estimar $\mu_{Y|x_0}=\alpha+\beta x_0$. Puede demostrarse que la distribución muestral de \hat{Y}_0 es normal con la media (Walpole, *et. al*, 2007)

$$\mu_{Y|x_0}=E(\hat{Y}_0)=E(A+Bx_0)=\alpha+\beta x_0=\mu_{Y|x_0} \quad (\text{Ecuación 2.47}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Y varianza

$$\sigma_{\hat{Y}_0}^2 = \sigma_{A+Bx_0}^2 = \sigma_{\bar{Y}+B(x_0-\bar{x})}^2 = \sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_0-\bar{x})^2}{S_{xx}} \right], \quad (\text{Ecuación 2.48}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Esta última surge del hecho de que $\text{Cov}(\bar{Y},B)=0$. Ahora si es posible construir un intervalo de confianza de $(1-\alpha)100\%$ sobre la respuesta media $\mu_{Y|x_0}$ a partir del estadístico

$$T = \frac{\hat{Y}_0 - \mu_{Y|x_0}}{S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}}}}, \quad (\text{Ecuación 2.49}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Que tiene una distribución t con $n-2$ grados de libertad.

Un intervalo de confianza de $(1-\alpha)100\%$ para la respuesta media $\mu_{Y|x_0}$ es:

$$\hat{y}_0 - t_{\alpha/2} S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}}} < \mu_{Y|x_0} < \hat{y}_0 + t_{\alpha/2} S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \quad (\text{Ecuación 2.50})$$

Donde $t_{\alpha/2}$ es un valor de la distribución t con $n-2$ grados de libertad, (Walpole, *et. al*, 2007).

2.2.5.13. Gráfica de probabilidad normal

La suposición de que los errores del modelo son normales se hace cuando el analista de los datos aborda ya sea las pruebas de hipótesis o la estimación de intervalos de confianza. De nuevo la contraparte numérica de los ε_i , los residuos, son sujetos de diagnosticarse mediante la graficación para detectar cualesquiera transgresiones extremas. El valor del eje de las ordenadas se calcula ordenando los valores en orden creciente y luego asignándoles los rangos del 1 a la N ($i=1,2,\dots,N$) donde N es el numero de muestras, luego se calcula para cada dato su porcentaje con la ecuación: $(i-0,5)/N$, (Walpole, *et. al*, 2007).

2.2.5.14. Regresión polinomial

Suponga que se desea ajustar la ecuación polinomial

$$\mu_{Y|x} = \beta_0 + \beta_1x + \beta_2x^2 + \dots + \beta_r x^r \quad (\text{Ecuación 2.51}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Para las n parejas de observaciones $\{(x_i, y_i); i=1,2,\dots, n\}$. Cada observación, y_i satisface la ecuación

$$y_i = \beta_0 + \beta_1x_i + \beta_2x_i^2 + \dots + \beta_r x_i^r + \varepsilon_i \quad (\text{Ecuación 2.52}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

O bien,

$$y_i = \hat{y} + e_i = b_0 + b_1x_i + b_2x_i^2 + \dots + b_r x_i^r + e_i, \quad (\text{Ecuación 2.53}) \quad (\text{Walpole, et. al, 2007})$$

Donde r es el grado del polinomio, y ε_i y e_i son, de nuevo, los errores aleatorio y residual asociados con la respuesta y_i y con el valor ajustado \hat{y} , respectivamente. Aquí el número de parejas, n, debe ser al menos r+1, que es el numero de parámetros por estimar.

El modelo polinomial puede considerarse un caso especial del modelo de regresión lineal más general, donde se hace $x_1=x$, $x_2=x^2, \dots$, $x_r=x^r$. Donde las ecuaciones normales adoptan la forma mostrada en la ecuación 2.54:

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta el tipo de investigación a desarrollar según los objetivos planteados, tipo de estrategia y profundidad de la misma. De igual manera se plantean las herramientas metodológicas y actividades a realizar para llevar a cabo el cumplimiento de los mencionados objetivos.

3.1. Tipo de investigación

La investigación según el propósito o finalidad (Flores y Zepeda, 2007), se clasifica como aplicada o práctica ya que se busca la aplicación de los conocimientos que se adquieren, donde para este caso se busca la obtención de una correlación matemática que permita la predicción del valor de la DQO sin la presencia del peróxido de hidrógeno.

Según la estrategia metodológica (Arias, 1999), se clasifica a la investigación de campo, ya que la investigación respecto a los métodos de medición utilizados y la caracterización del efluente se lleva a cabo en la realidad donde ocurren los hechos.

Según el nivel de conocimientos que se adquieren (Flores y Zepeda, 2007), se clasifica como descriptiva ya que trata de exponer un fenómeno mediante relaciones entre variables, en esta investigación se busca relacionar la influencia del peróxido de hidrógeno sobre el análisis de la DQO.

Según su alcance temporal, el tipo de investigación es transversal (Flores y Zepeda, 2007), ya que la investigación se realiza en un periodo definido y establecido del proceso.

3.2. Fases metodológicas

En esta etapa de la investigación se precisa la estrategia que se llevara a cabo. Se diseña la forma de obtención de datos o metodologías y los equipos empleados durante la realización de los experimentos.

3.2.1 Diagnosticar las condiciones actuales de la corriente final del sistema de tratamiento de agua del FOR y la variación en sus características de acuerdo a los datos históricos.

A fin de permitir una visión más amplia del material de trabajo se procedió a realizar una caracterización del agua proveniente del sistema de tratamiento de aguas del FOR, realizando dicha actividad en el laboratorio de efluentes y protección ambiental (LEPA) de la Refinería El Palito, pero para ello, antes se debió realizar una revisión teórica en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater acerca de los fundamentos químicos y físico-químicos de cada uno de los siguientes métodos de análisis cuantitativo para la determinación de: fenoles, fluoruros, sulfuros, demanda química de oxígeno (DQO), pH, aceites y grasas, fosfatos, hierro, nitritos, dureza total, dureza temporal (iones calcio), dureza permanente (iones magnesio) y cloruros

Una vez conocidos los métodos, se procedió a la preparación de los distintos reactivos para realizar cada uno de los procedimientos, así como también la preparación y calibración de los equipos a utilizar, esto realizado con el apoyo del personal técnico del laboratorio.

Luego se procedió al análisis de muestras con concentraciones conocidas (patrones) a fin de establecer si el método fue empleado de forma correcta. Por último, empleando los métodos estandarizados se procedió al análisis de las muestras de trabajo, donde para los siguientes parámetros: fenoles, fluoruros, sulfuros, DQO, pH, así como aceites y grasas se realizó de forma regular de un largo periodo de tiempo, mientras que para los demás parámetros se realizaron los análisis en una sola oportunidad a fin de poseer un conocimiento más profundo acerca de las muestras de trabajo.

Conociendo esto para un mejor análisis se realizó un estudio de los datos históricos de los análisis regulares, comparándolos con la regulación Venezolana (Decreto 883) referente a descargas al medio marino-costero en zonas de mezcla rápida con el cuerpo receptor, a fin de establecer si la ESCA cumple con la misma, así como también dar una visión general del agua del FOR luego de gran parte del tratamiento de saneamiento.

3.2.2 Determinar el nivel de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) remanente en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del FOR

Con el fin de obtener una visión más detallada acerca de qué nivel de influencia posee el peróxido de hidrógeno, se determinaron los niveles de peróxido de hidrógeno en la muestra. Para ello primero se realiza una revisión bibliográfica donde se comienza por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, donde no se obtiene alguna metodología para la determinación de dicho reactivo, debido a esto se realiza una búsqueda exhaustiva y se obtienen una serie de métodos cuantitativos de análisis entre los que se encuentran:

- Valoración con permanganato de potasio.(ver apéndice A.1.1)
- Valoración con sulfato de cerio. (ver apéndice A.1.2)
- Valoración yodométrica. (véase apéndice A.1.3)
- Determinación espectrofotométrica utilizando oxalato de titanio. (véase apéndice A.1.4)
- Determinación espectrofotométrica utilizando bicarbonato y cobalto. (véase apéndice A.1.5)
- Determinación espectrofotométrica utilizando la enzima peroxidasa (ver apéndice A.1.6)

Una vez establecidos los métodos y conociendo detalladamente los mismos, así como también sus limitaciones, equipos y reactivos necesarios se procede a una comparación de los mismos a fin de seleccionar el más adecuado para la muestra de trabajo tomando en cuenta las condiciones químicas estudiadas en la fase diagnóstica y de caracterización.

Luego de seleccionarse la valoración yodométrica (véase apéndice A.1.3) como la que mejor se ajusta para la determinación del peróxido de hidrógeno en las condiciones de la muestra de trabajo, se procede a preparar los reactivos y equipos que dicho método requiere a fin de estudiarlo en muestras con concentraciones conocidas (que servirán de patrones ó referencia para validar el método propuesto).

Para dicho estudio se tenían dos muestras con concentraciones conocidas y la muestra de trabajo:

1. Peróxido de hidrógeno comercial: obtenido en una farmacia, con una concentración aproximada de 3% v/v, conociendo que una de sus propiedades es contener una serie de preservantes a fin de disminuir al máximo la degradación de dicho reactivo, además de ello se desconoce el tiempo que lleva el mismo en almacenamiento.
2. Peróxido de hidrógeno grado reactivo: obtenido gracias a la contratista Evergreen Service C.A., con una concentración del 50% v/v, este reactivo no posee preservantes que eviten la degradación del mismo.
3. Muestras de la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.: muestras con alta cantidad de reactivos, con concentración desconocida de peróxido de hidrógeno y recién tomada del proceso de saneamiento.

- **Peróxido de hidrógeno grado comercial:**

Para analizar esta muestra se debió primero determinar su concentración teórica (3%v/v) esto con el fin de ajustar la muestra dentro del rango del método empleando para ello diluciones, al analizar la concentración teórica se determinó un valor de 42.000 ppm de peróxido de hidrógeno. En el método a utilizar se emplea 10 mL de muestra y 10 mL de yoduro de potasio brindando un rango de lectura de 0-5.000 ppm del reactivo en análisis, por tanto se debió realizar una dilución de 1mL de la muestra en un balón de 100 mL, para posteriormente realizar la lectura.

- **Peróxido de hidrógeno grado reactivo:**

En este caso se conoce que inicialmente la solución tenía una concentración del 50% v/v, información suministrada por el personal de Evergreen Service C.A., teóricamente esta solución tiene una concentración de 700.000 ppm; valor sumamente alto en comparación al rango de estudio del método yodométrico, por tanto se preparó una dilución de 1 mL de la muestra en un balón aforado de 1.000 mL y posteriormente se continuó con el análisis tal como indica el método.

- **Muestras de la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.:**

Ya verificado el método con soluciones patrón se procedió a verificar el empleo del mismo en muestras del proceso de saneamiento, para ello se realizó el mismo procedimiento en una muestra y se repitió en tres ocasiones a fin de verificar la precisión del método. Luego se procedió a verificar si algún reactivo produce interferencia en el método, empleando la variación del método yodométrico para dicho propósito, donde la solución no produjo cambio de color alguno indicando que ninguno de los elementos presentes en la muestra afecta de forma significativa en los valores obtenidos, (Martínez, 2008).

3.2.3 Establecer las variaciones entre las metodologías empleadas por los laboratorios certificados en el área y el LEPA respecto a los métodos estandarizados

Con la finalidad de realizar un estudio completo acerca del método de determinación del parámetro de la demanda química de oxígeno (DQO), se estudió el desarrollo del método en los laboratorios tanto del LEPA como el de ESCA, esto a fin de encontrar posibles fuentes de error así como también las variaciones de ambos métodos respecto al método estandarizado reflejado en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Para el cumplimiento de este objetivo se opta por utilizar una adaptación del diagrama de proceso (véase figura B.1). Esta herramienta es utilizada por la rama de ingeniería industrial para el estudio detallado y minucioso de los diversos procesos

Una vez realizados los ajustes en el modelo de diagrama del proceso, se realizó el análisis del procedimiento para el método utilizado en el LEPA, el cual se llevó a cabo observando de forma directa durante la realización del mismo, mientras que para el caso de ESCA se realizó el estudio con base en la información brindada por los técnicos del laboratorio (de forma impersonal), debido a que esta empresa es muy hermética en cuanto a la información de los métodos empleados y resultados obtenidos en sus análisis; siendo esto una limitante a la hora del estudio de la metodología empleada por la empresa contratada. Una vez establecidos los métodos se produce la comparación de los mismos respecto al método estándar reflejando las variaciones de los métodos.

3.2.4 Verificar la influencia de las variaciones propuestas en el laboratorio de efluentes y protección ambiental de PDVSA y el laboratorio de Evergreen Service C.A. sobre el método de determinación de la DQO por reflujo cerrado

Una vez establecidas cada una de las metodologías de forma detallada, tanto para el LEPA como para ESCA, se procedió a verificar mediante el uso de soluciones a concentración conocida (patrones) preparadas a partir de ftalato ácido de potasio la precisión y exactitud de los métodos y su desviación. En el caso de ESCA compañía que realiza el análisis de la DQO por el método colorimétrico, las mismas no pudieron comprobarse debido a que el método utilizado por ellos requiere un calentamiento previo de la muestra a 80°C en un plancha de calentamiento por un periodo de tiempo de 2 horas, (detallado en la tabla 4.2), donde luego se aplica el análisis de la DQO, imposibilitando que este procedimiento pudiese replicarse en el laboratorio del LEPA en el horario de trabajo normal por cuestiones de tiempo. Para ello se acordó con el personal de ESCA que al momento de ellos realizar una revisión a su método (la cual realizaban continuamente), con el uso de patrones, se informara oportunamente a fin de estar presente durante la realización del mismo.

Debido a políticas de protección de la información, dichos resultados sólo fueron reportados de forma verbal por el personal de ESCA, afirmando que el método empleado por dicha empresa se ajustaba a lo requerido, obteniendo lecturas de DQO correspondientes con los valores obtenidos.

En el caso del LEPA, se preparó una serie de patrones de ftalato ácido de potasio, tal y como se indica en la tabla 4.8, que van desde los 100 ppm hasta los 700 ppm en intervalos de 100 ppm. Para cada uno se aplicó el método tal como es empleado por dicho laboratorio, calentando las muestras en un termoreactor marca VELP Scientifica, modelo ECO 25 (véase figura 3.2) y valorando las mismas empleando un dosificador automático marca Metrohm, modelo 665Dosimat (ver figura 3.3).



Figura 3.2. Equipo empleado para la digestión de las muestras en el LEPA

La solución antes de ser valorada posee un color amarillo y luego con el indicador adicionado, presenta cambios de color que van desde un verde oscuro, pasando por el azul hasta llegar a un marrón-rojizo (véase figura 3.4). Este proceso se realizó empleando repeticiones de la misma muestra tanto el mismo día como para diferentes fechas, a fin de observar si los resultados son repetitivos y reproducibles.



Figura 3.3. Equipo digital utilizado para valorar las muestras

Una vez obtenidos los valores, se graficaron y se compararon los valores obtenidos con los esperados empleando el software estadístico Minitab 16 generando una recta mediante el método de regresión lineal de mínimos cuadrados, a fin de estudiar si la misma se ajusta a la idealmente esperada ($Y=X$) y precisar sus variantes.

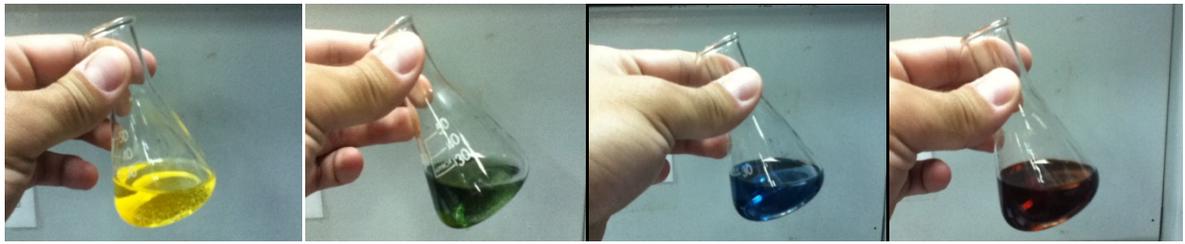


Figura 3.4. Solución luego de la digestión y sus cambios de color durante la valoración

Con dicho software luego se realizó un análisis estadístico a fin de verificar qué tan confiable es el análisis realizado en el LEPA. Para ello se genera una gráfica de distribución normal para los valores de respuesta para comprobar si se ajustan a una distribución normal, donde una vez comprobada esta condición de normalidad se procedió a generar los intervalos de confianza para la recta obtenida, así como también las correlaciones que los representan. Dicha información obtenida es luego comparada con la información brindada por el método estandarizado a fin de establecer el desempeño del método empleado por el LEPA.

3.2.5 Determinar la influencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sobre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R. y mediante la correlación propuesta Yun Whan Kang, Min-Jung Cho y Kyung-Yup Hwang

A fin de dar cumplimiento a este objetivo, primeramente se debió establecer si el peróxido de hidrógeno afecta o influye en el análisis de la DQO, para ello se preparó una solución patrón (solución a concentración conocida), utilizando ftalato ácido de potasio (véase la tabla 4.8), con una concentración de 1.000 ppm, valor mayor al indicado en el método estándar (el doble). Esta se utilizó para preparar soluciones patrones a concentraciones de 200 ppm, 300 ppm y 400 ppm que es el rango donde se encuentran los valores registrados en el LEPA para la DQO, esto en balones aforados de 50 mL.

Con el fin de contaminar los patrones se utilizó el peróxido de hidrógeno grado reactivo que ESCA ha facilitado al LEPA, éste se mantiene almacenado a bajas temperaturas para evitar su descomposición y al momento de utilizarlo se llevó a

temperatura ambiente hasta que iguale dicho valor. Conociéndose que la concentración de dicho reactivo es muy alta, se procede tomar una alícuota de $(1,000 \pm 0,006)$ mL utilizando una pipeta volumétrica y luego adicionándola en un balón aforado de 1.000 mL, se enrasa dicho instrumento con agua destilada, se invierte y se deja en reposo y se tomó inmediatamente una muestra para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno (se muestra el procedimiento detallado en el apéndice A.1.3).

Una vez obtenido dicho valor y conociendo el factor de dilución de la muestra ($FD=1000$), se determinó la concentración de dicho reactivo (el peróxido de hidrógeno se degrada continuamente), se procede a calcular el volumen de reactivo necesario para la preparación de una solución de 500 mL a una concentración de 10.000 ppm; donde se procedió a medir dicho volumen utilizando pipetas volumétricas para luego adicionar el mismo en un balón de 500 mL enrasándolo finalmente empleando agua destilada.

Esta solución de 10.000 ppm se utilizó para contaminar las soluciones patrón utilizando el menor volumen posible a fin de no diluir la muestra, donde para ello se añaden los volúmenes señalados en la tabla 3.1, en los balones aforados de 50 mL, enrasando el mismo con agua destilada.

De estas soluciones patrón contaminadas se tomaron las muestras para determinar la DQO a cada una de ellas, realizándose este experimento en diferentes días y por duplicado o triplicado.

Una vez obtenidos los valores de la DQO, se procedió a verificar la normalidad de los datos obtenidos empleando el software estadístico Minitab 16. Una vez realizado esto se procedió a generar una gráfica que relacione los valores de peróxido de hidrógeno preparados y el valor de su influencia en la DQO mediante el análisis empleado en el LEPA. Se le realizó una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados y se verificó mediante una prueba de hipótesis si existe relación entre las variables, y en caso de existir si la misma es lineal o de orden superior.

Tabla 3.1. Volúmenes empleados para las soluciones de patrón contaminadas

Concentración de la DQO (ppm)	Volumen de patrón de 1.000ppm (Vol±0,03)mL	Concentración de H ₂ O ₂ (ppm)	Volumen de solución de H ₂ O ₂ (Vol±0,006)mL	Volumen del balón aforado (mL)
100	5,00	100	0,500	50
		200	1,000	
		300	1,500	
		400	2,000	
		500	2,500	
200	10,00	100	0,500	
		200	1,000	
		300	1,500	
		400	2,000	
		500	2,500	
300	15,00	100	0,500	
		200	1,000	
		300	1,500	
		400	2,000	
		500	2,500	
400	20,00	100	0,500	
		200	1,000	
		300	1,500	
		400	2,000	
		500	2,500	
500	25,00	100	0,500	
		200	1,000	
		300	1,500	
		400	2,000	
		500	2,500	

Se omite el error para las concentraciones al ser este un valor teórico

Una vez corroborada la relación entre el peróxido de hidrógeno y su influencia en los valores de la DQO, se tomaron muestras de la corriente final del proceso de saneamiento del FOR, y se determinó mediante el método yodométrico la concentración de peróxido de hidrógeno contenido en la muestra (véase apéndice A.1.3).



Figura 3.5. Bisulfito de sodio en estado sólido

Se conoce gracias a Martínez (2008) y a U.S. Peroxide (2010) que el bisulfito de sodio (NaHSO₃) se puede utilizar como agente

para eliminar la presencia de peróxido de hidrógeno en soluciones, donde Martínez en su trabajo plantea una correlación entre la concentración de la sustancia y la del agente para eliminarlo. Esta última información se descarta debido a las condiciones del medio en el cual esta presente el peróxido y mediante pruebas se comprobó que la relación entre ambos era de 1:1 molar.

Se calcula la cantidad de bisulfito de sodio para eliminar el peróxido en una muestra de trabajo de (350 ± 3) mL tomados en un cilindro graduado de 500mL.

Se procedió a pesar en una balanza analítica marca A&D Company (ver figura 3.6) la masa de sólido determinada, y se trasvasó la muestra a un vaso de precipitado de 500 mL para luego adicionarle el sólido con la ayuda de una espátula y un vidrio de reloj. Esta mezcla se colocó en agitación durante 10 minutos.



Figura 3.6. Balanza analítica digital del LEPA

Estas muestras al igual que las soluciones patrón se utilizaron para preparar soluciones contaminadas de forma controlada con peróxido de hidrógeno, esto en balones aforados de 50 mL y utilizando los volúmenes especificados en la tabla 3.1, donde para estos casos no se enrasa los balones con agua destilada sino con muestra sin presencia de peróxido de hidrógeno, la cual además posee una DQO desconocida.

Una vez preparadas las muestras o soluciones contaminadas, se procedió a tomar las alícuotas para determinar el parámetro de la DQO en cada uno de ellos (según lo establecido en la tabla 4.9). Se debe destacar que además de estas muestras, se analizan muestras de la corriente final tal como es recibida en el LEPA (sin eliminación ni contaminación) así como también muestras sin peróxido de hidrógeno (luego de la eliminación con bisulfito de sodio), realizándose el proceso por duplicado o triplicado para cada uno de los casos.

Ya obtenido el valor de la DQO para los casos de estudio, se utilizó el software estadístico Minitab 16 para comprobar si la información utilizada no posee datos

sospechosos que deban tomarse en consideración para su descarte, esto mediante el empleo de un gráfico de cajas. Se comprobó la normalidad de forma gráfica para los valores aportados por el peróxido de hidrógeno sobre la DQO, se plantea una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados a partir de las medias por cada regresor y luego mediante una prueba de hipótesis se establece si existe relación entre las variables, donde en caso de existir se establece si es de primer orden o de orden superior, indicando la necesidad de realizar una regresión polinomial

Una vez obtenida esta ecuación se procede a evaluar tanto esta, como la obtenida con los patrones contaminados respecto a la expresión propuesta en el estudio realizado por Kang, Cho y Hwang (1998) quienes desarrollaron un aporte a la bibliografía con su investigación acerca de la influencia de dicho reactivo sobre el análisis de la DQO.

CAPÍTULO IV

DISCUSIONES Y RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos junto con las discusiones, de cada uno de los objetivos específicos que constituyen este trabajo de investigación.

4.1. Diagnosticar las condiciones actuales de la corriente final del sistema de tratamiento de agua del F.O.R. y la variación en sus características de acuerdo a los datos históricos

En la actualidad la refinería no cuenta con una caracterización completa acerca del agua de la corriente final del proceso de tratamiento del agua del FOR, por tanto se tomó la iniciativa de estudiar el comportamiento de parámetros que el LEPA analiza regularmente, de la misma manera algunos otros parámetros que dicho laboratorio no analiza para tener así un conocimiento más profundo acerca del agua utilizada como muestra en este estudio.

A dicha corriente de estudio se le realizan de forma rutinaria los siguientes seis análisis:

- Fenoles.
- Fluoruros.
- Sulfuros.
- Demanda química de oxígeno (DQO).
- pH.
- Aceites y grasas (hidrocarburos).

El estudio de la data histórica de estos parámetros se realizó tomando una fracción de la información que se posee en el LEPA, esta comprende todo el periodo durante el cual se realizó el estudio en la refinería (Desde el 8/12/2010 hasta el 12/7/2011)

4.1.1. Fenoles

Según el decreto 883 en su artículo 12, establece que la normativa para dicho parámetro no debe excederse de 0,5 ppm. Al utilizar el registro histórico (véase tabla D.5) y graficar los valores obtenidos respecto a la norma se observa lo reflejado en la figura 4.1:

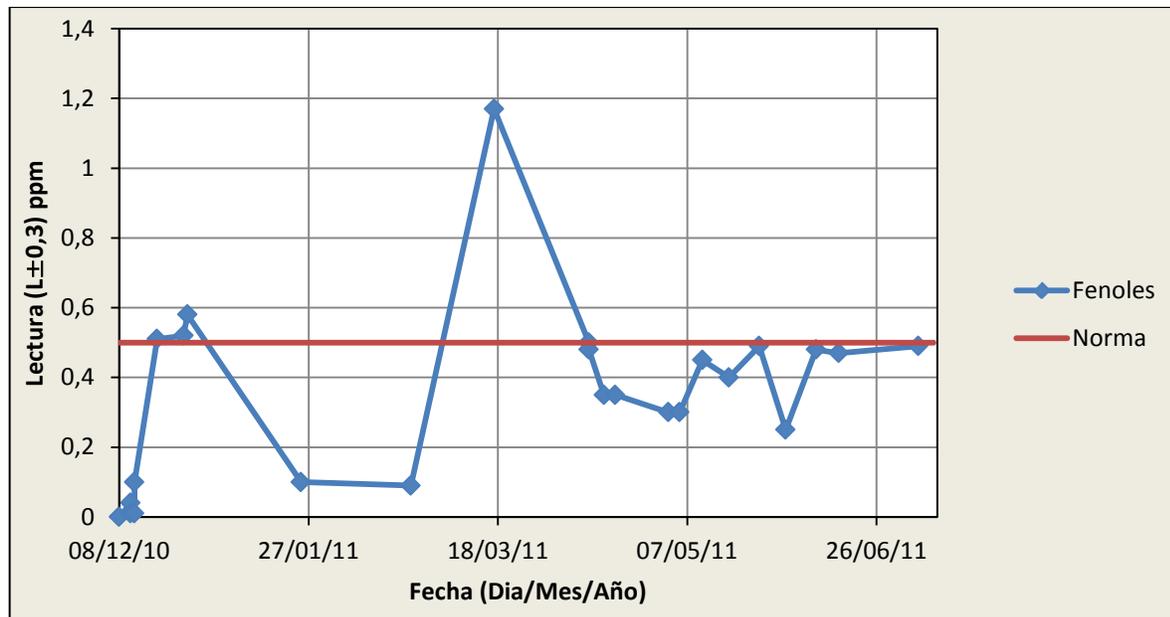


Figura 4.1. Niveles de fenoles en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR

Según el registro histórico para este parámetro se tiene una media de 0,4 ppm indicando que la muestra se mantiene dentro de la norma generalmente y una desviación estándar de $\pm 0,3$ ppm, mostrando que existe mucha fluctuación en el valor de este parámetro, pero a pesar de ello pocas veces se sale de norma tal y como se observa en la figura 4.1, registrándose además un valor máximo y fuera de norma de 1,2 ppm y un mínimo de 0 ppm. Para este parámetro se observan tres muestras continuas fuera de control, pudiendo ser ocasionado dicho fenómeno por el cambio de las concentraciones de la sustancia durante el proceso de extracción de agua del FOR, donde el peróxido de hidrógeno empleado para degradarlo no fue suficiente y por tanto el mismo supero el límite establecido en la norma.

Luego de este hecho el sistema entra nuevamente dentro de la para posteriormente el 17 de marzo de 2011 registrarse nivel mas alto de fenoles durante la captación de información, indicando que se produjo una falla considerable durante el proceso o se presento un error en el equipo del LEPA empleado para la determinación de este parámetro.

4.1.2. Fluoruros

De igual forma se resuelve en el decreto 883 en su artículo 12, que el límite máximo permisible para dicho parámetro no debe excederse de 5,0 ppm. Al utilizar el registro histórico (ver tabla D.5) y graficar los valores obtenidos respecto a la norma se obtiene:

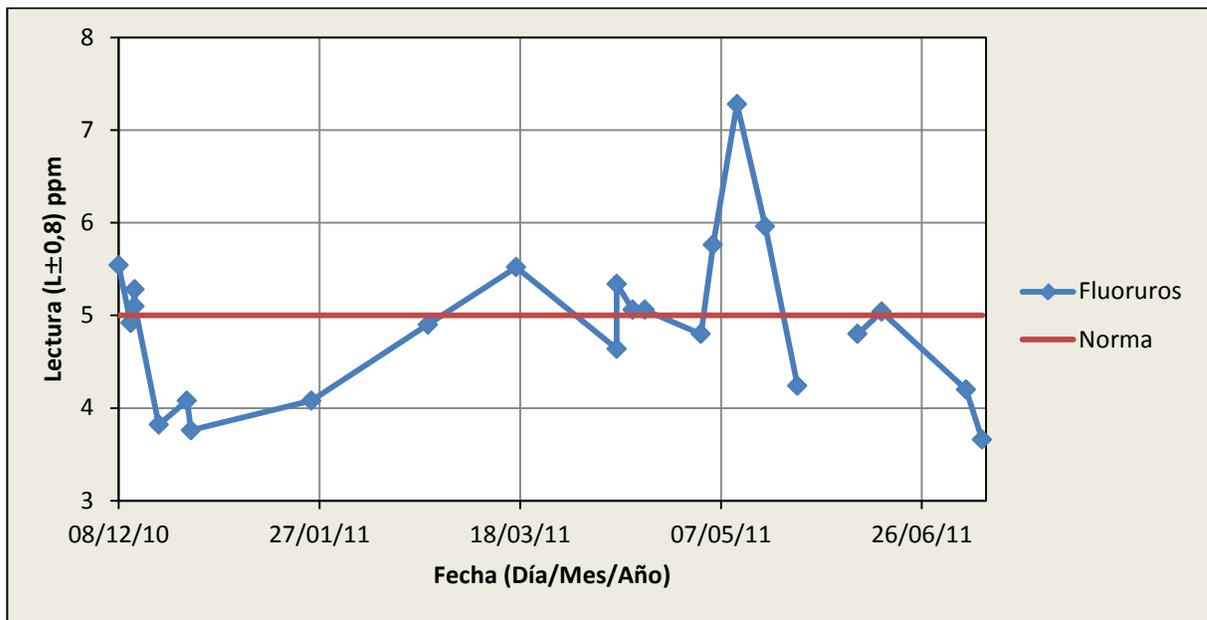


Figura 4.2. Niveles de fluoruros en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR

De acuerdo con el registro histórico para este parámetro se tiene una media de 4,9 ppm valor muy cercano al máximo permitido por la norma además de una desviación estándar de $\pm 0,8$ ppm, indicando poca fluctuación dentro del valor del parámetro. El nivel de fluoruro registró su valor máximo el 11 de mayo de 2011 obteniéndose una concentración de 7,3 ppm; valor superior al definido en la norma y causado posiblemente durante una falla en el proceso de floculación, al no adicionar

suficiente cantidad de iones calcio (Ca^{2+}), los cuales se unen al fluoruro (F^-) para formar fluoruro de calcio (CaF_2), tal como se indica en la ecuación 4.1:



Dicha sustancia formada se transforma en un sólido insoluble que debido a esta característica puede ser retirado del proceso de forma fácil y rápida.

Para este parámetro asimismo se puede mencionar que el mínimo registrado fue de 3,7 ppm. Al observarse la figura 4.2, se puede establecer además que constantemente el valor para el fluoruro se encuentra fuera de control o muy cerca del límite permitido por la regulación, indicando que el error mencionado anteriormente se repite de forma constante causado por un mal control en dicha fase del sistema de tratamiento.

4.1.3. Sulfuros

En este caso la normativa para dicho parámetro no debe excederse de 2,0 ppm, al utilizar el registro histórico (ver tabla D.5) y graficar los valores obtenidos respecto a la norma se obtiene:

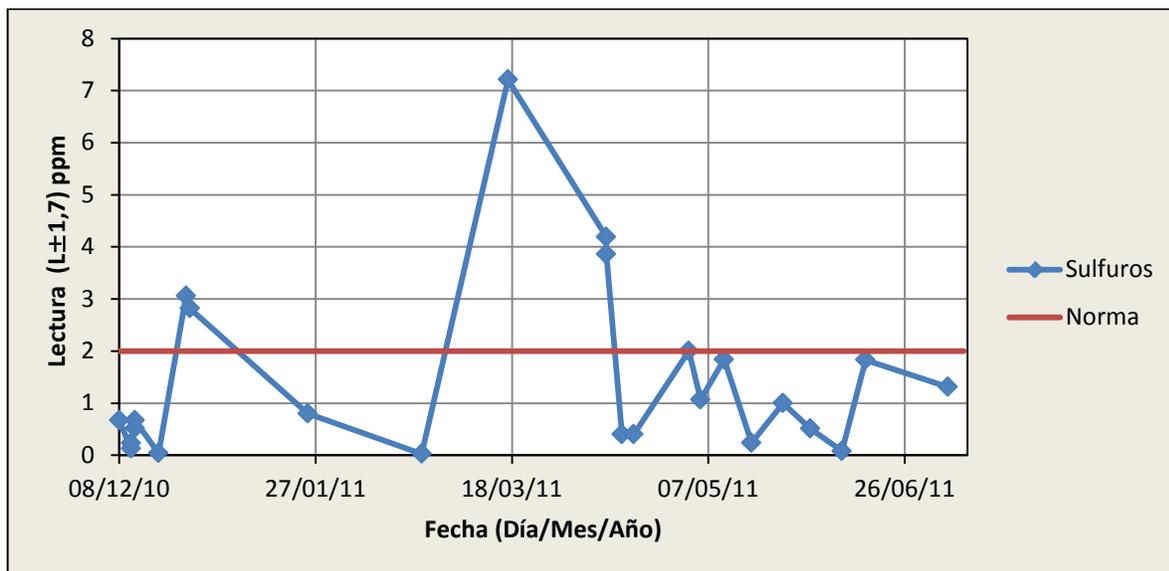


Figura 4.3. Niveles de sulfuros en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR

La media histórica para este parámetro es de 1,5 ppm con una desviación estándar de $\pm 1,7$ ppm indicando que existe una gran fluctuación en los datos. El valor máximo registrado y fuera de norma fue de 7,2 ppm y el mínimo de 0 ppm; este valor fuera de norma pudo ser causado al no propiciarse en los bioreactores las condiciones químicas apropiadas para el desarrollo de las bacterias encargadas de transformar dicha sustancia al convertirla en elementos más simples y menos reactivos.

Como se observa en la figura 4.3 este parámetro a pesar de poseer una gran oscilación se mantiene constantemente dentro de la norma a excepción de dos periodos en los cuales supera ampliamente la regulación, debido posiblemente al error indicado con anterioridad.

4.1.4. Demanda química de oxígeno (DQO)

Al estudiar la DQO, parámetro que representa el objeto fundamental del presente estudio, se encuentra que la citada norma expresa que no debe excederse de 350 ppm, al utilizar el registro histórico mostrado en el tabla D.5 y graficar los valores obtenidos respecto a la norma obtenemos:

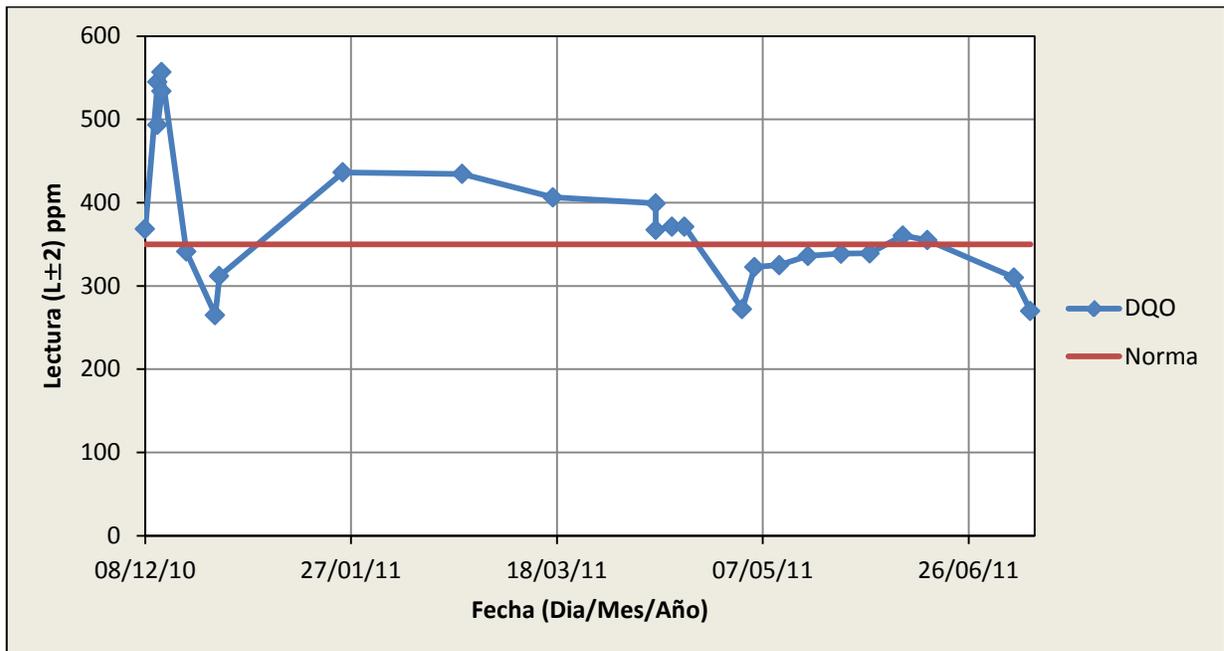
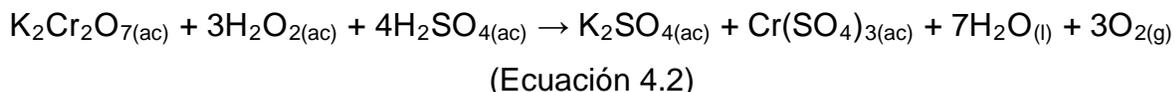


Figura 4.4. Niveles de la DQO en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR

Al observarse la figura 4.4, se puede precisar que este parámetro se encuentra generalmente cerca del valor señalado por la norma, superando dicha regulación constantemente y permaneciendo fuera de ella por largos periodos de tiempo. La DQO o demanda química de oxígeno posee una media de 377 ppm; valor que supera al de 350 ppm establecido por la regulación y que indica que el parámetro se encuentra constantemente fuera de control en el proceso de saneamiento de ESCA. Además de ello posee una desviación estándar de ± 82 ppm, indicando que el valor fluctúa o varía considerablemente. El valor máximo reportado y fuera de norma fue de 557 ppm y el menor de 265 ppm. Este enorme valor pudo ser causado por la adición de peróxido de hidrógeno durante el proceso de saneamiento, donde autores como Martínez (2008), Electro Química Mexicana S.A de C.V (2002) y U.S Peroxide. (2010) señalan que el mismo incide sobre el análisis de la DQO mientras que el método estandarizado no lo muestra como una interferencia ni indica la manera de compensar su efecto o prevenirlo.

Otros autores como Kang, Cho y Hwang. (1998) además de señalar la influencia de esta sustancia sobre el análisis plantea una posible reacción que explica tal fenómeno (véase ecuación 4.2):



En esta reacción establece que el peróxido de hidrógeno reacciona con el dicromato de potasio empleado para oxidar la materia orgánica, provocando que se consuma parte del mismo y ocasionando una lectura superior a la real del parámetro de la DQO, explicando así los valores fuera de norma observados en la figura 4.4.

4.1.5. pH

La normativa establece que dicho parámetro debe encontrarse entre 6 y 9, mientras que al revisar la data histórica (tabla D.5) y graficar los valores obtenidos respecto a la norma se obtiene:

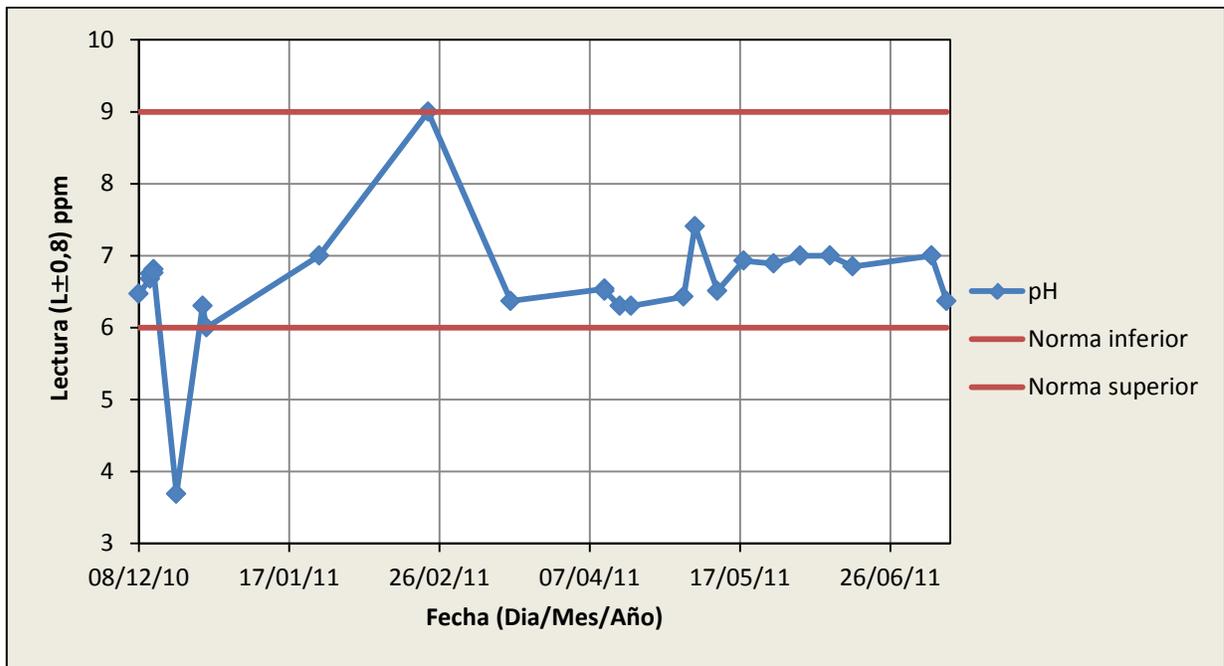


Figura 4.5. Niveles de pH en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR

El parámetro del pH registró una media de 6,7; valor dentro de la norma que además cuenta con una desviación estándar de $\pm 0,8$ ppm. El máximo valor registrado fue de 9 ppm y se encuentra dentro del límite superior establecido por la regulación, mientras que el mínimo fue de 3,7 ppm. Este último valor sí se encuentra fuera de norma, el cual pudo ser producido por un error en el pHmetro empleado en el LEPA, donde una mala calibración del equipo o el efecto de una muestra estudiada con anterioridad y con un pH muy bajo, pudo dejar trazas en el instrumento de medición, contaminando la muestra de ESCA y arrojando así un valor muy bajo y fuera de control. Se cree viable esta posibilidad ya que el proceso posee una etapa de control del pH mediante una solución amortiguadora y que en caso de fallar, ocasionaría que las bacterias dentro del proceso murieran y otros parámetros como los sulfuros se salieran de la norma. Dicho fenómeno no se tiene registro de que ocurriese.

4.1.6. Aceites y grasas

La regulación establece que el valor de este parámetro no debe exceder de 20 ppm, donde al indagar en los registros históricos (véase tabla D.5) y graficar los valores obtenidos respecto a la norma observándose lo expresado en la figura 4.6:

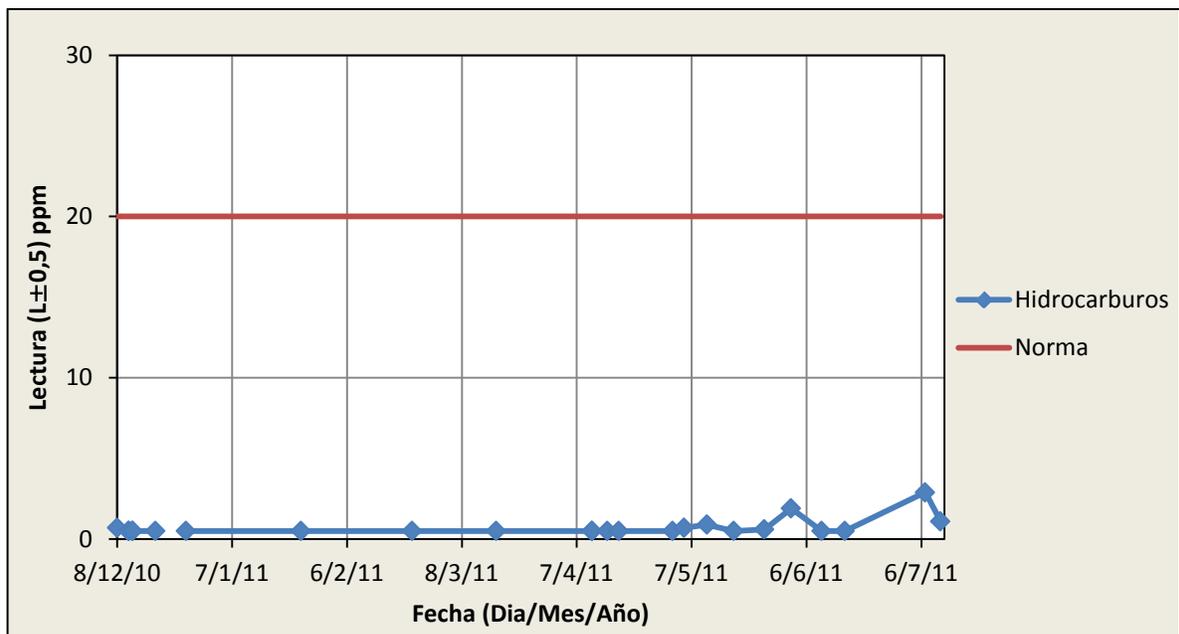


Figura 4.6. Niveles de aceites y grasas en la corriente final del proceso de saneamiento del FOR

El sistema Starlims empleado en el LEPA y en la Refinería El Palito, para el caso del parámetro de aceites y grasas no muestra el valor determinado si el mismo es inferior a 0,5 ppm; dicho software sólo expresa el valor de la siguiente manera: <0,5 ppm, impidiendo el calculo de la media y la desviación estándar como en los otros parámetros antes mencionados. Sin embargo se puede destacar que al observarse la figura 4.6, este parámetro se mantiene muy por debajo de la norma establecida y nunca se encuentra fuera de control, mostrando apenas un valor máximo de 2,9 ppm.

Además, de los seis parámetros estudiados en forma rutinaria en la corriente final del proceso, se estudia otra serie de parámetros para determinar más claramente las condiciones químicas de la misma entre los que se encuentran: fosfatos, hierro, nitritos, dureza total, dureza temporal (iones de calcio), dureza permanente (iones de

magnesio) y cloruros. Estos métodos se seleccionaron básicamente por su facilidad y rapidez de aplicación. Utilizando estos datos, además de las medias de los valores históricos y se compararon los mismos con la regulación (decreto 883) y la literatura en cuanto a las condiciones que debe reunir el agua de mar respecto a estos parámetros, como se refleja en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Parámetros estudiados en las muestras de ESCA

Parámetro	Valor reportado (ppm)	Datos bibliográficos (ppm)	Fuente
Fenoles	0,4	0,5	Decreto 883 Límites máximos permisibles
Fluoruros	4,9	5	
Sulfuros	1,5	2	
DQO	377	350	
pH	6,7	6-9	
Aceites y grasas	<5	<20	
Hierro	0,0252	10	Características del agua de mar Rigola (1990)
Fosfatos	0,0144	1	
Nitritos	0,9812	0,0001	
Dureza total	4664	1700	
Dureza temporal (iones de calcio)	3595	400	
Dureza permanente (iones de magnesio)	1069	1300	
Cloruros	6818	20000	

Los errores para los parámetros no se expresan ya que se desconocen el valor para los analizados de forma puntual

La información reflejada en la tabla 4.1 indica de forma clara que todos los parámetros que la legislación venezolana regula a excepción de la DQO, cumplen con dicha norma. Como se indicó anteriormente la mayoría de sus datos registrados se encuentran fuera de la regulación. El decreto 883 en su artículo 12 además de establecer límites para los seis parámetros antes mencionados, indica el valor máximo para el hierro total en la muestra, donde la lectura obtenida no supera dicho valor pero

se sugiere realizar un control constante del mismo a fin de verificar que esta condición se mantenga.

Los demás valores analizados para la muestra son comparados con la literatura acerca de las condiciones químicas del agua de mar, donde los nitritos y la dureza temporal superan ampliamente los valores referenciales si se quisiera descargar este líquido al mar directamente luego del tratamiento realizado por ESCA, lo que podría afectar de forma negativa al medio marino costero receptor alterando el ciclo del nitrógeno así como también la vida de la flora y la fauna presente en el medio. Como se expresó anteriormente esta agua como una medida de seguridad en vista de la ocurrencia de casos donde se incumple la norma y parámetros se encuentran fuera de control, se envía a la laguna de pulimento, un área de la REP donde se sigue tratando a fin de mejorar sus condiciones químicas, para luego enviarla al mar.

4.2. Determinar el nivel de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) remanente en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del FOR

Actualmente en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, manual base a partir de cual el LEPA o cualquier otro laboratorio encargado del área ambiental se rige, no posee un método estandarizado que permita la determinación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sustancia la cual ESCA indica como la causante de las variantes entre los resultados reportados por los laboratorios respecto al parámetro de la DQO. Debido a este gran problema se convino revisar en la bibliografía sobre metodologías para la determinación del mismo, destacando que éste se encuentra en un ambiente con alta cantidad de químicos de distinta índoles, donde se debe resaltar la presencia del ácido sulfúrico (H_2SO_4), sustancia que se le adiciona a las muestras del proceso de saneamiento al momento de recibirlas en el laboratorio a fin de preservar las mismas en iguales condiciones químicas por el mayor tiempo posible (aproximadamente 3 a 7 días) y que además cambia el pH de la muestra a valores ácidos cercanos a 1.

Tomando en cuenta estas características que posee la corriente final del proceso de saneamiento, se puede definir el medio ambiente en donde se encuentra el peróxido

de hidrógeno como bastante riguroso para su determinación, debido a que las sustancias y/o elementos antes mencionados pueden actuar como una interferencia durante el análisis, por tanto, deben tomarse en cuenta ciertas restricciones al momento de selección del método para evitarlos, eliminarlos o seleccionar el análisis que pueda sortear la mayor cantidad de ellos.

Otros factores que también se deben tomar en cuenta al momento de selección del método son la disponibilidad de reactivos en el LEPA, la complejidad del mismo así como también los equipos a utilizar ó aspectos técnicos requeridos.

Además se debe analizar para dicha elección el rango de detección de peróxido de hidrógeno que posea cada uno, aspecto de suma importancia ya que de utilizarse un procedimiento donde el valor de la muestra sea superior a dicho rango, se deberá realizar diluciones de la misma multiplicando el error experimental.

Se conoce por parte de ESCA que su dosificación máxima de peróxido de hidrógeno es de 1.000ppm durante el proceso de saneamiento, esto establecido mediante diversas pruebas a escala de laboratorio realizadas por la compañía con muestras del proceso de saneamiento, donde dicha concentración disminuye debido a la reacción con los elementos orgánicos presentes en la muestra al degradarlos a sustancias mas sencillas como agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2), donde a esto se le debe sumar la duración del proceso (4-5 horas aproximadamente) y el efecto térmico sobre la sustancia de estudio donde al ser inestable se degrada a agua y oxígeno molecular (O_2), según la ecuación 2.20.

Una vez determinado que el rango de estudio se encuentra entre 0 y 1000 ppm de peróxido de hidrógeno, se procedió a revisar empleando la información bibliográfica obtenida los distintos métodos de análisis recopilados en el capítulo 3.2.2 observándose que para las metodologías que emplean permanganato de potasio y sulfato de cerio poseen un rango de análisis entre 2.500 ppm (0,25% p/p) y 10.000 ppm (1% p/p) respectivamente, definido según la bibliografía (U.S Peroxide, 2010), valores muy superiores al de estudio, por tanto se debe aplicar un ajuste en los reactivos del método para poder emplearlo. En el caso de los métodos que emplean bicarbonato y

cobalto, la enzima peroxidasa y oxalato de titanio, no cubren el valor de peróxido contenido en la muestra, es decir la misma sobrepasa la capacidad de los mismos, produciendo la necesidad de diluir las muestras para poder ser analizadas conduciendo a errores experimentales

Otras razones para descartar tanto el método del permanganato como el del oxalato de titanio, es el hecho de que ambos tal como indica la bibliografía son sumamente susceptibles a las interferencias (U.S Peroxide, 2010), donde para este último se establece un tratamiento previo a fin de eliminar las mismas.

Para el método de determinación espectrofotométrica utilizando la enzima peroxidasa la principal desventaja es el hecho de que el LEPA no posee dicha enzima, haciendo necesario para ejecutar el análisis solicitarlo a los proveedores y asumir los costos relacionados con el mismo, además de ello se conoció que en el mercado actual no hay gran disponibilidad para este reactivo.

Si se toma en cuenta el hecho de facilidad de aplicación, se puede descartar los métodos colorimétricos, ya que los mismos necesitan la preparación de curvas de calibración utilizando el peróxido de hidrógeno, que es un reactivo muy conocido por su inestabilidad química que produce que se degrade (véase ecuación 2.20) requiriendo que dichos patrones sean preparados con mucha rapidez para evitar tomar una lectura errónea; sumándose a esto como otra desventaja se encuentra el hecho de que los métodos colorimétricos son sumamente susceptibles a la interferencia de otros reactivos al absorber luz en determinadas longitudes de onda, sabiendo que la muestra de estudio posee un conjunto de reactivos que pudiesen afectar dicho análisis (U.S Peroxide, 2010). Luego de este análisis solo queda como método posible, la valoración yodométrica, método muy popular en la química analítica y ampliamente utilizado para la determinación de una gran cantidad de parámetros empleando variaciones del mismo, dicho método como es señalado en el apéndice A.1.3, posee la ventaja de ser resistente a las interferencias, y las mismas en caso de afectar, pueden ser cuantificadas con una variación del método en cuestión. Los reactivos utilizados el LEPA actualmente los posee en sus almacenes y son de uso común, por tanto no se tiene dificultad en conseguirlos en caso de agotarse.

Este método también tiene la ventaja de que permite medir en una escala similar a la cual dosifica la contratista (en partes por millón). La única desventaja que posee este método frente a otro método muy aceptado como es el permanganométrico es que es menos exacto que este último.

Debido a las características antes mencionadas esta metodología fue la empleada para determinar la concentración de peróxido en las muestras de la corriente final del proceso de saneamiento.

Con el fin de verificar la efectividad del método seleccionado se utilizó el mismo en tres soluciones:

1. Peróxido de hidrógeno comercial: obtenido en una farmacia, con un grado reactivo de 3% v/v, conociendo que una de sus propiedades es contener una serie de preservantes a fin de disminuir al máximo la degradación de dicho reactivo, además de ello se desconoce el tiempo que lleva el mismo en almacenamiento.
2. Peróxido de hidrógeno grado reactivo: obtenido gracias a la contratista Evergreen Service C.A., con una concentración del 50% v/v, este reactivo no posee preservantes que eviten la degradación del mismo.
3. Muestras de la corriente final del proceso de saneamiento del FOR.: muestras con alta cantidad de reactivos, con concentración desconocida de peróxido de hidrógeno y recién tomada del proceso de saneamiento.

- **Peróxido de hidrógeno comercial**

Para analizar esta muestra primero se determinó su concentración teórica (3% v/v) con el fin de ajustar la muestra dentro del rango del método, empleando para ello diluciones, al analizar la concentración teórica se determinó un valor de 42.000 ppm de peróxido de hidrógeno. En el método a utilizar se emplearon 10 mL de muestra y 10 mL de yoduro de potasio brindando un rango de lectura de 0-5.000 ppm del reactivo en análisis, por tanto se realizó una dilución de 1 en 100, para posteriormente realizar la lectura, empleando un volumen de $(2,058 \pm 0,001)$ mL de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

en el proceso de valoración, que al sustituir en la ecuación indica que la concentración tiene un valor de $(349,9 \pm 0,5)$ ppm pero conociendo el factor de dilución aplicado se determina que la concentración original es de (34.990 ± 50) ppm o 2,5% v/v; luego se verificó la influencia de algún reactivo (preservantes) al omitir el catalizador y el ácido, donde no se observó cambio alguno en la coloración determinándose que no existe ningún elemento influyendo de alguna forma sobre el análisis.

La diferencia entre el valor teórico y el valor encontrado experimentalmente es de un 17% y puede deberse al tiempo de almacenaje que tuvo dicho reactivo, provocando la descomposición del mismo a pesar de poseer dichos estabilizantes; unido a esto se conoce que dicho producto no posee la calidad de reactivo indicando que el mismo no pueda contener la concentración mostrada por el producto sino un valor inferior.

- **Peróxido de hidrógeno grado reactivo**

En este caso se conoce que inicialmente la solución tenía una concentración del 50% v/v, dato suministrado por el personal de Evergreen Service C.A., teóricamente esta solución tiene una concentración de 700.000 ppm; valor sumamente alto en comparación al rango de estudio del método yodométrico, por tanto se preparó una dilución de 1 en 1000 y posteriormente se continuó con el análisis tal como indica el método (véase apéndice A.1.3). La determinación de la muestra requirió un volumen de $(3,442 \pm 0,001)$ mL de tiosulfato de sodio durante la valoración, valor que al introducirlo en la ecuación que indica el método muestra una concentración de $(585,1 \pm 0,5)$ ppm, conociendo que se empleo un factor de dilución de 1.000, entonces el valor de la solución inicial es de (585.100 ± 500) ppm. Al transformar dicha concentración se determinó que la concentración es de 42% v/v, como se conoce que se trata de una sustancia grado reactivo, no se procedió a medir la influencia de otras sustancias en el análisis.

La diferencia entre el valor teórico y el valor encontrado experimentalmente fue de 16% y se asume que es producto del tiempo de almacenamiento, así como también las condiciones del mismo, ya que este reactivo es sensible tanto a la luz como al calor

donde cualquier perturbación acelera su proceso de descomposición; además del hecho de que no posee ningún tipo de preservante que evite su descomposición como en el caso del peróxido de hidrógeno comercial.

Esta variación respecto al valor teórico a pesar de ser muy similar al obtenido para el reactivo grado comercial, se puede establecer que las mismas no guardan relación debido a que las muestras están preservadas bajo condiciones distintas, además se debe considerar el hecho de que con solo dos muestras no se puede concluir que las mismas guarden relación. Conjuntamente a lo establecido anteriormente se conoce que la concentración de las soluciones debe ser menor al valor teórico calculado ya que como es conocido esta sustancia se degrada continuamente.

- **Muestras de la corriente final del proceso de saneamiento del FOR**

Ya verificado el método con soluciones patrón se procedió a verificar el empleo del mismo en muestras del proceso de saneamiento, para ello se realizó el mismo procedimiento en una muestra y se repitió en tres ocasiones a fin de verificar la precisión del método, obteniéndose un valor medio de concentración de (168 ± 2) ppm.

Al calcular la desviación estándar de los volúmenes empleados se obtiene: 0,01 mL. Donde al analizarse dicho valor se puede establecer que la precisión del método es muy buena ya que el grado de dispersión del método es bastante pequeño.

Posteriormente, se procedió a verificar si algún reactivo produce interferencia en el método y la solución no produjo cambio de color mostrando que ninguno de ellos afecta de forma significativa en los valores obtenidos.

Ya estudiados todas estas variables y al haberse empleado el método tanto en soluciones patrones como en la muestra se puede establecer que la metodología escogida. Es la más apropiada para determinar este tipo de soluciones con características físico-químicas muy específicas y complejas.

4.3. Establecer las variaciones entre las metodologías empleadas por los laboratorios certificados en el área y el LEPA respecto a los métodos estandarizados

El cambio de metodología en el LEPA de reflujo abierto al cerrado como se mencionó anteriormente se debe al mal estado del equipo empleado. Tal y como se aprecia en la figura 4.7, este se encuentra muy deteriorado, además de ello debe tomarse en cuenta que en el mismo como lo indica el método estandarizado consume una mayor cantidad de reactivo, que genera mayores costos y una mayor cantidad de desechos, lo cual se desea evitar. En el Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, se establece de forma clara y detallada una metodología para la



Figura 4.7. Equipo de reflujo abierto del LEPA

determinación de la DQO, pero al momento de evaluarse las empleadas por el LEPA y Evergreen Service C.A., se observa que existen claras variaciones respecto a dicho método estandarizado las cuales deben ser tomadas en cuenta al momento de presentar los resultados.

Para poder establecer de forma minuciosa estas variaciones entre los distintos métodos se debió escoger una herramienta de estudio de cada método, esto con el fin de observar claramente las diferencias paso a paso existentes entre los métodos y que pueden causar efectos no deseados en los resultados como disminución de exactitud o precisión así como también el mal funcionamiento del mismo al no determinar correctamente el parámetro de estudio. Para apoyar el análisis se utiliza una variación del diagrama de proceso (véase la figura B.1), herramienta empleada por la rama de la ingeniería industrial para el estudio detallado y minucioso de los diversos procesos industriales, a fin de proponer adelantos que ayuden en la mejora del proceso u optimización del mismo, dicho formato primero se debió ajustar a fin de permitir

estudiar las distintas metodologías, donde tal y como se muestra en la figura 3.1, el mismo posee en su parte superior una tabla resumen de la fase del método, la cual indica de forma rápida cuales pasos de la metodología consisten en preparación reactivos, operación ya sea de equipos o instrumentos, transporte de muestras o soluciones, inspecciones de control durante la realización del análisis, demora o espera, así como también almacenaje de las soluciones preparadas. Además posee una columna en donde se describe claramente el paso a realizar, así como también una simbología que indica el tipo de paso (preparación, operación, almacenaje, etc.), relacionándolos luego mediante la utilización de líneas entre símbolos a fin de obtener una idea rápida de la realización del método, además dicha tabla o formato posee una parte de análisis en donde se indica: que causa el problema, donde se produce, cuando ocurre o como se origina; detallándose luego dicho inconveniente en la columna de observaciones, la cual además alberga información relevante respecto al paso que se describe, por último se poseen dos columnas donde se indican la cantidad empleada de reactivos así como también el tiempo empleado durante la realización.

Este formato ajustado luego se empleo para comparar los métodos de análisis, cada uno respecto al método estándar obteniéndose:

- Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA (ver apéndice B.1)
- Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA (véase tablas 4.3-4.9)

En cada método se especifica la preparación de cada reactivo, y la ejecución del análisis. Al comenzar a comparar los métodos colorimétricos, se detalla que la preparación de los reactivos es igual a como se establece en el método estandarizado, pero al momento de estudiar la ejecución del mismo se observa que ESCA realiza una especie de pretratamiento a la muestra, realizado en 7 pasos, luego de los mismos el procedimiento continua tal como es especificado en el método estandarizado (la preparación de los reactivos para el método empleado por ESCA se detalla en el apéndice B.1).

Tabla 4.2. Ejecución del método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Ejecución del método					
☆	Preparación	11	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	10	Fecha: 11/4/2011					
⇨	Transporte	4						
□	Inspección	2						
D	Demora	2						
▽	Almacenaje	0						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1 Tomar una alícuota de la muestra y colocarla en un beaker	☆○⇨□D▽	X				50 mL		Paso no establecido en el método estándar
2 Colocar el vaso de precipitado en una plancha de calentamiento y agitación	☆○⇨□D▽	X						Paso no establecido en el método estándar
3 Colocar dentro del beaker un agitador y tapar	☆●⇨□D▽	X						Paso no establecido en el método estándar
4 Encender la agitación de forma lenta	☆○⇨□D▽	X						Paso no establecido en el método estándar
5 Encender la plancha de calentamiento a 80°C	☆○⇨□D▽	X						Paso no establecido en el método estándar
6 Dejar en agitación y calentamiento	☆●⇨□D▽	X					2 horas	Paso no establecido en el método estándar
7 Detener el proceso de agitación y calentamiento y esperar a que se enfríe a temperatura ambiente.	☆○⇨■D▽	X						Paso no establecido en el método estándar
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez			Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla 4.2. Ejecución del método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA (Continuación)

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Ejecución del método					
☆	Preparación	11	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	10	Fecha: 11/4/2011					
⇨	Transporte	4						
□	Inspección	2						
D	Demora	2						
▽	Almacenaje	0						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
8. Tomar los tubos y tapas, lavarlos con solución 20% de H ₂ SO ₄	★○⇨□□▽							
9. Medir con una pipeta volumétrica el volumen de muestra	☆●⇨□□▽				X	Depende del tamaño del tubo		Este procedimiento se debe realizar con muestras de trabajo y agua destilada
10. Añadir el volumen de muestra en el tubo	☆○■⇨□□▽							
11. Medir con una pipeta volumétrica el volumen de solución digestora	☆●⇨□□▽					Depende del tamaño del tubo		
12. Añadir el volumen de solución digestora en el tubo	☆○■⇨□□▽							
13. Medir con una pipeta graduada el volumen de solución catalizadora	☆●⇨□□▽					Depende del tamaño del tubo		
14. Añadir el volumen de solución catalizadora en el tubo	☆○■⇨□□▽							
15. Tapar los tubos	★○⇨□□▽							
16. Proceder a invertir los tubos y agitarlos	★○⇨□□▽				X			Tener cuidado que la solución se calienta
17. Precalentar el bloque digestor hasta 150°C	★○⇨□□▽							
18. Colocar los tubos en el bloque digestor	☆●⇨□□▽							
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra		

Tabla 4.2. Ejecución del método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA (Continuación)

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Ejecución del método					
☆	Preparación	11	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	10	Fecha: 11/4/2011					
⇨	Transporte	4						
□	Inspección	2						
D	Demora	2						
▽	Almacenaje	0						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
18 Colocar los tubos en el bloque digestor	☆●⇨□□▽							
19 Tapar el digestor	☆●⇨□□▽							
20 Dejar los tubos en digestión	☆○⇨■□▽					2 horas		
21 Retirar los tubos de la plancha y colocarlos en una gradilla	☆○■⇨□□▽				X		Emplear una pinza ya que los mismos se encuentran a elevada temperatura	
22 Esperar que se enfríen hasta temperatura ambiente	☆○⇨□□▽							
23 Remover la tapa de los tubos	☆●⇨□□▽							
24 Colocar el blanco en la celda	★○⇨□□▽							
25 Leer la absorbancia del blanco graduar en cero	☆●⇨□□▽						A 420nm o 600nm de longitud de onda	
26 Desechar el blanco	★○⇨□□▽							
27 Añadir muestra a analizar a la celda	★○⇨□□▽							
28 Leer la absorbancia a 420nm o 600nm	☆●⇨□□▽							
29 Comparar el resultado obtenido con el valor de la curva de calibración	☆○⇨■□▽							
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez		Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra					

El pretratamiento empleado por ESCA consiste básicamente en someter a la muestra a un proceso de agitación a 80 °C por un tiempo de 2 horas, con el fin de eliminar la presencia del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), siguiendo lineamientos de investigaciones previas que la compañía realizó y fuentes como la U.S. Peroxide. (2010), compañía que se dedica al trabajo de saneamiento ambiental que señala en su que esta sustancia al elevarse la temperatura y pH se descompone en agua y oxígeno molecular. El análisis de este método no se pudo realizar de forma detallada y directa debido a que ESCA posee una rigurosa política respecto a sus instalaciones y permanencia en las mismas, aumentando dicho aspecto en cuanto a la observación durante realización de los análisis de laboratorio, por tanto la información acerca de estos se consiguió a través de los técnicos de laboratorio y encargados de supervisar el proceso.

Luego de realizar una observación directa durante la aplicación del método utilizado por el LEPA, se procedió a realizar una comparación entre el método volumétrico estandarizado y dicho método antes mencionado, resaltando una serie de variantes tanto en la ejecución del mismo como al momento de la preparación de reactivos. Una de estas variaciones se detalla al momento de preparar la solución digestora (véase tabla 4.3), donde el método estandarizado establece la utilización de una solución al 0,1 N mientras que el LEPA emplea una concentración de 0,25 N, donde como lo indica el personal técnico, esto se realiza para poder analizar muestras mas concentradas que 400 ppm de DQO, que es el límite máximo del método y que es superado constantemente por muestras de diversos procesos de la REP que llegan a este laboratorio para ser estudiadas. Otra variante que se posee durante la preparación de este reactivo radica en que el LEPA prepara la solución digestora con dicromato de potasio únicamente, y no como indica la norma, que establece que se debe adicionar además tanto ácido sulfúrico, como sulfato de mercurio (empleado para eliminar la interferencia de los iones cloruros) al momento de preparar esta solución

**Tabla 4.3. Preparación de la solución digestora 0,25N
empleada por el LEPA para el análisis de la DQO**

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA							
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Solución digestora 0,25N							
☆	Preparación	1	Hecho por: Carlos Galindo							
○	Operación	2	Fecha: 12/4/2011							
⇨	Transporte	3								
□	Inspección	0								
D	Demora	1								
▽	Almacenaje	1								
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones		
		¿Por qué?								
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?					
1. Pesar en una balanza $K_2Cr_2O_7$	☆○⇨□D▽					12,259 g				
2. Secar en una estufa $K_2Cr_2O_7$ a 150°C	☆●⇨□D▽	X				12,259 g	2 horas	No es la masa indicada por el método estándar		
3. Colocar la muestra en un desecador	☆○■⇨□D▽									
4. Esperar a que la muestra se enfríe	☆○⇨□●D▽						Indefinido			
5. Colocar la muestra en un balón aforado	☆○■⇨□D▽					1000 mL				
6. Enrasar con agua destilada y agitar	☆●⇨□D▽					167 mL				
7. Pasar el contenido del balón a un envase color ámbar	☆○■⇨□D▽				X	1000 mL		Esto debe hacerse lentamente		
8 Almacenar en el envase color ámbar	☆○⇨□D▼	X						Este reactivo no usa el sulfato de mercurio como el método estandarizado		
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra					

En el caso del catalizador (véase tabla 4.4) utilizado durante la reacción, se sigue el procedimiento tal y como es indicado en el método estándar para su preparación sin ninguna variante, mientras, en cuanto a la preparación del indicador de ferroína. Dicho laboratorio utiliza el reactivo sin realizar la dilución 4+1 tal como indica

el método (véase tabla 4.5), esto a fin de poder observar de forma mas clara la variación del color, donde como indica el personal del LEPA al diluir el indicador se hace un poco más difícil de apreciar.

Tabla 4.4. Preparación de la solución catalizadora (H₂SO₄ y Ag₂SO₄) empleada por el LEPA en la determinación de la DQO

RESUMEN			Nombre del método:				Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA		
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método:				Solución catalizadora (H ₂ SO ₄ y Ag ₂ SO ₄)		
☆	Preparación	2	Hecho por:				Carlos Galindo		
○	Operación	1	Fecha:				13/4/2011		
⇨	Transporte	1	Análisis						
□	Inspección	0							
D	Demora	1	¿Por qué?				Cantidad	Tiempo	Observaciones
▽	Almacenaje	1	¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1. Establecer el volumen a preparar	☆○⇨□D▽	X						El método no establece un volumen de solución específico	
2. Pesar en una balanza analítica el Ag ₂ SO ₄	☆○⇨□D▽	X		X				Este valor depende de la cantidad que se desea preparar	
3. Añadir sulfato de plata en H ₂ SO ₄	☆●⇨□D▽						Relación 5,5g Ag ₂ SO ₄ /kg de H ₂ SO ₄		
4. Dejar reposar la solución	☆○⇨□●D▽							1 a 2 días	
5. Pasar a un envase ámbar	☆○■⇨□D▽								
6. Almacenar en el envase hasta su uso	☆○⇨□D▼					X		Luego de finalizado el proceso	
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra				

Tabla 4.5. Preparación del indicador de ferroína usado en el LEPA

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Indicador de ferroína					
☆	Preparación	2	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	2	Fecha: 14/4/2011					
⇨	Transporte	2						
□	Inspección	0						
D	Demora	0						
▽	Almacenaje	1						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1. Pesar 1,10 fenantrolina monohidratada	★○⇨□□▽					1,485 g		
2. Pesar FeSO ₄ ·7H ₂ O	★○⇨□□▽					695 mg		
3. Pasar ambos sólidos a un balón aforado	☆○⇨□□▽							
4. Enrasar el balón aforado con agua destilada	☆●⇨□□▽					100 mL		
5. Pasar el indicador a un balón más grande y diluir en agua destilada	☆●⇨□□▽							
6. Pasar el indicador a un envase color ámbar	☆○■□□▽							
7 Almacenar en el envase color ámbar y refrigerada	☆○⇨□□▼	X						Este reactivo no se diluye en la relación 4+1 establecida por el método estándar
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez			Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla 4.6. Preparación del sulfato ferroso amoniacal (FAS) (0,1M) utilizado por el LEPA para valorar las muestras

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA							
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Sulfato ferroso amoniacal (FAS) (0,1M)				Hecho por: Carlos Galindo		Fecha: 15/4/2011	
☆	Preparación	2								
○	Operación	1								
⇨	Transporte	2								
□	Inspección	0								
D	Demora	0								
▽	Almacenaje	1								
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones		
		¿Por qué?								
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?					
1. Pesar en una balanza $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	★○⇨□D▽					39,2 g				
2 Medir en un cilindro graduado H_2SO_4	★○⇨□D▽					20 mL				
3 Colocar la masa y el ácido en balón aforado	☆○⇨□D▽				X	1000 mL		Realizar de forma lenta para evitar perder masa		
4 Enrasar el balón aforado con agua destilada	☆●⇨□D▽									
5 Pasar el contenido a un envase color ámbar	☆○⇨□D▽					1000 mL				
6 Almacenar en el envase color ámbar	☆○⇨□D▽				X			Luego de finalizado el proceso		
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra					

Otra diferencia notoria en este método ocurre al momento de realizar la valoración del sulfato ferroso amoniacal (FAS) (véase la tabla 4.7), donde el método estandarizado establece que el volumen de solución digestora y de agua destilada es de 5 y 10 mL respectivamente, mientras que el LEPA utiliza 10 y 100 mL, esto para tener un mayor volumen y poder percibir de forma mas clara el cambio de color.

Tabla 4.7. Estandarización del sulfato ferroso amoniacal usado por el LEPA para la valoración de las muestras

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Estandarización del sulfato ferroso amoniacal					
☆	Preparación	3	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	1	Fecha: 18/4/2011					
⇨	Transporte	4						
□	Inspección	1						
D	Demora	0						
▽	Almacenaje	0						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1 Medir con una pipeta solución digestora	★○⇨□D▽		X			10 mL		El volumen empleado no es el establecido por el método estándar
2 Añadir en una fiola la solución digestora	☆○⇨□D▽							
3 Medir en un cilindro agua destilada	★○⇨□D▽		X			100 mL		El volumen empleado no es el establecido por el método estándar
4 Añadir el agua a la fiola	☆○⇨□D▽							
5 Medir con un cilindro graduado H ₂ SO ₄	★○⇨□D▽					30 mL		
6 Adicionar el acido a la fiola	☆○⇨□D▽							
7 . Añadir indicador	☆○⇨□D▽					2 a 3 gotas		
8 Valorar la solución utilizando el FAS	☆●⇨□D▽							
9 Anotar el volumen utilizado para que la solución cambie de verde- azul a marrón rojizo	☆○⇨■D▽							
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra		

Tabla 4.8. Desarrollo de las soluciones patrones de ftalato ácido de potasio (KHP) usadas por el LEPA

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA							
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Ftalato acido de potasio (KHP)				Hecho por: Carlos Galindo		Fecha: 19/4/2011	
☆	Preparación	1								
○	Operación	2								
⇨	Transporte	3								
□	Inspección	0								
D	Demora	1								
▽	Almacenaje	1								
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones		
		¿Por qué?								
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?					
1. Pesar en una balanza el KHP	☆○⇨□D▽					425 mg				
2. Secar en la estufa a 110°C	☆●⇨□D▽					425 mg	Hasta obtener un peso constante			
3. Pasar la muestra a un desecador	☆○■⇨□D▽									
4. Esperar que la muestra se enfríe	☆○⇨□●D▽									
5. Colocar la muestra en un balón aforado	☆○■⇨□D▽					1000 mL				
6. Enrasar el balón aforado con agua destilada	☆●⇨□D▽									
7. Pasar el contenido a un envase color ámbar	☆○■⇨□D▽					1000 mL				
8 Almacenar en el envase color ámbar la solución de 500ppm de DQO	☆○⇨□D▽				X		Hasta su uso. Máximo una semana	Luego de finalizado el proceso		
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra				

Para el caso de la preparación de la soluciones patrones el LEPA sigue lo indicado por el método estándar variando solo la masa si se quiere preparar soluciones mas concentradas.

Tabla 4.9. Ejecución del método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA	
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Ejecución del método	
☆	Preparación	7	Hecho por: Carlos Galindo	
○	Operación	4	Fecha: 20/4/2011	
⇨	Transporte	6		
□	Inspección	1		
D	Demora	1		
▽	Almacenaje	0		

Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1 Tomar los tubos y tapas, lavarlos con solución 20% de H ₂ SO ₄	★○⇨□□▽							
2 Tomar una punta de espátula de HgSO ₄	★○⇨□□▽						Se toma con una espátula pequeña de acero inoxidable	
3 Añadir la punta de espátula al tubo	☆○⇨□□▽							
4 Medir con una pipeta el volumen de solución catalizadora	★○⇨□□▽				3,5 mL			
5 Adicionar la solución catalizadora	☆○⇨□□▽							
6 Con una pipeta volumétrica medir una alícuota de K ₂ Cr ₂ O ₇	★○⇨□□▽	X			2 mL		No es el volumen establecido en el método estándar	
7 Transferir la alícuota al tubo	☆○⇨□□▽							
8 Con una pipeta volumétrica tomar una alícuota de la muestra y de agua destilada (blanco)	★○⇨□□▽	X			2 mL		No es el volumen establecido en el método estándar	
9 Transferir la muestra al tubo	☆○⇨□□▽							
10 Tapar el tubo	★○⇨□□▽							
11 Proceder a invertir y agitar los tubos	☆●⇨□□▽							
12 Precalear el bloque hasta 150°C	★○⇨□□▽							
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla 4.9. Ejecución del método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA (Continuación)

RESUMEN			Nombre del método: Método volumétrico de determinación de la DQO utilizado por el LEPA.							
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Ejecución del método (continuación)							
☆	Preparación	7	Hecho por: Carlos Galindo							
○	Operación	4	Fecha: 20/4/2011							
⇨	Transporte	6								
□	Inspección	1								
D	Demora	1								
▽	Almacenaje	0								
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones		
		¿Por qué?								
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?					
13 Colocar los tubos en el bloque digestor	☆●⇨□□▽									
14. Tapar el bloque digestor	☆●⇨□□▽									
15 Dejar los tubos en el bloque digestor	☆○⇨□●▽						2 horas			
16 Retirar los tubos de la plancha y colocarlos en una gradilla	☆○●⇨□□▽							Realizar esta acción con una pinza ya que los tubos están a elevada temperatura		
17 Esperar que se enfríen hasta temperatura ambiente	☆○⇨□●▽									
18 Remover la tapa	☆●⇨□□▽									
19 Transferir el contenido de los tubos a unas fiolas en una campana	☆○●⇨□□▽									
20 lavar el tubo con agua destilada	☆○⇨□□▽									
21 Transferir el contenido a la fiola	☆○●⇨□□▽									
22 Añadir indicador de ferroína en la fiola	☆●⇨□□▽						2 a 3 gotas			
23 Valorar la solución utilizando FAS 0,1M y agitando hasta que cambie de color de verde- azul a marrón rojizo	☆○⇨□●▽							1min de duración del color		
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra				

Al momento de la ejecución del método de determinación de la DQO se detalla que los tubos de trabajo utilizados por el LEPA tienen unas dimensiones de 10x100 mm que no se ajustan a las expuestas en la tabla 4.10, ajustándose solo por su capacidad a las ampollas de 10 mL, donde los volúmenes empleados el personal del LEPA los cambió, utilizando 2 mL de muestra en vez de los 2,5 mL que sugiere el método estándar, al igual que utilizan 2mL de solución digestora en vez de 1,5 mL, ambos cambios con la finalidad de minimizar la concentración de la DQO y ampliar el rango de análisis del método para así poder examinar la muestra sin tener que realizar una dilución, donde el error crecería conforme dicho factor.

Tabla 4.10. Dimensión de los tubos y volúmenes empleados en el método estandarizado

Dimensiones (mm)	Volumen de muestra (mL)	Volumen solución digestora (mL)	Volumen solución catalizadora (mL)	Volumen total (mL)
16x100	2,5	1,5	3,5	7,5
20x150	5,0	3,0	7,0	15,0
25x150	10,0	6,0	14,0	30,0
Ampollas de 10 mL	2,5	1,5	3,5	7,5

Valores establecidos según el método estandarizado

Además del cambio en los volúmenes se debe resaltar el hecho de que también se realiza un cambio en el orden de adición de los reactivos donde el método estandarizado establece que primero se adiciona la muestra, luego la solución digestora y por último la solución catalizadora; donde el LEPA adiciona primero la solución catalizadora, luego la solución digestora y por último la muestra. Dentro de las diferencias más resaltantes entre los métodos como se mencionó anteriormente está la adición del sulfato de mercurio. De acuerdo al método estandarizado se debe adicionar el mismo en la solución digestora, para



Figura 4.8. Ampolla o tubo utilizado en el LEPA

permitir cubrir la muestra de una interferencia de iones cloruro hasta una concentración de 2.000 ppm, el LEPA conociendo por ensayos previos a este estudio que dicha concentración es muy superior a este valor, por tanto se decide adicionar este reactivo de forma directa en los tubos, tomando como medida una punta de espátula de acero inoxidable. Con el fin de establecer la concentración máxima de iones cloruros que el sulfato de mercurio es capaz de eliminar se tomaron 10 medidas (véase tabla 4.11) y se pesaron las mismas en una balanza analítica.



Figura 4.9. Tubo empleado en el LEPA listo para el equipo de digestión

Tabla 4.11 Mediciones de puntas de espátula de sulfato de mercurio utilizada en los tubos de la DQO

Masa de sulfato de mercurio ($m \pm 0,0001$)g	
1,2224	0,8685
0,9639	1,5642
1,1284	1,1149
0,9948	1,0090
1,2197	1,1152

Una vez conocidas las medidas del reactivo con la espátula de acero inoxidable se procedió a establecer la media y la desviación estándar de las medidas tomadas, a fin de conocer el valor medio de la concentración de ion cloruro que el reactivo cubre al eliminar tal interferencia, de igual forma se logró conocer que tan grande es el grado de dispersión de la masa que se toma con la espátula; obteniéndose un valor de $(1,1 \pm 0,2)$ g, donde



Figura 4.10. Espátula utilizada para el análisis de la DQO

conociendo el tamaño de muestra utilizado por el LEPA (2 mL) y que la relación de 10:1 entre el sulfato de mercurio y el ion, se establece que dicho sólido permite cubrir la muestra hasta una concentración de cloruros de 7.177 ppm, cubriendo así el valor obtenido en la caracterización de 6.818 ppm y un aumento del mismo durante el proceso de saneamiento, que en caso de superar el valor provocaría el consumo de los iones plata (Ag^+) presentes en la solución, los cuales actúan como catalizadores de la reacción de oxidación de la materia orgánica. Con respecto a la desviación estándar se puede establecer que el valor medido tiene un coeficiente de variación de 17%, que tomándose en cuenta que la espátula no es un instrumento graduado, es bastante pequeño y consistente para un análisis de laboratorio.

4.4. Verificar la influencia de las variaciones propuestas en el laboratorio de efluentes y protección ambiental de PDVSA y el laboratorio de Evergreen Service C.A. sobre el método de determinación de la DQO por reflujo cerrado.

Como fue establecido anteriormente, el método utilizado por el LEPA posee ciertas variantes respecto al método estandarizado, por tanto, a fin de reducir esta cantidad se sugirió al personal del LEPA la utilización de la solución de dicromato de potasio a una concentración de 0,1 N en vez de la de 0,25 N que se viene utilizando, sugerencia que fue aceptada por el personal técnico del laboratorio, pero indicaron que pruebas realizadas por ellos anteriormente, determinaron que la solución a una concentración más elevada les permitía estudiar soluciones con niveles de DQO superiores a 400 ppm, que es el límite máximo de lectura del método estandarizado.

Con una variación menos respecto al método se procedió luego a establecer si las demás influían de alguna manera en la lectura de la DQO, para ello se preparó una serie de patrones utilizando ftalato ácido de potasio a concentraciones de 100 ppm hasta 700 ppm, con intervalos de 100 ppm; donde para cada una se utilizó el método empleado por el LEPA (véase tablas 4.3-4.9) obteniéndose los resultados presentados en el apéndice D.1.

Estos resultados obtenidos tal como establecen Walpole, *et al.*, (2007), se espera que se ajusten a una recta de 45° que represente una lectura correcta de las

concentraciones preparadas, además estos datos obtenidos deben ajustarse a una distribución normal o gaussiana, la cual, representa gran parte de los fenómenos de medición experimental. En caso de ser correcta esta aseveración, permitirá la determinación de los límites de confianza de la regresión lineal de los resultados obtenidos, los cuales permitirán al LEPA establecer un rango de desviación de los valores obtenidos al realizar el análisis de la DQO. Dicha regresión permitirá además verificar la influencia que tienen los cambios realizados al método estandarizado sobre la determinación de dicho parámetro.

Para realizar el análisis de normalidad sobre los resultados obtenidos de determinación de la DQO se emplea el software estadístico Minitab 16, el cual emplea la prueba de Anderson-Darling, que es un instrumento que permite establecer si el comportamiento de la información recabada proviene de una distribución en específica; obteniéndose para este caso la figura 4.11.

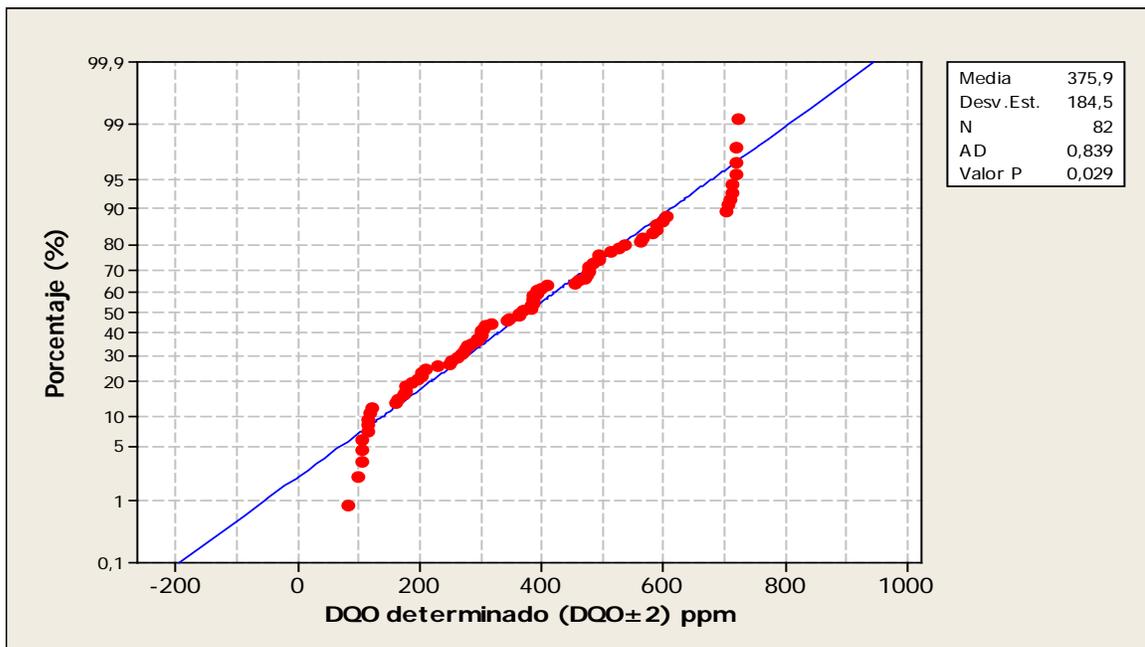


Figura 4.11. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones

La prueba de Anderson-Darling establece que el valor P encontrado debe ser superior a 0,05 (valor α que representa el nivel de confianza), donde tal y como se

indica en la figura 4.11, el mismo es inferior a dicho valor; pudiendo ser causado por los valores obtenidos al determinar el parámetro en patrones de 700 ppm de concentración, ya que los resultados obtenidos deben ajustarse a la recta azul que indica la idealidad y donde para el caso mencionado no se cumple tal condición. Al repetirse dicho análisis con las muestras pero omitiendo los valores obtenidos para la concentración mencionada, se obtiene la figura 4.12

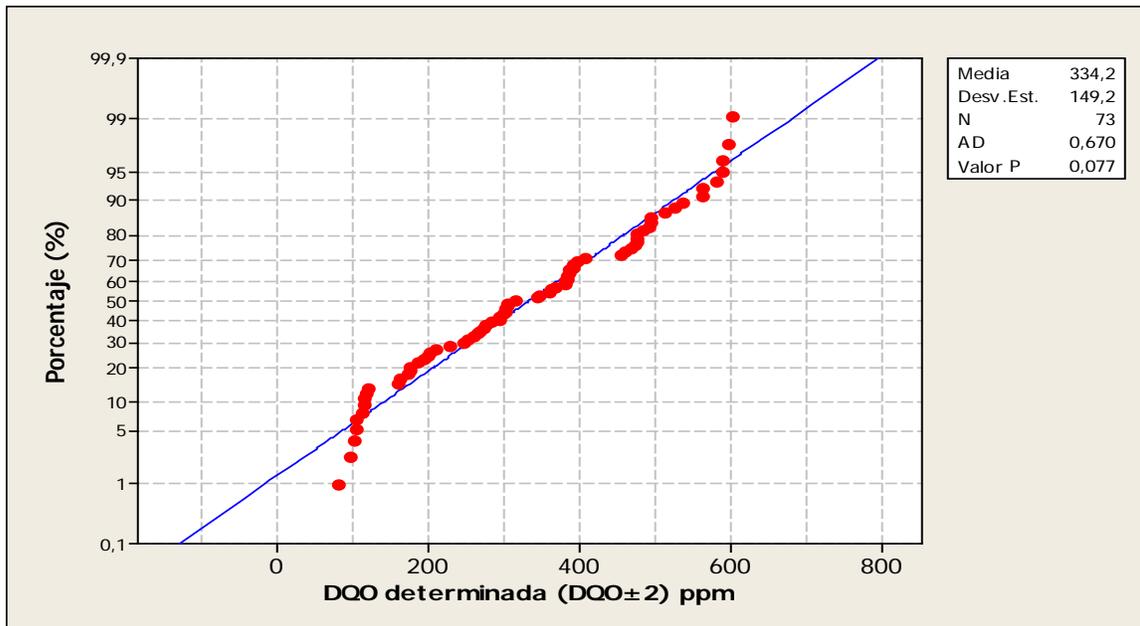


Figura 4.12. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones sin resultados a 700ppm

Al observar la gráfica se puede establecer que visualmente los resultados obtenidos se ajustan a lo esperado, a excepción de unos pocos valores que se alejan de la recta de idealidad; hecho que es comprobado al observarse que el valor P se ha incrementado hasta un valor de 0,077 superando así el valor de 0,05; indicando que los valores determinados utilizando soluciones patrones se comportan de acuerdo a una distribución normal desde los 100 ppm hasta los 600 ppm de concentración de la DQO.

Ya determinada la condición normalidad para los resultados obtenidos, se realiza la regresión empleando los valores medios para cada concentración de soluciones patrones contaminadas, obteniéndose la figura 4.13

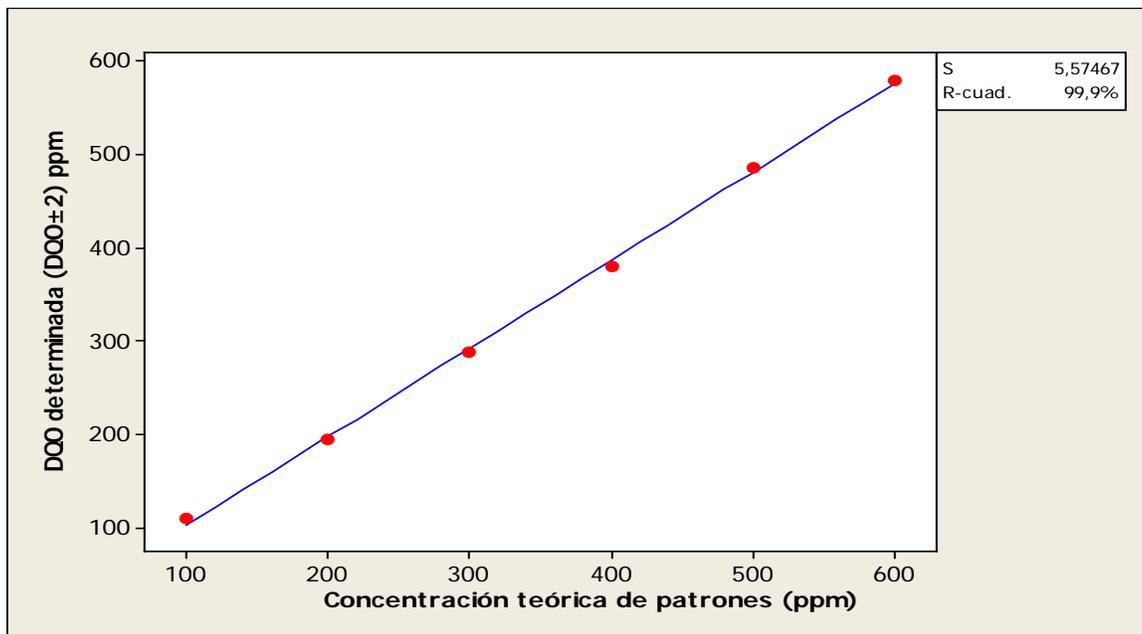


Figura 4.13. Regresión de los resultados obtenidos del análisis de la DQO para soluciones patrones.

El método de regresión lineal que utiliza el software Minitab 16 es el de mínimos cuadrados, en donde las diferencias entre los valores determinados por la ecuación estimada y los resultados obtenidos del experimento se reducen al mínimo, obteniéndose así la representación mas acertada de la relación entre las variables de estudio, hecho que es corroborado por el coeficiente de determinación (R^2), que indica la bondad de ajuste de la recta respecto a los valores a partir de la cual se la genera, el mismo posee un valor de 0,9992 el cual es muy cercano a la idealidad ($R^2=1$). El resultado del proceso de regresión se expresa con la ecuación 4.3:

$$Y = 0,9456X + 8,525 \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Esta expresión se encuentra muy cercana a la esperada ($Y=X$), donde las variaciones tanto en la pendiente como en el término independiente pueden ser consecuencia de errores experimentales.

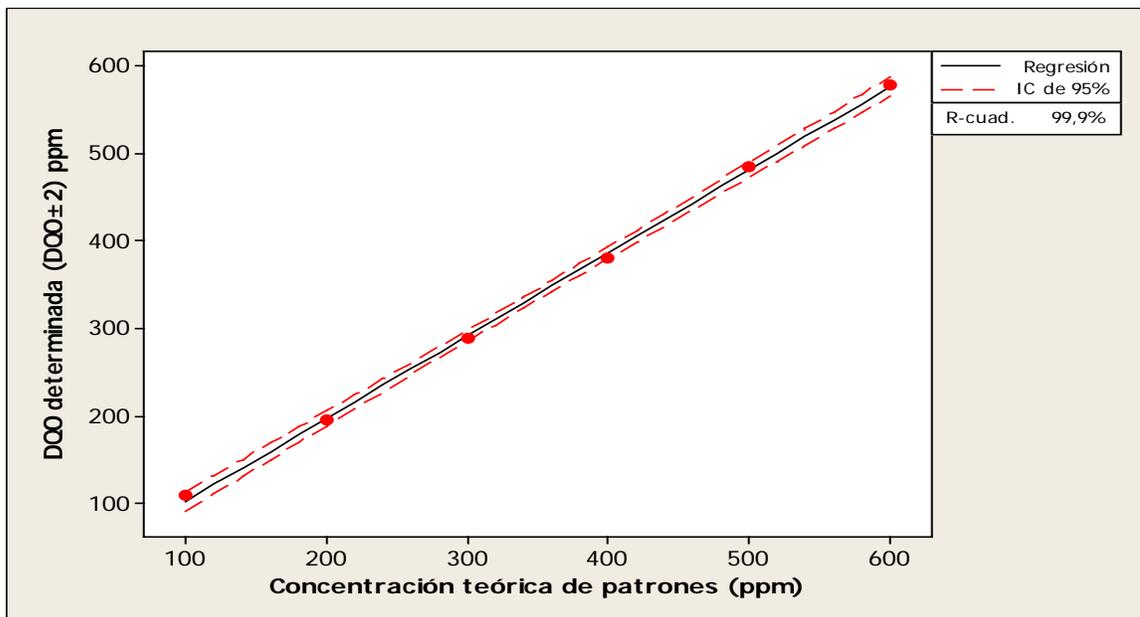


Figura 4.14. Intervalos de confianza para la regresión lineal resultados de la DQO para las soluciones patrones.

Empleándose los resultados obtenidos para el análisis de la DQO, se utiliza la ecuación 2.50 en el software Minitab 16 y se determina los límites de confianza para la regresión obtenida, generando así la figura 4.14, en la cual se observan tanto la regresión como los límites antes mencionados, arrojando además un error cuadrático medio o desviación estándar de la correlación obtenida igual a ± 20 ppm, dicho valor representa un tipo de media de los residuos cuadrados (Walpole, *et al.* 2007). Si se compara este valor con la desviación media del método estandarizado que establece un valor aproximado de ± 11 ppm, se puede establecer que la exactitud del método continua siendo aceptable, mientras que la precisión si varía de forma significativa respecto a éste.

Las ecuaciones generadas para los límites de confianza con una bondad de ajuste (R^2) de 0,998 para ambas, son las siguientes:

- Límite superior: $Y = 0,9557X + 17,741$ (Ecuación 4.4)
- Límite inferior: $Y = 0,9354X - 6,912$ (Ecuación 4.5)

Estas expresiones definen un rango que permitirá comparar el análisis de la DQO con otro laboratorio, para la misma muestra.

Para el caso de ESCA la metodología empleada por ellos no se pudo estudiar pues como se mencionó anteriormente dicha empresa posee una política hermética respecto a sus métodos empleados, permitiendo solo conocer que antes de analizar la muestra por el método estandarizado colorimétrico se la calienta por dos horas a 80 °C, este método en una jornada laboral es imposible de replicar ya que el tiempo de la misma no lo permite, a esto se le puede añadir cualquier otra variación que ESCA posea y no tenga conocimiento.

4.5. Determinar la influencia del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) sobre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO en la etapa de permeado del sistema de tratamiento de agua del F.O.R. y mediante la correlación propuesta por Yun Whan Kang, Min-Jung Cho y Kyung-Yup Hwang.

A fin de establecer si el peróxido de hidrógeno posee una influencia indeseada sobre el análisis de la DQO, se prepararon patrones para el análisis, de 200 ppm, 300 ppm y 400 ppm de concentración de DQO, donde a los mismos se les procede a contaminarlos de forma controlada con 100, 200, 300, 400 y 500 ppm del reactivo de peróxido de hidrógeno tal como indica la tabla 3.1, luego siguiendo lo que establece la tabla 4.9, se determinó la DQO a cada una de las soluciones preparadas. Los resultados medios se reflejan en el apéndice D.2

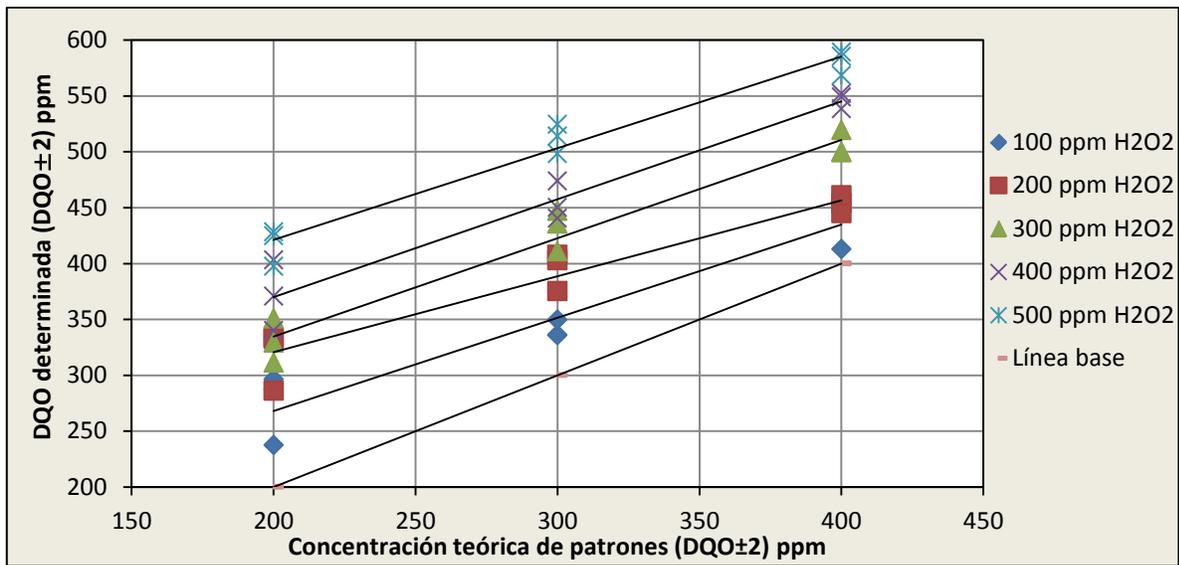


Figura 4.15. DQO en patrones contaminados con peróxido de hidrógeno de forma controlada

Al realizar una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados por cada nivel de contaminación, se obtiene la figura 4.15, resumiendo los datos de las correlaciones obtenidas en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Correlaciones de los patrones contaminados

Grado de contaminación (ppm)	Ecuación (Y=mX+b)	Pendiente (m)	Término independiente (b)
0	Y=X	1	0
100	Y=0,8339X+101,35	0,8339	101,35
200	Y=0,6785X+185,15	0,6785	185,15
300	Y=0,8802X+158,53	0,8802	158,53
400	Y=0,8765X+194,59	0,8765	194,59
500	Y=0,8206X+257,17	0,8206	257,17

Como se puede observar en la figura 4.15 la sustancia en estudio ejerce una interferencia sobre el análisis de la DQO ya que al contaminarse las soluciones patrones, las mismas aumentan de valor respecto a su valor teórico, además se puede mencionar que el valor para las pendientes se mantiene constante a pesar de los distintos niveles de contaminación con H_2O_2 ; mientras que para el término independiente el valor se vuelve proporcional a la concentración de dicha sustancia. En el caso de la contaminación con 200 ppm con peróxido de hidrógeno se debe resaltar que la pendiente se encuentra fuera de la tendencia de las demás regresiones causando que el término independiente también se salga de la misma; dicha variación pudo ser causada por errores al momento de contaminar una solución patrón de 200 ppm en DQO con 200 ppm de H_2O_2 que tal y como se observa en la figura 4.15 se desvían considerablemente.

Estas rectas de regresión lineal al no interceptarse y mantenerse a una distancia o paso aproximadamente constante entre ellas, permite establecer que la influencia del peróxido varía respecto a la concentración pero de una forma constante en cuanto a magnitud de DQO, agregado al valor real de la muestra.

Para determinar de una forma mas específica esta influencia del peróxido de hidrógeno sobre el análisis de la DQO, se sustrae el valor que debe tener la muestra patrón sin H_2O_2 contaminante, al valor obtenido para patrones ya contaminados, reflejándose así en la figura 4.16 sólo el valor de incidencia sobre el parámetro de la DQO respecto al nivel de contaminación dosificada inicialmente.

Al realizar una regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados se obtiene la ecuación 4.6

$$DQO_{añadido}=0,4078[H_2O_2] \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

Donde:

$DQO_{añadido}$ = demanda química de oxígeno que añade el H_2O_2 (ppm)

$[H_2O_2]$ = concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)

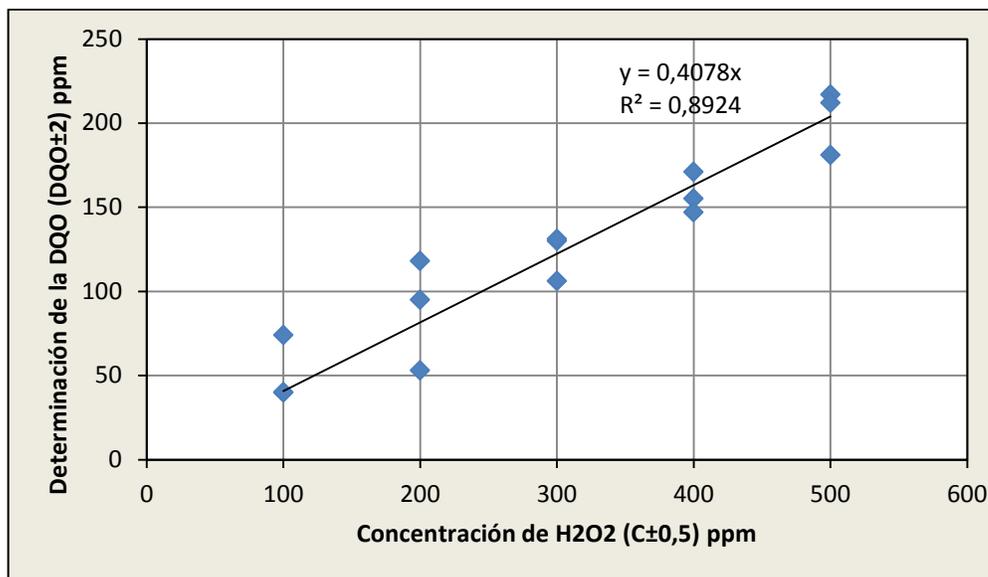


Figura 4.16. Regresión lineal de la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO para patrones contaminados

Se conoce por Kang, Cho y Hwang, (1998), que la expresión que relaciona la concentración del peróxido de hidrógeno con el análisis de la DQO no es lineal sino polinomial de segundo orden, pero que a pesar de ser cuadrática dicha curva posee una tendencia para un rango entre 0 a 500 ppm de H₂O₂ muy similar a un ajuste lineal; teniendo el parámetro de influencia cuadrático bibliográfico un valor tan pequeño como $4,04 \times 10^{-5}$. Con el fin de establecer cual es el mejor ajuste de regresión para los datos obtenidos primeramente se determina si los mismos corresponden a una distribución normal, donde siendo cierta esta aseveración se realiza luego una prueba de hipótesis, la cual determina si existe relación entre las variables y si la misma es lineal o de orden superior.

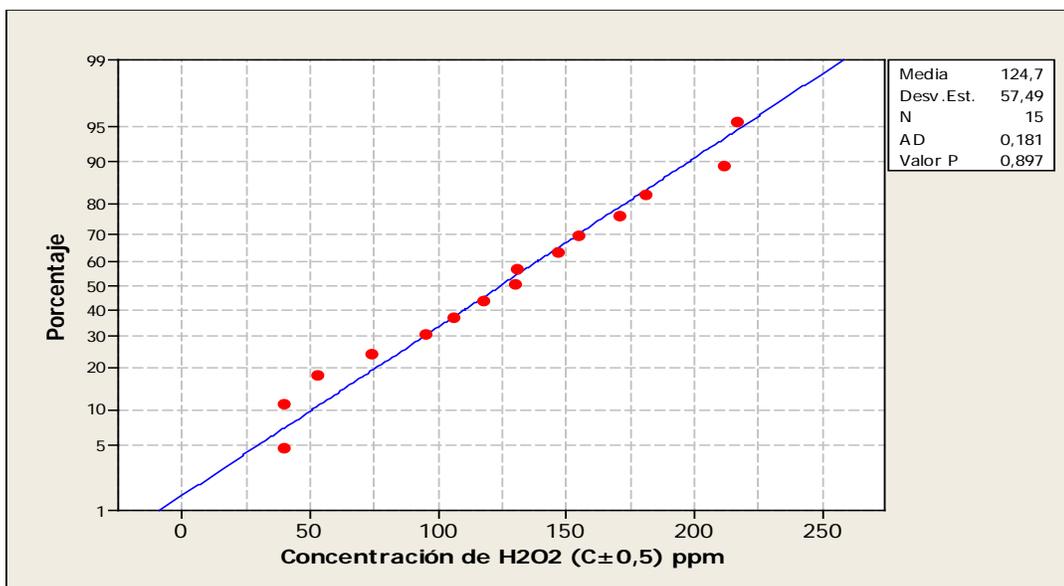


Figura 4.17. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones

Como se observa en la figura 4.17, al emplear el software Minitab 16 y la prueba de Anderson-Darling, el valor P obtenido (0,897) es superior a 0,05 (α) por tanto la hipótesis nula no se rechaza indicando que los datos se ajustan a una distribución normal.

Una vez establecida la condición de normalidad en los datos, se procedió a realizar la prueba de hipótesis con el software estadístico, planteándose las siguientes suposiciones:

1. H_0 (hipótesis nula): la pendiente que relaciona las variables es igual a cero ($\beta=0$)
2. H_1 : la pendiente que relaciona las variables posee un valor distinto a cero ($\beta\neq 0$)

El valor P obtenido es de 0,404 mientras que la significancia predefinida (α) posee un valor de 0,05; por tanto la hipótesis nula no se rechaza llegándose a la conclusión de que no existe una relación entre las variables, que se descarta al observarse la figura 4.16, ó que la misma sea de orden superior, siendo esta última una posibilidad, tal y como lo exponen por Kang, Cho y Hwang, (1998).

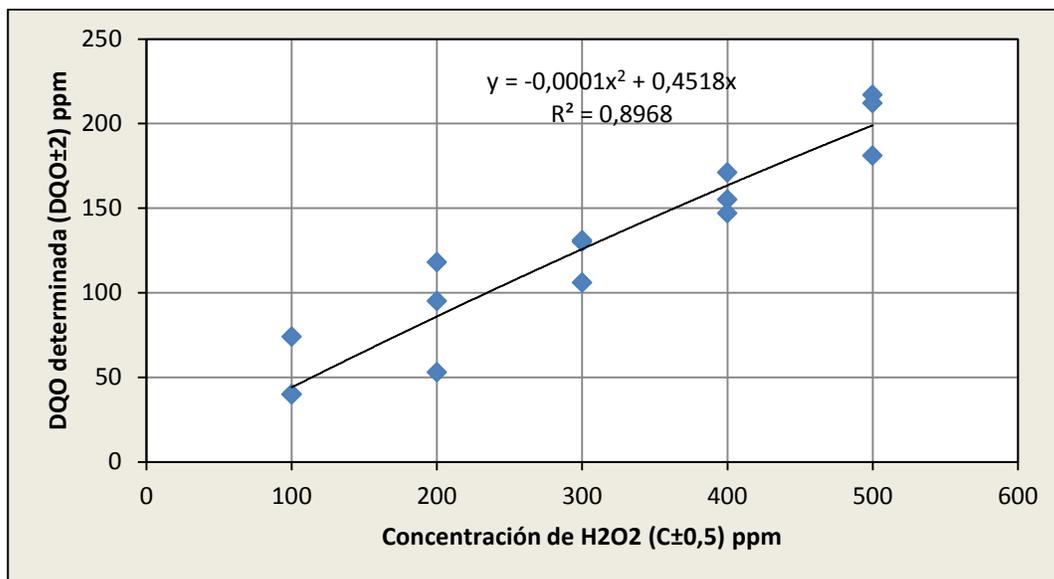


Figura 4.18. Regresión cuadrática de la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO para patrones contaminados

En la figura 4.18 se puede observar la regresión cuadrática para los resultados obtenidos, en esta el coeficiente R^2 ha aumentado respecto al obtenido para la regresión lineal confirmando por tanto la hipótesis de que el mejor ajuste entre las variables es de orden superior, expresada mediante la ecuación 4.7:

$$DQO_{añadido} = 0,4518[H_2O_2] - 0,0001[H_2O_2]^2 \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

La correlación determinada establece que el peróxido de hidrógeno influye durante la realización del análisis de la DQO, donde dicha sustancia eleva el valor real de la DQO al consumir parte del dicromato de potasio, como se indica en la ecuación 4.2. Por tanto se puede definir al peróxido de hidrógeno como una interferencia en el análisis de la DQO donde al sustraer este valor agregado al determinado de la DQO se obtiene lo expresado en la ecuación 4.8:

$$DQO_{real} = DQO_{determinado} - DQO_{añadido} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

Donde:

DQO_{real} = valor de la DQO sin la influencia del H_2O_2 (ppm)

$DQO_{\text{determinado}}$ = valor determinado en el análisis de la DQO a la muestra con H_2O_2 (ppm)

Al sustituir la ecuación 4.7 en la ecuación 4.8 se obtiene la correlación 4.9, que relaciona las variables de estudio

$$DQO_{\text{real}} = DQO_{\text{determinado}} - 0,4518[H_2O_2] + 0,0001[H_2O_2]^2 \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

La correlación obtenida nos indica que el H_2O_2 se comporta como una interferencia, pero la misma solo se puede emplear en patrones contaminados, los cuales se diferencian en forma considerable de la muestra de trabajo (ESCA) ya que esta última se encuentra en un medio químico que puede afectar la influencia de la sustancia de estudio sobre el análisis de la DQO.

A fin de estudiar luego la relación de influencia para las muestras de ESCA, se recibieron en el LEPA muestras de la corriente final del proceso de saneamiento y se procedió a determinar su concentración de peróxido de hidrógeno empleando el método yodométrico (véase apéndice A.1.3) luego una vez establecida, se determinó la masa de bisulfito de sodio ($NaHSO_3$) necesaria para eliminar la sustancia contaminante, en una relación molar 1:1, según la ecuación 4.10.



Se debe destacar que la adición de este químico se realizó con cuidado a fin de no alterar la composición de la muestra ya que un posible exceso del reactivo podría causar que se presenten en la muestra iones sulfito los cuales tenderían a consumir parte del dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), interfiriendo en el análisis tal como se produce con el ión nitrito (NO_2^-).

Inmediatamente luego de eliminar el H_2O_2 , se procedió a contaminar dichas muestras con concentraciones conocidas de la sustancia en estudio, las mismas iban desde 100 ppm hasta 500 ppm en intervalos de 100 ppm. Una vez realizado este proceso el LEPA cuenta con tres tipos de soluciones:

- Muestra original: es aquella recibida en el LEPA directamente del proceso de saneamiento.
- Muestra sin H₂O₂: es aquella a la cual se le elimina la presencia de peróxido de hidrógeno.
- Muestra contaminada: es aquella que se contamina con concentraciones específicas de peróxido de forma controlada.

A estas soluciones se les determinó la concentración de la DQO empleando la metodología planteada en el la tabla 4.9 obteniéndose así los valores reflejados en el apéndice D.3

En la figura 4.19 se representa el valor de la DQO determinada para la muestra original así como también el de la misma contaminada de forma controlada con peróxido de hidrógeno.

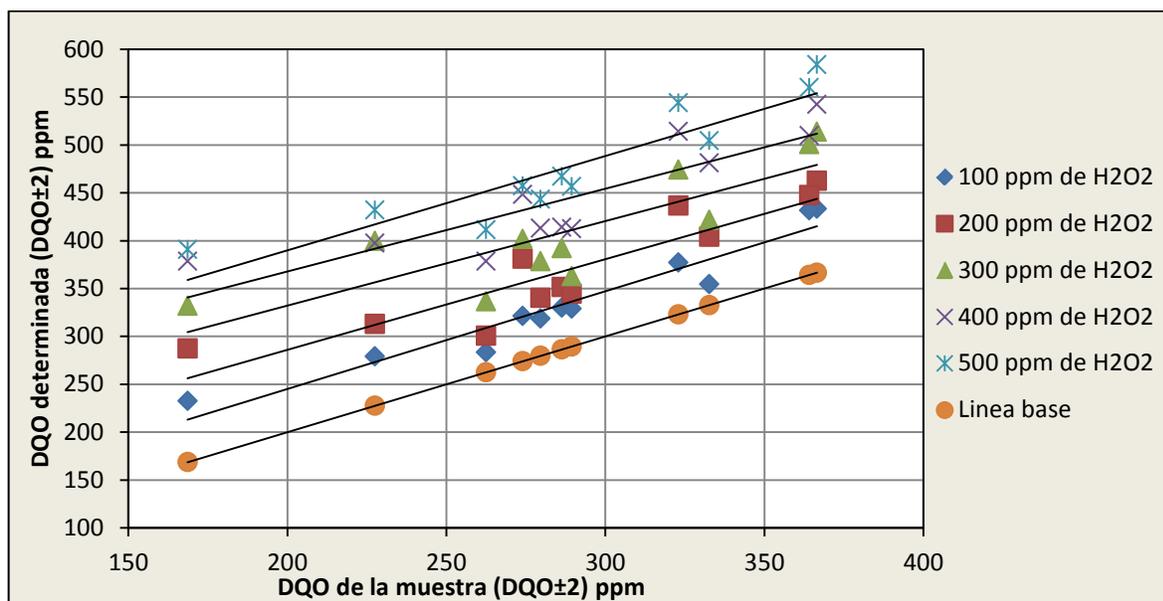


Figura 4.19. DQO en muestras contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada

Al realizar una regresión lineal de cada uno de los niveles de contaminación por el método de mínimos cuadrados, se obtienen una serie de correlaciones que se resumen en la tabla 4.13

Tabla 4.13. Correlaciones de las soluciones de ESCA contaminadas

Grado de contaminación (ppm)	Ecuación (Y=mX+b)	Pendiente (m)	Término independiente (b)	Coefficiente de correlación (R ²)
0	Y=X	1	0	1
100	Y=1,0216X+40,664	1,0216	40,664	0,9318
200	Y=0,9477X+96,45	0,9477	96,45	0,8219
300	Y=0,8825X+155,68	0,8825	155,68	0,6878
400	Y=0,8641X+195,11	0,8641	195,11	0,7472
500	Y=0,9865X+192,66	0,9865	192,66	0,8391

En el caso de las muestras contaminadas se repite la condición de paralelismo entre las regresiones, obtenidas para las soluciones patrones contaminadas, con una pendiente prácticamente constante a pesar de los distintos niveles de contaminación y un término independiente que aumenta cuando se incrementa la concentración del H₂O₂.

Para los valores obtenidos con las muestras contaminadas al igual que para las soluciones patrones contaminadas, se estableció si los resultados obtenidos corresponden a una distribución normal, donde luego se verificó la correlación que mejor relaciona las variables en estudio para así poder predecir la influencia de la sustancia en estudio sobre el análisis de al DQO bajo las condiciones químicas que presenta la corriente final del proceso de saneamiento de ESCA.

La figura 4.20 generada por el software Minitab 16, indica un valor P (0,076) superior al parámetro α de 0,05; indicando que los datos corresponden con una distribución normal.

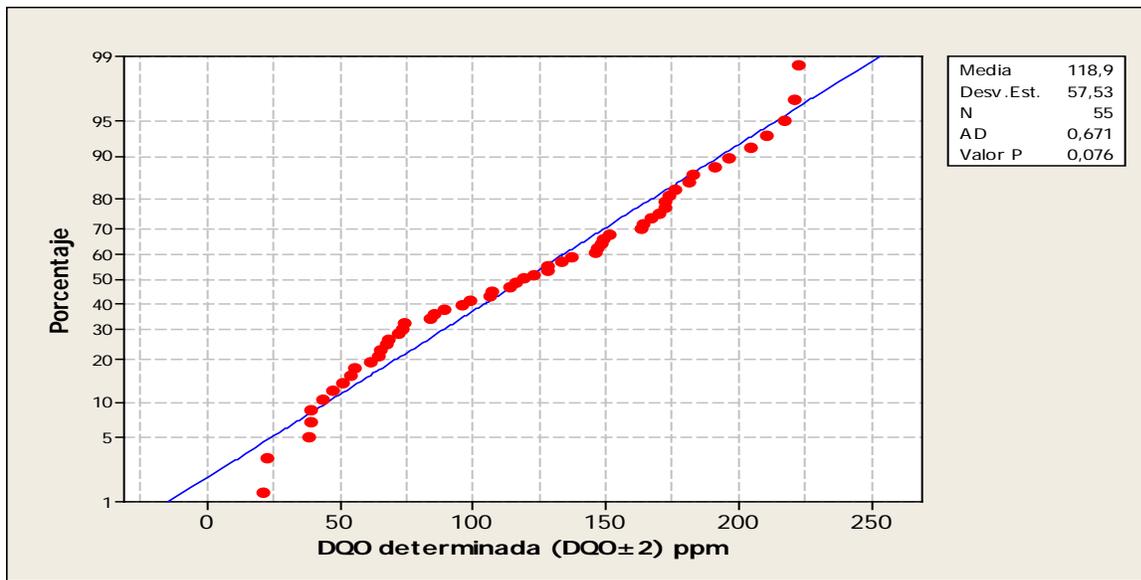


Figura 4.20. Determinación de normalidad en el parámetro de la DQO para soluciones patrones

La ecuación 4.11 obtenida del proceso de regresión lineal de la figura 4.21 por el método de mínimos cuadrados indica el valor de influencia de la sustancia de estudio sobre el análisis de la DQO

$$DQO_{añadido} = 0,3895[H_2O_2] \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

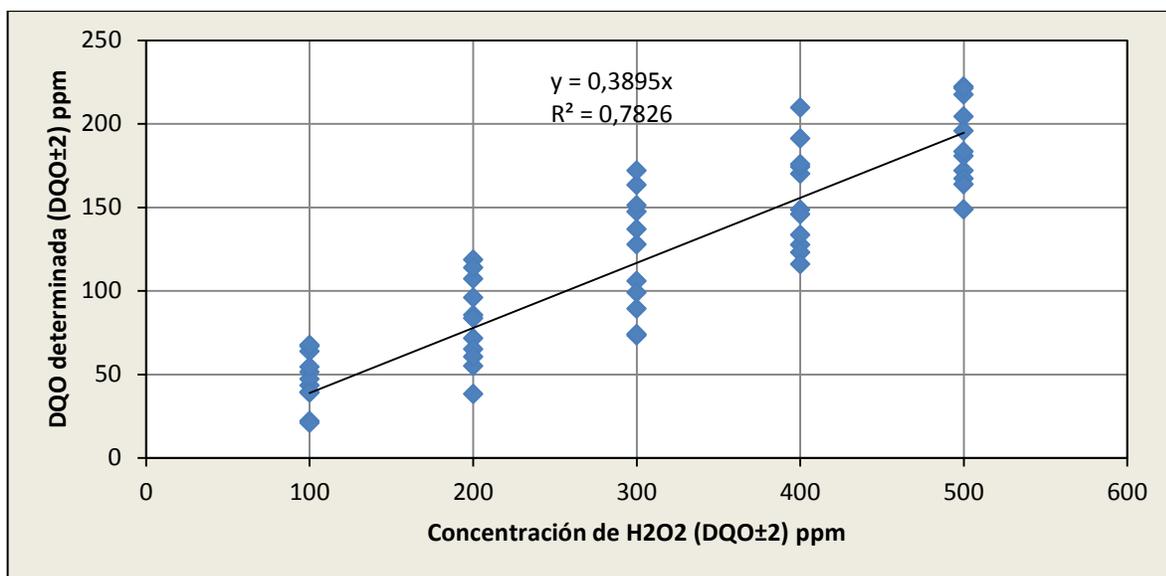


Figura 4.21. Regresión lineal de la DQO para muestras contaminadas

En la figura 4.21 se observa que los mismos se encuentran sumamente dispersos; con el fin de verificar si algún dato se debe descartar debido a un error durante la realización del experimento se empleó para los mismos un gráfico de caja en donde se determinó la presencia de resultados “sospechosos” que mediante un análisis se pueden descartar evitando así desviaciones indeseadas en los resultados.

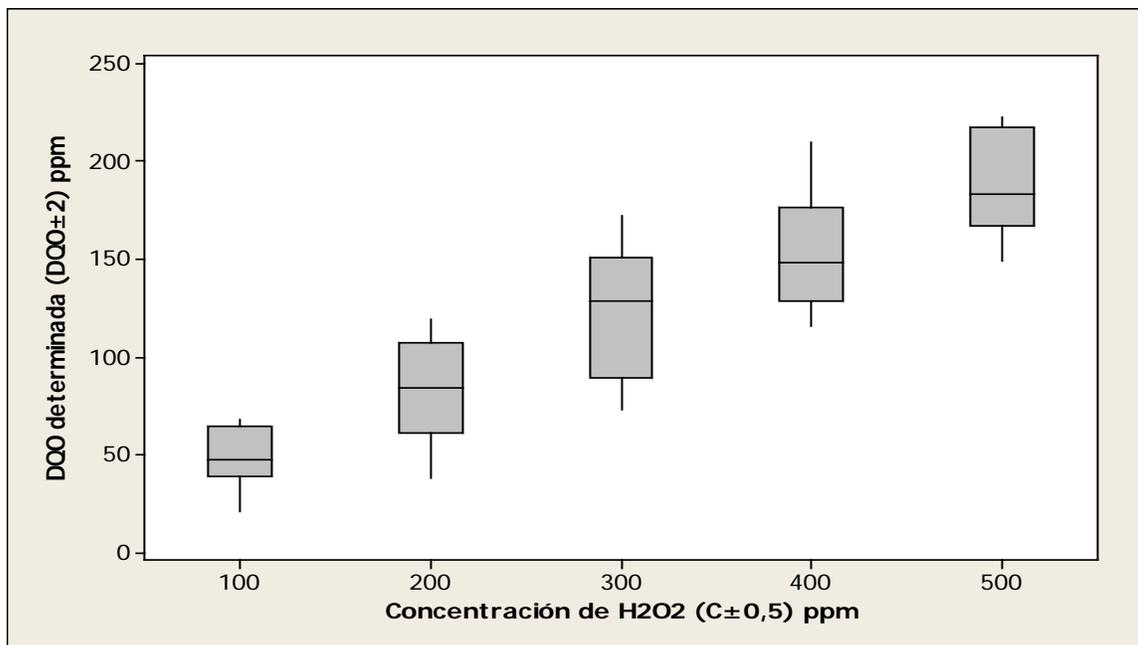


Figura 4.22. Gráfica de cajas de la DQO para muestras contaminadas

Como se muestra en la figura 4.22, ninguno de los datos se indica como sospechoso señalando que los mismos se encuentran en un rango de 1,5 veces la mediana de las medidas registradas por cada concentración de peróxido de hidrógeno.

Se procedió posteriormente a realizar una prueba de hipótesis, planteándose las mismas condiciones usadas con los patrones contaminados, obteniéndose un valor P igual a 0,179; el cual es superior al valor α de 0,05; esto establece que no existe correlación entre las variables de estudio o que la misma es de grado superior al lineal.

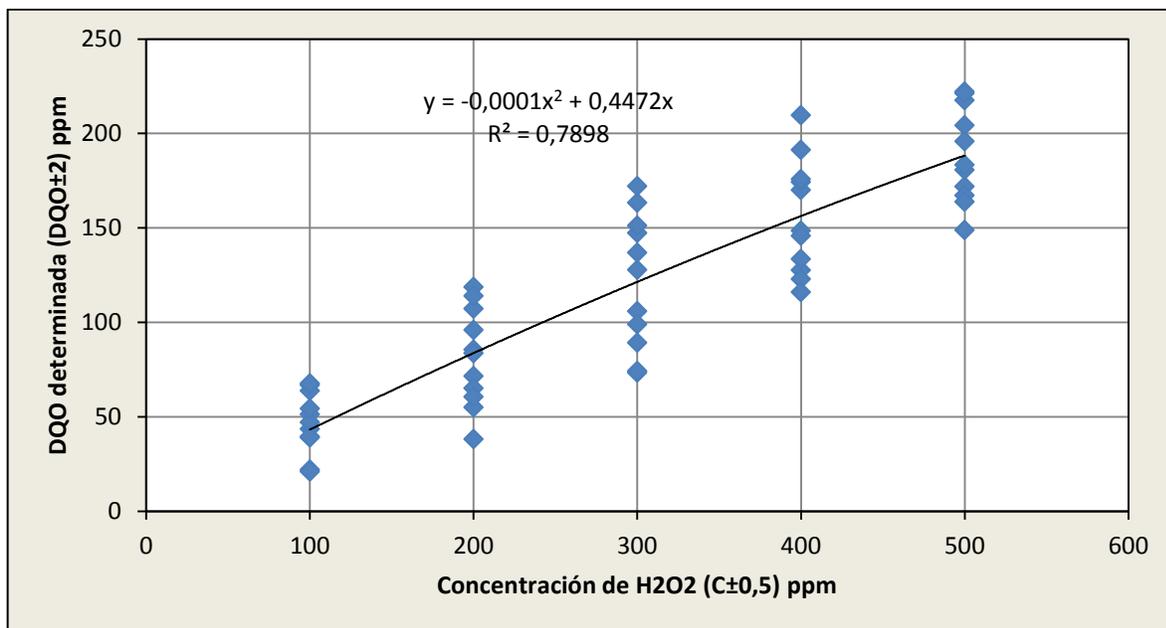


Figura 4.23. Regresión cuadrática de la influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de la DQO para patrones contaminados

Al representarse luego mediante una regresión polinomial de segundo orden por el método de los mínimos cuadrados en la figura 4.23, se observa que el R^2 aumenta, apoyando así lo indicado por la prueba de hipótesis. Por tanto, el valor agregado queda definido como lo indica la ecuación 4.12

$$DQO_{\text{añadido}} = 0,4472[H_2O_2] - 0,0001[H_2O_2]^2 \quad (\text{Ecuación 4.12})$$

Al sustraer esta influencia al parámetro de la DQO como lo indica la ecuación 4.12 se obtiene la ecuación 4.13

$$DQO_{\text{real}} = DQO_{\text{determinado}} - 0,4472[H_2O_2] + 0,0001[H_2O_2]^2 \quad (\text{Ecuación 4.13})$$

Tanto esta correlación determinada como la obtenida para los patrones contaminados al compararla con la ecuación 4.14 obtenida por Kang, Cho, y Hwang, (K. C. y W) (1998); se observa que las mismas son muy similares.

$$DQO_{\text{real}} = DQO_{\text{determinado}} - 0,4706[H_2O_2] + 4,06 \times 10^{-5}[H_2O_2]^2 \quad (\text{Ecuación 4.14})$$

En la tabla 4.14 se muestra las dos correlaciones obtenidas y la propuesta por los investigadores, donde al observarse los términos de primer orden se puede determinar que los mismos difieren muy poco, pudiendo deberse en el caso de los patrones contaminados a lo expuesto por los autores los cuales indican que el peróxido de hidrógeno es un reactivo que en presencia de luz y calor se descompone en oxígeno y agua provocando que la concentración del reactivo varíe durante la realización del experimento y por tanto que el coeficiente sea menor al real.

Tabla 4.14. Correlaciones que relacionan la DQO con la concentración del peróxido de hidrógeno

Ecuación	Expresión	Termino de primer orden	Termino de segundo orden
Fuentes Bibliográficas (K. C. y W)	$DQO_{real} = DQO_{Leido} - 0,4706 * [H_2O_2] + 4,06 \times 10^{-5} * [H_2O_2]^2$	-0,4706	$4,06 \times 10^{-5}$
Patrones contaminados	$DQO_{real} = DQO_{Leido} - 0,4518 * [H_2O_2] + 0,0001 * [H_2O_2]^2$	-0,4518	0,0001
Muestras de ESCA contaminadas	$DQO_{real} = DQO_{Leido} - 0,4472 * [H_2O_2] + 0,0001 * [H_2O_2]^2$	-0,4472	0,0001

Mientras que en el caso de las muestras contaminadas se debe tomar en cuenta tanto el factor antes explicado como el del medio químico en donde se desarrolla el análisis de la DQO, el cual pudo influenciar la reacción de la sustancia durante la realización del análisis. Es necesario resaltar que los términos de primer orden obtenidos tanto para los patrones contaminados como para las soluciones de ESCA corresponden con lo reportado por los autores durante la realización de su fase experimental, indicando que estas reflejan la influencia real de la sustancia en estudio, dicho termino experimental obtenida por Kang, Cho y Hwang (1998) luego se cambió por el teórico (Ecuación 4.14) debido a condiciones hipotéticas y de experimentación

que los mismos tomaron en cuenta y que en la presente investigación se descartan, ya que las condiciones para determinar el H_2O_2 son diferentes.

Con el término de segundo orden la diferencia de las correlaciones obtenidas respecto a la bibliográfica es clara, donde esto pudo ser causado por el rango de estudio empleado en esta investigación el cual solo se limitó desde una concentración de 0 hasta 500 ppm de peróxido de hidrógeno, mientras que los investigadores realizaron su estudio desde 0 hasta 2.000 ppm teniendo así una información mayor a la de la presente investigación modelando su correlación de forma diferente. El rango empleado en esta investigación corresponde a un resultado encontrado durante las pruebas del método yodométrico, el cual presentó una concentración de 472 ppm, además tomando en cuenta la dosificación realizada por ESCA,

A fin de poder visualizar de una mejor manera las correlaciones obtenidas, se plantean las mismas de forma gráfica, en la figura 4.24 se observa que las variaciones entre las ecuaciones se incrementan a concentraciones de 400 y 500 ppm de peróxido mientras que entre 100 y 200 ppm los resultados propuestos son prácticamente iguales.

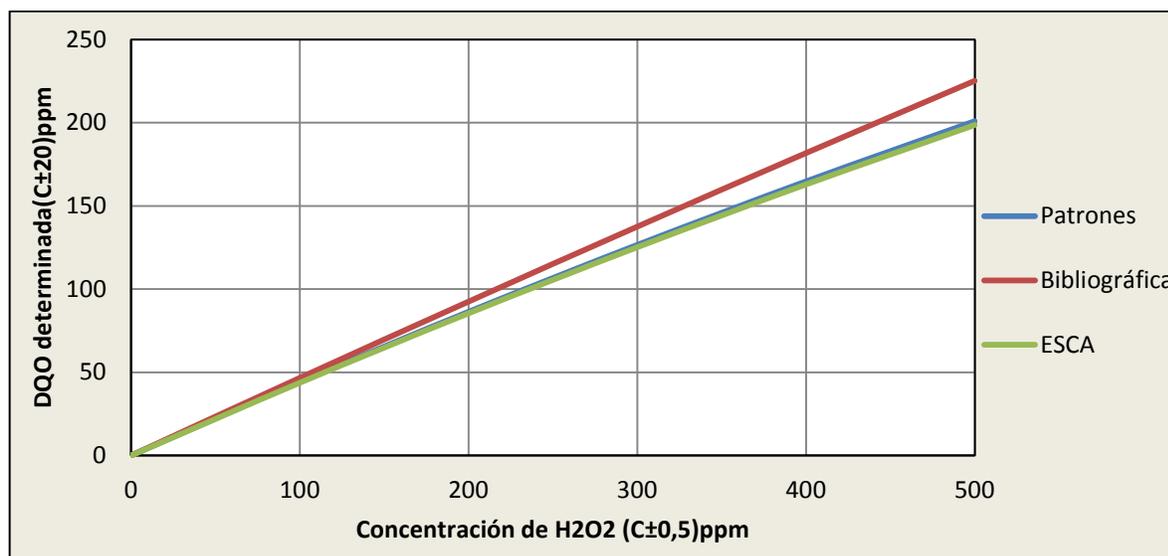


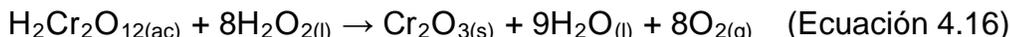
Figura 4.24. Comparación gráfica entre las correlaciones en estudio

Con esta correlación obtenida también se respalda la idea planteada por los investigadores los cuales durante su estudio determinaron una relación entre el peróxido de hidrógeno y la DQO de 0,4706, producto de la reacción principal en la cual

el reactivo contaminante reacciona con el dicromato de potasio tal como indica la ecuación 4.2, y no por una serie de reacciones secundarias (véase ecuaciones 4.15-4.16) (Kang *et. al*, 1998) la cuales generan solo una relación de 0,108.



Luego el ácido peróxidicromico formado reacciona con el peróxido de hidrógeno según la ecuación 4.16 (Kang *et. al*, 1998):



Ya establecidas las posibles causas de discrepancia, se puede tomar como correlación a emplear por parte de PDVSA para la evaluación del trabajo de saneamiento realizado por ESCA, la determinada para las muestras contaminadas, la cual se ajusta a las condiciones químicas presente en las muestras de estudio.

Tabla 4.15. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente en el LEPA, ESCA e Hidrolab Toro para la DQO en diferentes muestras

Fecha LEPA (D/M/A)	[H ₂ O ₂] (ppm)	DQO LEPA (ppm)	DQO LEPA sin H ₂ O ₂ (ppm)	Ecuación (ppm)	ESCA (ppm)	Hidrolab Toro (H.T.) (ppm)	Fecha ESCA y H.T (D/M/A)
18/5/11	180,1	340	333	256	298	318	17/5/11
9/6/11	172,9	334	289	254	319	261	10/6/11
17/6/11	176,2	416	323	334	341	317	15/6/11
7/7/11	168,1	301	262	223	304	---	8/7/11

Se obvia la mención de los errores ya que los mismos se desconocen para el método empleado por ESCA e Hidrolab Toro

Una vez definida la correlación a emplear se compararon los valores reportados por la correlación como los obtenidos por el LEPA con la presencia de peróxido y sin la presencia del mismo así como también los reflejados por ESCA e Hidrolab Toro, el cual es un laboratorio externo.

Los valores reportados en la tabla 4.15 por la ecuación determinada se asemejan a los establecidos por el LEPA sin peróxido de hidrógeno así como también a los del laboratorio externo, mientras que los determinados en el LEPA con H_2O_2 corresponden con los reportados por ESCA, pudiendo establecerse por tanto que la metodología que la empresa emplea no es la mas adecuada ya que no elimina la totalidad de la sustancia de estudio y por tanto altera el valor real de la DQO de la muestra, aun así se puede establecer con lo antes expuesto que dicha empresa si cumple con el decreto 883 en su artículo 12 ya que la corriente final del proceso de saneamiento refleja valores inferiores a 350 ppm expresados en la mencionada norma.

Otro factor que se debe tomar en cuenta respecto a esta investigación concierne al hecho de que el peróxido de hidrógeno no se encuentra regulado por el decreto antes mencionado, donde se conoce por fuentes como Martínez (2008) que es un excelente agente oxidante en los procesos o técnicas de oxidación avanzada (TAO'S por sus siglas en inglés), por tanto se puede establecer que dicho excedente encontrado en la corriente final del proceso de saneamiento ayuda en la degradación de los contaminantes presentes en la laguna de oxidación como por ejemplo los fenoles; además se debe mencionar que la cantidad remanente no es tan elevada y por tanto dicha concentración debe ser nula al momento de descargar al mar este efluente

CONCLUSIONES

1. El nivel medio histórico de fenoles en las muestras de ESCA fue de $(0,4\pm 0,3)$ ppm, para los fluoruros fue de $(4,9\pm 0,8)$ ppm, en el caso de los sulfuros de $(1,5\pm 1,7)$ ppm y para el pH $(6,7\pm 0,8)$ ppm, cumpliendo estos parámetros al igual que para los aceites o grasas con lo establecido en el decreto 883; mientras que para la data histórica de la DQO fue (377 ± 82) ppm saliéndose de la norma.
2. El agua obtenida del proceso de saneamiento posee altos niveles de nitritos, e iones de calcio (dureza temporal), que requieren especial atención para su descarga al mar.
3. Se seleccionó el método yodométrico para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno ya que este permite sortear y además cuantificar la mayor cantidad de elementos químicos contenidos en las muestras de ESCA que pueden interferir durante el análisis.
4. El método de determinación de peróxido de hidrógeno por sulfato de cerio se descartó al no cubrir el rango de trabajo del H_2O_2 mientras que el de permanganato de potasio, oxalato de titanio y el de bicarbonato con cobalto se rechazan al ser muy susceptibles a las interferencias y no abarcar dicho rango antes mencionado. Para el caso del método que emplea peroxidasa, éste se descarta al no haber en el mercado actual gran disponibilidad del mismo, además de no funcionar dentro del rango de trabajo de la muestra y ser muy susceptible a las interferencias.
5. El método seleccionado para determinar el peróxido de hidrógeno funciona con las muestras de ESCA y posee una desviación mucho menor a 16% respecto al valor real calculado teóricamente.
6. El cambio de método de reflujo abierto al cerrado se justifica por la mala condición del equipo empleado para calentar las muestras, por los costos de reactivo y además generar un mayor volumen de desechos químicos.
7. El método colorimétrico utilizado por ESCA para la determinación de la DQO difiere del estandarizado al emplear una fase de pretratamiento de 7 pasos

donde se calienta la muestra por 2 horas a 80 °C con el fin de eliminar el peróxido de hidrógeno en la muestra .

8. El método empleado por el LEPA varía del procedimiento estándar en la preparación de la solución digestora y el indicador de ferroína, en la valoración del FAS, así como en emplear volúmenes de reactivo diferentes en la ejecución del método y en el orden de adición de algunos reactivos de manera diferente a como se indica.
9. El sulfato de mercurio tomado con la espátula posee una variación de 17,2%, valor pequeño para un instrumento que no esta graduado, además de permitir eliminar hasta una concentración de 7.177 ppm de iones cloruro que interfieren en la muestra.
10. La DQO determinada empleando el método utilizado en el LEPA permite adecuadamente un análisis desde 100 ppm hasta 600 ppm. La correlación $Y = 0,9456X + 8,525$ obtenida para las soluciones patrones es muy cercana a la ideal, y cuyo límite de confianza superior es $Y = 0,9557X + 17,741$ mientras que el inferior es $Y = 0,9354X - 6,912$.
11. La desviación estándar de la ecuación de regresión obtenida utilizando el Minitab 16 es de ± 20 ppm para los patrones, lo que sugiere que el método del LEPA posee igual exactitud pero menos precisión que el método estandarizado.
12. La rectas de regresión para los distintos niveles de contaminación con peróxido de hidrógeno, tanto para soluciones patrones y muestras de ESCA indican que la influencia de la sustancia es directamente proporcional a la concentración de la misma.
13. La correlación que mejor representa influencia del peróxido de hidrógeno sobre el parámetro de la DQO para las soluciones patrones contaminadas, esta definida como: $DQO_{real} = DQO_{Determinando} - 0,4518 * [H_2O_2] + 0,0001 * [H_2O_2]^2$
14. La correlación que mejor representa el efecto del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras del proceso de saneamiento de Evergreen Service C.A. es: $DQO_{real} = DQO_{Determinado} - 0,4472 * [H_2O_2] + 0,0001 * [H_2O_2]^2$, en un rango de 0 a 500 ppm de peróxido de hidrógeno y con una lectura máxima de 600 ppm de DQO.

- 15.El proceso de saneamiento de ESCA cumple con el decreto 883 respecto al parámetro de la DQO, pero la metodología empleada para la determinación de la DQO no es la más adecuada, al no eliminar de forma eficiente la sustancia contaminante.

Conclusiones

RECOMENDACIONES

1. Realizar una caracterización más completa del agua proveniente del proceso de saneamiento del FOR, a fin de determinar posibles sustancias que intervengan en la acción del peróxido de hidrógeno sobre la DQO.
2. Realizar un estudio bibliográfico y experimental de la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno, así como la influencia de la temperatura y la luz sobre el mismo.
3. Estudiar con profundidad la diferencia entre la relación de eliminación del bisulfito de sodio con el peróxido de hidrógeno expresado en la literatura y el obtenido experimentalmente.

Recomendaciones

APÉNDICE A. METODOLOGÍAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂) Y DQO DE FORMA ESTANDARIZADA

En esta sección se describen detalladamente los reactivos a utilizar, equipos a emplear, así como cálculos y métodos de laboratorio establecidos para la determinación del peróxido de hidrógeno en distintos medios y a diversas concentraciones, así como también el método colorimétrico y volumétrico por reflujo cerrado para determinar la DQO de forma estandarizada

A.1. Métodos de determinación del peróxido de hidrógeno

A continuación se presentan una serie de métodos para la determinación de peróxido de hidrógeno tanto en grado reactivo como en presencia de otras sustancias.

A.1.1 Valoración con permanganato de potasio

- **Principio:** Este método utiliza la reducción del permanganato de potasio (KMnO₄) por parte del peróxido de hidrógeno en presencia del ácido sulfúrico.
- **Ámbito de aplicación:** Este método es adecuado para la medición de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que van desde 0,25% p/p (2.502,5 ppm) hasta 0,70%p/p (896.000 ppm).
- **Interferencias:** Cualquier sustancia que reduzca al permanganato de potasio en medio ácido, produce una interferencia positiva.
- **Reactivos:**
 - Ácido sulfúrico (H₂SO₄) grado reactivo
 - Permanganato de potasio (KMnO₄)
- **Procedimiento:**
 1. Transferir una alícuota a un vaso de precipitado y proceder a pesar en una balanza analítica.

Tabla A.1. Concentración esperada en diferentes masas de peróxido de hidrógeno para ejecutar el método de permanganato de potasio

Concentración esperada de H ₂ O ₂ (%p/p)	Cantidad de muestra sugerida (g)
0,25-1,0	100-250
1-3	30-100
3-10	10-30
10-35	3-10
35-70	1,5-3,0

2. Pasar la muestra pesada a un balón aforado de 250 mL y enrasar utilizando agua destilada.
3. Tomar una muestra con una pipeta volumétrica de 25 mL y pasar la muestra a una fiola de 500 mL que contiene 250 mL de agua destilada y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado.
4. Utilizar un dosificador y titular la solución en la fiola adicionando volumen de permanganato de potasio 0,3 N hasta obtener un color rosado.

• **Cálculo:**

$$Conc\ H_2O_2 = \frac{(Vol\ KMnO_4 * N * 17,01)}{masa\ H_2O_2} \quad (\text{Ecuación A.1})$$

Donde:

Conc H₂O₂: concentración de peróxido de hidrógeno (%p/p)

N: normalidad del permanganato de potasio (N)

Vol. KMnO₄: volumen de permanganato de potasio usado (mL)

Masa H₂O₂: masa de peróxido de hidrógeno (g)

(U.S. Peroxide ,2010)

A.1.2. Valoración con sulfato de cerio

- **Principio:** El contenido de peróxido de hidrógeno se determina mediante la titulación con sulfato de cerio estandarizado hasta el punto final de color azul claro con indicador de ferroína.
- **Ámbito de aplicación:** Este procedimiento es adecuado para la caracterización de soluciones con contenidos que van desde 1 a 30% p/p de contenido de peróxido de hidrógeno, ya sea en soluciones acuosas o mezclas de equilibrio (por ejemplo ácido peracético). Las concentraciones más altas se pueden determinar mediante la dilución de la muestra.
- **Interferencias:** Ninguna probable.
- **Reactivos:**
 Sulfato de cerio (0,1N)
 Indicador de ferroína
 Ácido sulfúrico (1:19)
- **Procedimiento:**
 1. Medir 150mL de ácido sulfúrico en un matraz de 500 mL y sumergir el matraz en agua con suficiente hielo triturado para mantener la temperatura por debajo de 100 °C durante la primera valoración.
 2. Añadir 2 a 3 gotas de indicador de ferroína y valorar con sulfato de cerio (0,1 N) hasta obtener un color azul pálido.
 3. Pesar una masa de la muestra en una balanza analítica siguiendo lo establecido en la tabla A.2 para la cantidad de peróxido de hidrógeno esperado

Tabla A.2 Concentración esperada en diferentes masas de peróxido de hidrógeno para ejecutar el método de sulfato de cerio.

Concentración esperada de H ₂ O ₂ (%p/p)	Cantidad de muestra sugerida (g)
1-3	5-15
3-10	1,5-5
10-30	0,5-1,5

4. Añadir la masa de muestra en el envase con hielo
5. Empezar la valoración con sulfato de cerio hasta obtener como punto final un color azul.

- **Cálculo:**

$$\text{Conc } H_2O_2 = \frac{A * N * 1,701}{W} \quad (\text{Ecuación A.2})$$

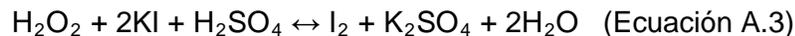
Donde:

- Conc. H₂O₂: concentración de peróxido de hidrógeno (% p/p)
- A: volumen de sulfato de cerio (mL)
- N: normalidad de sulfato de cerio (N)
- W: masa de muestra (g)

(U.S. Peroxide., 2010)

A.1.3. Valoración yodométrica

- **Principio:** El peróxido de hidrógeno oxida al yoduro en yodo elemental en presencia de ácido sulfúrico y catalizador de molibdato de amonio (véase ecuación A.3). El yodo formado luego se procede a valorar con solución de tiosulfato de sodio (véase ecuación 2.21), utilizando como indicador almidón.



- **Ámbito de aplicación:** Este método es menos preciso que la valoración con permanganato de potasio, pero tiene la ventaja de ser menos susceptible a las interferencias de compuestos orgánicos, y es más adecuado para medir niveles de peróxido de hidrógeno en partes por millón (ppm)
- **Interferencias:** Otros agentes oxidantes también producen la oxidación del yodo, mientras que la reducción de algunos agentes así como también los compuestos orgánicos no saturados reaccionan con el yodo liberado. La contribución de otros agentes oxidantes se puede determinar si se omite el ácido y el catalizador de molibdato.
- **Reactivos:**
 - Solución de yoduro de potasio (1% p/v)
 - Solución de molibdato de amonio
 - Solución de ácido sulfúrico (1:4)

Indicador de almidón

- **Procedimiento:**

1. Se añaden a un vaso de precipitado 10 mL de la disolución ácida, compuesta al 20% v/v de ácido sulfúrico y contiene 180 mg/L de molibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y 10 mL de una solución de yoduro de potasio (KI) al 1% p/v.
2. Se añade un volumen conocido de muestra. La solución toma un color amarillo.
3. Se comienza a valorar con una solución 0,1 N de tiosulfato de sodio. Cuando la solución tome un color amarillo brillante o dorado, añadir unas gotas de solución de almidón al 1 % como indicador. El color de la solución pasará a azul oscuro.
4. Se continúa valorando hasta la desaparición de color de la solución.

- **Calculo:**

$$C_{H_2O_2} = \frac{A}{B} * 1700 \quad (\text{Ecuación A.4})$$

Donde:

Conc: concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)

A: Volumen de tiosulfato de sodio (mL)

B: Volumen de muestra tomada (mL)

(U.S. Peroxide., 2010) y (Martínez, 2008)

A.1.4. Determinación espectrofotométrica utilizando oxalato de titanio

- **Principio:** La muestra se aclara con un pretratamiento utilizando cloruro de aluminio y una solución de hidróxido de sodio, donde luego el peróxido de hidrógeno reacciona con el oxalato titánico de potasio en solución ácida para formar el complejo ácido pertitánico de color amarillo. El complejo de color se mide espectrofotométricamente a 400 nm.
- **Ámbito de aplicación:** Este método es adecuado para la determinación de peróxido de hidrógeno en los efluentes acuosos y aguas residuales en el rango de 0,1 a 50 mg/L (ppm).
- **Interferencias:** Formación del complejo peroxititanio al reaccionar con el peróxido de hidrógeno. Las aguas residuales que poseen un fuerte color amarillo de fondo pueden afectar la precisión. Colores de fondo normales se pueden reducir mediante el filtrado de

la muestra, o compensar con una reducción a cero de un espacio en blanco de la muestra sin tratar. El método incluye una etapa de pretratamiento de floculación para eliminar la materia en suspensión utilizando cloruro de aluminio (AlCl₃) y un paso que utiliza hidróxido de sodio (NaOH), pero el cual se puede omitir para aguas claras.

- **Reactivos:** Todos los reactivos deben ser de calidad analítica, salvo que se indique lo contrario:
 - Solución de permanganato de potasio (0,1 N).
 - Solución de cloruro de aluminio (484 g/L).
 - Solución de oxalato titánico de potasio (50 g/L).
 - Solución de hidróxido de sodio (240 g/L).
 - Solución de ácido sulfúrico A (1:9).
 - Solución de ácido sulfúrico B (1+17).
 - Soluciones estandarizadas de peróxido de hidrógeno.
- **Aparatos:** Espectrofotómetro capaz de medir la absorción a una longitud de onda de 400 nm y equipado con celdas con una longitud de paso de luz entre 10 mm y 40 mm en las celdas de cristal.
- **Procedimiento:** en este se señalan todos los pasos para la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno

✓ *Preparación de la curva de calibración:*

1. Utilizando una pipeta volumétrica añadir el volumen de peróxido de hidrógeno que se señala en la siguiente tabla en una serie de balones aforados de 25mL.

Tabla A.3. Parámetros para generar la curva de calibración

Volumen de solución estándar de H ₂ O ₂ (mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Masa de H ₂ O ₂ tomada (ug)	0,0	1,0x (G/10)	2,0x (G/10)	3,0x (G/10)	4,0x (G/10)	5,0x (G/10)	6,0x (G/10)

2. Con una pipeta volumétrica agregar 2,5 mL de solución de ácido sulfúrico B (1+17) y se diluye cada solución hasta aproximadamente 20 mL mediante la adición de agua

desmineralizada. Mezclar bien y con una pipeta añadir 2 mL de solución de oxalato titánico de potasio (50 g/L), luego proceder a enrasar y diluir bien la solución.

✓ *Medición de las soluciones estándar:*

1. Ajuste el espectrofotómetro para medir la absorción a una longitud de onda de 400 nm y seleccionar una pareja de celdas de vidrio de 10 mm.
2. Ajustar el instrumento a cero utilizando agua desmineralizada en una de las celdas. En la otra celda ir determinando la absorción de cada una de las soluciones estándar. Proceder a restar la absorción de la solución estándar que no contiene peróxido de hidrógeno añadido al resto de las soluciones estándar.
3. Ajustar las densidades ópticas al contenido de peróxido de hidrógeno correspondientes a cada solución estándar. Trazar la recta que tenga el mejor ajuste a través de la serie de puntos y el origen para obtener la curva de calibración.
4. Repetir el proceso de medición con celdas de cristal de 40 mm para soluciones que contienen hasta 5 mL de solución de peróxido de hidrógeno.

✓ *Preparación y análisis de las soluciones:*

1. Llenar una botella de vidrio de 500 mL con la muestra, si es posible desde la fuente de suministro por medio de un tubo de goma hasta el envase receptor.
2. Con una pipeta por debajo de la superficie del líquido, añadir 1 mL de solución de cloruro de aluminio (484 g/L) y 1 mL de solución de hidróxido de sodio (240 g/L). Agitar bien y dejar reposar la muestra por 2 minutos, permitiendo la formación de un precipitado.
3. Tomar una muestra de 20 mL del sobrenadante y colocarla en un balón aforado de 25 mL. Preparar un blanco tomando con una pipeta 20 mL de agua destilada en un balón aforado de 25 mL.
4. Preparar una muestra de blanco tomando 20 mL del sobrenadante del proceso de clarificación en un balón aforado de 25 mL. Añadir 2,5 mL de ácido sulfúrico (1+17) y enrasar con agua desmineralizada.
5. Medir la absorción de la muestra, la solución de la muestra en blanco y la solución de reactivo en blanco como se describe. Restar la absorción de ambas soluciones blanco de la solución de estudio.

6. Relacionar la densidad óptica para obtener en la curva de calibración la masa de peróxido de hidrógeno. Luego de obtenida esta masa se entra a la ecuación y se calcula la concentración de reactivo

- **Cálculo:**

$$Conc = \frac{A}{20} \text{ (Ecuación A.5)}$$

Donde:

Conc: concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)

A: masa de peróxido de hidrógeno (ug)

(U.S. Peroxide., 2010)

A.1.5. Determinación espectrofotométrica utilizando bicarbonato y cobalto

- **Principio:** El peróxido de hidrógeno reacciona con iones cobalto para producir un complejo llamado peroxo-cobalto coloreado. Utilizando una longitud de onda de 260nm se puede establecer la concentración de reactivo en la solución.
- **Ámbito de aplicación:** Este método es muy bueno para los requerimientos de determinación de niveles de peróxido de hidrógeno en los alimentos donde se requiere una medición exacta de hasta 0,1 mg/L. Este método es adecuado para aplicaciones donde la matriz de agua es clara y libre de turbiedad. Las muestras que contienen más de 0,2 mg/L se pueden diluir con agua destilada hasta una concentración adecuada.
- **Interferencias:** Los agentes reductores tales como el bisulfito reaccionan con el complejo cobalto-peróxido de hidrógeno y provee falsos negativos. Además, cualquier contaminación que absorba luz ultravioleta a 250 nm puede afectar la precisión y la sensibilidad del método.
- **Reactivos:**
 - Solución de cobalto: disolviendo 19 g de CoSO₄·7H₂O en un litro de agua destilada.
 - Solución saturada de bicarbonato de sodio: solubilidad de 100 g por litro de agua.
 - Solución de hexametáfosfato de sodio: disolver 10 g de (NaPO₃)₆ en un litro de agua destilada.
 - Solución de permanganato de potasio 0,1 N.

Soluciones de peróxido de hidrógeno estandarizadas.

- **Aparatos:** Espectrofotómetro de UV-visible Varian modelo 634 o equivalente.
 - **Procedimiento:** En general: es importante que todos los equipos de prueba deben ser de plástico limpio (por ejemplo policarbonato o polietileno) o vidrio que pueda ser apaciguado por inmersión en ácido nítrico (HNO₃) al 10% durante 4 horas a 70°C o 20 horas a temperatura ambiente. El material de vidrio debe enjuagarse con agua destilada y secarse en un horno a 110°C. La cristalería pasivada debe almacenarse tapando la abertura con papel aluminio.
1. Normalización de la solución de peróxido de hidrógeno: Para la valoración de las soluciones de peróxido de hidrógeno que se van a utilizar como patrón se debe seguir el procedimiento de valoración usando permanganato de potasio (KMnO₄)
 2. Curva de calibración.
 - a. Adicionar 1mL de solución patrón con 1,5ppm de peróxido de hidrógeno a 79mL de agua destilada en un balón aforado de 100mL. Adicionar sucesivamente 1mL de solución de hexametáfosfato de sodio y 1mL de solución de cobalto y enrasar con la solución saturada de bicarbonato de sodio. Esta solución tiene específicamente una concentración de 0,015ppm
 - b. Tomar la solución preparada y colocarla en una celda de 5cm de cuarzo y medir su absorbancia a 260nm contra un blanco de reactivo en el mismo tipo de celda.
 - c. Repetir el procedimiento pero con 2mL de la solución de 1,5ppm de peróxido de hidrógeno y 78mL de agua destilada, 3mL de solución de H₂O₂ y 77mL de agua destilada; 6mL de solución de H₂O₂ y 74mL de agua destilada, 12mL de solución de H₂O₂ y 68mL de agua destilada. Esas soluciones tienen concentraciones de 0,03; 0,043; 0,09 y 0,18ppm respectivamente.
 - d. Con los puntos obtenidos trace la mejor línea de tendencia a través de los mismos.
 3. Análisis de las muestras
 - a. Para una muestra que contiene cerca de 0,1ppm de peróxido de hidrógeno tomar 80mL de muestra con una pipeta y colocarlo en un balón aforado de 100mL. Añadir sucesivamente 1mL de solución de hexametáfosfato y 1mL de solución de cobalto, luego enrasar hasta los 100mL utilizando la solución saturada de bicarbonato de sodio.

- b. Colocar la solución preparada en una celda de cuarzo y medir la absorbancia a 260nm frente a una solución blanco en una celda igual.
- c. Obtenida la absorbancia proceder a leer la correspondiente concentración en la curva de calibración.
- d. La concentración de peróxido de hidrógeno obtenida a partir de la curva se debe multiplicar por un factor de dilución de cinco cuartos (1,25) para obtener la concentración de dicho reactivo en la solución.

(U.S. Peroxide, 2010)

A.1.6. Determinación espectrofotométrica utilizando la enzima peroxidasa

- **Principio:** La enzima peroxidasa cataliza la transferencia de electrones del peróxido de hidrógeno a un indicador colorimétrico. La absorción de la luz a 596 nm de la muestra luego se compara con una curva de referencia la cual se prepara con una serie de patrones de dicho reactivo.
- **Ámbito de aplicación:** Este método es muy bueno para los requerimientos de determinación de niveles de peróxido de hidrógeno en los alimentos donde se requiere una medición exacta de hasta 0,1mg/L. Este método es adecuado para aplicaciones donde la matriz de agua es clara y libre de turbiedad. Las muestras que contienen más de 0,2mg/L se pueden diluir con agua destilada hasta una concentración adecuada.
- **Interferencias:** La reacción entre la enzima y el peróxido de hidrógeno suele ser muy selectiva y no suele ser objeto de interferencias. Sin embargo, la turbidez excesiva o cualquier contaminación que absorbe luz ultravioleta a 596 nm pueden afectar la precisión y la sensibilidad del método.
- **Reactivos:**
 - Peroxidasa (tipo II con 190 unidades de purpurogallin/mg)
 - Solución cristal leuco-violeta (Aldrich Chemical Company)
 - Solución buffer de acetato con un pH de 4,5
 - Soluciones patrón de peróxido de hidrógeno
- **Aparato:** Espectrofotómetro de UV-visible Varian modelo 634 o equivalente con celdas de 1cm.

- **Procedimiento:**

1. Normalización de la solución de peróxido de hidrógeno:

Para la valoración de las soluciones de peróxido de hidrógeno que se van a utilizar como patrón se debe seguir el procedimiento de valoración usando permanganato de potasio (KMnO₄)

2. Curva de calibración

- a. Añadir 0,11 mL de solución de peróxido de hidrógeno que contiene 1,5 ppm a 0,89mL de agua destilada en un vial de 20 mL. Añadir sucesivamente 1 mL de la solución de cristal leuco-violeta; 0,5 mL de solución de peroxidasa y 6 mL de solución buffer de acetato. Esta solución tiene una concentración de 0,01 ppm.
- b. Mezclar la solución y esperar cinco minutos al desarrollo del color.
- c. Colocar la solución en una celda de cuarzo de 1cm y medir la absorbancia a una longitud de onda de 596nm contra una solución de blanco.
- d. Repetir el procedimiento con 0,33mL de la solución de H₂O₂ de concentración 1,5ppm y con 9,67mL de agua destilada; 0,55 de solución de H₂O₂ y 9,45 mL de agua destilada; 1,1mL de solución diluida de H₂O₂ y 8,9mL de agua destilada; y 2,2mL de solución diluida de H₂O₂ y 7,8mL de agua destilada. Esas soluciones poseen concentraciones de 0,03; 0,05; 0,1 y 0,2ppm respectivamente
- e. Con los puntos obtenidos trace la mejor línea de tendencia a través de los mismos.

3. Análisis de las muestras

- a. Para una muestra que contiene cerca de 0,1 ppm de peróxido de hidrógeno tomar 10mL de muestra con una pipeta y colocarlo en un vial de 20 mL. Añadir sucesivamente 1 mL de solución cristal leuco-violeta, 0,5 mL de solución de peroxidasa y 5 mL de la solución buffer de acetato, mezclar bien la solución y esperar 5 minutos para que el color se desarrolle.
- b. Colocar la solución preparada en una celda de cuarzo de 1cm y medir la absorbancia a 596nm frente a una solución blanco en una celda igual.
- c. Obtenida la absorbancia proceder a leer la correspondiente concentración en la curva de calibración.
- d. La concentración de peróxido de hidrógeno obtenida a partir de la curva se debe multiplicar por un factor de dilución de cinco cuartos (1,6) para obtener la concentración de dicho reactivo en la solución, (U.S. Peroxide, 2010).

A.2. Métodos estandarizados de determinación de la DQO

A continuación se presentan una serie de métodos para la determinación de la DQO de forma estandarizada según el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

A.2.1. Método volumétrico de determinación de la DQO

- **Preparación de las solución digestora 0,1N**
 - a. Pesar en una balanza 4,903g de K₂Cr₂O₇.
 - b. Secar en una estufa el K₂Cr₂O₇ a 150°C por 2 horas.
 - c. Colocar la muestra en un desecador.
 - d. Esperar a que la muestra se enfríe.
 - e. Colocar la muestra en un balón aforado de 1000mL.
 - f. Medir en un cilindro graduado 167mL H₂SO₄.
 - g. Adicionar el acido en el balón aforado de forma lenta ya que la solución se calienta.
 - h. Pesar en una balanza 33,3g de HgSO₄, empleando todos los equipos de seguridad ya que el producto es toxico.
 - i. Pasar la muestra al balón aforado.
 - j. Enrasar el balón aforado.
 - k. Pasar el contenido a un frasco de vidrio color ámbar de 1000mL para almacenarlo

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Preparación de la solución catalizadora (H₂SO₄ y Ag₂SO₄)**
 - a. Establecer el volumen a preparar ya que el método no establece un volumen de solución en específico.
 - b. Pesar en una balanza analítica el Ag₂SO₄, este valor depende del volumen que se desea preparar
 - c. Añadir sulfato de plata en H₂SO₄ en una relación de 5,5 g Ag₂SO₄ /kg de H₂SO₄.
 - d. Dejar reposar la solución por 1 o 2 días.
 - e. Almacenar en el envase hasta su uso.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Preparación del indicador de ferroína**
 - a. Pesar 1,485g de 1,10 fenantrolina monohidratada
 - b. Pesar 695mg de FeSO₄.7H₂O.

- c. Pasar ambos sólidos a un balón aforado.
- d. Enrasar el balón aforado de 100mL con agua destilada.
- e. Pasar el indicador a un balón más grande y diluir en agua destilada en una relación 4+1.
- f. Pasar el indicador a un envase color ámbar.
- g. Almacenar la solución refrigerada en un envase color ámbar.

(Clesceri *et. al*, 1998)

• **Preparación de sulfato ferroso amoniacal (FAS) (0,1M)**

- a. Pesar en una balanza 39,2 g de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O.
- b. Medir en un cilindro graduado 20 mL de H₂SO₄.
- c. Colocar la masa y el ácido en un balón aforado de 1000 mL de forma lenta ya que la solución se calienta.
- d. Enrasar el balón aforado con agua destilada.
- e. Pasar el contenido a un envase color ámbar para almacenar.

(Clesceri, *et. al*, 1998.)

• **Estandarización del sulfato ferroso amoniacal**

- a. Medir con una pipeta volumétrica 5 mL de solución digestora.
- b. Añadir en una fiola grande la solución digestora.
- c. Medir en un cilindro 10 mL de agua destilada.
- d. Añadir el agua a la fiola.
- e. Medir con un cilindro graduado 30 mL de H₂SO₄.
- f. Adicionar el ácido a la fiola
- g. Añadir 2 a 3 gotas de indicador.
- h. Valorar la solución utilizando el FAS.
- i. Anotar el volumen utilizado para que la solución cambie de verde- azul a marrón rojizo.
- j. Calcular la concentración del FAS con la ecuación A.6)

$$Conc. FAS = \frac{Vol.K_2Cr_2O_7}{Vol.FAS} * 0,1 \quad (\text{Ecuación A.6})$$

Donde:

Conc. FAS= concentración del FAS (M)

Vol. K₂Cr₂O₇= volumen de dicromato de potasio (mL)

Vol. FAS=Volumen de sulfato ferroso amoniacal (mL)

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Preparación de solución patrón de ftalato ácido de potasio (KHP) de 500ppm de DQO**

- a. Pesar en una balanza analítica 425 mg de KHP.
- b. Secar en la estufa a 110 °C la masa pesada hasta obtener el peso constante.
- c. Pasar la muestra a un desecador.
- d. Esperar que la muestra se enfríe.
- e. Colocar la muestra en un balón aforado de 1.000 mL.
- f. Enrasar el balón aforado con agua destilada.
- g. Pasar el contenido a un envase color ámbar para almacenar.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Ejecución del método volumétrico estandarizado de determinación de la DQO**

- a. Tomar los tubos y tapas y lavarlos con solución 20% de H₂SO₄.
- b. Medir con una pipeta volumétrica el volumen a usar para el blanco y para el patrón siguiendo lo establecido en la tabla 4.10.
- c. Añadir el volumen de muestra en el tubo.
- d. Medir con una pipeta volumétrica el volumen de solución digestora.
- e. Añadir el volumen de solución digestora en el tubo.
- f. Medir con una pipeta graduada el volumen de solución catalizadora.
- g. Añadir el volumen de solución catalizadora en el tubo.
- h. Tapar los tubos.
- i. Proceder a invertir los tubos y agitarlos con cuidado ya que los mismos se calientan.
- j. Precalentar el bloque digestor hasta 150 °C.
- k. Colocar los tubos en el bloque digestor.
- l. Tapar el bloque digestor.
- m. Dejar los tubos en digestión por 2 horas.

- n. Retirar los tubos de la plancha y colocarlos en una gradilla empleando una pinza para ello.
- o. Esperar que se enfríen hasta temperatura ambiente.
- p. Remover la tapa de los tubos.
- q. Transferir el contenido de los tubos a unas fiolas en una campana.
- r. Limpiar el tubo con agua destilada.
- s. Vaciar el contenido del tubo en la fiola.
- t. Añadir indicador de ferroína a la fiola.
- u. Colocar en la fiola un agitador magnético.
- v. Colocar la fiola en una plancha de agitación.
- w. Valorar la solución utilizando FAS 0,1 M hasta que cambie de color de verde-azul a marrón rojizo y que dicho cambio dure más de 1 minuto.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

A.2.2. Método colorimétrico de determinación de la DQO

- **Solución digestora de alto rango (0,219N)**
 - a. Pesar en una balanza 10,216 g de K₂Cr₂O₇.
 - b. Secar en una estufa el K₂Cr₂O₇ a 150 °C por dos horas.
 - c. Colocar la muestra en un desecador.
 - d. Esperar a que la muestra se enfríe hasta temperatura ambiente.
 - e. Colocar la muestra en un balón aforado de 1.000 mL y enrasar con agua destilada.
 - f. Medir en un cilindro graduado 167 mL de H₂SO₄.
 - g. Adicionar el ácido en el balón con cuidado ya que la solución se calienta.
 - h. Pesar en una balanza 33,3 g de HgSO₄ con todos los equipos de seguridad ya que el producto es tóxico.
 - i. Pasar la muestra a el balón aforado y enrasar con agua destilada
 - j. Pasar del balón a un envase color ámbar para su almacenamiento.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Solución digestora de alto rango (0,02188N)**
 - a. Pesar en una balanza 1,022 g de K₂Cr₂O₇.
 - b. Secar en una estufa el K₂Cr₂O₇ a 150 °C por dos horas.
 - c. Colocar la muestra en un desecador.

- d. Esperar a que la muestra se enfríe hasta temperatura ambiente.
- e. Colocar la muestra en un balón aforado de 1.000 mL y enrasar con agua destilada.
- f. Medir en un cilindro graduado 167 mL de H₂SO₄.
- g. Adicionar el ácido en el balón con cuidado ya que la solución se calienta.
- h. Pesar en una balanza 33,3 g de HgSO₄ con todos los equipos de seguridad ya que el producto es tóxico.
- i. Pasar la muestra al balón aforado y enrasar con agua destilada.
- j. Pasar del balón a un envase color ámbar para su almacenamiento.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Preparación de la solución catalizadora (H₂SO₄ y Ag₂SO₄)**

- f. Establecer el volumen a preparar ya que el método no establece un volumen de solución en específico.
- g. Pesar en una balanza analítica el Ag₂SO₄, este valor depende del volumen que se desea preparar
- h. Añadir sulfato de plata en H₂SO₄ en una relación de 5,5 g Ag₂SO₄ /kg de H₂SO₄.
- i. Dejar reposar la solución por 1 o 2 días.
- j. Almacenar en el envase hasta su uso.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Preparación de solución patrón de ftalato ácido de potasio (KHP) de 500ppm de DQO**

- a. Pesar en una balanza analítica 425 mg de KHP.
- b. Secar en la estufa a 110 °C la masa pesada hasta obtener el peso constante.
- c. Pasar la muestra a un desecador.
- d. Esperar que la muestra se enfríe.
- e. Colocar la muestra en un balón aforado de 1.000 mL.
- f. Enrasar el balón aforado con agua destilada.
- g. Pasar el contenido a un envase color ámbar para almacenar.

(Clesceri, *et. al*, 1998)

- **Creación de la curva de calibración espectrofotométrica**

- a. Preparar 5 patrones de diferentes concentraciones de KHP

- b. Aplicar el procedimiento para la ejecución del método volumétrico desde el paso A hasta el P.
- c. Colocar el blanco en la celda.
- d. Leer la absorbancia del blanco a 420 nm o 600 nm y graduar en cero (420 nm determina la cantidad de ion Cr₂O₇²⁺ y 600 nm la del ion Cr³⁺)
- e. Desechar la muestra de la celda.
- f. Añadir muestra a analizar a la celda.
- g. Leer la absorbancia a 420 nm o 600 nm.
- h. Conociendo la absorbancia y las concentraciones de las soluciones generar la curva de calibración, restando el blanco de cada absorbancia leída

(Clesceri, *et. al*, 1998)

• **Ejecución del método colorimétrico estandarizado de determinación de la DQO.**

- a. Aplicar el procedimiento para la ejecución del método volumétrico desde el paso A hasta el P.
- b. Colocar el blanco en la celda.
- c. Leer la absorbancia del blanco a 420 nm o 600 nm y graduar en cero.
- d. Desechar el blanco.
- e. Añadir muestra a analizar a la celda.
- f. Leer la absorbancia a 420 nm o 600 nm.
- g. Comparar el resultado obtenido con el valor de la curva de calibración

(Clesceri, *et. al*, 1998)

APENDICE B. MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EMPLEADO POR ESCA

En esta sección se describe detalladamente los reactivos a utilizar, equipos a emplear y el método de laboratorio que utiliza Evergreen Service C.A. para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), también se presenta el diagrama de proceso original, a partir del cual se generó el utilizado para realizar dicho estudio

Figura B.1. Diagrama de proceso

RESUMEN						Nombre del proceso: _____	
	Actual		Propuesto		Diferencias		Hombre [] Material [] _____
	N	Tiempo	N	Tiempo	N	Tiempo	
<input type="radio"/> Operación							Se inicia en _____
<input type="checkbox"/> Transporte							Se termina en: _____
<input type="checkbox"/> Inspección							Hecho por: _____
<input type="checkbox"/> Demora							
<input type="checkbox"/> Almacenaje							

Descripción del método	OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Cantidad	Tiempo	ANÁLISIS					Observaciones	ACCIÓN								
				¿Por qué?						Eliminar	Confirmar	Cambio		Persona	Mejorar			
				¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Quién?	¿Cómo?				Secuencia	Lugar					
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	
	<input type="radio"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																	

Ramírez, C. 2005

B.1. Método colorimétrico de determinación de la DQO empleado por ESCA.

En esta sección se muestra el método empleado por ESCA en la determinación de la DQO, así como la preparación de los reactivos usados, empleando el formato desarrollado

Tabla B.1. Preparación de la solución digestora alto rango para el análisis de la DQO

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Solución digestora de alto rango					
☆	Preparación	2	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	2	Fecha: 4/4/2011					
⇨	Transporte	4						
□	Inspección	0						
D	Demora	1						
▽	Almacenaje	1						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1. Pesar en una balanza $K_2Cr_2O_7$	☆○⇨□D▽					10,216 g		
2. Secar en una estufa $K_2Cr_2O_7$ a $150^{\circ}C$	☆●⇨□D▽					10,216 g	2 horas	
3. Colocar la muestra en un desecador	☆○●⇨□D▽							
4 Esperar a que la muestra se enfríe hasta temperatura ambiente	☆○⇨□●D▽						Indefinido	
5. Colocar la muestra en un balón aforado y enrasar con agua destilada	☆○●⇨□D▽					1000 mL		
6. Medir en un cilindro graduado H_2SO_4	☆●⇨□D▽					167 mL		
7. Adicionar el acido en el balón	☆○●⇨□D▽				X	1000 mL		Esto debe hacerse lentamente
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla B.1. Preparación de la solución digestora alto rango para el análisis de la DQO (Continuación)

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Solución digestora de alto rango					
☆	Preparación	2	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	2	Fecha: 4/4/2011					
⇨	Transporte	4						
□	Inspección	0						
D	Demora	1						
▽	Almacenaje	1						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
8. Pesar en una balanza HgSO ₄	★○⇨□D▽				X	33,3 g		Con todos los equipos de seguridad ya que el producto es toxico
9. Pasar la muestra a el balón aforado	☆○■□D▽							
10 Pasar la solución 0,219N del balón aforado a un envase color ámbar	☆○⇨□D▽			X				Luego de terminado todo el proceso
Elaborado por: Carlos Galindo	Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla B.2. Preparación de la solución digestora bajo rango para el análisis de la DQO

RESUMEN			Nombre del método:				Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.		
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método:				Solución digestora de bajo rango		
☆	Preparación	2	Hecho por:				Carlos Galindo		
○	Operación	2	Fecha:				5/4/2011		
→	Transporte	4	Análisis						
□	Inspección	0	¿Por qué?				Cantidad	Tiempo	Observaciones
D	Demora	1	¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
▽	Almacenaje	1							
1. Pesar en una balanza $K_2Cr_2O_7$	★○→□D▽						1,022 g		
2. Secar en una estufa $K_2Cr_2O_7$ a $150^{\circ}C$	★●→□D▽						1,022 g	2 horas	
3. Colocar la muestra en un desecador	★○→□D▽								
4 Esperar a que la muestra se enfríe	★○→□●▽							Indefinido	
5. Colocar la muestra en un balón aforado hasta temperatura ambiente	★○→□D▽						1000 mL		
6. Medir en un cilindro graduado H_2SO_4 y enrasar con agua destilada	★●→□D▽						167 mL		
7. Adicionar el acido en el balón	★○→□D▽					X	1000 mL		Esto debe hacerse lentamente
8. Pesar en una balanza $HgSO_4$	★○→□D▽					X	33,3 g		Con todos los equipos de seguridad ya que el producto es toxico
9. Pasar la muestra a el balón aforado	★○→□D▽								
10 Pasar la solución 0,02188N del balón a un envase color ámbar	★○→□D▽				X				Luego de finalizado todo el proceso
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla B.3. Preparación de la solución catalizadora (H₂SO₄ y Ag₂SO₄) empleada por ESCA en la determinación de la DQO

RESUMEN			Nombre del método:				Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.		
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método:				Solución catalizadora (H ₂ SO ₄ y Ag ₂ SO ₄)		
☆	Preparación	2	Hecho por:				Carlos Galindo		
○	Operación	1	Fecha:				6/4/2011		
⇨	Transporte	1	Análisis						
□	Inspección	0	¿Por qué?				Cantidad	Tiempo	Observaciones
D	Demora	1	¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
▽	Almacenaje	1							
1. Establecer el volumen a preparar	☆○⇨□D▽	X						El método no establece un volumen de solución específico	
2. Pesar en una balanza analítica el Ag ₂ SO ₄	☆○⇨□D▽	X		X				Este valor depende de la cantidad que se desea preparar	
3. Añadir sulfato de plata en H ₂ SO ₄	☆●⇨□D▽						Relación 5,5 g Ag ₂ SO ₄ /kg de H ₂ SO ₄		
4. Dejar reposar la solución	☆○⇨□●D▽							1 a 2 días	
5. Pasar a un envase ámbar	☆○●⇨□D▽								
6. Almacenar en el envase hasta su uso	☆○⇨□D▼					X		Al terminar todo el proceso	
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla B.4. Desarrollo de las soluciones patrones de ftalato ácido de potasio (KHP) usadas por ESCA

RESUMEN			Nombre del método:		Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.			
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método:		Ftalato acido de potasio (KHP)			
☆	Preparación	1	Hecho por:		Carlos Galindo			
○	Operación	2	Fecha:		7/4/2011			
⇨	Transporte	3						
□	Inspección	0						
D	Demora	1						
▽	Almacenaje	1						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1 Pesar en una balanza el KHP	☆○⇨□D▽					425 mg		
2 Secar en la estufa a 110°C	☆●⇨□D▽					425 mg	Hasta obtener un peso constante	
3. Pasar la muestra a un desecador	☆○●⇨□D▽							
4. Esperar que la muestra se enfríe	☆○⇨□●D▽							
5. Colocar la muestra en un balón aforado	☆○●⇨□D▽					1000 mL		
6. Enrasar el balón aforado con agua destilada	☆●⇨□D▽							
7 Pasar el contenido a un envase color ámbar	☆○●⇨□D▽					1000 mL		
8 Almacenar en el envase color ámbar la solución de 500ppm de DQO	☆○⇨□D▼				X		Hasta su uso. Máximo una semana	Luego de finalizado el proceso
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez			Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

Tabla B.5. Desarrollo de la curva de calibración espectrofotométrica

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Curva de calibración espectrofotométrica					
☆	Preparación	6	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	10	Fecha: 8/4/2011					
⇨	Transporte	5						
□	Inspección	0						
D	Demora	2						
▽	Almacenaje	0						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
1 Preparar soluciones de diferentes concentraciones de KHP	☆●⇨□D▽							
2. Tomar los tubos y tapas, lavarlos con solución 20% de H ₂ SO ₄	★○⇨□D▽							
3. Medir con una pipeta volumétrica el volumen de muestra	☆●⇨□D▽				X	Depende del tamaño del tubo		Este procedimiento se debe realizar con muestras de trabajo y agua destilada (blanco)
4. Añadir el volumen de muestra en el tubo	☆○●⇨□D▽							
5. Medir con una pipeta volumétrica el volumen de solución digestora	☆●⇨□D▽					Depende del tamaño del tubo		
6. Añadir el volumen de solución digestora en el tubo	☆○●⇨□D▽							
7. Medir con una pipeta graduada el volumen de solución catalizadora	☆●⇨□D▽					Depende del tamaño del tubo		
8. Añadir el volumen de solución catalizadora en el tubo	☆○●⇨□D▽							
9. Tapar los tubos	★○⇨□D▽							
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra		

**Tabla B.5. Desarrollo de la curva de calibración espectrofotométrica
(Continuación)**

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.					
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Curva de calibración espectrofotométrica					
☆	Preparación	6	Hecho por: Carlos Galindo					
○	Operación	10	Fecha: 8/4/2011					
⇨	Transporte	5						
□	Inspección	0						
D	Demora	2						
▽	Almacenaje	0						
Descripción del método	PREPARACIÓN OPERACIÓN TRANSPORTE INSPECCIÓN DEMORA ALMACENAJE	Análisis				Cantidad	Tiempo	Observaciones
		¿Por qué?						
		¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?			
10. Proceder a invertir los tubos y agitarlos	★○⇨□D▽				X			Tener cuidado que la solución se calienta
11. Precalentar el bloque digestor hasta 150°C	★○⇨□D▽							
12. Colocar los tubos en el bloque digestor	☆●⇨□D▽					2 horas		
13. Tapar el bloque digestor	☆●⇨□D▽				X			Emplear una pinza ya que los mismos se encuentran a elevada temperatura
14. Dejar los tubos en digestión	☆○⇨□●D▽							
15. Retirar los tubos de la plancha y colocarlos en una gradilla	☆○●⇨□D▽							
16. Esperar que se enfríen hasta temperatura ambiente	☆○⇨□●D▽							
17. Remover la tapa de los tubos	☆●⇨□D▽							
18. Colocar el blanco en la celda	☆○●⇨□D▽							
19. Leer la absorbancia del blanco a 420nm o 600nm y graduar en cero	☆●⇨□D▽	X						420nm determina la cantidad de ion $Cr_2O_7^{2+}$ y 600nm la del ion Cr^{3+}
20. Desechar la muestra de la celda	★○⇨□D▽							
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez			Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

**Tabla B.5. Desarrollo de la curva de calibración espectrofotométrica
(Continuación)**

RESUMEN			Nombre del método: Método colorimétrico de determinación de la DQO utilizado por ESCA.				Cantidad	Tiempo	Observaciones
Símbolo	Proceso	Cantidad	Fase del método: Curva de calibración espectrofotométrica						
☆	Preparación	6	Hecho por: Carlos Galindo						
○	Operación	10	Fecha: 8/4/2011						
⇨	Transporte	5	Análisis						
□	Inspección	0	¿Por qué?						
D	Demora	2	¿Qué es?	¿Dónde es?	¿Cuándo es?	¿Cómo?	Cantidad	Tiempo	Observaciones
▽	Almacenaje	0	PREPARACIÓN	OPERACIÓN	TRANSPORTE	INSPECCIÓN			
21	Añadir muestra a analizar a la celda	☆ ○ ⇨ □ D ▽							
22	Leer la absorbancia a 420nm o 600nm	☆ ● ⇨ □ D ▽							
23	Conociendo la absorbancia y las concentraciones de las soluciones generar la curva de calibración, restando el blanco de cada absorbancia leída	☆ ● ⇨ □ D ▽							
Elaborado por: Carlos Galindo		Revisado por: Tutor Industrial, Ing. Luz Gómez				Aprobado por: Tutor académico: Prof. Adrián Sierra			

APÉNDICE C. TABLAS DE DATOS RECOLECTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA DQO Y EL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En esta sección se presentan los datos tabulados correspondientes a los ensayos realizados a nivel de laboratorio, necesarios para el estudio del análisis influencia del peróxido de hidrógeno en el análisis de determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).

C.1. Datos recopilados para el análisis de la DQO en soluciones patrones

A continuación se muestran los volúmenes recopilados durante la valoración de las soluciones patrones preparadas.

Tablas C.1. Valoración de la DQO en soluciones patrones de KHP

Fecha: 9/2/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,733
	1,690
100	1,492
	1,498
200	1,247
	1,277
300	0,928
	1,001
400	0,686
	0,699
500	0,446
	0,428
Valoración del FAS	10,590

Tablas C.1. Valoración de la DQO en soluciones patrones de KHP (Continuación)

Fecha: 14/2/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,777
	1,887
200	1,350
	1,282
	1,389
300	1,052
	1,141
	1,096
400	0,841
	0,893
	0,886
500	0,537
	0,541
	0,592
Valoración del FAS	10,873

Fecha: 16/2/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,724
	1,669
300	1,040
	1,008
400	0,791
	0,715
500	0,548
	0,522
Valoración del FAS	9,978

Fecha: 2/5/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,567
	1,585

Apéndice C. Tablas de datos recolectados

Tablas C.1. Valoración de la DQO en soluciones patrones de KHP (Continuación)

Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
200	0,956
	1,002
	1,132
	1,069
300	0,828
	0,788
	0,843
	0,813
400	0,627
	0,619
	0,657
	0,620
500	0,349
	0,349
	0,299
	0,390
600	0,242
	0,114
	0,176
	0,077
Valoración del FAS	10,005

Fecha: 3/5/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
Blanco	1,570
	1,568
	1,604
200	1,112
	1,057
	1,095
300	0,893
	0,829
	0,830
	0,822
400	0,619
	0,590

Tablas C.1. Valoración de la DQO en soluciones patrones de KHP (Continuación)

Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS \pm 0,001}$)mL
400	0,569
	0,603
500	0,350
	0,356
	0,272
	0,290
600	0,119
	0,134
	0,186
	0,100
Valoración del FAS	9,909

Fecha: 2/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS \pm 0,001}$)mL
Blanco	1,863
	1,890
	1,851
100	1,576
	1,616
	1,601
	1,574
	1,597
	1,604
	1,573
	1,567
700	1,556
	0,049
	0,048
	0,081
	0,064
	0,043
	0,094
	0,069
0,074	
0,051	
Valoración del FAS	10,110

C.2. Datos recopilados para el análisis de la DQO en soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada

A continuación se muestran los volúmenes recopilados durante la valoración de las soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada.

Tablas C.2. Valoración de la DQO en soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno

Fecha: 5/5/2011		Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	0	1,611
		1,582
		1,743
200	0	1,196
		1,211
		0,978
	100	0,905
		0,927
		1,052
	200	0,811
		0,814
		0,930
	300	0,823
0,868		
0,769		
400	0,796	
	0,719	
	0,638	
500	0,652	
	0,584	
	0,575	
Valoración del FAS		9,996

Tablas C.2. Valoración de la DQO en soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Fecha: 10/5/2011		Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	0	1,718
		1,720
300	0	0,940
		1,012
		0,985
	100	0,882
		0,882
		0,848
	200	0,784
		0,703
		0,715
	300	0,605
		0,633
		0,695
		0,538
	400	0,621
0,597		
0,477		
500	0,438	
	0,412	
	9,968	
Valoración del FAS		

Fecha: 20/5/2011		Analista: Carlos Galindo
Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	0	1,766
		1,753
400	0	0,731
		0,702
		0,723
	100	0,685
		0,593
		0,560

Tablas C.2. Valoración de la DQO en soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
400	200	0,578
		0,601
		0,559
	300	0,407
		0,458
		0,459
	400	0,330
		0,358
		0,322
	500	0,235
		0,226
		0,280
Valoración del FAS		10,414

C.3. Datos recopilados para el análisis de la DQO en muestras de la corriente final del proceso de tratamiento de ESCA contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada

A continuación se muestran los volúmenes recopilados durante la valoración de las muestras del proceso de saneamiento de ESCA contaminadas con peróxido de hidrógeno.

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA contaminadas con peróxido de hidrógeno

Fecha: 31/3/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,686
	1,582
0	1,209
	1,154
	1,240
100	1,003
	1,078
	1,031

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
200	0,961
	0,808
	0,920
300	0,799
	0,802
	0,744
400	0,636
	0,696
	0,656
500	0,665
	0,549
	0,670
Muestra original	1,156
	1,214
Valoración del FAS	10,271

Fecha: 5/4/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
Blanco	1,773
	1,810
0	1,235
	1,215
	1,116
100	1,034
	1,052
	1,072
200	0,925
	0,957
	1,005
300	0,615
	0,851
400	0,762
	0,715
500	0,634
	0,626
	0,683

Apéndice C. Tablas de datos recolectados

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Muestra original	1,115
	1,093
Valoración del FAS	10,595

Fecha: 18/5/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,891
	1,908
	1,860
0	1,029
	1,040
	1,032
100	0,941
	0,985
	1,006
200	0,843
	0,838
	0,870
300	0,818
	0,788
	0,809
400	0,650
	0,634
	0,675
500	0,605
	0,577
	0,597
Muestra original	1,033
	0,995
Valoración del FAS	10,254

Apéndice C. Tablas de datos recolectados

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Fecha: 3/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,885
	1,879
	1,853
	1,830
0	1,188
	1,047
	1,147
	1,144
100	1,022
	0,987
	1,053
200	0,979
	0,944
	0,974
300	0,802
	0,896
	0,887
400	0,851
	0,764
	0,804
500	0,706
	0,664
	0,642
Muestra original	0,995
Valoración del FAS	10,201

Fecha: 7/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,863
	1,881
	1,854
0	1,185
	1,156
	1,159

Apéndice C. Tablas de datos recolectados

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
100	1,078
	1,059
	1,002
200	0,879
	0,889
	0,911
300	0,855
	0,805
	0,862
400	0,742
	0,753
	0,671
500	0,720
	0,695
	0,681
Muestra original	0,997
	0,927
Valoración del FAS	10,209

Fecha: 9/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,829
	1,772
	1,836
0	1,043
	1,090
	1,046
100	0,964
	0,997
	0,910
200	0,948
	0,856
	0,946
300	0,880
	0,854
	0,873

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
400	0,749
	0,706
	0,765
500	0,702
	0,611
	0,562
Muestra original	0,891
	0,996
Valoración del FAS	10,402

Fecha: 13/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,462
	1,439
	1,397
0	0,727
	0,665
	0,706
100	0,585
	0,547
	0,565
200	0,477
	0,526
	0,519
300	0,344
	0,419
	0,451
400	0,352
	0,362
	0,329
500	0,219
	0,298
	0,276
Muestra original	0,580
	0,521
Valoración del FAS	8,002

Apéndice C. Tablas de datos recolectados

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Fecha: 15/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,395
	1,437
	1,401
0	0,707
	0,700
	0,641
100	0,531
	0,571
	0,540
200	0,463
	0,544
	0,539
300	0,392
	0,420
	0,415
400	0,365
	0,380
	0,428
500	0,259
	0,299
	0,315
Valoración del FAS	8,002

Fecha: 17/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$) mL
Blanco	1,326
	1,377
	1,393
	1,353
0	0,763
	0,750
	0,702
100	0,645
	0,627
	0,628

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
200	0,496
	0,516
	0,543
300	0,447
	0,455
	0,437
400	0,385
	0,317
	0,405
500	0,250
	0,348
	0,335
Muestra original	0,547
	0,555
	0,574
Valoración del FAS	8,069

Fecha: 29/6/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
Blanco	1,796
	1,770
	1,748
0	1,117
	0,995
	1,088
100	1,002
	0,949
	0,954
200	0,937
	0,891
300	0,836
	0,810
	0,806
400	0,716
	0,730
	0,745

Apéndice C. Tablas de datos recolectados

Tablas C.3. Valoración de la DQO en muestras de ESCA
contaminadas con peróxido de hidrógeno (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
500	0,651
	0,678
	0,633
Valoración del FAS	10,082

Fecha: 7/7/2011	Analista: Carlos Galindo
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Volumen de FAS utilizado ($V_{FAS} \pm 0,001$)mL
Blanco	1,803
	1,766
	1,746
	1,676
0	1,019
	1,080
	1,140
100	1,068
	0,985
200	0,983
	0,982
300	0,907
	0,875
400	0,745
	0,824
500	0,695
	0,707
Muestra original	0,975
	0,990
Valoración del FAS	10,181

C.4. Datos de la determinación de peróxido de hidrógeno en las muestras de la corriente final del proceso de saneamiento de ESCA

A continuación se muestran los volúmenes empleados durante la valoración de las muestras de ESCA empleando el método yodométrico de determinación de peróxido de hidrógeno

Tablas C.4. Valoración del peróxido de hidrógeno en muestras del proceso de saneamiento de ESCA

Analista: Carlos Galindo	
Fecha (día/mes/año)	Volumen de tiosulfato de sodio utilizado ($V_{Na_2S_2O_3} \pm 0,001$) mL
31/3/2011	0,458
5/4/2011	0,857 0,851
18/5/2011	1,065 1,054
3/6/2011	0,947 0,960
7/6/2011	1,052 1,036
9/6/2011	1,003 1,030
13/6/2011	0,943 0,949
17/6/2011	1,048 1,024
7/7/2011	1,012 0,965

APENDICE D. TABLAS DE RESULTADOS DE LAS CONCENTRACIONES OBTENIDAS PARA LAS DISTINTAS SOLUCIONES DE TRABAJO

En esta sección se presentan los resultados tabulados, correspondientes a los ensayos realizados a nivel de laboratorio para el estudio del análisis de determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), reflejando además las concentraciones de peróxido de hidrógeno obtenidas así como los datos históricos de los parámetros estudiados de forma continua en las muestras de ESCA.

D.1. Resultados obtenidos del análisis de la DQO en soluciones patrones

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la valoración de la DQO en soluciones patrones de KHP preparadas en el LEPA.

Tablas D.1. Estudio de la demanda química de oxígeno
en soluciones patrones de KHP

Fecha: 9/2/2011	
Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm
100	83 80
200	175 164
300	296 268
400	387 382
500	478 485
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0944

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.1. Estudio de la demanda química de oxígeno en soluciones patrones de KHP (Continuación)

Fecha: 14/2/2011	
Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO \pm 2)ppm
200	177
	202
	163
300	287
	254
	271
400	365
	345
	348
500	476
	475
	456
Valoración del FAS (C _{FAS} \pm 0,0002)M	0,0919

Fecha: 16/2/2011	
Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO \pm 2)ppm
300	263
	276
400	363
	393
500	460
	471
Valoración del FAS (C _{FAS} \pm 0,0002)M	0,1002

Fecha: 2/5/2011	
Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO \pm 2)ppm
200	249
	231
	179
	204
300	302
	318
	296
	308

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.1. Estudio de la demanda química de oxígeno en soluciones patrones de KHP (Continuación)

Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm
400	383
	386
	371
	385
500	495
	495
	515
	478
600	538
	589
	564
	604
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0999

Fecha: 3/5/2011

Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm
200	189
	211
	196
300	278
	303
	303
	306
400	388
	400
	408
	395
500	497
	494
	528
	520
600	590
	584
	563
	598
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,1009

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.1. Estudio de la demanda química de oxígeno en soluciones patrones de KHP (Continuación)

Fecha: 2/6/2011	
Concentración de KHP teórica (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO \pm 2)ppm
100	115
	100
	106
	116
	107
	104
	117
	119
	123
	700
720	
707	
714	
722	
702	
712	
710	
719	
Valoración del FAS (C _{FAS} \pm 0,0002)M	0,0989

D.2. Resultados del análisis de la DQO en soluciones patrones contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de la DQO para soluciones patrones contaminadas de forma controlada con peróxido de hidrógeno.

Tablas D.2. Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras patrones bajo contaminación controlada

Fecha: 5/5/2011			
Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
200	0	180 174 267	207
	100	296 287 237	273
	200	334 333 286	318
	300	329 311 351	330
	400	340 371 403	371
	500	397 425 428	417
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M		0,1000	

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.2. Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras patrones bajo contaminación controlada (Continuación)

Fecha: 10/5/2011			
Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
300	0	313	297
		284	
		295	
	100	336	340
		336	
		349	
	200	375	395
408			
403			
300	447	431	
	436		
	411		
400	474	455	
	441		
	450		
500	498	512	
	514		
	524		
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M		0,1003	

Fecha: 20/5/2011			
Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
400	0	395	400
		406	
		398	
	100	413	441
		448	
461			

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.2. Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras patrones bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de KHP teórica (ppm)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
400	200	454	453
		445	
		461	
	300	519	506
		500	
		500	
	400	549	546
		538	
		552	
	500	586	581
		589	
		568	
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M		0,0960	

D.3. Resultados del análisis de la DQO en muestras de la corriente final del proceso de tratamiento de ESCA contaminadas con peróxido de hidrógeno de forma controlada.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la determinación de la DQO en muestras de la corriente final del proceso de saneamiento de Evergreen Service C.A. contaminadas de forma controlada.

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO en muestras de ESCA bajo contaminación controlada

Fecha: 31/3/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	166 187 153	169

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
100	246 217 235	233
200	262 322 278	287
300	325 324 347	332
400	389 365 381	378
500	377 423 372	391
Muestra original	186 164	175
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0974	

Fecha: 5/4/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	210 218 255	228
100	286 279 272	279
200	327 315 297	313
300	444 355	400

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
400	389 406	398
500	437 440 418	432
Muestra original	255 264	260
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0944	

Fecha: 18/5/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	334 330 333	333
100	369 352 343	355
200	407 409 396	404
300	417 428 420	422
400	482 489 473	481
500	500 511 503	505

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio (\overline{DQO} ±2)ppm
Muestra original	333 348	340
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0975	

Fecha: 3/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio (\overline{DQO} ±2)ppm
0	264 319 280 281	286
100	329 343 317	330
200	346 360 348	351
300	416 379 382	392
400	396 430 415	414
500	453 470 478	467
Muestra original	340	340
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0980	

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Fecha: 7/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	267 278 277	274
100	309 316 339	321
200	387 383 374	381
300	396 416 393	402
400	440 436 468	448
500	449 459 464	457
Muestra original	340 368	354
Valoración del FAS (C _{FAS} ±0,0002)M	0,0980	

Fecha: 9/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	296 278 295	289
100	326 314 347	329

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
200	332	344
	368	
	333	
300	359	363
	369	
	361	
400	409	412
	425	
	403	
500	427	457
	462	
	481	
Muestra original	354	334
	314	
Valoración del FAS (C _{FAS} ±0,0002)M	0,0961	

Fecha: 13/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	353	367
	384	
	363	
100	424	433
	443	
	434	
200	478	463
	453	
	457	
300	544	514
	507	
	491	

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
400	540	542
	535	
	552	
500	607	584
	567	
	578	
Muestra original	426	441
	456	
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,1250	

Fecha: 15/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	352	364
	355	
	385	
100	440	432
	420	
	435	
200	474	448
	433	
	436	
300	509	501
	495	
	498	
400	523	510
	515	
	491	
500	576	560
	556	
	548	
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,1249	

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Fecha: 17/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\bar{DQO} \pm 2$)ppm
0	310	323
	317	
	342	
100	371	377
	381	
	380	
200	448	437
	438	
	424	
300	474	474
	470	
	479	
400	506	514
	541	
	495	
500	576	544
	525	
	532	
Muestra original	422	416
	418	
	408	
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,1239	

Fecha: 29/6/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\bar{DQO} \pm 2$)ppm
0	260	280
	308	
	271	
100	305	319
	326	
	324	

Apéndice D. Tablas de resultados de las concentraciones obtenidas

Tablas D.3 Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la DQO
en muestras de ESCA bajo contaminación controlada (Continuación)

Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
200	331 349	340
300	371 381 383	378
400	419 413 407	413
500	444 434 452	443
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0992	

Fecha: 7/7/2011		
Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)	Demanda química de oxígeno (DQO±2)ppm	Demanda química de oxígeno promedio ($\overline{DQO} \pm 2$)ppm
0	286 262 239	262
100	267 300	283
200	300 301	301
300	330 343	337
400	394 363	378
500	414 409	411
Muestra original	304 298	301
Valoración del FAS ($C_{FAS} \pm 0,0002$)M	0,0982	

D.4. Concentración del peróxido de hidrógeno en las muestras de la corriente final del proceso de saneamiento de Evergreen Service C.A.

A continuación se muestran las concentraciones de peróxido de hidrógeno determinada por el método yodométrico para las muestras provenientes de la corriente final del proceso de saneamiento

Tabla D.4. Concentración de la sustancia contaminante en muestras de ESCA luego del proceso de saneamiento

Fecha (dia/mes/año)	Concentración de peróxido de hidrógeno ($C_{H_2O_2} \pm 0,5$)ppm	Concentración promedio de peróxido de hidrógeno ($\overline{C_{H_2O_2}} \pm 0,5$)ppm
31/3/2011	77,9	77,9
5/4/2011	145,7 144,7	145,2
18/5/2011	181,1 179,2	180,2
3/6/2011	161,0 163,2	162,1
7/6/2011	178,9 176,2	177,6
9/6/2011	170,6 175,1	172,9
13/6/2011	160,4 161,5	161,0
17/6/2011	178,3 174,2	176,3
7/7/2011	172,0 164,1	168,1

D.5. Registro histórico en el LEPA de los distintos parámetros estudiados de las muestras de ESCA

A continuación se muestra lo resultados de parámetros como: fenoles, fluoruros, sulfuros, DQO, pH y aceites y grasas estudiados por el LEPA de forma continua para las muestras provenientes de la corriente final del proceso de saneamiento

Tabla D.5. Registro histórico de los distintos parámetros en la corriente final del proceso de tratamiento de agua del FOR

Fecha	Parámetro					
	Fenoles (ppm)	Fluoruros (ppm)	Sulfuros (ppm)	DQO (ppm)	pH (ppm)	Aceites y grasas (ppm)
8/12/10	0	5,54	0,67	368	6,47	0,7
11/12/10	0,04	4,92	0,13	545	6,68	<0,5
11/12/10	0,01	4,92	0,23	494	6,75	<0,5
12/12/10	0,01	5,28	0,52	534	6,81	<0,5
12/12/10	0,10	5,10	0,67	557	6,76	<0,5
18/12/10	0,51	3,82	0,04	341	3,69	0,6
25/12/10	0,52	4,08	3,06	265	6,30	<0,5
26/12/10	0,58	3,76	2,82	312	6,00	<0,5
25/1/11	0,10	4,08	0,80	436	7,00	<0,5
23/2/11	0,09	4,90	0,00	434	9,00	<0,5
17/3/11	1,17	5,52	7,21	406	6,37	<0,5
11/4/11	0,50	4,64	4,19	399	6,54	<0,5
11/4/11	0,48	5,34	3,86	367	6,51	<0,5
15/4/11	0,35	5,06	0,40	371	6,30	<0,5
18/4/11	0,35	5,06	0,40	371	6,30	<0,5
2/5/11	0,30	4,80	2,00	272	6,43	<0,5
5/5/11	0,36	5,76	1,07	323	7,41	0,70
11/5/11	0,45	7,28	1,84	325	6,51	0,90
18/5/11	0,40	5,96	0,24	340	6,93	<0,5
26/5/11	0,49	4,24	1,00	339	6,89	0,60
3/6/11	0,25	----	0,51	340	7,00	1,90
9/6/11	0,48	4,80	0,08	334	7,00	<0,5
7/7/11	0,49	4,20	1,31	301	7,00	2,90
11/7/11	----	3,66	-----	270	6,37	1,10

No se indica el error de los parámetros ya que se desconoce dicho valor para los mismos.

APÉNDICE E. CÁLCULOS TÍPICOS

En esta sección se presentan los ejemplos de cálculos realizados para obtener los resultados que determinan la concentración del sulfato ferroso amoniacal, la demanda química de oxígeno, el peróxido de hidrógeno, así como también los cálculos de una media y la masa de bisulfito necesaria para la eliminación de la sustancia contaminante en la muestra.

D.1. Cálculo de la concentración de solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS)

Dicha relación permite el cálculo de la concentración del sulfato ferroso amoniacal utilizado para la valoración en el análisis de la DQO a partir de un volumen conocido de solución de dicromato de potasio al 0,1N y el volumen de FAS empleado para valorar la misma, cambiando el color de la solución de verde a marrón-rojizo utilizando ferroína como indicador. Esta relación se define como se indica en la ecuación A.6. En base a los datos de la tabla C.3 para la fecha del 3/6/2011, al sustituir en la ecuación se obtiene:

$$M = \frac{10\text{mL}}{10,201\text{mL}} * 0,1$$

$$M = 0,098029M$$

El cálculo del error correspondiente se realizó por el método de propagación de errores obteniéndose:

$$\Delta M = \left(\frac{\Delta \text{Vol. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{Vol. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + \frac{\Delta \text{Vol. FAS}}{\text{Vol. FAS}} \right) * M \quad (\text{Ecuación E.1})$$

$$\Delta M = \left(\frac{0,02 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} + \frac{0,001 \text{ mL}}{10,201 \text{ mL}} \right) * 0,098029M$$

$$\Delta M = 0,0002M$$

Por tanto el resultado obtenido es: (0,0980±0,0002)M

D.2. Calculo de la demanda química de oxígeno (DQO)

Dicha relación permite el cálculo de la concentración del parámetro de la demanda química de oxígeno (DQO) a partir del volumen de muestra empleado, la concentración del sulfato ferroso amoniacal (FAS) empleado, así como también los volúmenes de dicho reactivo utilizado en la valoración tanto del blanco (agua destilada) como de la muestra. Dicha relación se define como lo establece la ecuación 2.1

En base a los datos de la tabla C.3 para la fecha del 3/6/2011 al sustituir en la ecuación se obtiene:

$$DQO = \frac{(1,862mL - 1,188mL) * 0,0980M * 8000}{2mL}$$

$$DQO = 264,208ppm$$

El cálculo del error correspondiente se realizó por el método propagación de errores obteniéndose:

$$\Delta DQO = \left(\frac{(\Delta A - \Delta B)}{A - B} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta Vol}{Vol} \right) * DQO \text{ (Ecuación E.2)}$$

$$\Delta DQO = \left(\frac{(0,001 - 0,001)mL}{1,862 mL - 1,188 mL} + \frac{0,0002 M}{0,0980 M} + \frac{0,006 mL}{2 mL} \right)$$

Los errores para los volúmenes están determinados por los instrumentos utilizados en el laboratorio durante el experimento.

$$\Delta DQO = 1,539 ppm$$

$$\Delta DQO = 2$$

Por tanto el resultado obtenido es: (264±2)ppm

D.3. Calculo de la concentración de peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

Esta relación permite la determinación de peróxido de hidrógeno en muestras a partir del volumen de tiosulfato de sodio, empleado para valorar una solución de determinado volumen. Esta se define como lo indica la ecuación A.4.

Usando los datos de la tabla C.4 y conociendo que siempre se utilizo (10,00±0,02)mL de muestra para la determinación de este parámetro, se obtiene:

$$C_{H_2O_2} = \frac{1,065mL}{10mL} * 1700$$

$$C_{H_2O_2} = 181,05ppm$$

El cálculo del error correspondiente se realizo por el método de las derivadas parciales obteniendo:

$$\Delta C_{H_2O_2} = \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} \right) * C_{H_2O_2} \quad (\text{Ecuación E.3})$$

$$\Delta C_{H_2O_2} = \left(\frac{0,001 mL}{1,065 mL} + \frac{0,02 mL}{10 mL} \right) * 181,05ppm$$

Los errores para los volúmenes están determinados por los instrumentos utilizados en el laboratorio durante el experimento.

$$\Delta C_{H_2O_2} = 0,5321ppm$$

$$\Delta C_{H_2O_2} = 0,5ppm$$

Por tanto el resultado obtenido es: (181,1±0,5)ppm

D.4. Cálculo del promedio

Esta relación permite la determinación del valor medio de una serie de datos, relacionando los mismos con la cantidad de datos que se posee. Esta esta definida como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (\text{Skoog, et. al; 2006}) \quad (\text{Ecuación E.4})$$

Donde:

\bar{x} : valor medio de los datos

X_i : datos

N: numero de datos (Adim)

Para esta ecuación la unidad de las variables depende del parámetro de estudio.

Al sustituir los datos de la tabla D.3 para la fecha del 7/7/2011 para la determinación del promedio de la DQO con concentraciones de peróxido de hidrógeno de 0ppm se obtiene:

$$\overline{DQO} = \frac{(286 + 262 + 239)ppm}{3}$$

$$\overline{DQO} = 262,333ppm$$

Al calcular el error por el método de las derivadas parciales se obtiene:

$$\Delta\overline{DQO} = \frac{(262-286) ppm+(262-262) ppm+(262-239) ppm}{3}$$

$$\Delta\overline{DQO} = 0,33 ppm$$

Debido a que el error de la DQO es superior al obtenido se trabajara con este ultimo, por tanto el resultado para esta variable es: (262±2)ppm

D.5. Cálculo de la masa de bisulfito de sodio para la eliminación del peróxido de hidrógeno en las muestras.

Para ejemplificar claramente el cálculo se tomará como ejemplo la muestra del 13/6/2011, la cual mediante el método yodométrico (Apéndice A.1.3) se estableció que tenía una concentración de peróxido de hidrógeno de 161ppm; conociendo que los pesos moleculares de dicho reactivo y del bisulfito de sodio son: 34,0147g/mol y 104,9697g/mol, respectivamente. Se toma una alícuota de 350mL y se determina la cantidad de moles de peróxido en la misma:

$$161 \frac{mg}{L} * 0,35L * \frac{1g}{1000mg} * \frac{1mol}{34,0147g} = 1,65663x10^{-3}mol \text{ de } H_2O_2$$

Ya establecido por experimentos previos que la reacción se produce 1:1 según la ecuación 4.10

Una vez establecido esto se determina la cantidad de masa requerida para la eliminación del reactivo:

$$1,65663 \times 10^{-3} \text{ mol de } H_2O_2 * 104,9697 \frac{g}{mol} = 0,17389g \text{ de } NaHSO_3$$

Donde a la hora de pesar dicha masa se aproxima a un valor superior ya que la balanza no cubre todos los números decimales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arce, A., Calderón, C., Tomasini, A. (2008). *Fundamentos técnicos para el muestreo y análisis de aguas residuales*. [Artículo técnico en línea]. Recuperado de: http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd67/Fundamentos_Tecnicos.pdf [Consulta 2011, abril 28]
- Arias, F. (1999). *El proyecto de investigación*. Ciudad: Caracas. Ediciones Oriol.pp: 27-48
- Cárdenas, A. (2005) *Calidad de aguas para estudiantes de ciencias ambientales, facultad del medio ambiente y R.N.* [Artículo en línea]. Disponible en: http://atenea.udistrital.edu.co/grupos/fluoreciencia/index.php?option=com_content&task=view&id=6&Itemid=5
- Clesceri, L., Greenberg, A., Eaton, A. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Ciudad: Washington, USA. Editorial: American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation.
- Craorkin, C. y Tobias, P. (2012). *Engineering statistics handbook*. [Manual en línea] Disponible en: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/index.htm> [Consulta 2012, mayo 1].
- EFMA, European Fertilizer Manufacturers Association. (2002): *Production of Phosphoric acid*. Bruselas, Bélgica. [Revista en línea]. Disponible: <http://www.efma.org/Publication/BAT%202000/Bat04/Index.asp>. [Consulta: 2011, Abril 20]
- Electro Química Mexicana S.A de C.V (2002) *Reducción de DBO y DQO con Peróxido de Hidrógeno*. Ciudad: Ciudad de México. [Información impresa por Electro Química Mexicana SA de C.V.]
- Flores O. y Zepeda, B. (2007). *Importancia de la incorporación temprana a la investigación científica en La Universidad de Guadalajara*. [Artículo técnico-científico]. Disponible en: www.eumed.net/libros/2007b/ [Consulta 2011, Septiembre 10]

- Grupo Prevenir (2010). *Hoja de seguridad del sulfato de mercurio*. [Hoja de seguridad]. Disponible en: <http://www.grupoprevenir.es/fichas-seguridad-sustancias-quimicas/0982.htm> [Consulta 2011, Septiembre 20]
- Grupo Transmerquin (2009). *Hoja de seguridad del Yoduro de Potasio*. [Hoja de seguridad en línea]. Disponible en: <http://www.transmerquim.com/images/productos/y/YODURO%20DE%20POTASI O.pdf> [Consulta 2011, Marzo 1].
- Gutiérrez, H., De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. Ciudad: Ciudad de México, México. Editorial: McGraw Hill
- Herrera, V., Tiscona, J., Udaeta, E., Chuqui, R., Giménez A. (2008) *Validación del método analítico para la cuantificación de alcaloides quinolinicos del extracto de Galipea Longiflora Krause Kallunki Biofarbo*. [Artículo técnico-científico] Recuperado de: <http://www.scielo.org.bo/pdf/rbfb/v16n1/v16n1a09.pdf> [Consulta 2011, Abril 15]
- Kang, Y., Cho, M., y Hwang, K. (1998) *Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test*. Elsevier Science Ltd, 33 (N°5): 1247-1251
- Marín, J., Pozo, L., Colina, G., Rincón, N., Behling, E., Díaz, A., Fernández, N. (2007) *Optimización De Un Método Para La Determinación Simultanea De H₂ Y CH₄ Por Cromatografía Gas-Sólido En Bioreactores Anaeróbicos*. Multiciencias, 16: 1317-2255. [Publicación en línea] Recuperado de: <http://www.scielo.org.bo/pdf/rbfb/v16n1/v16n1a09.pdf> [Consultada: 2011, febrero 3]
- Martínez, O. (2008) *Mejoras en el tratamiento de lixiviados de RSU mediante procesos de oxidación avanzada* [Tesis de doctorado, Universidad de Cantabria en línea]. Recuperado de: http://www.tdr.cesca.es/TDR-0313109-095544/index_cs.html [Consulta 2011, Marzo 11]
- Moreno, F., García, F., Esteban, E., Hernández, A. (2002) *Optimización Del Método De Determinación De Arsénico En Aguas Potables Por Espectrofotometría UV-Vis Con Dietil Ditiocarbamato De Plata*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2: 1665-9686 ISSN [Publicación en línea]. Disponible

- en: <http://www.redalyc.org/redalyc/pdf/475/47546216.pdf>. [Consulta: 2011, febrero 3]
- Proquimsa [2010]. *Hoja de seguridad del Agua Oxigenada*. Disponible en: http://www.proquimsaec.com/PDF/HojaSeguridad/HS_Agua_Oxigenada.pdf [Consulta 2012, Noviembre 19]
 - Ramírez, C. (2005) *Seguridad industrial: Un enfoque integral*. Ciudad: Ciudad de México. Editorial: Limusa.
 - Rigola, M. (1990) *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*. Ciudad: Bogotá, Colombia. Editorial: Alfaomega marcombo.
 - Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S. (2006). *Química Analítica*. Ciudad: Ciudad de México, México. Editorial: McGraw Hill
 - U.S Peroxide. (2010) *Analytical Methods for hydrogen peroxide for product assay*. [Artículo técnico-científico]. Recuperado de: <http://h2o2.com/technical-library/default.aspx?pid=67&name=Analytical-Methods-for-H2O2> [Consulta: 2011, julio 20]
 - Walpole, R., Myers, R., Myers, S., Ye. K. (2007). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. Ciudad: Ciudad de México, México. Editorial Pearson Prentice Hall