
**Eliminación de contaminantes y
determinación de la DQO en emulsiones
de aceite en agua por medio
de métodos electroquímicos.**

Tesis que presenta el
Q. I. Antonio Montes Rojas
para la obtención del grado de
Maestro en Química.
Enero de 1996.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

**Eliminación de contaminantes y
determinación de la DQO en emulsiones
de aceite en agua por medio
de métodos electroquímicos.**

Tesis que presenta el
Q. I. Antonio Montes Rojas
para la obtención del grado de
Maestro en Química.
Enero de 1996.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Jurado:

Dra. Laura Galicia L.

Dr. Raúl Ortega B.

Dra. M. Teresita Oropéza G.

Dr. Yunny Meas V.

Trabajo realizado en su totalidad en las instalaciones del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

Agradecimientos.

Un lugar especial tienen mis padres en mi vida, por darme la oportunidad de apreciar su belleza y magnificencia a través de su ejemplo y amor. Les agradezco su invaluable apoyo en todo momento, ya que por sus palabras de ánimo, en los días difíciles, he podido cristalizar las metas que hasta ahora he logrado.

Una persona, que por deseo de Dios, ha apoyado mis proyectos con su firme pero suave presencia, desde el momento en que la conocí, es Luz María; quien al darme su mano también me da su amor, tanto en estos momentos como en los más cotidianos. Espero saber corresponder a tan grande pero edificante responsabilidad.

Por último, quiero agradecer el apoyo desinteresado de todos mis familiares, empezando por todos mis hermanos, cuñadas y por supuesto, a todos (cinco) mis sobrinos.

Deseo agradecer, también, a todas las personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de este trabajo, tanto por su apoyo moral como técnico. Entre ellas se encuentran:

Ivan,
Laura,
Gabriel,
Daniel,
Juanita,
Sandra y
Jessica.

De la misma forma, agradezco la ayuda de los doctores Yunny Meas y Raúl Ortega, por su atinada dirección, sin la cual, no hubiera sido posible la producción de este trabajo.

**Eliminación de contaminantes y determinación
de la DQO en emulsiones de aceite en agua por
medio de métodos electroquímicos.**

Presenta: Q.I. Antonio Montes Rojas.

Asesor: Dr. Yunny Meas Vong.

Coasesor: Dr. Raúl Ortega Borges.

Maestría de Química.

Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa.

Eliminación de contaminantes y determinación de la DQO en emulsiones de aceite en agua por medio de métodos electroquímicos.

Índice temático.

Introducción general, 1

Parte I. Tratamiento por electrocoagulación de una emulsión de aceite en agua.

Capítulo I. Contaminantes y tratamientos para su eliminación.

I.1. Introducción, 4

I.2. Objetivos generales, 6

I.3 Fuentes y tipos de contaminantes, 6

I.3.1 Orgánicos, 7

I.3.2 Inorgánicos, 8

I.4. Tratamientos a las aguas y aguas de desecho, 8

I.4.1 Agitación por aire y aireación, 10

I.4.2 Coagulación, 10

I.4.3 Sedimentación y flotación, 11

I.4.4 Filtración, 12

I.4.5 Intercambio iónico y adsorción inorgánica, 13

I.4.6 Precipitación química, 14

I.4.7 Procesos de membrana, 15

I.4.8 Oxidación química, 16

I.4.9 Adsorción de compuestos orgánicos, 18

I.4.10 Desinfección, 18

I.4.11 Tratamiento biológico, 20

I.5 Bibliografía, 21

Capítulo II. Control y disminución de contaminantes por medio de procesos electroquímicos.

II.1 Introducción, 21

II.2 Electroflotación y electrocoagulación, 25

II.3 Suspensiones, 30

II.3.1 Desarrollo de cargas superficiales, 31

II.3.1.1 Solubilidad diferencial de iones superficiales, 31

II.3.1.2 Ionización directa de grupos superficiales, 32

II.3.1.3 Sustitución de iones superficiales, 32

II.3.1.4 Adsorción específica, 32

II.3.1.5 Cristales anisotrópicos, 32

II.4 Descripción de la estructura de la doble capa eléctrica, 33

II.4.1 Modelo de Helmholtz, 34

II.4.2 Modelo de Gouy-Chapman, 34

II.4.3 Modelo de Stern, 35

II.4.4 Modelo de Grahame, 35

II.4.5 Modelo de Brockris, Devanathan y Müller, 35

II.5 Estudios electrocinéticos, 37

II.5.1 Plano de deslizamiento o de corte, 38

II.5.2 Electrofóresis, 39

II.5.3 Potencial de sedimentación, 40

II.5.4 Electroósmosis, 40

-
- II.5.5 Potencial de flujo, 41
 - II.5.6 Limitaciones en el cálculo del potencial zeta, 41
 - II.6 Interacciones repulsivas entre partículas con cargas superficiales, 42
 - II.6.1 Interacciones repulsivas, 42
 - II.6.2 Fuerzas atractivas de van der Waals, 42
 - II.7 Teoría DLVO, 43
 - II.7.1 Curvas de energía potencial, 44
 - II.8 Formas de estabilización de suspensiones, 46
 - II.8.1 Compresión de la doble capa, 47
 - II.8.2 Adsorción y neutralización de carga, 47
 - II.8.3 Formación de un precipitado, 48
 - II.8.4 Adsorción y enlazamiento entre partículas, 48
 - II.9 Emulsiones, 49
 - II.9.1 Estabilidad de emulsiones, 49
 - II.9.2 Rompimiento de emulsiones, 52
 - II.10 Bibliografía, 54

Capítulo III. Desarrollo experimental en la aplicación de la electrofloculación a una emulsión aceite en agua.

- III.1 Introducción, 57
 - III.2 Experimental, 58
 - III.2.1 Equipo experimental, 58
 - III.2.1.1 Equipo y material, 58
 - III.2.2 Características de la muestra, 59
-

III.2.3 Características y tratamiento de electrodos, 60

III.2.3.1 Aluminio, 60

III.2.3.2 Hierro, 60

III.2.3.3 Disoluciones, 60

III.2.4 Selección de las variables de control, 61

III.2.5 Selección de las variables de respuesta, 61

Capítulo IV. Modelación y optimización del tratamiento de electrofloculación aplicado a una emulsión de aceite en agua.

IV.1 Introducción, 63

IV.2 Modelación del proceso, 64

IV.2.1 Estado inicial de contaminación de la muestra, 64

IV.2. 2 Estimación del valor máximo de corriente impuesta, 64

IV.2.3 Selección del mejor material de electrodo para el tratamiento a la muestra, 65

IV.2.4 Determinación del dominio experimental de las variables de predicción, 67

IV.3 Modelación, 69

IV.3.1 Selección del dominio experimental de las variables de predicción, 69

IV.3. 2 Modelos iniciales, 69

IV.3.2.1 Presentación de resultados iniciales en la modelación, 70

IV.3.3 Alternativas, 72

IV.3.4 Modelo lineal, 74

IV.3.5 Modelo con interacción, 75

IV.3.6	Modelo cuadrático,	77
IV.3.7	Evaluación del modelo cuadrático,	80
IV.3.8	Adecuación del modelo,	82
IV.4	Optimización del proceso,	83
IV.4.1	Análisis de las superficies de respuesta,	83
IV.4.1.1	Gráficas de contornos y superficies de repuesta para la DQO, SS y V_{PD} ,	83
IV.4.2	Comprobación de la optimización,	85
IV.5	Conclusiones,	86

Parte II. Potenciometría a corriente nula como opción para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno en emulsiones aceite/agua.

Capítulo V. Aplicación de la potenciometría a corriente nula para la determinación de la DQO en emulsiones de aceite en agua.

V.1	Introducción,	89
V.2	Hipótesis de trabajo,	92
V.3	Fundamento e inconveniencias de la determinación de la DQO de los métodos existentes,	93
V.3.1	Particularidades de los métodos,	94
V.3.2	Perspectivas de modificación de la técnica de determinación de DQO,	96
V.4	Preparación de muestras y estrategia experimental,	96
V.5	Desarrollo experimental,	97
V.5.1	Equipo,	97

V.5.2 Características experimentales, 97

V.5.2.1 Método espectrofotométrico, 97

V.5.2.2 Valoración con indicador, 100

V.5.2.3 Método potenciométrico, 101

V.6 Lineamientos para el análisis de resultados, 101

V.6.1 Metodología en la evaluación de la precisión y exactitud
de los diferentes métodos, 101

Capítulo VI. Análisis de resultados.

VI.1 Introducción, 103

VI.2 Intervalo de valores bajos, 104

VI.2.1 Exactitud, 104

VI.2.2 Precisión, 105

VI.3 Intervalo de valores altos, 107

VI.3.1 Exactitud, 107

VI.3.2 Precisión, 109

VI.4 Conclusiones, 110

VI.5 Bibliografía, 111

Conclusiones generales, 112

Apéndice A: Criterios para la evaluación de la modelización del
tratamiento utilizando el software ECHIPTM6, 114

Apéndice B: Determinación experimental del volumen de
polielectrolito para neutralizar la carga que estabiliza
una dispersión coloidal, 124

Apéndice C: Condiciones experimentales y bases teóricas para el desarrollo de la titulación potenciométrica en la determinación de la DQO, 128

Apéndice D: Pruebas para la evaluación estadística de los resultados de DQO, 136

Apéndice E: Fundamento de la potencimetría a corriente nula, 141

Apéndice F: Valores experimentales de la DQO correspondientes a cada método, 146.

Resumen general.

En este trabajo se a utilizado como tratamiento de emulsiones agua-aceite el método electroquímico de electrofloculación con electrodos de hierro al 90% en pureza, generando resultados que revelan que los niveles de contaminación, respecto a la demanda química de oxígeno (DQO), disminuyen considerablemente hasta un valor de ~4%, y la proporción de fase acuosa recuperada es alrededor del 80%. Estos resultados muestran que el método electroquímico, que se basa en la electrólisis del efluente, puede ser utilizado como pretratamiento para disminuir los niveles de contaminantes, de manera que pueda ser aplicado un tratamiento posterior que lleve hasta niveles tolerables la cantidad de contaminantes presentes en el efluente. Para lograr todo esto, es importante mencionar que fue a través de la optimización del proceso por medio de un modelo matemático que genera superficies de respuesta y gráficas de contornos, las cuales al ser analizadas permiten definir una zona en donde el proceso alcanza su máxima eficiencia o presenta los niveles mínimos de contaminantes.

En este mismo sentido, para seguir la eficiencia del tratamiento se determinó como variable de seguimiento la DQO. Determinación realizada a través de una valoración potenciométrica a corriente nula, los resultados revelan que esta forma produce valores del parámetro, que poseen una precisión superior a los obtenidos por la forma tradicional de valoración con indicador. Además, al compararla con la del método espectrofotométrico, estas dos no son tan diferentes. En lo que se refiere a la exactitud de los resultados por la forma propuesta, ésta es similar a la forma espectrofotométrica pero significativamente superior a los de la valoración con indicador.

Todo estos resultados permiten concluir que este tipo de aguas de desecho pueden ser tratadas con el método propuesto de electrofloculación y monitorear la eficiencia del tratamiento con la determinación de DQO por la forma que utiliza una valoración potenciométrica a corriente nula.

Introducción general.

Existen dos métodos de disminución de contaminantes para cuando se tienen efluentes contaminados con aceites que se utilizan en la minimización de los efectos del contacto metal-metal: por destilación y empleando agentes químicos. El primero presenta la característica de tener asociados altos costos en relación a su funcionamiento, mientras que el segundo, de generar lodos en cantidades elevadas después del tratamiento. Estas dos características originan que los desechos de naturaleza coloidal sean confinados en depósitos especiales, los lodos también, de manera que representan una inversión alta manejarlos. Las empresas que producen estos efluentes, se encuentran interesadas, por tanto, por nuevos métodos que generen mejores resultados en el tratamiento de sus desechos, y que la inversión en su manejo se vea disminuida así como los efectos ambientales negativos implícitos con su confinamiento.

Una de las áreas de la química que presenta un alto potencial para lograr la solución a este problema es la electroquímica. Debido a que existe un método que tiene como fundamento un proceso electrolítico, característica importante que podría permitir tratar este tipo de desechos. Este método se conoce como electrofloculación y consiste básicamente en utilizar la electrólisis del efluente para disminuir los niveles de contaminación por coagulación y flotación electroquímicos. Es precisamente en este trabajo que se propone utilizar este método optimizado, para tratar los efluentes anteriormente mencionados, con el fin de proporcionar una alternativa que sea más efectiva en su manejo. Dentro de esta parte, para seguir la eficiencia del tratamiento, se emplea una técnica alternativa para la determinación de los niveles de demanda química de oxígeno (DQO), la cual posee fundamento electroquímico. Las dos proposiciones hechas en este trabajo han generado resultados alentadores dentro del control y disminución de contaminantes, lo cual comprueba que la electroquímica es una ciencia útil en el cuidado ambiental. Sin embargo, se abren también nuevas líneas para investigar hasta donde es posible el alcance de esta rama de la química dentro de este campo tan delicado.

La forma en que se exponen los resultados de estas dos partes del trabajo de tesis es como sigue.

La primera parte se inicia con un repaso general de las diferentes formas de clasificar a los contaminantes en agua. Posteriormente, le sigue una descripción general de los principios de los métodos convencionales para la disminución de contaminantes. Después de esto, se presentan los fundamentos necesarios para la comprensión de los efectos que intervienen en la formación y estabilización de las emulsiones y suspensiones coloidales. Y por último, se muestran la metodología experimental seguida en la aplicación del tratamiento y los resultados obtenidos al modelar estadísticamente el tratamiento que condujo a su optimización.

En la exposición de la segunda parte del trabajo, se muestran al inicio las perspectivas de modificación de los métodos existentes para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), la cual presenta las principales inconveniencias de las técnicas para la determinación de DQO cuando se tienen muestras de agua contaminadas con aceites. En seguida, se muestra la metodología experimental para el desarrollo de la valoración potenciométrica que sirve en la determinación de la DQO. Se finaliza esta parte, con la presentación de los principales resultados en la evaluación estadística derivada de la comparación de los resultados de DQO obtenidos por las tres técnicas: la espectrofotométrica, la que utiliza una valoración con indicador y la potenciométrica.

Ambas partes de la tesis, son seguidas por una serie de apéndices que sirven de apoyo en la comprensión de los resultados, puesto que contienen los fundamentos, tanto de las pruebas estadísticas utilizadas para el análisis de los resultados como de las especificaciones del fundamento de ciertos equipos empleados en la metodología experimental.

Parte I. Tratamiento por
electrocoagulación de una
emulsión de aceite en agua.

Capítulo I.

Contaminantes y tratamientos para su eliminación.

I. 1. Introducción.

El agua ha desempeñado un papel muy importante para el mantenimiento de la vida del hombre. Su uso en la preparación de alimentos, la agricultura, el transporte y la industria, muestran claramente la gran variedad de aplicaciones y reflejan su importancia básica en nuestra vida. La amplia utilización de este líquido ha propiciado que se tenga una atención especial en su manejo y reutilización, de tal forma que ésta no sea desaprovechada indiscriminadamente. Sin embargo, sus propiedades únicas favorecen que sea contaminada con mucha facilidad, debido a que se pueden integrar en su seno materiales de una variada naturaleza, cambiando drásticamente sus características originales. El esfuerzo por la minimización de estos contaminantes, hasta niveles tolerables, o su eliminación completa ha provocado que dentro de nuestras leyes se estipulen las concentraciones máximas aceptables o algún parámetro equivalente, para impurezas específicas, exigencias que deben cubrir los diferentes tipos de aguas, con tal que no afecten el desarrollo del hombre sobre la tierra, ni el medio ambiente en que se desenvuelve, al desecharlas o reutilizarlas. Estos niveles de tolerancia se verán influidos directamente por el uso que se dé a estas aguas y, aún para cuando éstas son desechadas o recicladas. El control de los

contaminantes ha influido de una manera notable sobre los tratamientos aplicados a las diferentes aguas, generando una gran variedad de ellos basados en principios diversos. Además, la necesidad ha impuesto que se realicen combinaciones de tratamientos que generan mejores resultados en menos tiempo.

Muchos tratamientos a aguas y aguas de desecho involucran la *adición* de compuestos que suelen reaccionar con los contaminantes para minimizar su cantidad, por ejemplo, la adición de desinfectantes o de coagulantes; o bien, la eliminación de contaminantes se puede producir por la generación *in situ* de especies que reaccionan con ellos disminuyendo su nivel de concentración, un ejemplo de este tipo es la generación de especies tales como Fe^{3+} o Al^{3+} si se tiene el material adecuado de electrodo, las cuales actúan como coagulantes que atrapan a las especies suspendidas; una forma más es la de realizar reacciones en el electrodo con las especies contaminantes para transformar sus características, de más a menos nociva, ejemplo de esto es la transformación de compuestos orgánicos aromáticos clorados a sus formas menos tóxicas. Otra característica de estos programas es la que tiene que ver con el número de etapas que forman el tratamiento, ya que si bien en teoría éste puede ser alto, se busca que con el mínimo número de ellos la calidad del agua tratada cumpla las especificaciones establecidas en las normas ecológicas para su reutilización o descarga. Para lograr esto último se deben considerar factores tales como el tipo y naturaleza del contaminante a eliminar, los niveles a los cuales se desea llegar después del tratamiento y por supuesto los costos para lograr estos objetivos. Esta última consideración es crucial para diseñar el programa de tratamiento, puesto que en muchas ocasiones el éxito del mismo depende de ésta y no de los rendimientos del tratamiento. Es también importante señalar que en algunas ocasiones la implementación de ciertas unidades de tratamiento está relacionado con los niveles iniciales de contaminación del efluente, puesto que si éstos son demasiado altos es necesario realizar un pretratamiento que permita aplicar otra unidad para alcanzar los niveles deseados.

Un ejemplo concreto de este tipo de casos es el que se presenta cuando se tienen aguas contaminadas con aceites provenientes de la industria metal-mecánica. Estas emulsiones son utilizadas en ciertas partes del proceso para disminuir los efectos del contacto metal-metal. Dichos efluentes, por su estado complejo de contaminación debido a la presencia de agentes emulsificantes, metales disueltos, aceites, etc., no pueden ser descargados directamente a ningún tipo de depósito; además, el tratamiento por métodos químicos no siempre funciona, lo que implica que sean confinadas en lugares especiales representando una fuerte inversión por parte de las empresas generadoras de estos desechos, puesto que los volúmenes del efluente son demasiado altos. Respondiendo a esta necesidad, resulta indispensable implementar métodos novedosos que disminuyan al máximo los volúmenes de desechos almacenados. Es así que el propósito de este trabajo se enfoca a utilizar una técnica con principios electroquímicos, para disminuir los niveles de contaminantes en estos efluentes permitiendo la posterior aplicación de procedimientos más sencillos y menos costosos.

I. 2. Objetivos del trabajo.

En el punto anterior se mencionó el propósito general de esta parte del trabajo, esto puede ampliarse con la siguiente serie de objetivos:

1. Implementar la electrofloculación bajo condiciones adecuadas para disminuir los niveles de contaminación en los efluentes emulsificados.
2. Optimizar el proceso de tratamiento.

El cumplimiento de estos objetivos sugiere la presentación previa de los fundamentos teóricos que permitan la mejor comprensión del trabajo desarrollado. Lo cual se hará en los capítulos siguientes.

I. 3. Fuentes y tipos de contaminantes⁽¹⁻⁵⁾.

El hombre se ha expuesto a sustancias peligrosas desde tiempos prehistóricos cuando inhalaba gases nocivos, producto de la erupción de volcanes o bien, por

asentar sus viviendas en las cavernas. Los problemas de contaminación a nivel industrial se iniciaron con la producción de pinturas y otros compuestos orgánicos producidos en la industria en el siglo XIX. En el siglo XX, la variedad de compuestos químicos y de desechos químicos aumentó drásticamente a partir de la producción de aceros y hierro, baterías de plomo y por la refinación del petróleo. Durante este tiempo, los residuos generados conteniendo radio y cromo provocaron serios problemas también. En las décadas de los treinta y cuarentas, la II Guerra Mundial provocó la producción masiva de disolventes clorados, pesticidas, polímeros, plásticos, pinturas y conservadores de alimentos. Muy poco se conocía sobre el impacto ambiental de muchos de estos residuos químicos, teniendo que pasar un buen tiempo para saberlo. Hoy día, la producción excesiva de plásticos no reciclables ha mostrado que aún se desconoce el impacto ambiental de muchos compuestos; además, ha hecho evidente la falta de una cultura ambiental en países como el nuestro, al permitir el uso excesivo de esos materiales.

No es sorprendente que esta producción a gran escala, conduzca a una generación consecuentemente alta de contaminantes, derivando en altos costos para la industria, por la disminución de daños al hombre y al ambiente provenientes de su descarga.

Considerando la naturaleza de la mayoría de las especies contaminantes, no sólo del agua, pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes categorías.

1.3.1 Compuestos Orgánicos⁽¹⁻⁵⁾.

Gran cantidad de compuestos orgánicos son producidos y utilizados en la industria y la agricultura. Ellos han creado la mayor fuente de contaminación del agua. Dentro de estos contaminantes se encuentran los hidrocarburos aromáticos solubles asociados con los combustibles derivados del petróleo y los lubricantes. Este grupo incluye: benceno, tolueno, etil-benceno y varios isómeros del xileno. Hidrocarburos clorados tales como tricloroetileno y tetracloroetileno, utilizados

como desgrasantes, disolventes, en pinturas y líquidos limpiadores. La tabla 1 muestra una lista de los compuestos orgánicos más comunes encontrados en el agua.

Contaminantes.	
Acetona	Naftaleno
Benceno	Fenol
Bis (2-etilhexil) ftalato	Tetracloroetileno
Clorobenceno	Tolueno
Cloroetano	1, 2-trans-dicloroetano
Cloroformo	Tricloroetileno
1, 1-dicloroetano	Cloruro de vinilo
1, 2-dicloroetano	Xileno
Etilbenceno	Cloruro de metileno

Tabla 1. Compuestos orgánicos comúnmente encontrados en los depósitos de aguas.

1.3.2 Compuestos inorgánicos⁽¹⁻⁵⁾.

Los compuestos inorgánicos están presentes en la naturaleza y pueden provenir de fuentes naturales así como de actividades humanas. En esta categoría se encuentran principalmente especies metálicas que son generadas por la industria, la agricultura o de combustibles fósiles, las cuales generan serios problemas de contaminación de aguas. En la Tabla 2 se muestran algunas de estas especies más comúnmente encontradas en aguas de desecho.

Aluminio	Cobalto	Oro
Antimonio	Cobre	Plata
Arsénico	Hierro	Plomo
Bario	Litio	Talio
Berilio	Manganeso	Titanio
Boro	Mercurio	Uranio
Cadmio	Molibdeno	Vanadio
Cromo	Níquel	

Tabla 2. Ejemplos de especies inorgánicas que se han encontrado en las aguas de desecho.

De ésta tabla, especies tales como arsénico, cadmio, cromo, plomo, zinc, y mercurio son contaminantes que se encuentran muy frecuentemente en las aguas ya sea en su forma iónica o elemental. Muchos de ellos son producidos en procesos industriales y la descarga a las aguas provienen principalmente de la industria minera, recubridora de metales, de gasolinas y de la industria productora de pesticidas. Muchos de estos son muy tóxicos para el hombre, especialmente el cadmio, el plomo y el mercurio. Aunque estos metales son muy peligrosos en sus formas combinadas, algunos son notablemente peligrosos en su forma elemental, por ejemplo el mercurio.

1. 4. Tratamientos a las aguas de desecho⁽¹⁻⁵⁾.

Si se ha identificado el nivel y naturaleza del contaminante presente en el agua a tratar será menos complicado diseñar algún plan de tratamiento que lo elimine o minimice. Esta selección del proceso de tratamiento al agua residual se verá facilitada si se consideran los siguientes criterios:

1. La calidad del agua de desecho original.
2. La calidad final deseada del agua tratada.
3. La fiabilidad del tratamiento.
4. Los costos en dinero y operativos.

Tal vez en un momento dado la elección de un tratamiento en particular se vea influenciada principalmente no por los requerimientos experimentales sino por los costos. En estos casos existen otras opciones de tratamiento que pueden generar resultados semejantes a menor costo; sin embargo, la elección final se deberá hacer considerando el impacto ambiental del tratamiento.

Los tratamientos que existen pueden ser agrupados de acuerdo a su función general en el esquema de tratamiento del agua. Sin embargo, se debe considerar que cada agua es única y que las modificaciones para cada caso deben tomar en cuenta el caso particular. A continuación se describirán de manera general los tratamientos más comunes para la remoción y/o eliminación de contaminantes.

I.4.1 Agitación por aire y aireación⁽¹⁻⁵⁾.

La agitación por aire y la aireación son procesos utilizados en el tratamiento de aguas para remover gases disueltos no deseados tales como bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros gases causantes de malos olores, además de compuestos orgánicos volátiles, remoción de grasas o en la concentración de lodos. La aireación es también utilizada para oxigenar el agua en un tratamiento biológico o para remover sustancias inorgánicas disueltas tales como hierro y manganeso.

Existen diferentes métodos para poner en contacto el aire con el agua, entre ellos se tienen por: 1) compresión de gas, 2) aspiradores y 3) agitadores mecánicos. La selección del método más apropiado se basa en considerar la eficiencia en la remoción del contaminante y el aspecto económico.

I.4.2 Coagulación-floculación⁽¹⁻⁵⁾.

Los procesos de coagulación-floculación son comúnmente incluidos en las plantas de tratamiento de aguas para promover la agregación de pequeñas partículas y formar partículas de mayor tamaño que puedan ser removidas por sedimentación y/o filtración.

El proceso de coagulación-floculación difiere de la precipitación química en que la coagulación está basada en la desestabilización de las partículas suspendidas en el agua, mientras que la precipitación química en la solubilidad de compuestos químicos.

Las partículas comúnmente removidas por el proceso de coagulación son arcilla, materia orgánica natural y otros constituyentes asociados tales como contaminantes microbiológicos, metales tóxicos, hierro y manganeso; además, muchas veces, después de la neutralización de las cargas superficiales de una partícula suspendida es necesario realizar un proceso de coagulación-floculación.

El proceso de formación de coágulos consiste en dos etapas principales. Estas etapas incluyen la neutralización de las cargas superficiales que contribuyen a la estabilidad de las partículas suspendidas y la agregación de ellas en unas de mayor tamaño. La formación de coágulos es promovida por un estado de agitación continua donde el agente químico es adicionado, hidrolizado y dispersado a través de la suspensión. La agregación es promovida en un estado donde las colisiones entre partículas permiten la formación de otras de mayor tamaño facilitando la separación posterior.

Sales de Al (III) y hierro (III) y polielectrolitos sintéticos son los agentes coagulantes más comúnmente utilizados. La formación de los agregados son función de la cantidad y calidad, la dosis de agente químico, pH, temperatura, fuerza iónica y el tiempo de reacción. La prueba de jarras es realizada para determinar la dosis de agente químico apropiado en el proceso de coagulación.

1.4.3 Sedimentación y flotación⁽⁶⁾.

La sedimentación y la flotación son procesos de separación de sólidos/líquidos por gravedad. El proceso de sedimentación promueve la precipitación por gravedad de partículas sólidas en el fondo de un recipiente, en donde se acumulan y son removidas. El proceso de flotación consiste en introducir burbujas de gas en el agua las cuales se adhieren a la partículas sólidas, que flotan a la superficie donde son removidas.

El desarrollo y aplicación de la sedimentación en la clarificación de agua y aguas de desecho debe de estar basada en la comprensión correcta del proceso, así como de las variables que afectan su eficiencia.

Las partículas sedimentan en diferentes formas, dependiendo de la concentración de ellas en la suspensión así como de sus características. Existen clasificaciones de la sedimentación considerando la concentración de partículas y sus propiedades de floculación. Por ejemplo, la clarificación clase 1 es la sedimentación de una suspensión diluida de partículas que tienen poca o ninguna tendencia a flocular. La

remoción de partículas de una suspensión diluida donde estas poseen una alta tendencia a flocular es denominada de clase 2.

La flotación no se utiliza simultáneamente con la sedimentación en el tratamiento de aguas de desecho debido a que son procesos antagónicos. Pero sí se puede aplicar la flotación a aguas coloreadas, altamente cargadas de algas, de baja turbidez y con partículas de baja densidad.

La sedimentación puede ser utilizada en combinación con la coagulación y la floculación con agentes químicos para la remoción de partículas de densidad alta y para aumentar la eficiencia de la subsecuente filtración. Particularmente es necesaria para aguas altamente turbias y altamente coloridas para generar de una manera substancial sólidos durante estos procesos.

La sedimentación es también empleada algunas veces en las plantas de tratamiento en la forma de una presedimentación seguida de un asentamiento por gravedad de los sólidos densos que no necesitan coagular o flocular para ser separados. La aplicación de una presedimentación es muchas veces común para aguas con concentraciones altas de limo y muy turbias.

La eficiencia del proceso de sedimentación está basada en la efectividad de separación entre el sólido y el líquido. El diseño de un proceso de tratamiento por sedimentación es más efectivo si se consideran factores tales como tamaño y forma del tanque del proceso, el arreglo de la entrada y salida del efluente y los métodos para la remoción de los sólidos. Existen muchas opciones para la separación de los sólidos del agua antes de filtrar. Las condiciones específicas y los criterios anteriores pueden dictar la elección.

I.4.4 Filtración⁽¹⁻⁵⁾.

La filtración es un proceso aplicado en muchas ocasiones al tratamiento de las aguas facilitando la remoción de materia suspendida sin necesidad de un pretratamiento. Las partículas comúnmente removidas del agua por un tratamiento de filtración son las arcillas y limo, materia orgánica natural precipitada,

precipitados de hierro y manganeso y microorganismos. La remoción de las partículas suspendidas no sólo provee una mayor claridad o mejor aspecto, sino también elimina partículas que pueden aumentar las demandas de desinfectantes por la acumulación de microorganismos. Los filtros de grano medio son el tipo más comúnmente utilizado en el tratamiento del agua potable. Estos pueden estar contenidos en dispositivos abiertos o cerrados a la atmósfera.

El tipo de grano medio, el tamaño, la graduación, la forma y el volumen del poro, así como el tamaño y la tortuosidad del poro afectan la retención de los sólidos, la calidad del filtrado y como consecuencia los requerimientos del agua final. Los materiales utilizados más comúnmente en los filtros de grano medio son la arena, el granete, la ilmenita y el carbón activado en grano.

Aun cuando estos métodos son aplicados a efluentes con o sin tratamiento previo, es pertinente realizar un pretratamiento cuando la concentración de sólidos es alta, principalmente para garantizar el funcionamiento adecuado de los filtros.

1.4.5 Intercambio iónico y adsorción inorgánica⁽¹⁻⁵⁾.

El intercambio iónico con resinas sintéticas o la adsorción sobre alúmina, son tratamientos considerados en circunstancias donde la cantidad mineral del agua es alta, por lo que necesita un tratamiento adecuado que garantice la eliminación de este tipo de contaminantes.

La mayor aplicación del intercambio iónico en tratamiento de aguas es para su ablandamiento. Este tratamiento algunas veces es preferido debido a su relativo bajo costo y fácil automatización. El intercambio catiónico o aniónico o la adsorción inorgánica pueden ser apropiadas cuando las aguas contienen iones que son tóxicos o que se encuentran en sus formas radioactivas. Ejemplos del primer tipo son bario, arsénico, cromo, flúor, nitratos; y del segundo tipo, radio y uranio.

La adsorción sobre alúmina activada genera buenos resultados cuando se aplica a remover iones fluoruro o arseniato. Sin embargo, las unidades de intercambio

iónico y de adsorción inorgánica pueden resultar demasiado caras como para remover sólo un contaminante en particular.

En esencia una unidad de intercambio iónico consiste en una columna con empaque de una resina presaturada con un ion intercambiable o con alúmina granulada activada que posee una superficie intercambiable de iones hidroxilo. El agua a tratar es pasada varias veces a través de la columna hasta que se obtiene un agua con las características deseadas.

Los factores que se deben considerar en la aplicación de un intercambio iónico o una adsorción inorgánica en un tratamiento deben incluir un pretratamiento que disminuya los contaminantes hasta un nivel adecuado para que el tratamiento sea efectivo.

1.4.6 Precipitación química⁽¹⁻⁵⁾.

El proceso de precipitación química es comúnmente utilizado en el tratamiento de aguas con especies capaces de formar hidróxidos poco solubles, especialmente cuando el efluente contiene hierro y manganeso. La precipitación química es también efectiva para la remoción de metales pesados y radionúclidos cuando éstos se encuentran presentes en un depósito de agua. Esta también permite la remoción de algunos compuestos orgánicos disueltos así como la reducción en la cantidad de virus y bacterias.

La precipitación con cal es la forma más común de precipitación química utilizada para remover especies metálicas. La oxidación de hierro y manganeso para formar precipitados para su subsecuente filtración es la forma más común de remover en la práctica estos metales. Los oxidantes que se utilizan paralelamente en este proceso para precipitar estos metales son permanganato de potasio, oxígeno molecular y cloro.

La cal, la mezcla cal con carbonato de sodio o la sosa son utilizados con mucha más frecuencia como agentes químicos en la precipitación de iones metálicos. Debido a los bajos costos, la cal es preferida aunque para casos particulares

(precipitación de cadmio y níquel) se utiliza carbonato de sodio la cual tiene una mejor reacción. La recirculación de los precipitados es recomendada en la precipitación química para proporcionar núcleos que permitan alcanzar la velocidad de precipitación y aumente las colisiones entre partículas y como consecuencia la aglomeración en la etapa de floculación.

Aguas que contengan pequeñas cantidades de metales o compuestos no carbonatados pueden ser eliminados con cal solamente. Sin embargo, aguas con altas concentraciones de metales pueden requerir tanto cal como carbonato de sodio para alcanzar los niveles residuales de metales deseados. La precipitación con cal o carbonato de sodio es generalmente menos costosa que con sosa. La sosa cáustica aumenta los sólidos totales disueltos, mientras que la cal o el carbonato de sodio los disminuyen. La sosa no se deteriora durante el almacenaje, mientras que la cal hidratada puede adsorber dióxido de carbono y agua.

La selección entre la cal, el carbonato de sodio o la sosa está basada en criterios de costos, cantidad de sólidos totales disueltos, producción de lodos y estabilidad química.

I.4.7 Procesos de membrana⁽¹⁻⁵⁾.

Una membrana puede ser definida como una fase que actúa como una barrera al flujo de especies moleculares o iónicas entre otras fases que ésta separa. Este dispositivo de separación debe servir para que se transporten, de una fase a otra, algunas especies más rápido que otras. Esto es, que debe ser altamente permeable para algunas especies y de permeabilidad baja para otras.

En la tabla 3, se muestran los diferentes procesos de membranas, su principal fuerza impulsora y la función de la membrana.

Proceso	Función de la membrana	Principal fuerza impulsora
Ósmosis inversa	Transporte selectivo de agua	Presión
Ultrafiltración	Discriminación en base al tamaño molecular, forma y flexibilidad	Presión
Electrodiálisis	Transporte selectivo de iones	Gradiente de potencial eléctrico
Diálisis	Transporte selectivo de solutos	Concentración

Tabla 3. Procesos de separación de membranas y principal fuerza impulsora.

Los mejores y más utilizados procesos de separación para tratar aguas de desecho y aguas por medio de membranas son la electrodiálisis, ósmosis inversa y ultrafiltración. La electrodiálisis es un proceso que se utiliza para desalinizar aguas salobres. La ósmosis inversa se utiliza también para desalinizar aguas salobres, pero cuenta con la característica de ser menos selectiva que la electrodiálisis, por lo que es posible remover tanto compuestos orgánicos como especies iónicas. La ultrafiltración no remueve sales de bajo peso molecular pero es útil para separar macromoléculas del agua.

Los principales factores que influyen en la selección de un proceso de membrana en el tratamiento de aguas son los costos de construcción y operación, la disponibilidad de las opciones prácticas, los procesos alternos para alcanzar la calidad de agua deseada y la disponibilidad de las fuentes de aguas requeridas para el tratamiento.

1.4. 8 Oxidación química⁽¹⁻⁵⁾.

Los oxidantes químicos son utilizados en el tratamiento de aguas por muchos propósitos entre los cuales están incluidos:

- Control del crecimiento biológico en tuberías y depósitos.
- Remoción de color.
- Control del olor y sabor.
- Reducción de compuestos orgánicos específicos.

-Auxiliar en la floculación.

-La oxidación de hierro y manganeso y su subsiguiente precipitación y remoción.

-Desinfección.

Los oxidantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de aguas son el cloro, las cloroaminas, ozono, dióxido de cloro, y permanganato de potasio. El oxidante más común en el tratamiento de aguas es el cloro, pero el uso alternativo de otros oxidantes aumenta debido a que los productos generados de la reacción del cloro con compuestos orgánicos presentes en algunas aguas afecta la salud.

El ozono es un agente oxidante extremadamente fuerte y tiene diferentes aplicaciones en el tratamiento de aguas. Aunque el ozono es más caro que el cloro, los altos costos asociados con el uso del ozono puede ser compensado por la precipitación de manganeso y hierro, además de la eficiencia en el control del olor, remoción del color y como auxiliar en la floculación.

El dióxido de cloro es un oxidante muy fuerte preparado al momento y en el lugar por la reacción entre el cloro y el clorito de sodio a un pH bajo. El dióxido de cloro es capaz de oxidar hierro y manganeso, remover color, controlar el olor y desinfectar. Sin embargo se ha recomendado que los niveles residuales de dióxido de cloro y sus productos, clorito y clorato, estén limitados a 1 mg/l. Como consecuencia, esto limita su aplicación en el tratamiento de aguas.

El permanganato de potasio ha sido ampliamente utilizado en el tratamiento industrial de aguas para la precipitación de hierro y manganeso. El permanganato de potasio es también utilizado para controlar el sabor y el olor y la remoción del color; sin embargo, dosis relativamente altas son indispensables para resolver problemas difíciles de sabor y olor o tratar aguas altamente coloreadas. En suma, las dosis de permanganato de potasio deben ser cuidadosamente controladas para prevenir el desarrollo del color rosado en aguas.

1.4.9 Adsorción de compuestos orgánicos⁽¹⁻⁵⁾.

La adsorción sobre carbón activado granular o en polvo (CAG o CAP) es generalmente utilizada para la remoción de compuestos orgánicos disueltos, de compuestos causantes del olor y del sabor en el tratamiento de aguas. Generalmente los compuestos no polares de pesos moleculares altos son mejor adsorbidos que los polares de pesos moleculares bajos.

Aunque el tratamiento con CAG es más costoso que con CAP, el CAG es más efectivo que CAP en la remoción de un amplio intervalo de compuestos orgánicos incluyendo los compuestos que provocan el olor y el sabor. El funcionamiento de la CAG está influenciado por la localización de una unidad de este tipo en el tren de tratamiento total, debido a que se producirá en menor o mayor tiempo la saturación del carbón por la acumulación de material adsorbido. Algunos pretratamientos pueden reducir la saturación de compuestos sobre el CAG al remover la mayor cantidad de sólidos suspendidos que pueden interferir con el proceso de adsorción.

El tiempo de contacto y la velocidad del efluente por la unidad, junto con la calidad de agua deseada, influirán en la superficie de contacto de la unidad de tratamiento y, por supuesto, en los costos del proceso.

1.4.10 Desinfección⁽¹⁻⁵⁾.

La desinfección en el tratamiento de aguas puede considerarse como una de las múltiples barreras para evitar la producción de microorganismos en agua. Los agentes desinfectantes pueden ser adicionados en el proceso de tratamiento para controlar el perjudicial crecimiento biológico de algas en depósitos abiertos y canales.

Los desinfectantes incluyen cloro combinado y libre, dióxido de cloro, ozono, irradiación ultravioleta y una variedad de desinfectantes tales como permanganato de potasio, calor o un pH extremo. Uno de los más utilizados es el cloro, pero su

uso se debe controlar debido a los productos que se obtienen por la reacción con algunos compuestos orgánicos presentes en el agua.

Las cloroaminas son biocidas menos efectivas que el cloro libre, pero son estables y dan una protección adecuada en los depósitos.

El dióxido de cloro es un biocida más poderoso que el cloro libre pero no es tan estable. Sin embargo, el uso del dióxido de cloro como desinfectante es limitado debido a la gran cantidad de residuos, 0.4 a 0.5 mg/l, que pueden provocar problemas de olor y sabor. En suma, el dióxido de cloro y sus derivados, clorito y clorato, han sido identificados como causantes de efectos dañinos en animales, por lo que la concentración residual total debe ser menor que 1 mg/l para minimizar esos efectos.

El ozono es el desinfectante más poderoso utilizado en el tratamiento de aguas. Sin embargo, el ozono es altamente inestable en aguas. El resultado de esto, es que se deben adicionar desinfectantes de otro tipo que completen la desinfección. Tales agentes pueden ser cloro o las cloroaminas.

La radiación ultravioleta es un buen biocida, pero al igual que el ozono su protección no es extensiva a lo largo del tiempo en la red de distribución del agua potable. La desinfección con UV es generalmente más práctica para plantas de pequeña capacidad debido a los costos de operación altos para asegurar el adecuado contacto de las lámparas con el agua. Un programa de limpieza efectiva debe ser establecido para asegurar que la acumulación biológica o química no bloqueen la transmisión en el agua. Además, al igual que el ozono, la irradiación de UV requiere un segundo desinfectante para asegurar la protección al agua.

La ejecución del proceso de desinfección es dependiente del tipo y la dosis de desinfectante, así como del pH, temperatura, presencia de sustancias interferentes, calidad microbiológica y el tiempo de contacto.

El control de la aplicación previa de desinfectantes y la generación de residuos son factores importantes en el diseño y optimización del proceso, además, por supuesto, del aspecto económico.

I.4.11 Tratamiento biológico⁽⁴⁾.

Cuando un contaminante se encuentra en un agua de desecho, éste puede ser utilizado como nutriente de microorganismos de modo que se produce un tratamiento de purificación. En este tipo de tratamientos los contaminantes se descomponen, la mayoría de las veces, en compuestos relativamente sencillos como metano, agua y anhídrido carbónico. Los efluentes que pueden ser tratados por medio de este proceso son aquéllos que contienen altos contenidos de materiales carbonados, fosfatados y nitrogenados. Sin embargo, puesto que estos materiales son oxidados, un requerimiento del proceso es que exista la cantidad suficiente de oxígeno para que se lleve a cabo la oxidación biológica. Si la acción microbiana se produce en presencia de oxígeno, tal tratamiento se llama *aerobio*; si no se produce en presencia de oxígeno, se conoce como *anaerobio*. De estos dos procesos, el que presenta más ventajas es el aerobio, ya que los productos secundarios son sencillos (agua y dióxido de carbono), además, de que bioquímicamente es más eficiente y rápido. Mientras que en el proceso anaerobio, los productos secundarios son complejos, sin embargo, en ocasiones resulta recomendable su aplicación para disminuir considerablemente los niveles de material nutriente y dar lugar a un proceso aerobico.

Como se puede inferir, el requisito indispensable para aplicar un proceso aerobico es el de contar con una cantidad suficiente de oxígeno libre disuelto en el agua durante el proceso, ya que si éste se agota puede dar lugar a un proceso anaerobico con consecuencias no deseadas como mal olor. Mientras más oxígeno se requiera para la descomposición, más probable será que se produzca la desoxigenación de la corriente de agua. Por tanto, la demanda de oxígeno ejercida por una sustancia, es una medida de su poder para causar contaminación. Una forma de medir esto es por la determinación de parámetros como DBO (Demanda biológica de oxígeno), DQO (Demanda Química de Oxígeno) o OD (Oxígeno Disuelto), los cuales pueden ser determinados durante el curso del tratamiento para seguir su eficiencia. Otro parámetro importante que se encuentra relacionado

con el seguimiento de la eficiencia es el que identifica a las especies presentes que pueden servir como venenos para el crecimiento de los microorganismos. Un ejemplo de este tipo de compuesto es el fenol que, a bajos niveles permite el desarrollo de microorganismos mientras que a concentraciones altas impiden el desarrollo de ellos, haciendo improcedente el tratamiento biológico.

Una de las principales ventajas que presenta este tratamiento es que los costos de su aplicación son relativamente bajos puesto que los dispositivos experimentales son muy sencillos en la mayoría de los casos. La principal desventaja es que para el desarrollo de los microorganismos aerobios la oxigenación debe ser cuidadosamente seguida.

1.5. Bibliografía.

1. American Water Works Association, Water Quality and Treatment, Ed. Mc-GrawHill. Cap. 4 y 6.
 2. J. Weber Jr., Physicochemical Processes for Water Quality, Ed. John Wiley. 1972. New York., Cap 7.
 3. P. B. Bedient, H. S. Rifai, C. J. Neweel. Ground Water Contamination. Transport and Remediation. Ed. Prentice Hall. Cap. 4.
 4. Michael Winkler, Tratamiento biológico de aguas de desecho, Ed. Limusa Cap. 1
 5. Betz Laboratories. Inc. Industrial Water Conditioning. Cap. 4-9.
 6. Fitch, E. B. , in: McCabe, J., and Eckenfelder, W. W. , Jr. (eds), Biological Treatment of Sewage and Industrial Waster Vol 2: Anaerobic Digestion and Solids-Liquid Separation, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958, 159-170.
-

Capítulo II.

Control y disminución de contaminantes por medio de procesos electroquímicos.

II.1. Introducción.

En la actualidad uno de los temas que ha sido el centro de la atención de muchos sectores de la sociedad es el cuidado al medio ambiente. En este sentido, la preocupación por el control y disminución de los contaminantes emitidos a la atmósfera, descargados en aguas y depositados en lugares especiales ha originado que se busquen métodos que permitan un mejor manejo de ellos. Una de las ramas de la ciencia que presenta un gran potencial para lograr el objetivo anterior, es la electroquímica, principalmente porque por medio de procesos con principios de operación electroquímicos se pueden detectar, remover y minimizar infinidad de contaminantes que se encuentren en estado gaseoso, sólido o líquido.

Teniendo en cuenta que la principal limitación de este tipo de procesos es la de poner en contacto a la especie contaminante con el electrodo, los métodos creados pueden ser tan variados que van desde los más sencillos hasta los más

sofisticados dependiendo de la naturaleza del contaminante, sin perder de vista el aspecto económico. Debido a esta característica, pueden existir infinidad de técnicas que resultan de la combinación de procesos no sólo electroquímicos. Sin importar el nivel de sofisticación del tratamiento, existen dos categorías dentro de las cuales están contenidos todos los tratamientos electroquímicos según la función que ejerza el electrodo:

- 1) Al pasar corriente, los electrodos actúan como medio para la creación de un campo eléctrico, donde los procesos de electrodo no son determinantes. Por ejemplo la electrodiálisis, electroosmósis.
- 2) Los procesos que toman lugar en el electrodo son utilizados teniendo un gran peso dentro del tratamiento.

Dentro de la primera categoría se encuentran los métodos que utilizan gradientes de potencial eléctrico para dirigir el movimiento de las partículas contaminantes, ya que éstas presentan una velocidad mayor que la correspondiente cuando existe difusión entre dos líquidos. Este es el caso de los procesos electroquímicos que utilizan membranas, puesto que al imponer el paso de una corriente a través de un par de electrodos sumergidos en una solución salina los iones sufren movimientos dirigidos. Los cationes migran hacia la terminal negativa, o cátodo, mientras que los iones negativos o aniones lo hacen hacia la terminal positiva o ánodo. Ajustando el potencial, entre las terminales o placas, y la corriente, el flujo de los iones puede ser controlado. Un control adicional puede efectuarse al movimiento de los iones por medio de las membranas si se intercalan entre los electrodos. Estas membranas son materiales poliméricos de intercambio iónico. Un diagrama sencillo de este tipo de celdas se muestran en la figura 1.

Las membranas utilizadas son materiales selectivos al paso de cationes o aniones. Bajo un campo eléctrico los cationes o aniones pueden ser colectados a un lado de las membranas y transferidos a otro lugar.

Un esquema de un dispositivo simple utilizado en electrodiálisis es mostrado en la figura 1.

En la práctica, este tipo de celdas presentan formas más complejas comparadas con la de la figura 1. Sin embargo, todas ellas descansan en el mismo principio de operación.

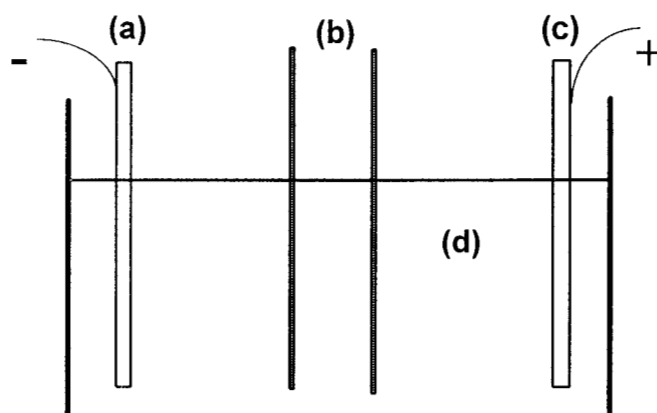


Figura 1. Celda para electrodiálisis. (a) cátodo, (b) membranas, (c) ánodo y (d) solución salina.

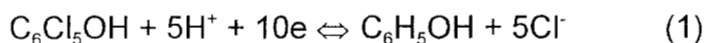
En el caso de la segunda categoría, las técnicas se basan en el proceso de electrólisis, el cual consiste en que las reacciones químicas son producidas eléctricamente en solución o en sales fundidas. Las reacciones básicas que ocurren en los electrodos inmersos en esas soluciones, son reducciones y oxidaciones. La reducción involucra la pérdida de electrones en el cátodo mientras que la oxidación implica la ganancia de electrones en el ánodo. En lo que respecta al control ambiental este tipo de técnicas puede ser dividida en:

- a) Reconversión de metales y electroextracción.
- b) Síntesis orgánica electroquímica.
- c) Electroconcentración de sólidos, limpieza y desinfección de líquidos.

La cantidad de productos de electrólisis, su velocidad de producción y muy a menudo su naturaleza dependen de las condiciones de electrólisis. Esto se debe considerar con mucho cuidado, ya que claramente existen grandes diferencias en el funcionamiento de una celda de tratamiento de efluentes a nivel industrial que a nivel laboratorio en

particular, para que el proceso electrolítico alcance una buena eficiencia en corriente, y por tanto, un bajo consumo en energía. Las reacciones de electrodo que conduzcan a la remoción del contaminante deben predominar. Para lograr esto en sistemas acuosos se debe superar el efecto de las reacciones paralelas, ya que simultáneamente a la reacción de interés se producen algunas reacciones que bajan el rendimiento del proceso de remoción. Este tipo de reacciones competitivas son la evolución de gases, por ejemplo, O₂, H₂ o Cl₂; por tanto, la minimización de estas reacciones debe hacerse en función de la naturaleza y composición del contaminante dentro del efluente y por supuesto el aspecto económico del tratamiento. No obstante a que este tipo de reacciones disminuye la eficiencia de un proceso que se basa en una reacción en especial, este tipo de reacciones pueden servir como fundamento en otro tipo de tratamientos, por ejemplo, la electroflotación o la electrocoagulación, procesos que serán descritos con más detalle en un tema aparte.

Retomando la línea de los métodos que se basan en la electrólisis, cuando se tienen especies tóxicas en el seno del efluente estas pueden ser transformadas a sus formas menos tóxicas. Esto es, disminuyendo su peligrosidad a través de la reducción u oxidación sobre electrodos inertes (p. e. carbón). Un ejemplo de este tipo de procesos es el caso de los compuestos aromáticos policlorados:



Los rendimientos de estas reacciones aumentan considerablemente si se favorece la adsorción sobre electrodos con áreas activas elevadas (p. e. carbón).

Otros métodos se basan en integrar al efluente especies que puedan reaccionar con las especies electroactivas y así eliminarlas. Dentro de esta categoría se encuentran los procesos que generan *in situ* especies desinfectantes como Cl₂ o el ion hipoclorito:



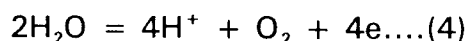
Como se puede apreciar, el empleo de los métodos con principios electroquímicos es tan variada que la hacen una disciplina con alta potencialidad en el cuidado del medio ambiente. Su aplicación aumentará con la investigación y desarrollo de nuevos métodos.

II.2. Electroflotación y electrocoagulación.

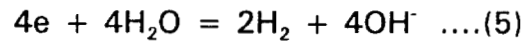
Ya se ha mencionado que al hacer pasar corriente a través de un par de electrodos se producen reacciones secundarias que pueden ser aprovechadas en la eliminación de contaminantes. Este es el caso de las reacciones de evolución de gases electroquímicamente, ya que utilizando estas reacciones se origina el procesos de flotación electroquímica o electroflotación. La generación de gases H_2 , O_2 o Cl_2 en forma de burbujas por métodos electroquímicos presenta la característica que sus diámetros son del orden de 100 micrones⁽¹⁾, menores que de las obtenidas por la flotación convencional (600 micrones). Estas burbujas tan pequeñas facilitan la separación de partículas diminutas que se encuentren suspendidas en el agua de desecho. Además, si se utiliza un material adecuado como hierro, el gas O_2 puede ser utilizado para la oxidación del Fe^{2+} formado, y así aumentar la eficiencia del proceso con la formación de iones Fe^{3+} , quienes están involucradas en la formación de coágulos que "atrapan" a las partículas suspendidas.

Las reacciones que apoyan la formación de estos gases se muestran a continuación:

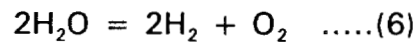
Ánodo:



Cátodo:



Total:



Los electrodos utilizados en estos procesos pueden ser titanio platinizado, acero al carbón, acero inoxidable o dióxido de plomo, y los tipos de efluentes en que se puede aplicar este tipo de métodos son, por ejemplo:

- aguas ácidas de minas que contengan metales pesados,
- aguas de desecho provenientes de la industria láctea con altos valores de DQO,
- aguas domesticas,
- aguas con cianuros,
- destrucción electroquímica de compuestos orgánicos,
- desechos en forma de emulsiones aceite en agua,
- aguas contaminadas con celulosa,
- desechos con fibras textiles,
- desechos con polímeros,
- desechos de aguas con pinturas, tintes⁽⁴⁾, petróleo⁽⁵⁾, arcillas, aceites, jabones, detergentes, materiales suspendidos⁽⁶⁾, etc.

La gran variedad de contaminantes eliminados con estos métodos puede apreciarse más claramente en la tabla 1; en ella se muestran también los rendimientos de su aplicación y las referencias bibliográficas en que puede ampliarse la información respectiva.

Otros efectos que pueden ser utilizados para la remoción de contaminantes dentro de efluentes, son los que se presentan cuando se tiene un material de electrodo como hierro o aluminio, ya que si el ánodo es de alguno de estos materiales,

cuando se produce una electrólisis, se disuelve generando iones Fe^{2+} o Al^{3+} ; los cuales neutralizan las cargas de partículas suspendidas, produciéndose la formación de coágulos. Simultáneamente en las proximidades al cátodo se producen variaciones de pH por la formación de iones OH^- , lo que puede conducir a la precipitación de iones metálicos como hidróxidos o hidróxidos de aluminio o hierro que al precipitar o flotar arrastran a partículas suspendidas.

Aplicación	Resultados	Referencia
1. Remoción de partículas.		
a. De agua contaminada con soluciones limpiadoras.	Agua limpia mediante varios ciclos.	4
b. Arcillas coloidales en aguas estancadas.	Remoción de 99% de sólidos suspendidos.	16
c. Remoción de carbón fino	Ejecución improvisada sin químicos.	1-7, 9-19
d. Partículas de tamaño microscópico	De 99 a 99.5%	5
2. Remoción de compuestos orgánicos		
a. Agua estancada	Remoción de 99% de TOC*	16
b. Suspensiones de creosote	Remoción de 98% de TOC	3
c. Emulsiones de lubricación y aguas con aceites.	Remoción de 90% de TOC	3
d. Agua de lago.	95% de remoción de TOC	19
3. Metales		
a. Agua estancada	Remoción de Fe, Mn, Al hasta 99%	16
b. Aguas ácidas de minas	Remoción de Fe, Cu, Al hasta 99%	3
4. Realza la eliminación de:		
a. Carbón fino.	Hasta un 30 y 50%	1, 16

Tabla 1. Aplicación de la electroflotación. *TOC = Carbón orgánico total.

Si se generan especies Fe^{2+} , éste puede reaccionar de diferentes maneras: *i)* con los contaminantes para generar especies complejas solubles en agua o especies insolubles. *ii)* con los gases generados simultáneamente, O_2 y Cl_2 oxidándose a

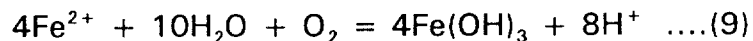
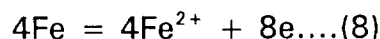
Fe^{3+} . *iii)* existe también la posibilidad de que se hidrolice a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y después oxidarse a $\text{Fe}(\text{OH})_3$. En realidad estas posibilidades se pueden producir simultáneamente generando una mezcla de hidróxidos de Fe(II) y Fe(III) y de compuestos hidroxilados de composición 1:1, 3:1 y 1:3⁽²⁾ dependiendo del pH y de la composición del medio.

Para el caso en que se utilizan ánodos de aluminio, se presentan algunas ventajas, como la formación directa de Al^{3+} , especie que está relacionada con la formación de un gel que atrapa a las partículas suspendidas; sin embargo, al igual que para hierro, la disolución del ánodo de aluminio y su posterior hidrólisis, se produce mediante procesos demasiado complejos, principalmente debido al hecho de que la valencia de los iones aluminio es menor a tres⁽³⁾.

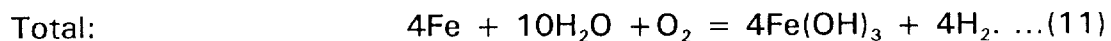
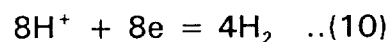
A pesar de la complejidad de los mecanismos de formación de las especies Fe^{2+} y Al^{3+} esto no ha impedido que se propongan reacciones que justifiquen la formación de los hidróxidos que actúan como redes en la eliminación de contaminantes. Algunas de éstas se presentan a continuación:

Para el caso de hierro:

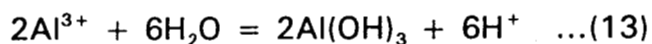
Ánodo:



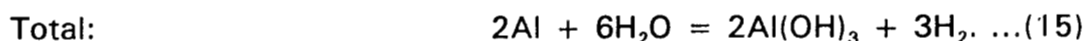
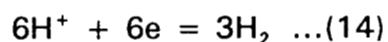
Cátodo:



Cuando se utiliza aluminio:



Cátodo:



Esta característica del método permite la formación de hidroxicomplejos muy reactivos, que en su posterior hidrólisis, forman hidróxidos de estructura desordenada, propiedad que produce una alta capacidad adsorptiva.

A diferencia de los procesos equivalentes, flotación por aire y precipitación química, los reactivos necesarios para que el proceso se realice, son generados *in situ* como resultado de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo durante el proceso; esto presenta una ventaja en cuanto a la eficiencia del método ya que se puede tener un control más preciso del mismo.

Para el caso de utilizar como materiales de ánodo, en la electrocoagulación, hierro o aluminio, este puede ser diseñado de tal forma que contenga a los dos metales, lo cual presenta ventajas adicionales puesto que se introducen iones Fe^{2+} y Al^{3+} al mismo tiempo.

Finalmente, resumiendo las características de estos métodos se pueden lograr las siguientes propiedades:

1. La desestabilización de partículas cargadas presentes en muestras emulsificadas (p. e. con aceite) mediante la neutralización de las cargas superficiales.

-
2. Mediante la formación de hidróxidos con gran capacidad adsorptiva de especies, los materiales suspendidos y/o disueltos son atrapados y eliminados del efluente.
 3. La generación de OH^- hace posible la precipitación de especies metálicas para su posterior flotación.

Debido al objetivo general de este trabajo, la aplicación de este tipo de métodos a aguas contaminadas con aceites y partículas coloidales hace necesaria la revisión de ciertos conceptos que conduzcan a una mejor comprensión de lo que está ocurriendo durante el proceso.

Una forma de guiar la exposición de temas es a través de las siguientes preguntas: ¿Cuáles son las características de un coloide? ¿Cómo son estabilizados? ¿Qué parámetros permiten seguir o cuantificar esa estabilidad?.

Una aclaración, los temas expuestos aquí no se cubren completamente debido a que en la literatura especializada se presentan obras completas de cada punto desarrollado. Estas obras se citan en la bibliografía, al final del capítulo.

II.3. Suspensiones⁽⁷⁾.

Una característica muy importante de las dispersiones coloidales es su tendencia a formar agregados de mayor tamaño. Los encuentros entre las partículas dispersadas en medio líquido se producen frecuentemente como un resultado del movimiento Browniano y la estabilidad de la dispersión es determinada por la interacción entre las partículas durante esos encuentros.

La principal causa de agregación entre partículas es debido a fuerzas atractivas de van der Waals, mientras que la estabilización, al contrario que la agregación, es debida a las repulsiones entre cargas superficiales de signo igual y a la afinidad entre partículas y disolvente.

A continuación se tratarán los diferentes mecanismos de desarrollo de cargas superficiales, las cuales contribuyen a la estabilización.

II.3.1 Desarrollo de cargas superficiales.

Una superficie puede adquirir una carga eléctrica por uno o más de los diferentes mecanismos que se mencionan a continuación: 1) disolución preferencial (o diferencial) de iones superficiales, 2) ionización directa de grupos superficiales, 3) sustitución de iones superficiales, 4) adsorción específica y 5) carga derivada de una estructura cristalina específica. Puede ser que existan otros mecanismos, pero estos cinco son los más comunes y más importantes en términos de sistemas coloidales. Cada tipo de mecanismo de desarrollo de carga superficial está relacionado con ciertas características que define, o parcialmente al menos, la naturaleza del coloide resultante.

II.3.1.1 Solubilidad diferencial de iones superficiales.

La solubilidad de iones de la superficie de un material cristalino poco soluble representa uno de los más comunes y más fácilmente reconocibles, mecanismos de desarrollo de cargas eléctricas en superficies sólidas, especialmente coloides. Un ejemplo común de este fenómeno tiene lugar cuando se tienen coloides de sales de plata (muy conocidas como "emulsiones") utilizadas en fotografía.

Los compuestos de plata con cloruros, bromuros y yoduros son de solubilidad limitada en agua. Cuando se ponen en contacto cristales de estas sales con agua, las partículas que se encuentran en la superficie se disuelven hasta que el producto de sus concentraciones, de los dos iones, sea igual al del producto de solubilidad de la sal. Si los dos iones fueran disueltos a la misma velocidad su concentración en la solución sería igual y la carga superficial del cristal sería de cero. Sin embargo esto no ocurre, por lo cual se desarrollan cargas superficiales ya sea por el exceso de iones plata o por acumulación del otro ion. El control de la magnitud del signo de la carga superficial en tales materiales puede producirse, por ejemplo, por el efecto de la concentración de algún ion común.

II.3.1.2 Ionización directa de grupos superficiales.

Materiales que contienen en su superficie grupos que pueden ser directamente ionizados, pero que uno de ellos está permanentemente ligado a la superficie representa un segundo mecanismo para el desarrollo de cargas superficiales. Estos grupos se encuentran presentes en óxidos o redes poliméricas, ejemplos son grupos ácidos carboxílicos o sulfónicos, así como sus sales, grupos amino básicos y grupos cuaternarios de amonio.

II.3.1.3 Sustitución de iones superficiales.

En muchos minerales como arcillas, óxidos, etc., se produce bajo ciertas condiciones un fenómeno conocido como *sustitución isomórfica*, el cual consiste en que iones incrustados en la estructura cristalina son sustituidos por iones de valencia menor que la original. Por ejemplo, un átomo de silicio (valencia 4+) en una arcilla puede ser remplazado por uno de aluminio (3+), produciendo una superficie con una carga neta negativa.

II.3.1.4 Adsorción específica.

Cuando alguna superficie no presenta algún mecanismo para producir carga superficial, de los mencionados anteriormente, ésta se puede desarrollar por la adsorción específica de iones que imparten esa carga. Un ejemplo de lo más práctico, es lo que ocurre con la adsorción específica de iones surfactantes. En tal caso, la adsorción de aniones surfactantes desarrollan una carga superficial negativa mientras que los cationes surfactantes desarrollan una carga positiva.

II.3.1.5 Cristales anisotrópicos.

Algunos materiales, por ejemplo la arcilla de caolinita, están compuestos por aluminosilicatos de una forma cristalina, tal que cuando se dividen pueden generar tanto cargas superficiales negativas como positivas, dependiendo de la cara expuesta.

Los cinco mecanismos mencionados anteriormente producen la carga superficial en la mayoría de los ejemplos encontrados en los sistemas coloidales. Esta carga da origen a dos tipos principales de interacción entre partículas: interacciones atractivas por medio de fuerzas de van der Waals e interacciones repulsivas cuando se aproximan las dobles capas eléctricas.

II.4. Descripción de la estructura de la doble capa⁽⁸⁾.

La producción de especies cargadas superficialmente genera la formación de lo que se conoce como *doble capa eléctrica*, fenómeno que es tan fascinante como complejo. Con el deseo de presentar una idea clara de las diferentes partes que la constituyen se presenta una pequeña descripción de la evolución de los diferentes modelos que la han tratado de describir.

Una doble capa es formada cuando dos fases son puestas en contacto y una de ellas contiene cargas móviles. Estas se distribuyen en la región interfacial de una manera diferente a las del seno de la disolución. Un ejemplo importante de una interfase en electroquímica es la formada por un electrolito y un metal. Las reacciones que toman lugar en esta región tales como la transferencia de protones, electrones o iones metálicos contribuye de manera importante a ampliar el campo de la electroquímica en las áreas de electrodeposición, grabados electroquímicos y mecánicos, así como en la corrosión y pasivación de metales y sus aleaciones. La interfase no-metal/solución es importante en la estabilización de sistemas coloidales, procesos electroforéticos, catálisis por activación, metalización de sustratos no conductores, y muchos otros.

Se han propuesto diferentes modelos que intentan describir los procesos que ocurren en esta región. A continuación se describirán las principales consideraciones de estos, tomando en cuenta que su naturaleza es predominantemente electrostática.

II.4.1 Modelo de Helmholtz (1879)⁽⁹⁾.

Este fue el primer modelo que intentó explicar las características de esta región, y fue propuesto por Helmholtz. Considera la formación de cargas positivas y negativas en capas rígidas en ambos lados de la interfase, debido a esto, se denominó doble capa. No se consideran interacciones de ningún tipo. Este modelo de la doble capa es comparable a un capacitor de placas paralelas. Una placa puede ser la superficie de contacto del metal con la solución, mientras que la otra es la que pasa por los centros de los iones de signo opuesto del lado de la solución.

Los dos principales defectos de este modelo son, que desprecia las interacciones que se producen por el contacto entre el metal y la capa de especies adsorbidas, y que no toma en cuenta la influencia de la concentración del electrolito.

II.4.2 Modelo de Gouy-Chapman (1910-1913)⁽¹⁰⁾.

Al inicio del siglo, Gouy y Chapman de manera independiente desarrollaron un modelo de la doble capa en el que consideraron que el potencial aplicado y la concentración del electrolito influyen en la capacitancia de ella. De tal forma que la doble capa no puede ser compacta como Helmholtz propone, sino de espesor variable, es decir, los iones se mueven con libertad. Ello generó lo que se conoce como *doble capa difusa*. en el modelo se considera que la distribución de los iones con la distancia obedece la ley de Boltzmann.

Los resultados generados por el modelo son muy parecidos a los de Debye-Huckel para el tratamiento de la interacción iónica para soluciones de electrolitos diluidos. Solamente que para el caso del electrodo éste se considera como un ion gigante.

Este modelo es mejor que el de un capacitor de placas paralelas, pero de muy limitada validez debido a que considera a los iones como cargas puntuales y que consecuentemente no existe una concentración máxima de iones en la superficie del electrodo.

II.4.3 Modelo de Stern (1924)⁽¹¹⁾.

Stern combina el modelo de Helmholtz para valores de potencial lejanos al potencial de carga cero, E_z (p.c.c.), con el de Gouy-Chapman para valores próximos a E_z . El considera que la doble capa esta formada por una capa compacta de iones, próxima al electrodo, seguida por una capa difusa extendida hacia el seno de la solución.

Este modelo es el mejor de los tres, sin embargo, tiene sus limitaciones para cuando se aplica a electrodos sólidos.

II.4.4 Modelo de Grahame (1947)⁽¹²⁾.

Grahame extiende la idea de Stern sobre los iones en la capa compacta. El considera la existencia de adsorción específica con lo que el modelo desarrollado está constituido por tres regiones. Los iones adsorbido específicamente no tienen su esfera de solvatación, además de que pueden ser del mismo signo que la carga del electrodo. El plano interno de Helmholtz (PIH) pasa por el centro de estos iones. El plano externo de Helmholtz (PEH) pasa por los centros de los iones solvatados y por los no adsorbidos específicamente. La región difusa esta después del PEH.

En ambos modelos, Stern y Grahame, el potencial varia linealmente con la distancia hasta el PEH y después exponencialmente en la capa difusa.

II.4.5 Modelo de Bockris, Devanathan y Muller (1963)⁽¹³⁾.

Estos autores consideran la interacción de las moléculas del disolvente en el metal, dado que su concentración siempre es mucho mayor que la del soluto. Por ejemplo, el agua pura tiene una concentración 55.5 M.

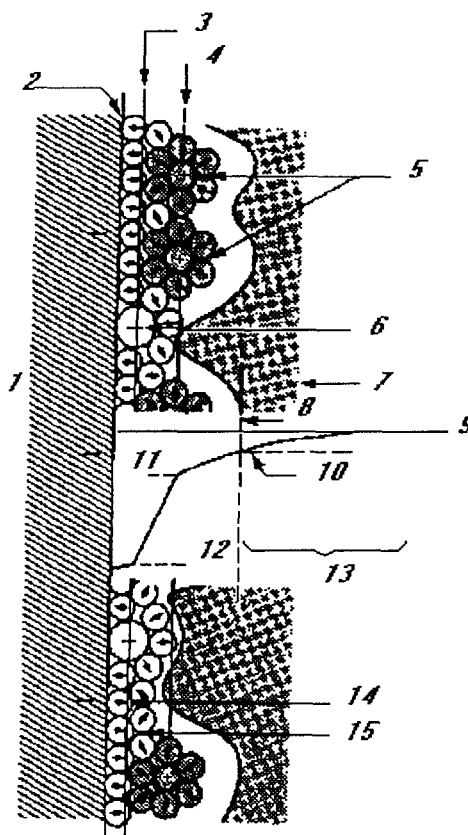


figura 2. Descripción de la doble capa. 1, metal o partícula coloidal;
 2, Plano superficial con un potencial superficial ϕ_s ;
 3, Plano interno de Helmholtz (PIH), con un potencial de ϕ_1 ;
 Plano externo de Helmholtz (PEH) con un ϕ_2 ; 5, Cationes solvatados;
 6, Aniones adsorbidos específicamente; 7, estructura de agua "normal" con una $\epsilon = 78.4$;
 8, plano de corte; 9, seno de la fase acuosa con un $\phi_0 = 0$; 10, potencial zeta ;
 11, potencial del PEH; 12, potencial del PIH; 13, capa de corte; 14, capa primaria de moléculas de agua; 15, capa secundaria de moléculas de agua.

La figura 2 muestra el modelo conocido de la doble capa eléctrica en una interfase metal/electrolito acuoso de acuerdo a Bockris, Devanathan y Müller. Como se puede ver de ella, se encuentran en contacto directo con la superficie del metal, aniones adsorbidos específicamente y moléculas de agua. Ellas forman lo que se conoce como capa interna o el plano interno de Helmholtz (PIH). Junto a él hay aniones, cationes grandes, por ejemplo Cs^+ y compuestos cuaternarios de amonio, los cuales no están hidratados y pueden ser adsorbido específicamente formando parte de esta capa. Los cationes hidratados están separados del metal por

moléculas de agua. El plano interno de Helmholtz forma la capa compacta externa. La caída de potencial a través de esta región es lineal. Suponiendo que las líneas son rectas, la superficie del metal forma un plano del capacitor, una línea imaginaria que pasa por los centros de los aniones adsorbidos específicamente define el segundo plano, éste es el plano interno de Helmholtz, y el tercer plano pasa por los centros de los cationes hidratados, éste es el plano externo de Helmholtz (PEH) o de Stern. Al otro lado de la capa compacta está una capa difusa donde la distribución de los iones es afectada por fuerzas electrostáticas, así como por su movimiento térmico. El potencial deriva de una forma exponencial a través de esta capa, y su espesor en la disolución es dado por la longitud de Debye. Estos autores definen también un plano de corte, que no necesariamente coincide con el plano externo de Helmholtz, el cual es de extrema importancia en los efectos electrocinéticos. Información adicional relacionada con este concepto será dada en los siguientes apartados.

II.5. Estudios electrocinéticos⁽¹⁴⁾.

En esencia los efectos electrocinéticos se producen cuando una de las dos fases es forzada a moverse tangencialmente a la segunda fase (Hunter, 1981). Este movimiento tangencial puede ser provocado por la aplicación de un campo eléctrico dando lugar a los fenómenos conocidos como electroforesis (el líquido se mantiene estacionario mientras que las partículas sólidas son impulsadas a moverse bajo la influencia del campo eléctrico) y electroósmosis (el sólido se mantiene estacionario mientras el líquido se mueve bajo el efecto del campo). Alternativamente, el movimiento tangencial puede ser provocado por un gradiente de presión, por ejemplo por forzar el líquido a moverse a través de una columna con empaque poroso de partículas. El exceso de cargas cercanas a la superficie de la partícula será transportada a lo largo del líquido, y su acumulación generará un campo eléctrico, que impulsará una corriente en el sentido opuesto (por la conducción a través del líquido) en contra de la dirección del flujo del líquido hasta

que se alcance un estado estacionario. La medición de la diferencia de potencial a través del capilar o del empaque poroso es llamado el potencial de flujo, el cual es uno de los caminos para calcular el potencial electrocinético. El cuarto camino, por el cual el movimiento de una fase relativa a otra, induce la generación de un potencial, es por medio de la acción de la gravedad o de un campo centrifugo. Cuando la partícula se mueve, ella deja su atmósfera iónica, y una nueva se desarrolla en la dirección del movimiento (efecto Dorn). Como un resultado, una diferencia de potencial se genera cuando la partícula sedimenta; éste es llamado el potencial de sedimentación.

De estos fenómenos electrocinéticos, la electroforesis es el más comúnmente utilizado en la práctica. De tal forma que se han establecido relaciones matemáticas entre la movilidad iónica y la velocidad de la partícula en un campo eléctrico con el potencial electrocinético. Es en este momento que se desea dar un poco más de detalles de este concepto: *el plano de corte*, debido a que en este plano se mide lo que se conoce como potencial zeta (ζ), el cual tiene que ver con la estabilidad del coloide.

II.5.1 Plano de deslizamiento o de corte.

Una partícula cargada se mueve con una velocidad constante en un campo de voltaje. Esta movilidad de la partícula está relacionada con la constante dieléctrica y la viscosidad del medio dispersante, además, del potencial eléctrico en la unión entre la partícula que se mueve y el líquido. El análisis matemático de este movimiento relativo es realizado con la ayuda de ciertas simplificaciones e idealizaciones, de las cuales la más importante, especialmente cuando una fase es un sólido, es la superficie de corte. Esta es una superficie imaginaria que está situada cerca de la superficie del sólido y en la que el fluido se mantiene estacionario. En el caso de líquidos que fluyen a través de capilares, la superficie de corte puede imaginarse como un cilindro de radio ligeramente menor que el del capilar y coaxial con este. El potencial en este plano de corte relativo al seno del fluido, se llama potencial zeta (ζ). Este obviamente es el potencial en algún punto

de la doble capa pero su localización exacta es materia de debate, ya que algunos investigadores usualmente lo definen como el punto donde la capa de Stern (plano externo de Helmholtz) y la capa difusa se unen. Por otra parte, algunos otros admiten que el plano de deslizamiento puede ser considerado como una región en donde se producen cambios rápidos en la viscosidad. Esto hace pensar como razonable que el plano de corte se localice a una distancia pequeña del plano de Stern y que el potencial zeta sea ligeramente menor en magnitud que el potencial del plano de Stern.

En trabajos teóricos de doble capa se supone que el potencial del plano de Stern sea el potencial zeta, lo cual afecta muy poco los resultados especialmente para superficies lipofóbicas. Para el caso en que se produce adsorción de surfactantes no iónicos en el electrodo, la superficie de corte es desplazada a distancias relativamente alejadas del plano de Stern con potenciales zeta significativamente menores en valor absoluto que el potencial del plano de Stern.

Por último, si se tiene una doble capa en ausencia de impurezas orgánicas, especialmente especies poliméricas u oligoméricas, la mejor elección es identificarlo con el plano externo de Helmholtz, en otras palabras, el potencial zeta (ξ) se identifica con el ϕ_d (potencial del plano externo de Helmholtz o de Stern) .

En el siguiente apartado se describirán brevemente los cuatro efectos mencionados arriba y cómo se deducen valores del potencial zeta de la información experimental.

II.5.2 Electroforesis⁽¹⁵⁾.

En la electroforesis los sólidos se mueven en la fase líquida debido a la aplicación de un campo eléctrico. Las fuerzas que actúan sobre las partículas son similares a las que actúan sobre iones solvatados:

- Fuerzas del campo eléctrico sobre la partícula,
 - Fuerzas de fricción,
 - Fuerzas debidas a la acción del campo eléctrico sobre los iones de carga opuesta (efecto de relajación),
-

-Fuerzas de inducción en la doble capa provocadas por el campo eléctrico (efecto de retardamiento).

La movilidad electroforética, u_e , es calculada por la resolución de la ecuación de Poisson con las apropiadas condiciones de frontera. La relación final es del tipo

$$u_e = \frac{2\varepsilon\zeta E}{3\eta} \times f(a/x_{DL}) \dots (16)$$

donde ε es la permitividad, η la viscosidad absoluta, E el campo eléctrico, y $f(a/x_{DL})$ un factor numérico, donde a es el radio de la partícula y x_{DL} el espesor de la doble capa. Para cualquier partícula pequeña en solución diluida, la doble capa es gruesa y $f(a/x_{DL}) \rightarrow 1$ (despreciando el efecto de relajación). Para partículas grandes en soluciones concentradas, donde la doble capa es delgada, $f(a/x_{DL}) \rightarrow 1.5$ (despreciando el efecto de retardamiento). Toda situación diferente conduce a coeficientes de valor intermedio. Mediciones de movilidad electroforética, utilizando la ecuación 16 con el apropiado factor numérico, conduce a valores de potencial zeta.

II.5.3 Potencial de sedimentación⁽¹⁴⁾.

Las partículas coloidales son afectadas por fuerzas de gravedad, sea natural o artificial. Con la sedimentación de las partículas a menudo se produce un campo eléctrico. Este proceso se presenta debido a que el movimiento de la partícula disipa parte de su atmósfera iónica que va quedando rezagada por el movimiento. Estos potenciales son usualmente difíciles de medir, y son efectos no deseados en la ultracentrifugación, por lo que su minimización se efectúa por la adición de un electrolito inerte.

II.5.4 Electroósmosis⁽¹⁴⁾.

En la electroósmosis, las fases estacionaria y móvil son intercambiadas en relación a la electroforesis. Como la medición de la velocidad de movimiento de un líquido a través de un capilar es difícil, la fuerza que se ejerce sobre él es medida, p. e. la

presión electroosmótica, o, alternativamente, el volumen de líquido transportado a través del capilar en un intervalo de tiempo. La velocidad electroosmótica, v_{eo} , es

$$v_{eo} = \frac{\epsilon \zeta E}{\eta} \quad (17)$$

la cual es de la misma forma que (16) para la electroforesis, poniendo $f(a/x_{DL}) = 1.5$, además el radio del capilar es mucho mayor que el espesor de la doble capa.

El volumen de flujo del líquido, V_f , es $v_{eo}A$, donde A es la área de sección transversal del capilar. Una corriente puede fluir de magnitud $I = A\kappa E$, en la que κ es la conductividad de la solución, y así el flujo electroosmótico, flujo por unidad de corriente eléctrica a una diferencia de presión de cero, es dada por

$$V_f/I = v_{eo}A/I = \frac{\epsilon \zeta}{\kappa \eta} \quad (18)$$

II.5. 5 Potencial de flujo⁽¹⁴⁾.

Si una diferencia de presión, ΔP , es aplicada entre los extremos de un capilar, se crea una diferencia de potencial llamada el potencial de flujo:

$$\Delta \phi = \frac{\epsilon \zeta}{\kappa \eta} \Delta P \quad (19)$$

Se puede ver la relación entre el potencial de flujo electroosmótico y el de flujo si se comparan las ecuaciones 18 y 19.

II.5. 6 Limitaciones en el calculo del potencial zeta.

La medición cuantitativa de los fenómenos electrocinéticos permite el cálculo del potencial zeta por el uso de la ecuación apropiada. Sin embargo, en la deducción de las ecuaciones aproximadas no se consideran las variaciones de propiedades físicas como concentración, viscosidad, conductividad y la constante dieléctrica, las cuales son diferentes en la región interfacial como en el seno de la solución. Las correcciones para compensar las simplificaciones introducidas en las ecuaciones anteriores, así como las consideraciones para partículas no esféricas y

para partículas con dimensiones comparables a los espesores de la doble capa, pueden ser consultadas en libros especializados⁽¹⁴⁾.

II.6. Interacciones repulsivas entre partículas con cargas superficiales.

II.6.1 Interacciones repulsivas.

La expresión general para la energía repulsiva V_R que resulta de la sobreposición de las partes difusas de las dobles capas que rodean a dos partículas esféricas (como son descritas por la teoría de Gouy-Chapman) es compleja. Una expresión relativamente sencilla que proporciona una buena aproximación para V_R ha sido dada por Reerink y Overbeek⁽¹⁶⁾ es la siguiente:

$$V_R = [B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2 / z^2] \exp[-\kappa H] \dots (20)$$

donde H es la distancia entre las esferas de radio a , B es una constante igual a $3.9310^{39} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-2}$, z es el número de carga de los contraiones y

$$\gamma = (\exp[ze\psi_d/2kT] - 1) / (\exp[ze\psi_d/2kT] + 1) \dots (21)$$

II.6.2 Fuerzas atractivas de van der Waals.

Las fuerzas de atracción entre moléculas neutras, postuladas por van der Waals, también se originan debido a interacciones eléctricas. Existen tres tipos de interacción que han sido reconocidas:

1. Dos moléculas con dipolos permanentes mutuamente orientadas una con otra en tal forma que el promedio resulta en atracción.
 2. Moléculas dipolares inducen dipolos en otras moléculas de tal manera que resulta una atracción.
-

3. Existen fuerzas que se presentan en moléculas no polares, como evidencian la licuefacción del hidrógeno, helio, etc. Estas fuerzas atractivas universales (conocidas como *fuerzas de dispersión*) fueron primeramente explicadas por London (1930) y son debidas a la polarización de una molécula por fluctuaciones en la distribución de cargas de una segunda molécula y vice versa.

Con la excepción de materiales altamente polares, las fuerzas de dispersión de London acontecen como resultado de todas las interacciones de van der Waals presentes. La energía atractiva de London entre dos moléculas es de muy corto alcance, variando inversamente con la sexta potencia de la distancia intermolecular. Para un grupo de moléculas las fuerzas de dispersión, (una primera aproximación), son aditivas y la energía atractiva entre dos partículas puede ser calculada por la suma de las atracciones entre todas las parejas de moléculas que forman cada una de ellas.

Los resultados de tal suma predice que la energía atractiva de London entre una colección de moléculas (por ejemplo partículas coloidales) disminuye mucho menos que entre moléculas individuales⁽¹⁷⁾. Para el caso de dos esferas idénticas de radio a (en el vacío) con una distancia de separación H entre las esferas no mayor que ca. 10 a 20 nm, y cuando $H \ll a$, la energía de atracción de London V_A es dada por la expresión aproximada:

$$V_A = -Aa/12H \dots (22)$$

II.7. La teoría Derjaguin-Landau y Verwey-Overbeek.

Derjaguin-Landau⁽¹⁸⁾ y Verwey-Overbeek⁽¹⁹⁾ desarrollaron de manera independiente una teoría cuantitativa en la que la estabilidad de soles lipofóbicos se trataba en términos de cambios de energía que toman lugar cuando las partículas se aproximan unas a otras. La teoría involucra estimaciones de la energía de atracción (fuerzas del tipo London-van der Waals) y la de repulsión (traslapamiento de dobles capas eléctricas) en términos de distancias entre partículas. Los cálculos teóricos se han realizado para la interacción (a) entre dos planos paralelos cargados de área

y espesor infinitos, y (b) entre dos esferas cargadas. Los cálculos para la interacción entre placas planas son importantes para la estabilidad de las películas delgadas de jabones y han sido apoyadas con mediciones razonables en este campo ⁽²⁰⁻²²⁾. Los cálculos para las interacciones entre esferas está relacionado a la estabilidad de dispersiones y puede ser extendido a otros sistemas. La forma en que la teoría DLVO aborda el estudio de la estabilidad de sistemas coloidales es por medio de las curvas de energía potencial descritas a continuación.

II.7.1 Curvas de energía potencial.

Este tipo de gráficas representa la energía total de interacción obtenida por la suma de las energías de atracción y de repulsión. Una curva de repulsión electrostática es utilizada para indicar la energía que debe ser superada si las partículas son forzadas a estar juntas (figura 3). En ésta se produce un máximo cuando casi se tocan y disminuye a cero cuando se alejan. La energía máxima está relacionada con el potencial superficial y el potencial zeta.

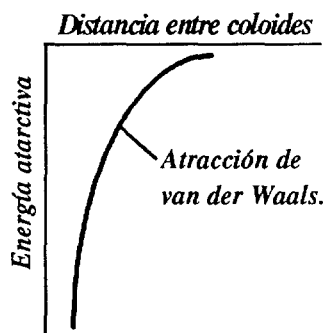


Figura 3. La repulsión electrostática es mostrada siempre como una curva positiva.

La fuerza atractiva de van der Waals que está presente, como ya se vio, es el resultado de fuerzas entre moléculas individuales en cada partícula coloidal. La curva de energía atractiva es utilizada para indicar la variación en la fuerza de van der Waals con la distancia entre las partículas (figura 4).

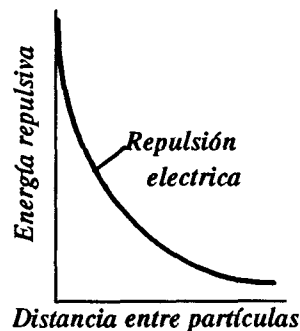


Figura 4. La atracción de van der Waals es mostrada como una curva negativa.

La energía de repulsión (ec. 20) es una función exponencial de la distancia entre las partículas con un rango del orden del espesor de la doble capa eléctrica, y la energía de atracción (ec. 22) disminuye con una potencia inversa de la distancia entre las partículas. La combinación de las dos curvas generan una con energía neta de interacción como se ilustra en la figura 5. De la figura 5 se observa un máximo de energía llamado barrera de energía. La altura de la barrera indica la estabilidad del sistema. Para aglomerar, dos partículas en una secuencia de colisión deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para "salvar" esta barrera. Si la barrera es salvada, entonces la interacción neta es toda atractiva, y como resultado las partículas aglomeran. Esta región interna es también señalada como una trampa de energía, donde los coloides pueden ser atrapados y mantenidos juntos por fuerzas de van der Waals. El carácter general del resultado de la curva energía potencial vs distancia puede ser deducida a partir de las propiedades de las dos fuerzas consideradas.

Las repulsiones electrostáticas parecen significativas cuando dos coloides se aproximan uno a otro y sus dobles capas empiezan a interferir. Es una necesidad, en este momento, requerir energía para superar esta repulsión.

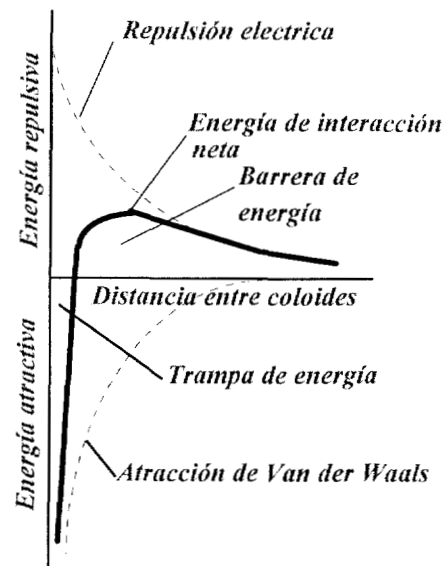


Figura 5. Interacción. La curva neta de interacción es formada por la sustracción de la curva de repulsión y la de atracción.

Otras características de esta curva son que la atracción de van der Waals puede predominar a pequeñas y a grandes distancias interpartícula [las repulsiones debidas a la sobreposición de nubes electrónicas (repulsiones de Born) predomina a muy cortas distancias cuando las partículas se acercan produciéndose un mínimo muy profundo en la energía potencial, el cual no es mostrado en la figura 5]. A distancias intermedias las repulsiones de la doble capa pueden predominar, dependiendo de los valores reales de las dos fuerzas.

Si la energía potencial máxima es mayor, comparada con la energía térmica de las partículas kT , el sistema puede ser estable; sino, el sistema puede flocular. La altura de esta barrera de energía para la floculación depende de la magnitud de $\psi\delta$ (y de ζ) y del rango de las fuerzas repulsivas, por ejemplo de $1/\kappa$.

II.8. Formas de desestabilización de suspensiones.

Existen cuatro métodos diferentes para lograr la desestabilización de un coloide. Sin embargo, la selección del tipo apropiado para una aplicación particular requiere

un entendimiento de como estos mecanismos funcionan: 1) compresión de la capa difusa; 2) adsorción para producir la neutralización; 3) formación de un precipitado; y, 4) adsorción para permitir el enlazamiento entre partículas.

II.8.1 Compresión de la capa difusa.

La interacción de algunas especies coagulantes con una partícula coloidal es puramente electrostática; los iones de carga similar a la carga primaria del coloide son repelidos, mientras que los contraiones son atraídos. No existen otras interacciones significativas. Los coagulantes que actúan de esta manera limitada son llamados algunas veces electrolitos indiferentes. Las observaciones experimentales del efecto de estos coagulantes fueron resumidas por Hardy en 1900 en la regla de Schulze-Hardy. Esta regla establece que la desestabilización de un coloide por un electrolito inerte es dada por iones de carga opuesta a la del coloide (contraiones) y que la efectividad de la coagulación de estos iones se ve aumentada proporcionalmente por la carga. Por ejemplo, la concentración de Na^+ , Ca^{2+} , y Al^{3+} requerida para desestabilizar un coloide cargado negativamente, varía aproximadamente en una relación de 1: 10^{-2} : 10^{-3} .

La desestabilización por contraiones se presenta por una compresión de la capa difusa alrededor de la partícula coloidal. Altas concentraciones de electrolito en la solución resultan en una correspondiente alta concentración de contraiones en la capa difusa. El volumen de la capa difusa necesaria para mantener la electroneutralidad es reducida y consecuentemente el espesor de la capa difusa también. El rango de las interacciones repulsivas entre partículas coloidales disminuye, y la barrera de energía de activación puede desaparecer, dando lugar a la agrupación de partículas en coágulos, los cuales son más fáciles de separar.

II.8.2 Adsorción y neutralización de carga.

La capacidad de un coagulante para desestabilizar una dispersión coloidal es realmente una combinación de interacciones entre coagulante-coloide,

coagulante-disolvente y coloide-disolvente. Dependiendo del tipo de magnitud de estas interacciones, la capacidad de un coagulante para provocar desestabilización de una dispersión coloidal puede ser considerablemente diferente de la sugerida por la teoría DLVO. Por ejemplo, la energía electrostática involucrada para un contraión monovalente (p.e. Na^+) y una partícula con una diferencia de potencial a través de la capa difusa de 100 mV es solamente de 2.3 Kcal/mol, mientras que la energía de enlace que tiene un enlace químico covalente es de 50 a 100 Kcal/mol; y aún la energía del enlace de hidrógeno es del orden de 5 Kcal/mol, esto muestra como muy posible que las interacciones coloide-coagulante puedan eclipsar el efecto coulombico en la desestabilización coloidal.

II.8.3 Formación de precipitados o coagulos.

Cuando una sal metálica tal como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, o FeCl_3 y un óxido o hidróxido metálico, en el caso de la cal, CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, son adicionados en concentraciones suficientemente altas, puede provocar la formación de coagulos y/o de un hidróxido metálico [p. e. $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$] o la forma de carbonato [p. e. CaCO_3] en donde las partículas coloidales pueden ser atrapadas.

II.8.4 Adsorción y enlazamiento entre partículas.

Este método consiste básicamente en adicionar un material que neutralice las cargas superficiales de la partícula coloidal, así como de enlazarlas para formar agrupaciones de mayor tamaño. Estos materiales por lo general son polímeros que contienen grupos interactuantes con las cargas de la partícula. Cuando una molécula polimérica se pone en contacto con una partícula coloidal, algunos de estos grupos se adsorben en la superficie de una partícula y otros en otra partícula, dando lugar a una compleja red de mayor peso y tamaño; proceso que es aprovechado para utilizar algún medio físico de separación.

II.9 Emulsiones.

II.9.1 Estabilidad de emulsiones.

Otro de los sistemas de interés en el tratamiento de aguas es el de las emulsiones, debido a que estas tienen una aplicación extendida en muchas partes del proceso en donde se genera un contacto entre metales. De esta forma, resulta muy importante conocer los principales mecanismos que intervienen en la estabilización de ellas, para poder tratarlas y disminuir los niveles de los contaminantes.

Desde tiempo atrás se ha sabido que la estabilización de emulsiones se produce en presencia de un tercer componente, que imparte una estabilidad al sistema emulsificado. Este compuesto recibe el nombre de agente emulsificante (o emulsificador). Los materiales que son muy efectivos como agentes emulsificantes (y espumantes) pueden estar contenidos en la siguiente clasificación:

1. Materiales activos superficialmente.
2. Materiales naturalmente presentes.
3. Sólidos finamente divididos.

La función principal de los agentes emulsificantes es de facilitar la emulsificación y promover la estabilidad en las emulsiones. El agente emulsificante forma una película adsorbida alrededor de las gotas dispersas que ayudan a prevenir la floculación y la coalescencia. El mecanismo establecido es generalmente complicado y puede variar de un sistema a otro. No obstante, los factores que controlan la floculación son los mismos que aquellos que controlan la estabilidad de los soles, donde la estabilidad contra la coalescencia de las gotas depende principalmente de las propiedades mecánicas de la película interfacial. Los siguientes factores, que dependen de la naturaleza del agente emulsificante y/o de una elección apropiada de las condiciones de manufacturación favorecen la estabilidad de las emulsiones:

1. Baja tensión interfacial. La adsorción de surfactantes en interfases de aceite/agua provoca una disminución de la energía interfacial, facilitando el
-

desarrollo y la permanencia de la estabilidad de las grandes áreas interfaciales asociadas en las emulsiones.

2. Una película interfacial mecánicamente fuerte. La estabilidad de las emulsiones establecida en proteínas es producida por una película adsorbida alrededor de las gotas, es decir, de una reducción de la tensión superficial.

3. Sólidos finamente divididos para los cuales los ángulos de contacto están entre 0° y 180° tienen una tendencia a reunirse en la interfase aceite-agua donde imparten estabilidad a la emulsión (figura 6).

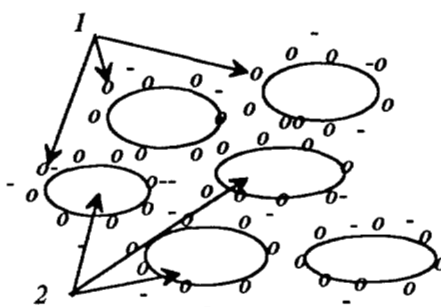


Figura 6. Estabilización física de una emulsión mediante sólidos finamente divididos, ilustrada con una emulsión aceite en agua.

- 1, Partículas sólidas que evitan el contacto entre las gotitas de aceite;
- 2, gotitas de aceite negativamente cargadas.

Los surfactantes pueden estabilizar también en el sentido mecánico. La coalescencia involucra la floculación de las gotitas seguida por una compactación de la película del material en la región de contacto de la gota.

4. Repulsiones entre dobles capas eléctricas.

5. Volúmenes relativamente pequeños de fase dispersada.

6. Tamaño pequeño de la gota.

7. Viscosidad alta. Esta retarda la velocidad de sedimentación (creaming), coalescencia, etc.

8. Iones adsorbidos que no son activos superficialmente pueden afectar muy poco a la tensión superficial (excepto en algunos casos) y por lo tanto ayudar en muy

poco en la estabilización de la emulsión. Sin embargo, cuando afectan, bajo las condiciones adecuadas, ayudan en la estabilización del sistema por la imposición de una ligera barrera electrostática entre las gotas aproximadas. Consecutivamente, ellos pueden afectar la estabilidad del sistema por su acción en la orientación de las moléculas en la cercanía de la interfase, de modo que alteran algunas propiedades físicas (constante dieléctrica, viscosidad, densidad, etc.) produciendo un pequeño efecto estabilizante.

De todos estos factores estabilizantes el más comúnmente aceptado y utilizado es el de los agentes emulsificantes, debido principalmente a su eficiente función.

La mayor parte de emulsificadores son agentes de superficie que poseen una estructura compleja pero que por lo general tienen en los extremos un grupo hidrofílico y otro lipofílico (Figura 7). Los emulsificadores dispersan las gotitas de aceite, ya que poseen una afinidad tanto por el agua como por el aceite que les permite superar las fuerzas naturales de coalescencia.

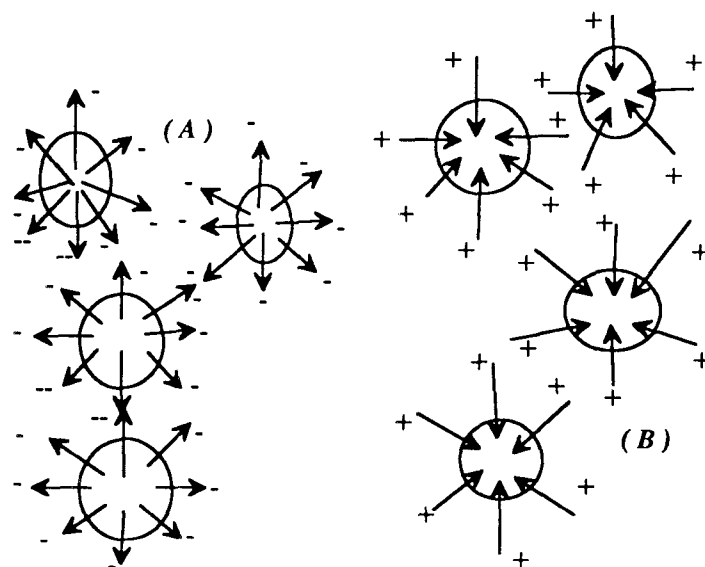


Figura 7. Estabilización química de emulsiones mediante agentes de superficie que poseen grupos hidrofílicos y lipofílicos: La punta de la flecha representa al grupo hidrofílico, mientras que la otra al grupo lipofílico. (A) emulsión aceite en agua; (B) emulsión agua en aceite.

II.9.2 Rompimiento de emulsiones.

En muchos casos la importancia práctica es el rompimiento de una emulsión (desemulsificación). Por ejemplo cuando se produce la sedimentación, rompimiento e inversión de la leche para obtener mantequilla, y el rompimiento de las emulsiones de W/O.

Existen un gran número de técnicas comerciales que aceleran el rompimiento de una emulsión. Métodos físicos, químicos y electrolíticos, mecánicos que incluyen la separación centrífuga, compactación, destilación y filtración. Otros métodos se basan en principios de acción antagónicos, por ejemplo, la adición de emulsificadores que promueven la formación de emulsiones O/W que tienden a romper las emulsiones W/O y viceversa. Las emulsiones pueden ser rotas por la aplicación de corriente en donde el principal factor involucra la existencia de electroforesis en el caso de las emulsiones O/W y la deformación de las gotitas en el caso de emulsiones W/O. Para el caso particular de aguas de desecho aceitosas se emplean tratamientos químicos donde se adicionan compuestos que cumplen con esta función. Al romper emulsiones, deberán neutralizarse los factores estabilizantes y permitir que coalescan las gotas emulsificadas. Se neutralizan las cargas eléctricas acumuladas sobre las gotitas emulsificadas introduciéndose una carga eléctrica de signo opuesto a la de la gotita (Figura 8). Los rompedores químicos de emulsión suministran esta carga de signo opuesto. Las características dieléctricas del agua y las del aceite hacen que las gotitas emulsificadas de aceite porten cargas negativas. En consecuencia, para desestabilizar una emulsión aceite en agua, debe emplearse un desemulsificante catiónico (de carga positiva).

El rompimiento de una emulsión W/O debe, idealmente, producir una capa de aceite y una capa de agua. Sin embargo no es frecuente lograr una resolución (rompimiento) tan clara; a menudo hay una espuma, llamada trapo, en la interfase, donde se colectan los sólidos y el emulsificador neutralizado.

El tratamiento de un agua de desecho aceitosa es dividido por lo común en dos pasos.

1. Coagulación. Es la cancelación de las propiedades emulsificantes del agente activo superficialmente o la neutralización de la gotita de aceite cargada. Se puede lograr por dos caminos: a) adición de un agente químico y b) la formación *in situ* de los materiales generadores de coágulos.

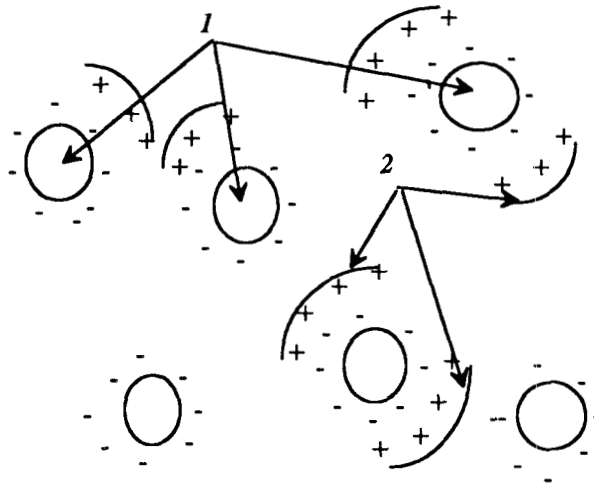


Figura 8. La acción de un rompedor de emulsión catiónica (2), al neutralizar las cargas superficiales sobre una gotita de aceite coloidal (1) en un agua de desecho aceitosa.

2. Floculación. Es la aglomeración de las gotitas neutralizadas en glóbulos grandes, que pueden separarse.

Es tradicional el empleo del ácido sulfúrico en las plantas de tratamiento de aguas de desecho aceitosa como el primer paso en el rompimiento de la emulsión. el ácido convierte al ion carboxilo del agente de superficie en ácido carboxílico, permitiendo que se aglomeren las gotitas de aceite. Agentes químicos coagulantes como las sales de hierro o de aluminio, pueden ocupar el lugar del ácido, con la ventaja adicional de que son auxiliares en la aglomeración de las gotitas de aceite. Sin embargo, son difíciles de desecar los lodos de hidróxido formados por el aluminio o el hierro. En general, los ácidos son rompedores de emulsiones más efectivos que las sales coagulantes, pero el agua de desecho ácida debe neutralizarse después de la separación aceite/agua.

Entre los desemulsificadores, los orgánicos son en grado extremo efectivos, ya que el rompimiento de la emulsión es mejor y la calidad de la fase acuosa es mayor

que la obtenida por un programa inorgánico. En muchas plantas de tratamiento, los rompedores de emulsiones orgánicos han reemplazado al tratamiento tradicional con alumbre precisamente por esas razones. Además de producir un efluente de mayor calidad, la dosificación del rompedor de emulsiones orgánicos es menor que el tratamiento inorgánico correspondiente. Los rompedores orgánicos de emulsiones reducen en un 50 a 75% la cantidad de lodo generado en un programa de tratamiento.

En la tabla 2 se enlistan los rompedores de emulsiones empleados en los programas de tratamiento para emulsiones O/W y W/O.

Tipo principal	Descripción	Carga	Usado para
Inorgánico	Sales metálicas polivalentes, como alumbre, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Fe(SO_4)_3$.	Catiónica.	O/W.
	Ácidos minerales, como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .	Cationica.	O/W y W/O.
	Adsorbentes (añadiendo sólidos)-arcilla pulverizada, cal.	Ninguna	O/W.
Orgánico	Poliaminas, poliácridatos y sus copolímeros sustituidos.	Catiónica.	O/W.
	Ácidos bencensulfónicos sustituidos con alquilo y sus sales.	Aniónica.	W/O.
	Resinas alquil fenólicas, polialcoholes sustituidos.	No iónica.	W/O.

Tabla 2. Tipo de rompedores de emulsiones.

II.10 Bibliografía.

1. N. P. Cheremisinoff, P. N. Chemerisinoff. *Water Treatment and Recovery, Advances Technology and Applications*. Ed. Prentice Hall. Cap. 1 y 6.
2. D. Pletcher, *A first Course in Electrode Processes*, The Electrochemical Consultancy, 1991.
3. *Chemical Engineering*, 1968 Vol. 75 No. 16 82-84 pp.
4. Yu. A. Kovalenko, N. Ya. Kovarski, and N. M. Kondrikova. "An Investigation of the adsorption Properties and Composition of Mixed Fe(II)-Fe(III) Oxyhydrate at the Moment of its formation", *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, vol 2. no 1, pp 8-12. 1980.

-
5. A. L. Livinskas and I. A. Sarapinas. "An Investigation of Subvalent Compounds of Aluminum Ions during anode Dissolution of Aluminum" Manuscript Submitted to VINITI, no. 4-11, Vilnius, 1981.
 6. A. Biwyk "Electrocoagulation of Biologically Trated Sewage" Industrial Waste Conference. 1980.
 7. M. Krofta, L. K. Wang "An Electroflotation plant for single Families and Institution". 1985.
 8. P. E., T. F. Stanczyk and B. K. Pareck " Solid/Liquid Separation using alternating current electrocoagulation, 1989.
 9. D. Myers. Surfaces, Interfaces, and Colloids., Principles and Aplications. Ed. VCH. Cap. 10.
 10. O. J. Murphy, Supramaniam Srinivasan, and B. E. Conway (eds). Electrochemistry in Transition., Ed. Plenum. Cap. 2 y 3.
 11. H. L. F. von Helmholtz, Ann. Physik, 1853, 89, 211; 1879, 7, 337.
 12. G. Gouy, Compt. Rend., 1910, 149.654; D. L. Chapman, Phil. Mag., 1913, 25. 475.
 13. O. Stern, Z. Elektrochem., 1924, 30, 508.
 14. D. C. Grahame, Chem. Rev., 1947, 41, 441.
 15. J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan, and K. Muller, Proc. R. Soc. 1963, A274, 55.
 16. R. J. Hunter, Zeta potential in colloid science, Academic Press. New York, 1981.
 17. Shaw, D. J., Electrophoresis, Academic Press (1969).
 18. Reerink, H. and Overbeek, J. Th. G. , Discuss. Faraday Soc., 18. 74 (1954).
 19. Hamaker, H. C., Physica, 4, 1058 (1937).
 20. Derjaguin, B. V. and Landau, L., Acta Phys.-chem. URSS, 14, 633 (1941).
 21. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier (1948).
 22. Sheludko, A., Colloid Chemistry, Elsevier (1966).
 23. Sheludko, A., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, B65, 76 (1962).
-

24. Kitchener, J. A., Recent Progr. Surface Sci., 1, 51 (1964).

Capítulo III.

Desarrollo experimental en la aplicación de la electrofloculación a una emulsión de aceite en agua.

III.1. Introducción.

La planeación cuidadosa de la aplicación de un tratamiento o un programa a aguas residuales debe en ocasiones no sólo basarse en los conocimientos empíricos que se tienen sobre el problema, sino también en herramientas objetivas que hagan que los resultados sean mejores y que los recursos destinados a este fin sean aprovechados al máximo. La materialización de este propósito se ve obstaculizado por una serie de impedimentos, que muchas veces son producto del desconocimiento, de la extensión, de las limitaciones y de los resultados reales obtenidos con esas herramientas. Algunas otras, se debe al "éxito" de las formas tradicionales utilizadas.

A pesar de esto, cuando se utilizan adecuadamente, los beneficios obtenidos van desde la reducción considerable de la investigación guiada por el sentido común, hasta el aumento de la confianza de los resultados, lo cual hace que esas herramientas se puedan emplear en otras áreas.

La herramienta de apoyo que se ha empleado en este trabajo es un programa con una base estadística sólida denominado ECHIPTM6. Este programa permite obtener diseños experimentales con el menor número de experimentos a fin de poder generar la modelación de un proceso empleado. Además, se puede obtener la optimización del mismo a través del análisis de las denominadas superficies de respuesta o de las gráficas de contornos. Para una mayor información acerca de sus alcances y limitaciones favor de consultar el apéndice A.

III.2. Experimental.

El trabajo experimental ha sido dividido en las siguientes partes:

- 1) Determinación del dominio de las variables de control para llevar a cabo la electrofloculación y selección del mejor material de electrodo (entre hierro y aluminio).
- 2) Aplicación del diseño experimental para obtener la modelación del proceso. Esta parte comprende la obtención y aplicación de un diseño experimental con el fin de modelizar y optimizar el proceso de electrofloculación.

III.2.1 Equipo experimental.

El equipo utilizado en el desarrollo de este trabajo se menciona a continuación.

III.2.1.1 Equipo y material.

*Fuente de poder Kikusui Electronics modelo PAD 35-10,

*Agitador magnético marca Tacussel modelo compacto,

*pH metro marca Tacussel modelo P61,

*Lámina de aluminio con una pureza del 80%.

*Malla de hierro con una pureza del 98%.

*Vaso de precipitado de 1000 ml con salida lateral.

El dispositivo utilizado en los experimentos de electrofloculación se muestra en la siguiente figura:

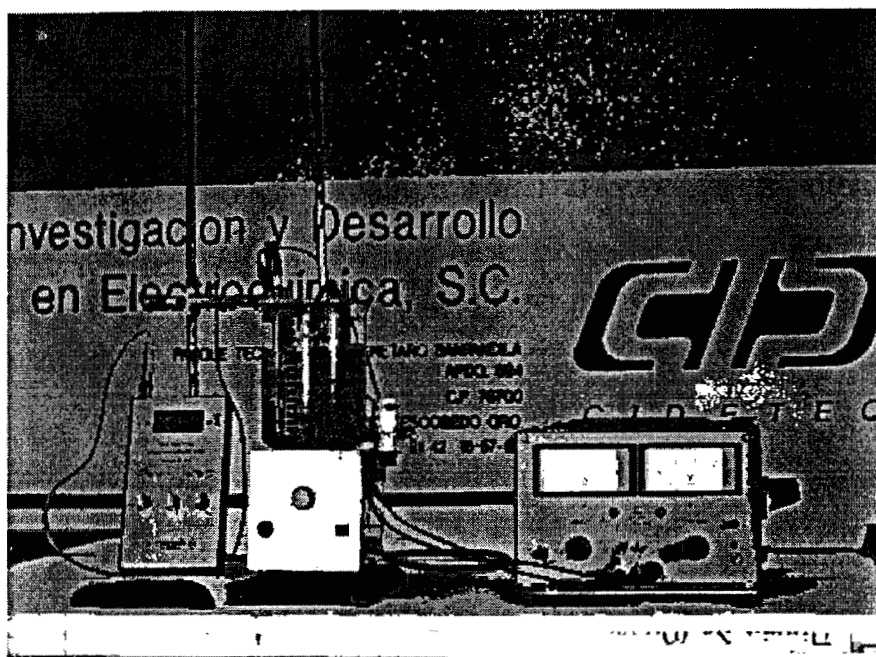


Figura 1. Dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la electrofloculación.

III.2.2 Características de la muestra.

La muestra presenta dos características determinantes en los resultados obtenidos en este trabajo, las cuales son muy importantes de mencionar. La primera es que ésta proviene de una industria metal-mecánica. Debido a esto, su estado de contaminación es muy complejo, ya que por las características del proceso donde se utilizan estas emulsiones, en su seno están contenidos, metales disueltos, partículas sólidas suspendidas, tensoactivos y hasta materia orgánica. Elementos tales que elevan los niveles de contaminación hasta valores exagerados. Esto implica que para no tener un impedimento instrumental en la aplicación de la corriente a la muestra se diluya esta permitiendo así la superación de la limitación instrumental. Para el caso de la muestra utilizada en este trabajo, los niveles de contaminación alcanzaban valores de DQO de

10^6 mg/l, lo cual obligó a realizar una dilución 1:4, para evitar la limitación instrumental. El agua utilizada para realizar las diluciones fue destilada, a fin de no introducir ningún contaminante adicional. El segundo rasgo consiste en que el estado de contaminación de la muestra es función del tiempo, es decir, la muestra presenta un estado de contaminación que varía de un día a otro. Esta característica influye directamente sobre los resultados al aplicar el tratamiento, ya que prácticamente se estarían tratando muestras diferentes. Sin embargo, si se analizan los resultados por series de experimentos y no de manera global se puede obtener información muy valiosa. Después de este paso, una vez homogeneizada, se utilizaron cantidades de 600 a 700 ml de muestra para cada experimento.

III.2.3 Características y tratamiento de los electrodos.

III.2.3.1 Aluminio.

Los electrodos fueron preparados con placas de aluminio con dimensiones de 12 por 7.5 por 0.285 cm. Las placas fueron perforadas con orificios de un diámetro de 0.64 cm para un mejor contacto con la muestra. Se calculó el área geométrica total resultando un valor de 184.43 cm^2 . La separación entre placas fue de 0.285 cm. Antes de introducirlos en la celda para los tratamientos se limpiaron con una disolución jabonosa y fueron enjuagados varias.

III.2.3.2 Hierro.

Estos electrodos fueron preparados utilizando mallas de 12 por 7.5 cm. Antes de utilizarlos se decaparon con una disolución de ácido fosfórico al 10% durante 5 a 10 minutos. La separación de las placas fue de 0.285 cm. El área de contacto fue de 56.25 cm^2 .

III.2.3.3 Disoluciones.

Disolución de HCl 1M.

Disolución de NaCl 1M.

Disolución de Polidad 10^{-2} y 10^{-3} N.

III.2.4 Selección de las variables de control.

En un proceso de electrofloculación las principales variables que pueden ser controladas son:

- el potencial (V) o la intensidad de corriente (I), según se trabaje a potencial o a corriente controlada,
- el tiempo de tratamiento (t),
- la distancia entre electrodos (D), o
- la relación área de electrodo/volumen de solución.

Las dos primeras variables corresponden a variables de operación del proceso, en tanto que las otras dependen de las características del dispositivo experimental empleado. En este trabajo, se consideró más conveniente llevar a cabo la electrofloculación a intensidad de corriente controlada, dadas las ventajas prácticas que esto representa para la aplicación posterior del proceso a nivel semi-piloto y piloto.

Para la obtención de los diseños experimentales se consideraron únicamente las variables de operación del proceso, en este caso la intensidad de corriente impuesta y el tiempo de proceso.

III.2. 5 Selección de las variables de respuesta.

Dadas las características de la muestra (emulsión agua-aceite, con un contenido alto de sólidos suspendidos) los parámetros que permiten evaluar la efectividad del tratamiento y que fueron seleccionados como las variables de respuesta son los siguientes:

- a) Demanda Química de Oxígeno (DQO).
-

b) Sólidos suspendidos totales (SS), y

c) Volumen y tipo de polielectrolito (V_{PD}), necesario para la neutralización total de carga de las partículas suspendidas presentes en la muestra.

Los valores de las variables de respuesta obtenidos después de la electrofloculación, bajo las condiciones de tratamiento correspondientes, permitieron construir las superficies de respuesta de las cuales se optimizó el tratamiento.

Capítulo IV.

Modelación y optimización del tratamiento de electrofloculación aplicado a una emulsión de aceite en agua.

IV.1. Introducción.

En este capítulo se muestran los resultados de la modelación y la optimización del proceso de tratamiento a una emulsión de aceite en agua por el método electroquímico de electrofloculación. Las partes en que se divide esta exposición es de dos principalmente:

1. La validación del modelo matemático propuesto.
2. La optimización del proceso a través del análisis de las superficies de respuesta.

En la presentación de estos y su análisis posterior ha sido de gran apoyo el apéndice A y se recomienda utilizarlo para una mejor comprensión de los conceptos utilizados; además, de que en él se dan las referencias bibliográficas que permiten ampliar alguna información o disipar cualquier duda.

IV.2. Modelación del proceso.

IV.2.1 Estado inicial de contaminación de la muestra.

Una de las primeras etapas para la modelación del proceso es la definición del dominio experimental de las variables de control o de predicción bajo el cual se pueden obtener los mejores resultados del tratamiento. Para lograr esto, se tiene primero que conocer el estado inicial de contaminación de la muestra y después realizar algunos experimentos preliminares que permitan evaluar la evolución de la muestra después del tratamiento. Los principales parámetros que permiten caracterizar el efluente se muestran en la tabla 1.

Parámetro	DQO(mg/l)	GA(mg/l)	SS(mg/l)	V _{PD} (ml)	pH _i
Valor	103,066	4,023	>>1000	>10	6.7

Tabla 1. Parámetros característicos del efluente a tratar.

De esta tabla se desprende que debido a los altos valores de demanda química de oxígeno (DQO), del contenido de grasas y aceites (GA), y de sólidos suspendidos totales (SS), los tratamientos tradicionales no pueden ser empleados directamente, por lo que es necesario buscar otros métodos que sean más eficientes y/o que permitan la aplicación posterior de ellos.

IV.2. 2 Estimación del valor máximo de corriente impuesta.

Una vez caracterizada la muestra se procede a determinar la corriente máxima que se puede imponer en el tratamiento. Se debe considerar que en la magnitud de ésta, intervienen tanto la conductividad, el pH inicial de la muestra así como las limitaciones del dispositivo experimental (fuente de poder, separación entre electrodos, etc.). El valor experimental de corriente máxima que se pudo imponer utilizando electrodos de hierro ó aluminios a un tiempo de tratamiento de 5 minutos fue de 10 A.

IV.2. 3 Selección del mejor material de electrodo para el tratamiento a la muestra.

Otra de las etapas de la experimentación preliminar es la que consiste en seleccionar el material de electrodo a utilizar en el tratamiento, ya que la eficiencia para el tratamiento de un efluente dado, depende de la naturaleza del material de electrodo empleado. Esta elección se logra al realizar experimentos que permitan determinar las diferencias en eficiencias de tratamientos al utilizar dos materiales de electrodo, Al y Fe. Se evalúa la variación de la DQO después del tratamiento del efluente para obtener esta información. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 2.

Aluminio			Hierro		
I(A)	t _e (min)	DQO(mg/l)	I(A)	t _e (min)	DQO(mg/l)
6	15	156,992	6	12	41,930
5	15	130,496	6	11	20,216

Tabla 2. Comparación de la DQO después del tratamiento utilizando electrodos de aluminio y hierro. pH_i = 6.75

Estos resultados muestran que las condiciones son insuficientes para disminuir los niveles de contaminación con estos materiales, es más, aumentan muy significativamente (cf. tabla 1). Tal vez la explicación a esto sea que el tiempo de tratamiento impuesto en los experimentos no permite controlar la remoción de contaminantes. Para evitar este efecto indeseado es necesario modificar las condiciones experimentales, de modo que los tratamientos sean mejor controlados. Esto puede lograrse cambiando el pH de partida ya sea con una solución ácida o básica. Lo cual implica que se tendrían que realizar tratamientos en el intervalo de pH ácido y básico. Para el caso de este trabajo, no es necesario experimentar en el intervalo básico debido a que se desea obtener un pH final no muy alcalino para que

se puedan formar los hidróxidos de Fe o Al, los cuales intervienen en la electrofloculación. Los resultados obtenidos de esta etapa se presentan a continuación.

Aluminio		Hierro	
pH _i	DQO(mg/l)	pH _i	DQO(mg/l)
		5.5	15,229
5	53,401	5	28,501
		4,5	36,988
3	44,288		

Tabla 3. DQO de la fase acuosa para los dos metales. Para aluminio se impuso una $I = 6$ A durante 30 min, y para el caso de hierro la $I = 5$ A y el $t = 15$ min.

A partir de estos resultados se observa que al utilizar Al como material de electrodo los valores de DQO obtenidos después del tratamiento aumentan al aumentar el pH inicial, mientras que éstos disminuyen al utilizar Fe. Además, cuando se trabajó con electrodos de aluminio no se observa una buena separación de fases y el volumen de lodos generados es mayor que con hierro. Debido a esto, se decidió trabajar con electrodos de Fe en todos los experimentos posteriores. Debe mencionarse también, que estos resultados evidencian la necesidad de determinar un pH adecuado para la aplicación del tratamiento. Con este fin se realizaron experimentos a diferente pH de partida y diferentes tiempos de aplicación del proceso con el material de electrodo elegido. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

pH _i	I(A)	t _e (min)	DQO(mg/l)	pH _f
4	5.5	23.22	1,846	~5
3.5	5.5	31.13	2,605	~5
2	5.5	70.97	2,611	~5

Tabla 4. DQO resultante al variar el pH inicial de la muestra.

Para la elección de un pH adecuado se debe considerar que durante el tratamiento el pH de la muestra evoluciona hacia valores alcalinos hasta llegar a uno en donde la

separación de las fases se presenta. Debido a esto, si se parte de un pH muy ácido el tiempo en que se logre la separación de fases será mayor comparado con el que se utilice si se toma otro menos ácido. Si se toma en cuenta esto, el valor de pH que presenta mejores perspectivas podría encontrarse cerca a 4, debido a que con este valor de pH se genera el menor valor de DQO después del proceso. Puede este pH ser preferido para la experimentación sucesiva para determinar el dominio de las variables de control o de predicción I y t .

IV.2.4 Determinación del dominio experimental de las variables de predicción.

Con base en los resultados anteriores se determinó la DQO en condiciones de tiempo de separación de fases e I variables, utilizando electrodos de Fe a un pH inicial de 4. Los resultados de esta etapa experimental se muestran en las figuras 1 y 2.

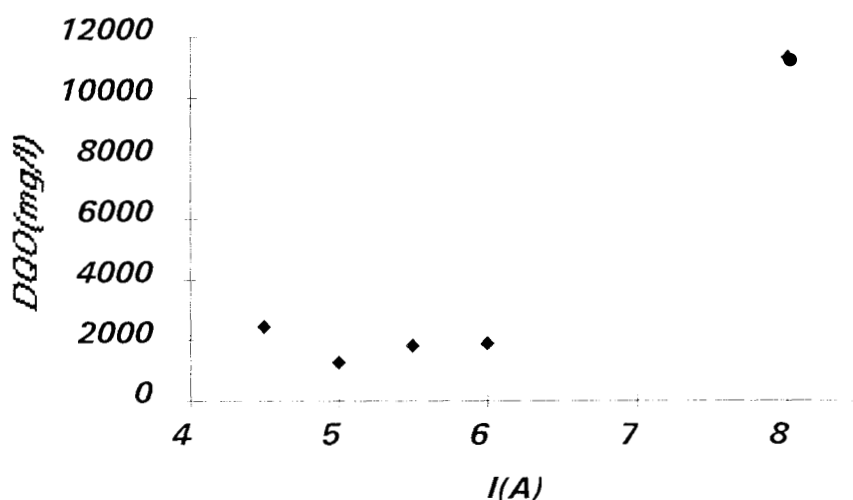


Figura 1. Influencia de la intensidad de corriente impuesta sobre la DQO de la fase acuosa, obtenida después de la aplicación del tratamiento, pH inicial es 4.

En la figura 1 se puede observar una zona, $4.5 < I < 6.0$ A, en que el valor de la DQO después del tratamiento es poco dependiente de la I impuesta. Para $I > 6.0$ A, se

observa que la DQO tiende a aumentar considerablemente. Este último comportamiento podría deberse a que al aplicar una corriente alta de tratamiento a tiempos relativamente bajos se invierte el proceso de separación. Aquí la hipótesis que se maneja es que posiblemente la cantidad de hierro agregado, por la disolución del ánodo, indispensable para producir la separación resulta excesiva, por lo que el exceso es incluido en la determinación de la DQO produciendo valores altos.

Comparando este comportamiento con la figura 2, los tiempos correspondientes a los valores mínimos de DQO son entre 15 y 30 minutos.

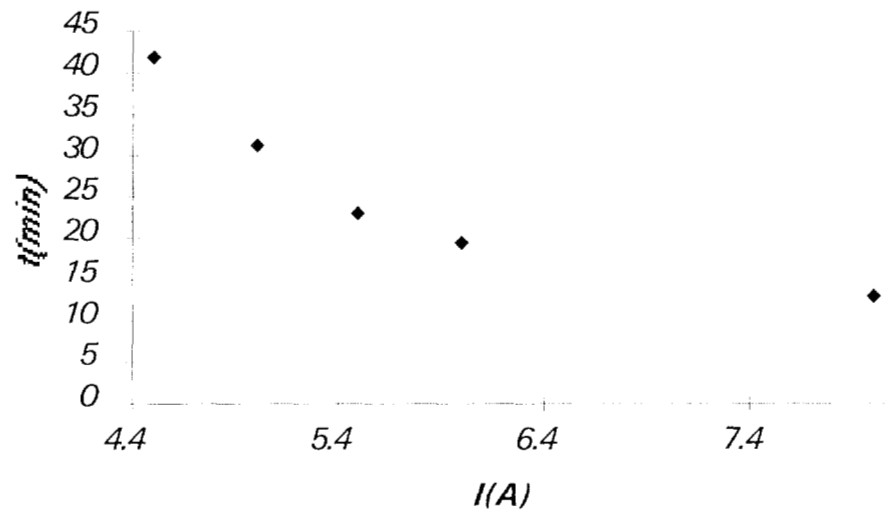


Figura 2. Influencia de la intensidad de corriente sobre el tiempo de separación de fases, pH inicial impuesto igual 4.

Utilizando esta información se puede definir el dominio de las variables de control a utilizar para la modelación del proceso.

IV.3. Modelación.

IV.3.1 Selección del dominio experimental de las variables de predicción o control.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los puntos anteriores se escogieron como límites de las variables de control los siguientes valores: $6.5 > I > 4.5$ A, y $30 > t_e > 13$ min.

Lo que procede después de esta etapa es utilizar los límites de las variables de predicción para obtener planes experimentales considerando ciertos modelos matemáticos que se ajusten adecuadamente a los puntos experimentales. Se recomienda partir de un plan que considere un modelo sencillo, lineal, analizar sus características y si es necesario depurarlo adicionándole términos en donde los exponentes de las variables de predicción sean de orden mayor. Para esto se utilizaron los planes experimentales proporcionados por el ECHIPTM6.

Los resultados se muestran a continuación.

IV.3. 2 Modelos iniciales.

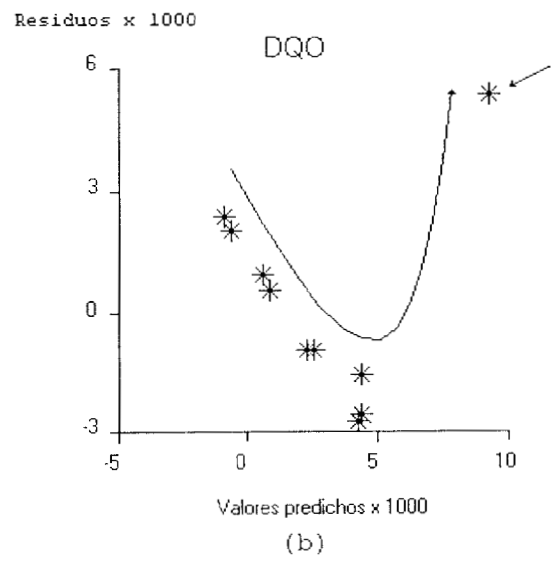
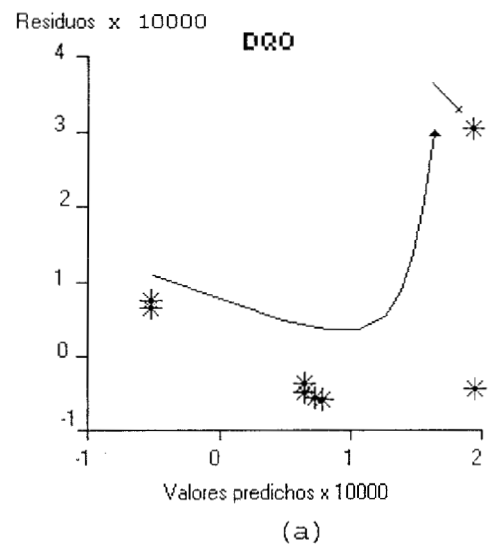
Esta etapa consiste en las siguientes fases: a) obtención del plan experimental según el modelo escogido, b) realización de los experimentos con la determinación de las respectivas variables de respuesta, c) evaluación de los resultados y, d) obtención de los modelos matemáticos finales. Para lograr esta última (la más importante) se fundamenta en la información que se puede obtener del análisis estadístico del modelo. Fase que a su vez consiste principalmente en un i) análisis de varianza (ANOVA) y, ii) un examen de las gráficas de residuos vs valores ajustados o predichos por el modelo; además, de la cuantificación de parámetros como el coeficiente de determinación (R^2) y la suma de cuadrados del error (SS_E).

Se debe mencionar que para los límites escogidos en el punto IV.3.1 de las variables de predicción los modelos utilizados no generaron un ajuste satisfactorio, por lo que fueron modificados. Sin embargo, el procedimiento anterior y los resultados que a continuación se presentan ilustran la forma en que se realiza el análisis de información.

IV.3. 2.1 Presentación de resultados iniciales.

La dinámica de esta exposición consiste en presentar las gráficas de residuos vs valores predichos por el modelo, así como los valores de los coeficientes de determinación sin ajustar. Los comentarios respectivos se hacen en el momento adecuado.

En la figura 3, se presentan las gráficas de residuos de la DQO para los modelos lineal, con interacción y cuadrático.



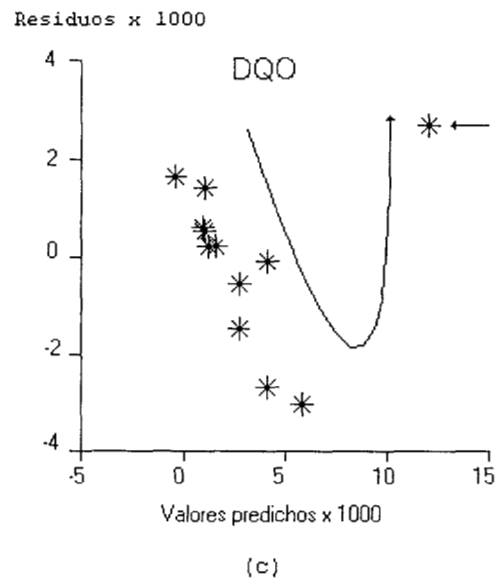


Figura 3. Gráficas de residuos para la DQO según los modelos. a) lineal, b) con interacción y, c) cuadrático. Los símbolos (*) fueron obtenidos a partir de los datos experimentales y la línea continua indica el comportamiento de los residuos.

Como se puede observar de estas gráficas, en todas existe un comportamiento evidente de los residuos, indicando con esto que los modelos utilizados no contienen los términos suficientes para explicar satisfactoriamente su comportamiento, al menos en este dominio experimental de las variables de predicción. Un apoyo a este argumento es el que se obtiene al comparar los coeficientes de determinación de cada modelo para la DQO que se muestran en la tabla 5.

Modelo	R².
lineal	0,413
interacción	0,585
cuadrático.	0,798

Tabla 5. Coeficientes de determinación de la DQO en cada modelo.

Aún cuando el valor del coeficiente de determinación aumenta con la complejidad del modelo no es suficiente como para aceptar alguno de ellos, debido a que su valor debe estar alrededor de uno.

Se puede intentar depurar los modelos si existe la sospecha de que algún punto fue obtenido con un alto error experimental, de tal manera que podría ser eliminado para ver si su presencia influye sobre la modelación; es válido suprimirlo y obtener los residuos nuevamente para su análisis. Para el caso de los modelos anteriores, se sospecha del punto señalado con una flecha por lo que se eliminó y los resultados nuevos de los residuos se muestran en la figura 4.

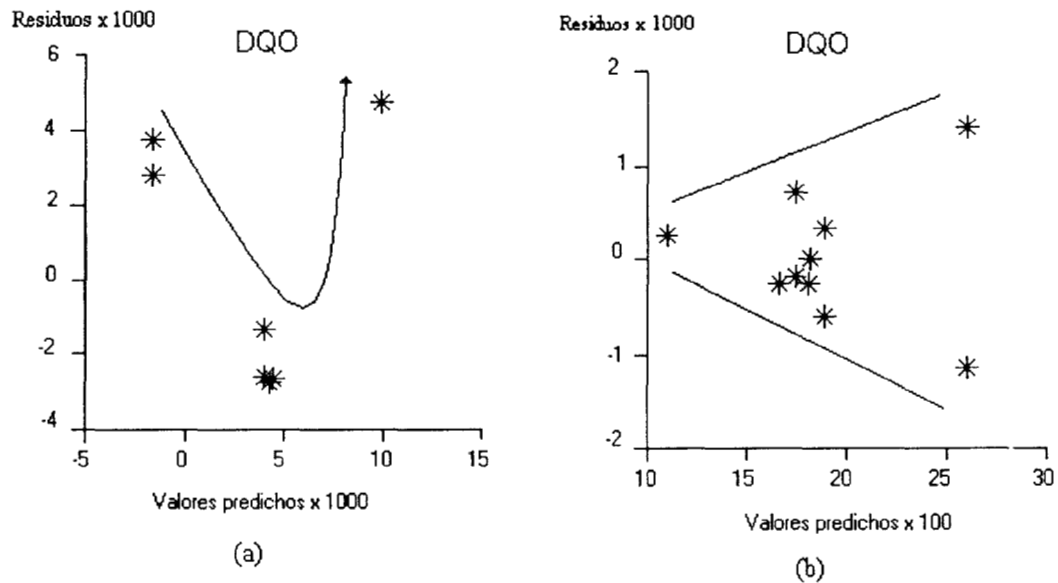


Figura 4. Residuos con la eliminación de uno de los puntos: a) lineal y b) cuadrático.

Solamente se presentan los residuos para los modelos lineal y cuadrático, y como se observa se mantiene la tendencia en el comportamiento de los residuos, indicando que el punto eliminado no influye significativamente en el modelado y por tanto, se debe tomar alguna de las siguientes alternativas.

IV.3. 3 Alternativas.

Al presentarse esta situación se ven dos caminos:

- Aumentar el orden del polinomio utilizado, o
- Redefinir el dominio experimental de las variables de predicción.

La primera alternativa implica que un modelo de grado superior a 2 podría satisfactoriamente describir el comportamiento de los resultados; sin embargo, se correría el riesgo de que con el polinomio se puedan explicar hasta las variaciones aleatorias que se encuentran en los datos. La segunda alternativa es mejor si se toma en cuenta que al parecer existen zonas dentro del dominio experimental en donde los procesos que ocurren poseen características diferentes; es decir, si se examinan con un poco más de detalle las figuras 1 y 2, se podrá ver que la elección del límite superior del tiempo de tratamiento se hizo muy cerca de la zona en donde la DQO aumentaba, implicando con esto que cerca a esta zona se produce una inversión del proceso, y tal parece, el valor del tiempo escogido se encuentra dentro de esta zona, mientras que el límite inferior se encuentra en otra. Debido a esto, tal vez se estén considerando procesos de muy diferente naturaleza para modelarlos con una sola ecuación.

La etapa que sigue por tanto, después de este análisis, es redefinir el dominio experimental de I y t , para lo cual se utilizaran de nueva cuenta las figuras 1 y 2. De este modo, para evitar valores de DQO muy altos por una intensidad baja a un tiempo de tratamiento bajo o la inclusión de la "zona de Fe" por corrientes altas a tiempos altos se recorrerá el límite inferior de I y t a valores mayores, mientras que el límite superior de I y t se desplazará hacia valores mayores y menores respectivamente. Estos nuevos límites son:

$$5.0 \leq I \leq 6.5 \text{ A.}$$
$$15 \leq t \leq 21.5 \text{ min.}$$

Una vez redefinido el dominio experimental de las variables de control, se procede a utilizar un modelo lineal, analizar sus residuos y coeficientes de determinación y decidir si es necesario una adición de términos de mayor grado, o la eliminación de datos sospechosos. Los resultados para esta etapa se muestran en el siguiente punto.

IV.3.4 Modelo lineal.

En esta fase de la presentación de los resultados se muestran los datos para las tres variables de respuesta DQO, SS y V_{PD} para cada uno de los modelos utilizados.

Solamente se muestran los resultados más significativos para cada modelo. Por lo tanto, siguiendo el orden de los resultados presentados anteriormente, primero se presentan las gráficas de residuos en la figura 5.

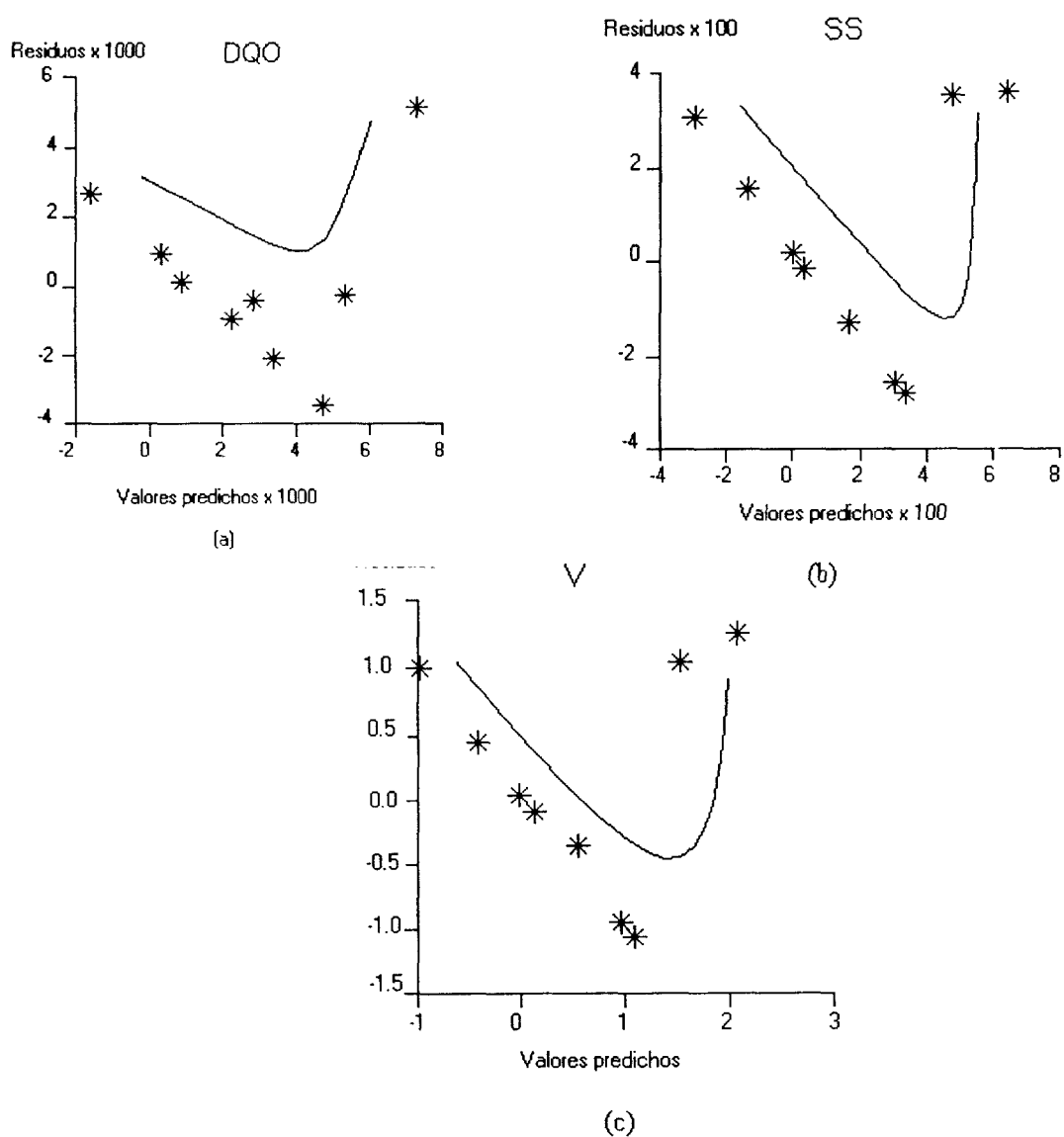


Figura 5. Residuos de las variables de respuesta de acuerdo a un modelo lineal.

En estas figuras se puede identificar un comportamiento bien definido de los residuos, implicando que el ajuste del modelo considerado no es muy adecuado, debido a que la relación entre las variables de predicción y la de respuesta es más complicada que la considerada en el modelo. Para tener una base más sólida de este argumento se necesita apoyar en el conocimiento de un parámetro como el de los coeficientes de determinación y los de la media de la suma de cuadrados del error (MS_E) dados en la tabla 6.

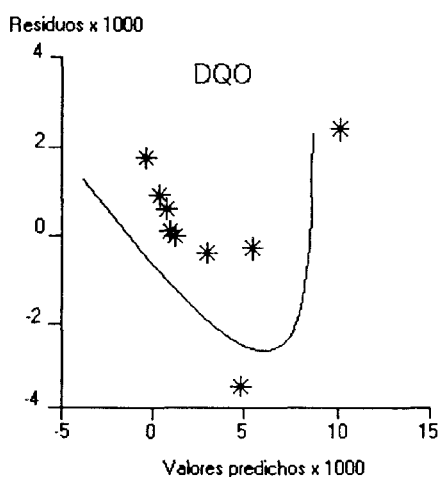
Respuesta	R^2	MS_E	GL
DQO	0,531	5,2909E10	10
SS	0,541	60,296.9	10
VPD	0,534	0,650294	10

Tabla 6. Parámetros de apoyo para la validación del modelo lineal.

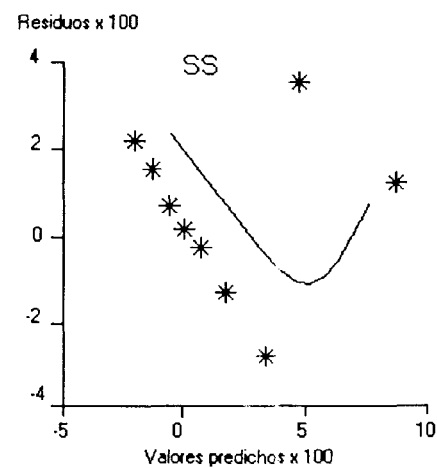
Los valores del R^2 indican que al menos el 55% de la variación que presentan los resultados experimentales puede ser explicado por el modelo lineal. No obstante a estos resultados, el modelo puede ser mejorado si se añaden otros términos.

IV.3.5 Modelo con interacción.

Los residuos de las respuestas de acuerdo a este plan se muestran en la figura 6.



(a)



(b)

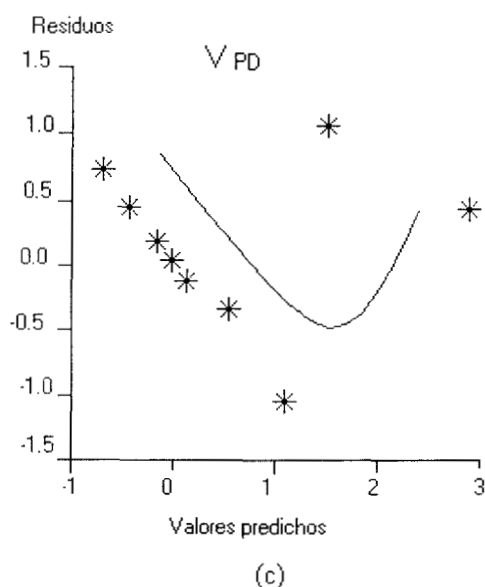


Figura 6. Residuos de las respuestas según el modelo con interacción para a) DQO, b) SS y c) V_{PD} .

El comportamiento de los residuos en estas gráficas revelan que el modelo con un término Ixt todavía no es lo suficientemente bueno como para explicar el comportamiento de las observaciones. Esto se puede verificar comparando los R^2 y MS_E de este nuevo modelo, con los respectivos del modelo lineal dados en la tabla 7.

Respuesta	R^2	MS_E	GL
DQO	0,795	2,56707E06	9
SS	0,71	42,347.5	9
V_{PD}	0,729	0,420598	9

Tabla 7. Parámetros de apoyo para la validación del modelo que considera la interacción entre I y t .

Estos valores de los coeficientes de determinación parecen indicar que es mejor este modelo que el lineal, Sin embargo, al comparar los SM_E de ambos modelos, el menor valor de la suma de cuadrados del error del modelo con interacción indica

que es ligeramente mejor que el lineal. Debido a esto, lo que procedió fue utilizar un modelo cuadrático para ver si la modelación mejoraba aún más. Los resultados se muestran a continuación.

IV. 3.6 Modelo cuadrático.

En esta ocasión se inicia la exposición de los resultados mostrando el diseño experimental y los resultados obtenidos de las variables de respuesta, tablas 8 y 9, respectivamente.

No. experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I(A)	6.5	6.5	6.5	5.75	5.75	5.75	5	5	5
t(min)	21.5	18.25	15	21.5	18.25	15	21.5	18.25	15

Tabla 8. Plan experimental para un modelo cuadrático.

No de experimento	DQO(mg/l)	SS(mg/l)	$V_{PD} \cdot 10^{-3} N$ (ml)
1	1,119	13	0.03
2	1,276	29	0.05
3	1,334	24	0.03
4	1,000	23	0.05
5	1,150	20	0.03
6	1,305	60	0.05
7	1,264	47	0.02
8	5,034	> 825	2.57
9	12,397	>> 825	3.32

Tabla 9. Valores de las variables de respuesta para el modelo cuadrático.

Replica	DQO(mg/l)	SS(mg/l)	V_{PD} (ml)
5	2,417	117	0.05
5	2,516	76	0.03
5	2,327	74	0.02

Tabla 9. Valores de las respuestas para las réplicas.

Estos resultados se trataron estadísticamente y se obtuvieron los residuos que se muestran en la figura 7.

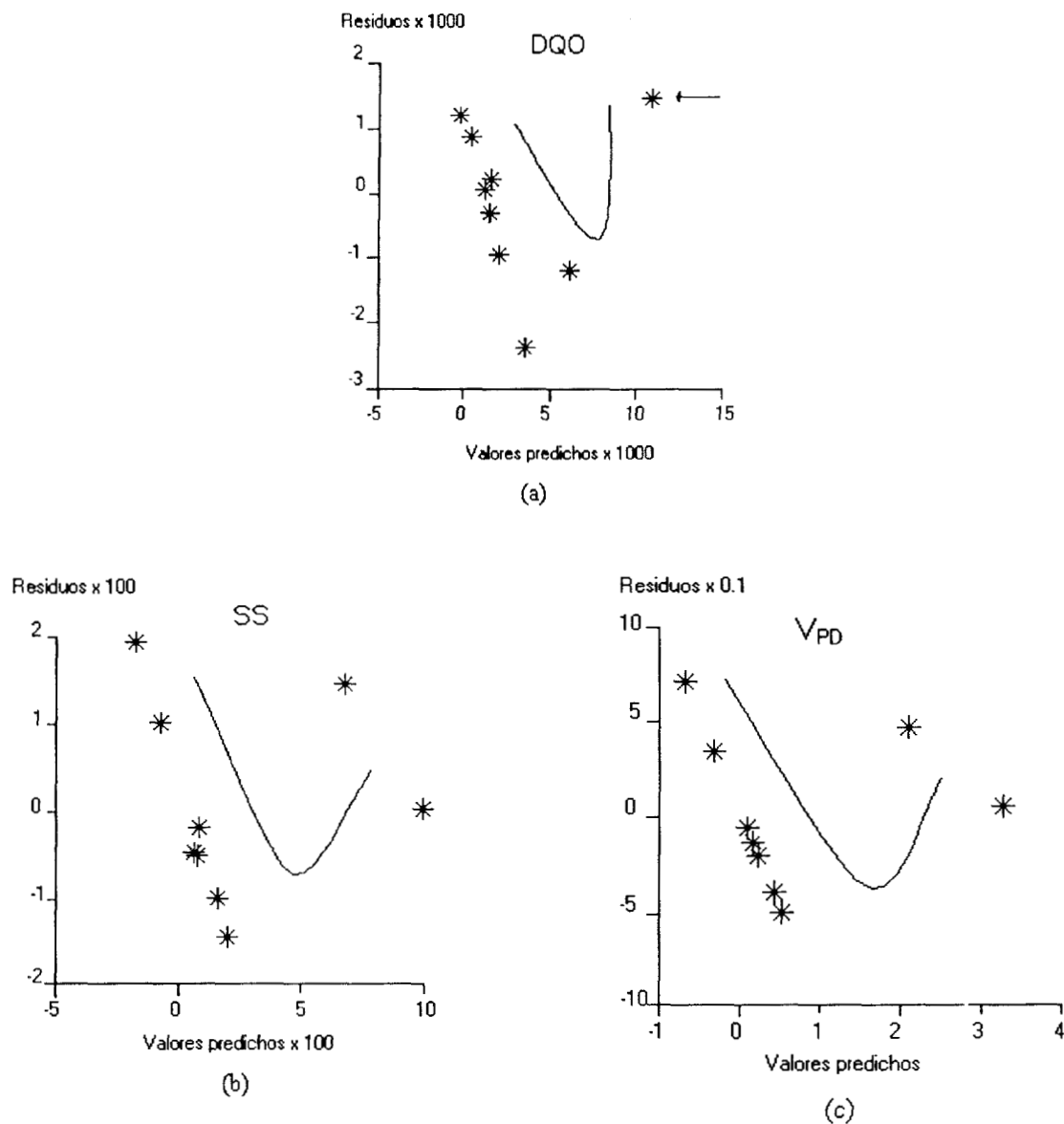


Figura 7. Residuos para las variables de respuesta a) DQO, b) SS y b) V_{PD} utilizando un modelo cuadrático.

De nueva cuenta se observa que existe una tendencia de los residuos; sin embargo, la distribución de ellos en la gráfica muestra que se tiene casi el mismo

número de residuos negativos como positivos, lo que no se observa en las figuras anteriores. Esto implica que sería mucho mejor este modelo que los dos anteriores. Para verificar si esto es cierto, se procede a comparar los coeficientes de determinación y los valores de la MS_E , dados en la tabla 10.

Respuesta	R^2	MS_E	GL
DQO	0,877	2,07651E6	7
SS	0,912	16271,6	7
V_{PD}	0,909	0,189945	7

Tabla 10. Coeficientes de determinación y MS_E de las respuestas según el modelo cuadrático.

Debido a que los coeficientes de determinación de este modelo son más cercanos a la unidad se podría inferir que el modelo cuadrático explica mejor el comportamiento de las observaciones; además, los valores menores de MS_E respecto a los correspondientes de los modelos con interacción y lineal, apoyan este razonamiento. Al cuantificar los valores de los coeficientes de determinación se puede intentar aproximarlos a la unidad al ajustar el modelo mediante la eliminación de un punto sospechoso, si esto resulta el modelo ha sido depurado, si no se debe intentar con otro modelo o bien mantener el último. Los resultados de esta acción afectan considerablemente el coeficiente de determinación, ver tabla 11, y aún cuando este parámetro no se debe de tomar como único criterio para validar el modelo si resulta desalentador obtener un valor tan bajo.

Respuesta	R^2
DQO	0,350
SS	0,380
V_{PD}	0,346

Tabla 11. Coeficientes de determinación de las repuestas al eliminar uno de los puntos.

Al reunir toda esta información acerca del modelo matemático, se puede concluir que para cada respuesta se obtiene un modelo cuadrático que se construye a partir de la siguiente forma general del polinomio y la tabla 12:

$$Y = A_0 + A_1l + A_2t + A_3lt + A_4l^2 + A_5t^2.$$

Coefficiente	DQO	SS	V _{PD}
A ₀	1,030.76	44.48	0.09
A ₁	-3,326.22	-401.33	-1.29
A ₂	-597.49	-51.33	-0.17
A ₃	1,119.9	96.62	0.34
A ₄	4,311.72	571.22	1.86
A ₅	40.03	-6.08	-0.02

Tabla 12. Coeficientes de los términos en cada modelo de las respuestas.

Los resultados completos del análisis del modelo que permiten completar la conclusión de su aceptación son mostrados a continuación.

IV.3.7 Evaluación del modelo cuadrático.

En la siguiente tabla se muestra de manera cualitativa un resumen de la influencia de cada término en el modelo para cada respuesta.

Significación del término			No. de término	Forma del término
DQO	SS	V _{PD}		
**	***	***	1	l
**	*	*	2	t
**	**	**	3	l x t
*	**	**	4	l ²
o	o	o	5	t ²

Tabla 14. Influencia de cada término en el modelo de la respuesta.

De acuerdo con esta información los términos de mayor influencia son aquellos que contienen la variable de predicción o de control I , para las tres variables de respuesta. Pudiéndose eliminar el término que incluye t^2 .

El siguiente paso es analizar datos que generan información cuantitativa del ajuste del modelo. Este tipo de datos se muestra en las tablas 14 y 15.

DQO:

Coeficiente	SD	P	No. de término	Forma del término
1,030.76			0	Cte
-3,326.22	690.68	1.9×10^{-3}	1	I
-597.49	159.39	7.2×10^{-3}	2	t
1,119.9	260.28	3.6×10^{-3}	3	$I \times t$
4,311.72	1,357.33	1.56×10^{-2}	4	I^2
40.03	72.28	0.5969-	5	t^2

Tabla 14. Valores de los coeficientes de los términos y de sus desviaciones estándar en las diferentes respuestas.

De estos valores se observa que el término con t^2 presenta la mayor probabilidad de no intervención en el modelo (P), por lo que puede ser eliminado de éste. Para el caso de las respuestas SS y V_{PD} , los valores respectivos se tabulan a continuación:

SS y V_{PD} :

Respuesta: SS				
Coeficiente	SD	P	No. de término	Forma del término
44.48			0	Cte
-401.33	70.06	7×10^{-4}	1	l
-51.33	16.17	1.56×10^{-2}	2	t
96.62	26.4	8.1×10^{-3}	3	l x t
571.22	137.69	4.3×10^{-3}	4	l ²
-6.08	7.33	0.4346-	5	t ²
Respuesta: V_{PD}				
0.09			0	Cte
-1.29	0.24	10^{-3}	1	l
-0.17	0.05	1.75×10^{-2}	2	t
0.34	0.09	6.9×10^{-3}	3	l x t
1.86	0.47	5.2×10^{-3}	4	l ²
-0.02	0.02	0.45-	5	t ²

Tabla 16. Valores de los coeficientes para las respuestas SS y V_{PD} sus desviaciones estandar.

La información obtenida de estos valores es similar a la de la respuesta DQO, indicando que se puede eliminar el término t^2 de ellas también.

IV.3. 8 Adecuación del modelo.

Toda la información anterior, dada en los puntos 3.6 y 3.7, permite aceptar el modelo cuadrático considerando que se pueden eliminar los términos t^2 de las respuestas sin afectar significativamente sus valores ajustados.

IV.4. Optimización del tratamiento.

Esta es la segunda parte de los resultados obtenidos en la modelación: la optimización.

Para lograr la optimización del proceso, es necesario comentar que se logrará minimizando el valor de las respuestas, debido a que se busca que bajo las condiciones de I y t se minimize la cantidad de DQO, SS y V_{PD} de las muestras. Además, al lograr la optimización se comprobará ésta realizando los experimentos bajo las condiciones recomendadas.

IV.4.1 Análisis de las superficies de respuesta.

Utilizando el modelo matemático encontrado en los puntos temáticos anteriores se construyen las representaciones bi y tridimensionales de las variables DQO, SS y V_{PD} . Estas representaciones reciben el nombre de gráficas de contornos y superficies de respuesta, respectivamente, de las correspondientes variables de seguimiento. Para el caso del trabajo, éstas se muestran a continuación.

IV.4.1.1 Gráficas de contornos y superficies de respuesta para la DQO, SS y V_{PD} .

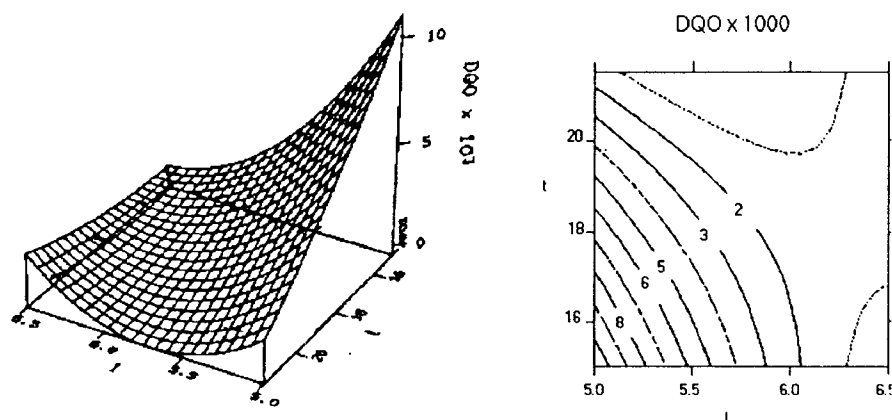


Figura 10. Gráficas de contornos y superficie de respuesta para la DQO.

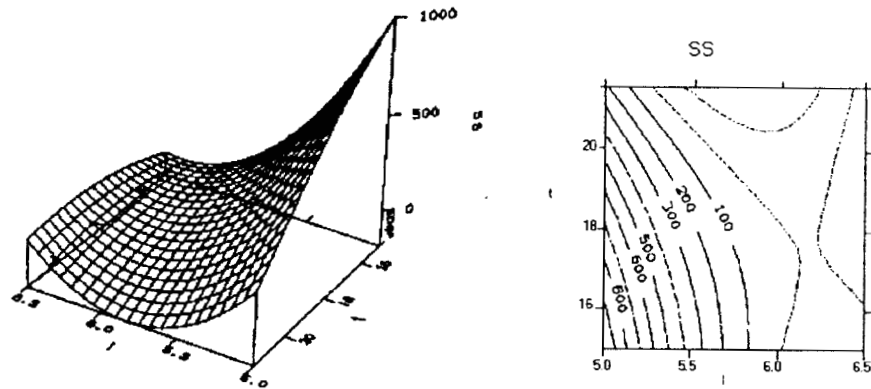


Figura 11. Gráficas de contornos y superficie de repuesta para los SS.

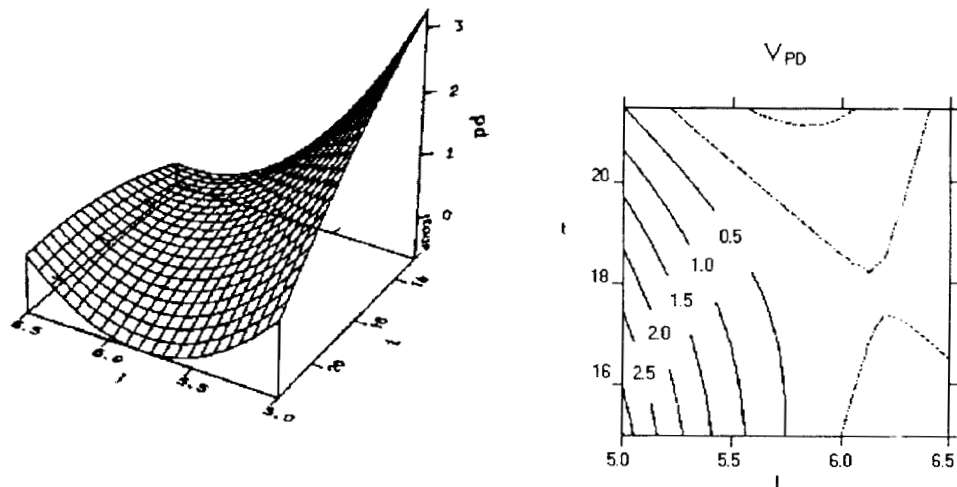


Figura 12. Gráficas de contornos y superficie de repuesta para la VPD.

Como se puede apreciar de las superficies de respuesta y de las gráficas de contornos, la optimización se puede efectuar no por la selección de un punto en particular sino de una zona en que la respuesta es mínima. Para el caso de las otras dos respuestas, SS y V_{PD} , se presenta la misma situación es decir, se identifica una zona en que ellas alcanzan valores mínimos. De esto se desprende que resulta necesario definir para las tres respuestas una zona en que sus valores serian mínimos para que de ella se elija un punto y se compruebe la optimización.

Esto se puede lograr si realizamos un examen cuidadoso de las figuras anteriores, donde se muestran las superficies de respuesta para las variables de seguimiento del proceso. De ellos se deriva que la zona limitada por los valores, para I , entre 5.5 y 6.5 A y para tiempo, entre ~16 y 21.5 minutos, las respuestas alcanzarían sus valores mínimos.

IV.4.2 Comprobación de la optimización.

De la zona anteriormente señalada se escogió un punto en particular para la comprobación de la optimización, con el propósito de evaluar el ajuste del modelo en la predicción de las respuestas. Las condiciones asociadas al punto son:

$I(A)$	$t(\text{min})$
5.9	21.5

Tabla 16. Condiciones óptimas de I y t .

Este punto se encuentra en la zona de óptimos de las tres variables de respuesta donde sus valores son mínimos.

Los resultados obtenidos de la experimentación se muestran en la tabla 17.

Variable de respuesta	Valor máximo predicho	Valor experimental
DQO(mg/l)	3,174	2,441
SS(mg/l)	182	59
$V_{PD} \cdot 10^{-3}$ N(ml)	0.59	0.21

Tabla 17. Comprobación del modelo. $I = 6$ A y $t = 21.5$ min, $pH_i = 4$, electrodos de hierro.

La diferencia observada entre los valores experimentales y los predichos por los modelos, se debe a la variabilidad asociada al alto estado de contaminación. Por lo

tanto los valores experimentales obtenidos mediante la modelación son muy buenos, y como consecuencia la optimización es muy buena.

IV.5. Conclusiones.

Las conclusiones que se dan a continuación abarcan dos aspectos, los cuales están contenidos en los objetivos de trabajo:

- 1) Las relacionadas con la implementación de la electrofloculación como tratamiento a las emulsiones de aceite en agua; y
- 2) Las derivadas directamente de la modelación del proceso utilizando como variables de predicción o de control a I y t , y como variables de respuesta a la DQO, SS y V_{PD} .

Dentro del primer aspecto se tiene que:

- a) El tratamiento electroquímico de electrofloculación utilizando electrodos de hierro, puede ser empleado para disminuir los niveles de contaminación en aguas emulsificadas con aceites provenientes de la industria metal-mecánica.
- b) Los niveles a los cuales se disminuyen los contaminantes después del tratamiento es del 100% hasta del 2% en DQO y SS, recuperando alrededor del 80% de fase acuosa.
- c) Por medio de este tratamiento se disminuyen los niveles de contaminación del efluente, de tal forma que permite la aplicación posterior de otros que completen la eliminación de contaminantes hasta los niveles requeridos.

Dentro del segundo aspecto se tiene que:

- d) La modelación del proceso de tratamiento es posible si se considera un polinomio de segundo grado.
 - e) La calidad del ajuste es dependiente de la naturaleza y magnitud de los niveles de contaminación característicos del efluente.
 - f) Para la muestra utilizada, la modelación pudo ser mejorada al redefinir el dominio experimental de las variables de predicción que controlan el proceso de tratamiento.
-

- g) La similitud de los resultados en la modelación matemática entre I y t con respecto a SS y V_{PD} , confirma la relación entre estos dos parámetros.
 - h) La modelación matemática puede ser mejorada si se considera una variable de predicción más, como por ejemplo el pH inicial y final del tratamiento .
 - i) La optimización del proceso se produjo al identificar, más que un punto, una zona en donde las respuestas tienen valores mínimos.
 - j) La comprobación del modelo, y por tanto de la optimización, produce muy buenos resultados considerando el alto estado de contaminación de la muestra.
-

Parte II. Potenciometría a corriente nula como opción para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno en emulsiones aceite/agua.

Capítulo V.

Aplicación de la potenciometría a corriente nula para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno en emulsiones agua/aceite.

V.1. Introducción.

El objetivo general de un análisis rutinario de aguas es obtener uno o más resultados analíticos que permitan comparar sus calidades, o para comprobar si cumplen con ciertos niveles tolerables de especies en su seno. Los resultados de un análisis de este tipo junto con consideraciones, económicas, políticas o estéticas, forman la base para decidir si una acción es o no indispensable en relación con la calidad del agua. De esta manera, la determinación de los parámetros del efluente deben permitir conocer el estado real del efluente y con ello el tipo de riesgo que se corre si se desecha; adicionalmente, el programa de tratamiento que se debe aplicar para reciclarla.

Los parámetros que permiten caracterizar un efluente y los niveles tolerables en su seno son dependientes del origen de éste y de su destino o lugar de recepción.

Por ejemplo, algunos de los conceptos en que se basa la determinación de los parámetros utilizados en la caracterización de efluentes son explicados a continuación:

Sólidos suspendidos totales. Son los sólidos que se encuentran suspendidos en la muestra. Su determinación puede ser gravimétrica y consiste en pesar la materia retenida en un filtro de porosidad determinada cuando se hace pasar la fase acuosa de la muestra. Esta determinación es básicamente cualitativa lo cual le resta confiabilidad. Sin embargo, tener una noción de este valor permite estimar la eficiencia de las unidades de tratamiento.

Grasas y aceites. Dentro de esta categoría se encuentran una gran variedad de compuestos orgánicos tales como hidrocarburos, ácidos grasos, jabones, ceras y aceites. Y para su determinación existen diferentes métodos dentro de los cuales el más confiable es la extracción soxhlet, que consiste en pesar el residuo producido de la extracción de las grasas y aceites, en condiciones ácidas (pH~ 1), por medio de un disolvente adecuado.

Detergentes. En México, los surfactantes más ampliamente utilizados son los alquilbencensulfonatos (ABS), por lo que los métodos existentes están dirigidos a la determinación de este tipo de compuestos. El más utilizado consiste en medir la absorbancia de una disolución de un compuesto colorido soluble en cloroformo que se forma cuando se adiciona azul de metileno a la muestra.

DQO. Este parámetro indica la cantidad de materia susceptible de ser oxidada por el oxígeno. Los métodos utilizados para su determinación se basan en emplear un sustituto del oxígeno que cumpla con la función de éste. De entre los más utilizados se encuentran los métodos basados en dicromato de potasio.

DBO₅. El ensayo se basa en medir la cantidad de oxígeno indispensable para oxidar materia orgánica en presencia de microorganismos capaces de efectuar la oxidación. Las modalidades de esta determinación consideran un período de incubación de 5 días en donde la oxidación de la materia orgánica se produce hasta un 70 y 80 %.

Iones Metálicos. Conocer el tipo y la cantidad de las especies disueltas, es un factor muy importante que puede afectar la aplicación de algún tratamiento a los efluentes, por lo que existen técnicas de diferente complejidad que permiten su determinación.

Conocer los valores de estas variables debidas a las emisiones de una empresa permitiran saber si no afectan significativamente su entorno y el desarrollo de los diferentes seres que lo habitan.

Para lograr esto la implicación inmediata es que la elección de la técnica para la obtención de estos parámetros descansa, entre otros factores, en el conocimiento real de su fundamento, puesto que ello permite conocer sus limitaciones y como consecuencia la confiabilidad de sus resultados. Esto es porque algunas de ellas presentan inconveniencias como el manejo excesivo de la muestra, lo que se refleja en la confiabilidad de la medición sin importar que el principio de la técnica sea muy bueno. La consecuencia en este tipo de casos es que resulta indispensable desarrollar técnicas alternativas o modificar las existentes, de forma tal, que la obtención de los diferentes parámetros sea más fácil de implementar, tenga un campo de aplicación más amplio y que genere además resultados de alta confiabilidad.

Junto con estos requerimientos se encuentra el hecho de que en ocasiones, el número de muestras es tan grande que aunque el método sea muy exacto, la manipulación de ellas por el analista genera errores sistemáticos o, en el mejor de los casos, retarda la obtención final de resultados. Esta inconveniencia se minimiza, al automatizar los métodos con lo que se disminuye el tiempo de obtención del parámetro. De esta forma se asigna a la técnica una característica de la química analítica contemporánea: la automatización. Un método automatizado típico puede ser capaz de procesar un número de muestras del orden de cientos por día, cuando de otra forma sólo sería posible unas cuantas (p. e. DBO_5).

Una característica importante de la automatización, es que los instrumentos analíticos modernos están acoplados a través de interfases a computadoras . La tendencia actual es utilizar microprocesadores de 16 ó 32 bits con dispositivos de almacenamiento de datos en discos duros. Tales sistemas proveen un grado adecuado de sofisticación y control, así como de manejo de información. Todas estas facilidades son disponibles con el uso de computadoras de bajo costo que operan a velocidades razonablemente altas. Naturalmente, la automatización puede facilitar y proveer una forma de aumentar la capacidad y eficiencia de los métodos analíticos, pero en nada sustituye la influencia del poder de decisión del analista.

Considerando la anterior, resultó necesario modificar una de las técnicas que permitieron determinar una de las variables de respuesta para seguir la eficiencia del tratamiento de electrofloculación a emulsiones de aceite en agua: la Demanda Química de Oxígeno (DQO), de tal forma, que se tuviera una alternativa más de realizar la determinación, pero, incorporando principios de otra rama de la química: la electroquímica. Junto con esto, se realizó la automatización del método para manejar sucesivamente más de una muestra. Los resultados obtenidos muestran que se ha dispuesto de una posibilidad más para cuando las desventajas prácticas o de principio de otras técnicas se desean evitar al tener muestras con características semejantes a las de la muestra utilizada en este trabajo.

V.2. Hipótesis de trabajo.

Para la realización de esta parte del trabajo se formuló la siguiente hipótesis que permitió guiar el desarrollo de la misma:

Que los valores de DQO obtenidos utilizando una valoración potenciométrica a corriente nula sean más exactos y precisos que los obtenidos mediante una valoración utilizando indicador; además, que la valoración potenciométrica pueda ser automatizada.

V.3. Fundamento e inconveniencias de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno de los métodos existentes.

Para saber sobre las posibilidades de cambio o de modificaciones de la técnica que determina la DQO es necesario establecer ciertos conceptos que introduzcan al fundamento de ésta, por lo cual, de entrada, se tiene que dar la siguiente definición:

Demanda Química de Oxígeno.

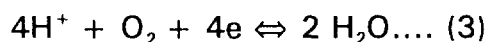
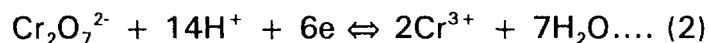
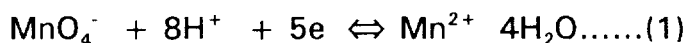
Es la cantidad de oxígeno necesario para que bajo condiciones determinadas, pueda ser oxidada la materia orgánica o inorgánica presente en un agua de desecho^(1,2).

Como se puede inferir de lo anterior, la DQO involucra conocer la cantidad de oxígeno requerido en la oxidación de la materia oxidable presente en el agua de desecho; sin embargo, experimentalmente su determinación se basa en utilizar un compuesto sustituto, que cumpla con la misma función del oxígeno en la reacción de oxidación.

Los compuestos utilizados son oxidantes fuertes como el permanganato o el dicromato de potasio. Con estos dos oxidantes, permanganato y dicromato, se han diseñado métodos en medio alcalino y ácido para el primero, y sólo en medio ácido para el segundo. Se prefieren los métodos que se basan en el dicromato en medio ácido, por su moderado poder oxidante, fácil manejo y estabilidad de las soluciones.

El valor de DQO de estos oxidantes puede establecerse a partir de la equivalencia entre éstos y el oxígeno.

Por ejemplo, las siguientes reacciones muestran la relación entre el permanganato y el dicromato con el oxígeno, respectivamente:



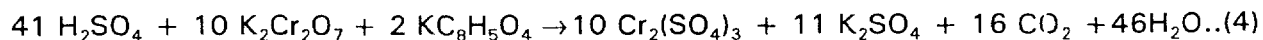
A partir de estas tres reacciones puede verse que un mol de permanganato, dicromato y oxígeno corresponden a 5, 6 y 4 equivalentes oxidantes, respectivamente. Así, un mol de permanganato y dicromato poseen el mismo poder oxidante que 1.25 y 1.5 moles de oxígeno molecular, respectivamente.

Considerando una de estas relaciones, la American Society for Testing and Materials (ASTM) desarrolló diferentes metodologías para la determinación de la DQO. La norma utilizada en el desarrollo de este trabajo fue la denominada D1252-88, y el fundamento general de ella consiste en utilizar dicromato de potasio en medio ácido como agente oxidante.

Las particularidades de las técnicas y las correspondientes relaciones matemáticas se muestran en las páginas siguientes

V.3.1 Particularidades de los métodos.

En el desarrollo experimental de la determinación de la DQO de acuerdo con la norma se utiliza biftalato de potasio como compuesto de referencia. El biftalato de potasio es oxidado por el dicromato de potasio, de acuerdo con la siguiente reacción:



Dado que el porcentaje de conversión del biftalato por el dicromato es del 100%, y sabiendo la equivalencia entre el dicromato y el oxígeno, es posible preparar muestras sintéticas, con un valor de DQO conocido, a partir de soluciones de biftalato de potasio.

Los métodos propuestos por la ASTM pueden dividirse en dos grupos, dependiendo del modo de obtención de los valores de la DQO:

- 1) Espectrofotométricos.
- 2) Por valoración por retroceso.

En los dos casos, la muestra se somete a una digestión en medio ácido en condiciones que aseguren la oxidación de la materia oxidable en presencia de un exceso de dicromato. En el caso de las determinaciones espectrofotométricas se realizan lecturas de absorbancia, sea del Cr(VI) remanente ($\lambda = 420$ nm) o del Cr(III) generado ($\lambda = 600$ nm), para después interpolarlos en una curva de calibración de Absorbancia contra DQO construida a partir de muestras sintéticas de biftalato de potasio; en el segundo caso, se valora el dicromato excedente con una disolución patrón de Fe(II) y para detectar el punto final se utiliza como indicador una disolución de ferroína.

Estos métodos, debido al principio en que se basan, presentan ciertas limitaciones que repercuten en la confiabilidad de sus resultados.

Las principales limitaciones que presentan son:

a) En la determinación espectrofotométrica, la generación de una disolución final turbia puede impedir una lectura confiable de la absorbancia; además, de la presencia de las posibles especies interferentes generadas a partir de la muestra durante la digestión.

b) Para el caso del método que utiliza una valoración por retroceso e indicador, la turbidez de las muestras puede impedir observar claramente el cambio de coloración del indicador en el punto final de la valoración; además, por el principio

de detección del punto de equivalencia, el cual está íntimamente relacionado con el intervalo de vire del indicador, la DQO puede ser sobrestimada o subestimada.

V.3.2 Perspectivas de modificación de la técnica de determinación de DQO.

Considerando la información anterior y sabiendo que la determinación de la DQO involucra reacciones de oxido-reducción, es posible proponer modificaciones a la determinación por valoración por retroceso y llevar a cabo la determinación del punto final por medio de una valoración potenciométrica, en vez de utilizar un indicador visual como propone la norma. Con ello, se aprovechan las ventajas de las valoraciones potenciométricas con respecto a las valoraciones con indicador y se evitan además algunos de los inconvenientes de los métodos espectrofotométricos; además, se facilita el manejo de muchas muestras por la posibilidad de automatización del método.

V.4. Preparación de muestras y estrategia experimental.

Con el fin de evaluar la factibilidad de realizar potenciométricamente la determinación de la DQO, se prepararon muestras sintéticas de biftalato de potasio, con un valor asociado de DQO conocido, siguiendo las especificaciones de la norma. La determinación de la DQO se realizó utilizando los métodos propuestos por la norma (espectrofotométrico y por valoración por retroceso) y la valoración potenciométrica, para conocer la precisión y la exactitud de cada uno de ellos. Las muestras preparadas cubren un intervalo de valores de DQO de 5 a 1000 mg/l, dividido según los valores de DQO en:

Intervalo de valores bajos: 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg/l.

Intervalo de valores altos: 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/l.

La aplicación de los métodos fue aleatorizada para minimizar las influencias de operación, y las condiciones del medio ambiente. Se realizaron de 4 a 6 réplicas para cada uno de los valores indicados.

V.5. Desarrollo experimental.

V.5.1 Equipo.

Para la determinación espectrofotométrica y con indicador se siguieron las condiciones experimentales propuestas por la Norma.

Se utilizó en la determinación espectrofotométrica un espectrofotómetro UV-Visible HP 8452A. Mientras que para el caso de la determinación potenciométrica a corriente nula y la valoración utilizando indicador, se utilizó el siguiente equipo:

- *Tablero TP320T,
- *Muestreador SAC80,
- *Bureta automática EBX3,
- *Interfase BIM110T,
- *Monitor,
- *Impresora.
- *Electrodo indicador de platino,
- *Electrodo de referencia de mercurio-sulfato mercuroso.

V.5.2 Características experimentales.

En los tres puntos siguientes se presentan algunas de las principales características experimentales de cada método de obtención de DQO utilizado, así como su efecto sobre los resultados obtenidos.

V.5.2.1 Método espectrofotométrico.

Para aplicar este método, la norma establece que en el intervalo de DQO de valores bajos se hagan lecturas de Absorbancia a 420 nm, con el fin de seguir la concentración de Cr(VI) remanente. Para el intervalo de valores altos se

recomienda hacer las lecturas de absorbancia a 600 nm, detectando la concentración de Cr(III) formado. En la figura 1 se muestran dos espectros de absorción donde se señalan las longitudes de onda recomendadas para las lecturas respectivas dentro de los dos intervalos de valores.

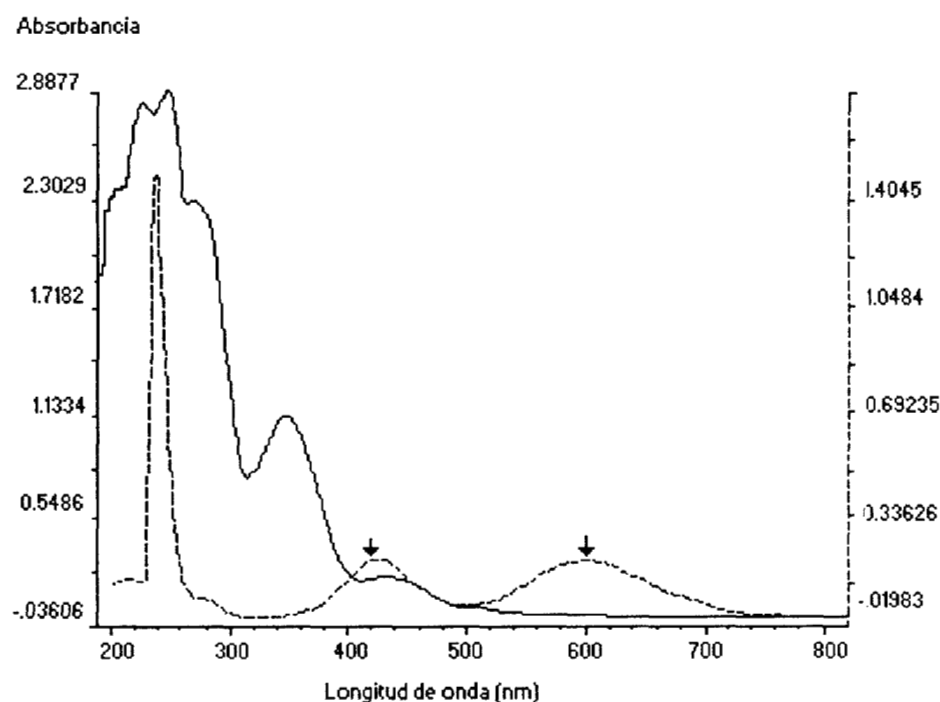


Figura 1. Espectros de absorción para el intervalo bajo (—) de valores bajos, y el intervalo de valores altos (----).

En esta figura se nota que la interferencia de especies diferentes, a las de interés, en las mediciones de absorbancia a 420 y 600 nm no es muy significativa, al menos cuando se tiene una muestra sintética de biftalato de potasio, debido a que en las longitudes de onda de medición de absorbancia, la interferencia de especies [Cr(III) en el caso del intervalo de valores bajos y Cr(VI) en el caso del intervalo de valores altos] presentes no contribuye a la absorbancia total de la muestra. Sin embargo, en las figuras que se muestran a continuación se obtiene que existe una interferencia de estas especies cuando se determina la absorbancia próxima al límite superior de cada intervalo de valores.

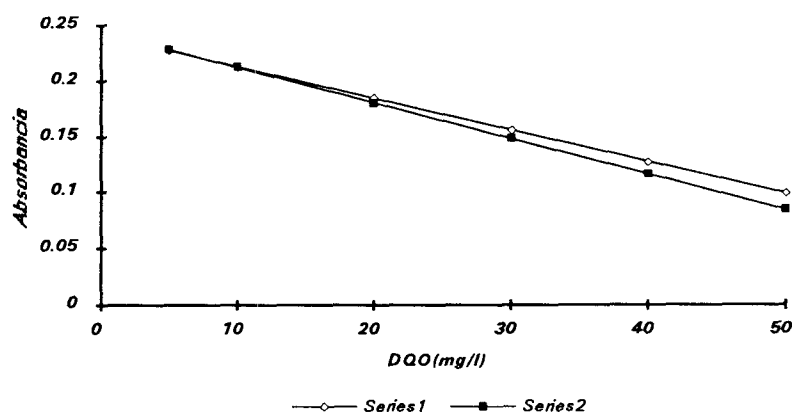


Figura 2. Curvas de calibración construidas con cantidades conocidas de Cr(VI) (serie 2) y según la norma (serie 1). $\lambda_{\text{exp}} = 420 \text{ nm}$.

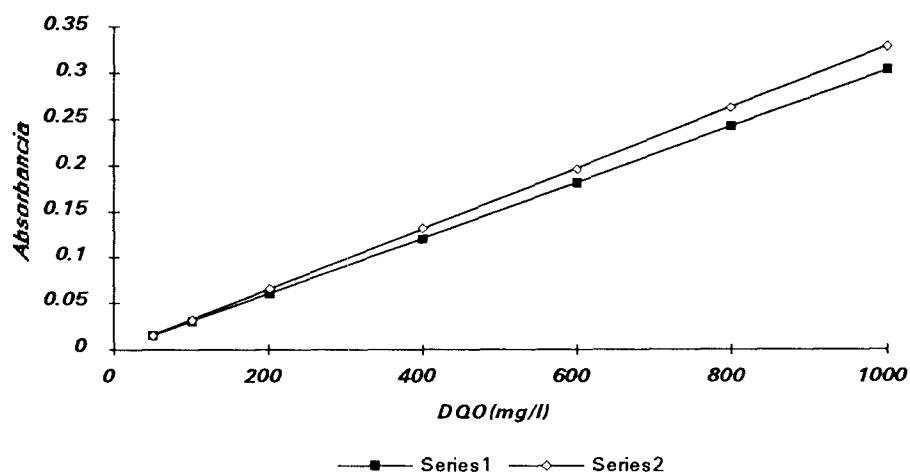


Figura 3. Curvas de calibración construidas con cantidades conocidas de Cr(III) (serie 1) y de acuerdo con la norma (serie 2). $\lambda_{\text{exp}} = 600 \text{ nm}$.

La preparación de las curvas, en las figuras 2 y 3, con los símbolos llenos fue a partir de cantidades conocidas de las especies Cr(VI) y Cr(III); concentraciones que se esperaba quedarán después de la digestión. Para el caso de las curvas

restantes, con símbolos vacíos, estas fueron preparadas con estándares de biftalato de potasio como lo indica la Norma. De todas estas curvas, se puede ver que para una sola muestra existen dos valores de DQO. Debido a que la variación en absorbancia, y como consecuencia en la DQO, se pronuncia más a valores altos de DQO, independientemente del intervalo de valores que corresponda. De esta información surgen algunas preguntas que tienen que ver con la confiabilidad de los resultados, principalmente relacionadas con la calidad de la calibración:

- 1) ¿Es la curva de calibración lineal?
- 2) ¿Cuál es la mejor línea recta que pasa por los puntos experimentales?
- 3) Suponiendo que la curva de calibración sea una línea recta, ¿cuáles son los errores estimados y los límites de confianza para la pendiente y la intersección de la recta?
- 4) Cuando la curva de calibración es utilizada para el análisis de una muestra, ¿cuáles son los errores y los límites de confianza para la concentración determinada?
- 5) ¿Cuál es el límite de detección del método?. Esto es, ¿cuál es la concentración mínima y/o máxima del analito que puede ser detectada con un nivel predeterminado de confianza?

Toda esta información limita el campo de determinación de la DQO a valores que no se aproximen al límite superior del intervalo correspondiente. Claro está, que esto se evita con una dilución adecuada de la muestra; sin embargo, esto no elimina la interferencia en la absorbancia medida de las especies presentes en la muestra generadas durante la digestión de la misma

V.5.2.2 Valoración con indicador.

En este método se utilizó como indicador una solución de ferroina al 5%, preparada de acuerdo a la norma, adicionando a la muestra a valorar una gota de solución del indicador. Se detuvo la valoración cuando se observó la aparición de un color rosado. Para llevar a cabo la adición del valorante se utilizó una bureta

automática de 5 ml de capacidad, controlada con un microprocesador que permite fijar la velocidad de adición del valorante y permite además obtener una alta reproducibilidad y exactitud en los volúmenes de valorante gastado. La velocidad en todos los casos, en las cercanías del punto final, fue de 0.006 ml/s.

V.5.2.3 Método potenciométrico.

La disolución utilizada en la valoración potenciométrica y la titulación manual fue preparada con la sal de Mohr, en presencia de ácido sulfúrico, con el fin de retardar la oxidación del Fe^{2+} .

V.6. Análisis de los resultados⁽³⁻⁷⁾.

V.6.1 Metodología en la evaluación de la precisión y exactitud de los diferentes métodos.

Un camino para seleccionar un método analítico es comparar diferentes métodos, de acuerdo con sus características de ejecución. Muchas veces es conveniente reemplazar un procedimiento que se ha utilizado por siempre, por uno más barato o más rápido, o en general, por uno con más características deseables. Es indispensable para esto que el nuevo método sea tan exacto y preciso como el procedimiento a reemplazar.

Una forma sencilla de determinar la exactitud de un método es analizar un material de referencia o patrón para el cual la concentración del analito es conocida con alta precisión y exactitud. La diferencia entre el verdadero valor conocido y la media de una serie de réplicas determinadas con el método de "prueba" es debida a la suma de errores aleatorios y experimentales. Es por lo tanto necesario estimar la proporción de cada tipo de error, para lo cual la estrategia utilizada consiste en investigar primeramente, si la desviación puede ser explicada por errores aleatorios solamente. Esto se realiza con una prueba t y cuando ésta indica que la media de las determinaciones no es significativamente diferente del verdadero valor, la

desviación entre el valor dado y el valor experimental es considerado ser debido a errores aleatorios y el método es considerado exacto. Si no, la desviación es considerada una medida de sesgo. A menudo es sencillo establecer que la desviación es igual al sesgo, pero en realidad éste solamente es una estimación del sesgo del método.

Las bases estadísticas utilizadas en esta parte de la investigación pueden ser consultadas en el Apéndice D.

Capítulo VI.

Análisis de resultados.

VI.1. Introducción⁽³⁻⁷⁾.

Los resultados obtenidos se analizan a través de dos perspectivas: exactitud y precisión. Además, para cada uno de ellos se tratan los dos intervalos en que se divide la Norma: intervalo de valores bajos e intervalo de valores altos.

Antes de discutir los resultados y para una mejor comprensión de ellos, se debe mencionar que la hipótesis nula y la alterna, en cada comparación de medias fueron:

$$H_0: \text{Media 1} = \text{Media 2.}$$

$$H_1: \text{Media 1} \neq \text{Media 2.}$$

en donde, para cada par de métodos comparados, 1 y 2 se asignan de izquierda a derecha según el orden en que aparezcan. Por ejemplo, para el par Pot/Ind., 1 corresponde al método potenciométrico y 2 al que utiliza indicador.

Los resultados obtenidos de este análisis son mostrados a continuación.

VI.2. Intervalo de valores bajos.

2.1 Exactitud.

En la tabla 1 se muestran los resultados de las medias para cada método:

DQO (mg/l)	Media.			
	Espectrofotométrico.	Val. con Ind.	Potenciométrico.	Teórico
5		7.3	4.7	5
10	10.2	7.1	10.1	10
20	19.5	21.4	20.7	20
30	29.4	32.1	29.1	30
50	50.3	52.5	50.1	50

Tabla 1. Valores de la media para los diferentes métodos en el intervalo de valores bajos.

En esta tabla, los valores obtenidos de las medias para los diferentes métodos tienen el siguiente orden creciente de aproximación al valor teórico:

Espectrofotométrico > Potenciométrico > Valoración con indicador.

Este enunciado podría utilizarse para describir que la exactitud de los métodos está de acuerdo a este orden también. Para verificar este razonamiento, a continuación se muestran los resultados (tabla 2) que se obtuvieron al comparar las medias de los diferentes métodos utilizando la prueba de significación t (ver apéndice D).

DQO (mg/l)	Comparación de medias.	
	Pot. vs Esp. ($\alpha = 0.05$).	Pot. vs Val con Ind. ($\alpha = 0.05$).
5		DS
10	NPDS.	DS
20	DS	NPDS
30	NPDS	DS
50	NPDS	DS

Tabla 2. Resultados de la comparación de medias de los diferentes métodos para el intervalo de valores bajos obtenidos al aplicar una prueba t. DS: diferentes significativamente y NPDS: no es posible diferenciarlos significativamente.

Los resultados anteriores conducen a pensar que las medias obtenidas por medio del método potenciométrico son tan exactas como las que se obtienen a través del Espectrofotométrico y mayores que las que utiliza indicador, en el intervalo de valores bajos. Este comportamiento se resume en la siguiente proposición modificada:

Exactitud:

Espectrofotométrico ~ Potenciométrico > Valoración con Indicador

VI.2.2 Precisión.

Una primera evaluación de la precisión puede hacerse comparando las desviaciones estándar; los valores correspondientes a cada método se muestran en la tabla 3:

DQO(mg/l)	Desviación estándar		
	Espectrofo- ométrica	Val. con Ind.	Potencio- métrica
5		0.97	0.4
10	0.25	0.31	0.66
20	0.89	1.63	0.54
30	0.65	1.51	1.71
50	0.3	0.85	1.11

Tabla 3. Desviación estándar de los resultados obtenidos para la DQO, por los tres métodos comparados.

De estos valores se podría suponer una mayor precisión de los métodos propuestos por la Norma sobre el método potenciométrico. Sin embargo, para confirmar lo anterior, se procedió a realizar una prueba estadística de variabilidad. Los resultados se muestran en la tabla 4. Debe señalarse que esta prueba resulta indispensable y es un requisito para aplicar la prueba t.

Prueba de variabilidad: Prueba F. ($\alpha = 0.05$)		
DQO(mg/l)	Técnicas comparadas.	
	Esp./Pot	Pot/Tit.
5		NDS
10	NDS	NDS
20	NDS	NDS
30	NDS	NDS
50	NDS	NDS

Tabla 4. Resultados de la prueba F.

Estos resultados muestran otra posibilidad, muy diferente a la obtenida de los resultados de la tabla 3. Esto es, según la información obtenida a partir de la prueba F, la precisión de los tres métodos es muy parecida en el intervalo de los valores bajos, debido a que al comparar las varianzas, las diferencias entre ellas no

son muy significativas, por lo que se puede decir que las diferencias en precisión entre los métodos propuestos por la norma y el potenciométrico son mínimas.

VI.3. Intervalo de valores altos.

VI.3.1 Exactitud.

Siguiendo el mismo procedimiento que con el intervalo de valores bajos, se tiene para el intervalo de valores altos la siguiente tabla 5, en que se muestran los resultados de las medias para los tres métodos utilizados.

DQO (mg/l)	Media.			
	Espectro- fotomé- trico.	Val. con Ind.	Potencio- métrico.	Teórico.
50	50.3	50.8	49.8	50
100	98.9	101.8	101.2	100
200	194.7	189.8	194.5	200
400	400.4	393.7	397.6	300
600	599.3	591.6	590.7	600
800	804.1	789.4	790.9	800

Tabla 5. Medias de los tres métodos en el intervalo de valores altos (50-800 mg/l).

De igual forma que para el intervalo de valores bajos, el comportamiento de los resultados en relación a la exactitud se puede presentar en la siguiente proposición:

Espectrofotométrico > Potenciométrico > Valoración con Indicador.

Para comprobar esta secuencia se realizó la comparación de medias utilizando una prueba t. Los resultados se muestran a continuación (tabla 6):

DQO (mg/l)	Comparación de medias.	
	Pot. vs Esp. ($\alpha = 0.05$).	Pot. vs Val con Ind. ($\alpha = 0.05$).
50 NPDS		DS
100 NPDS		NPDS
200 NPDS		DS
400 DS		DS
600 DS		NPDS
800 DS		DS

Tabla 6. Resultados de la comparación de medias para el intervalo de valores altos, obtenidos de los tres métodos: espectrofotométrico, potenciométrico y valoración con indicador.

En estos resultados se presentan dos comportamientos: 1) Para los valores bajos del intervalo (50 a 200 mg/l), la comparación entre las medias obtenidas por los métodos espectrofotométrico y potenciométrico, indica que no son diferentes significativamente; mientras que, 2) Al comparar las medias de los valores de DQO altos (400 a 800 mg/l) obtenidas por medio de los mismos métodos, las diferencias si son significativas. Este doble comportamiento se justifica al tener en cuenta que para el método espectrofotométrico las medias obtenidas son más proximas al valor teórico en toda la amplitud del intervalo, mientras que, para el método potenciométrico, y también el que utiliza indicador, el valor de las medias son cada vez menos próximas a los valores teóricos, a partir de 400 mg/l.

Para el caso de la comparación entre las medias de los métodos potenciométricos y el que utiliza indicador los resultados indican que son diferentes significativamente.

Reuniendo esta información en un enunciado del mismo tipo al utilizado para el intervalo de valores bajos, la exactitud de las medias para el intervalo de valores altos puede ajustarse a :

Exactitud:

Espectrofotométrico \geq Potenciométrico $>$ Valoración con Indicador.

VI.3.2 Precisión.

Para tener la información respectiva sobre la precisión de los métodos en el intervalo de valores altos, en la tabla 7 se muestran los valores de desviación estándar para cada uno de ellos.

De los valores presentados en este cuadro aparentemente se puede decir que la precisión es mayor para el método colorimétrico y menor para el método que utiliza indicador para detectar el punto final de la valoración.

DQO (mg/l)	Desviación estándar para cada forma experimental.		
	Espectro-fotométrica	Val. con Ind.	Potencio-métrica
50	0.81	0.49	0.28
100	0.18	1.27	0.55
200	1.34	3.04	0.66
400	1.63	1.35	1.3
600	0.91	1.61	1.29
800	0.99	2.26	1.06

Tabla 7. Desviaciones estándar de las series de valores de DQO, cuando se aplicó alguno de los tres métodos a comparar.

Con el propósito de apoyar o rechazar esta hipótesis se procedió a aplicar una prueba F. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Los resultados derivados de esta prueba, al igual que para el intervalo de valores bajos, fueron obtenidos con un nivel de significación del 5% para cada par de métodos, además, la hipótesis nula es $s_1^2 \neq s_2^2$.

El análisis de estos resultados muestran que no existe diferencia significativa en las varianzas de los tres métodos para todos los valores de DQO probados. Por lo cual, las precisiones de los métodos son semejantes.

Prueba de variabilidad: Prueba F. ($\alpha = 0.05$).		
DQO(mg/l)	Técnicas comparadas.	
	Esp./Pot.	Pot/Tit. con Ind.
50	NDS	NDS
100	NDS	NDS
200	NDS	NDS
400	NDS	NDS
600	NDS	NDS
800	NDS	NDS

Tabla 8. Resultados obtenidos al aplicar la prueba de variabilidad.

VI.4. Conclusiones.

Las conclusiones obtenidas de esta parte del trabajo, pueden ser agrupadas en dos partes. La primera, está relacionada con la exactitud de las mediciones y la segunda, con su precisión.

Exactitud.

De acuerdo con los resultados presentados en las tablas correspondientes, se puede concluir que el método potenciométrico genera resultados tan exactos como los que se obtienen por el método espectrofotométrico, para valores que se encuentren entre 5 y 400 mg/l, y más exactos que los obtenidos por el método que utiliza indicador, a través de todo el intervalo de concentraciones de aplicación de la norma.

Precisión.

El comportamiento general de los resultados muestra que los tres métodos comparados son de precisión semejante.

Ambas conclusiones comprueban positivamente la hipótesis planteada al inicio del trabajo, y posibilitan la utilización de la potenciometría a corriente nula para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno para aquellos casos en que los métodos espectrofotométrico y con indicador no pueden ser empleados.

Es necesario considerar que con este trabajo, no queda concluida la investigación para la modificación de este método, ya que sólo se ha evaluado la factibilidad del empleo de una técnica alternativa; podría considerarse la posibilidad de hacer modificaciones a la concentración de los reactivos con el propósito de gastar lo menos posible de solución de dicromato de potasio y de sulfato ferroso amoniacal, consecuentemente disminuir los costos de esta determinación; o bien se pueden hacer estudios para proponer otro indicador, a fin de que la valoración sea más exacta.

VI.5. Bibliografía.

1. Norma Oficial Mexicana NOM-CCA...ECOL/93.
 2. Standar Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water. D 1252-88
 3. J. B. Kennedy., A. M. Neville., Estadística para Ciencias e Ingeniería., Ed. Harla. Cap. 1, 12-15 y 21.
 4. W. G. Cochran., G. M. Cox., Diseños Experimentales., Ed. Trillas. Cap. 1-5.
 5. D. C. Montgomery., Diseños y Análisis de Experimentos. G. E. I. Cap. 1 y 2.
 6. J. C. Miller and J. N. Miller., Statistics for Analytical Chemistry. Ellis Horwood PTR Prentice Hall., Cap.3, 4 y 7.
 7. G. T. Wernimont and W. Spendley., Use of Statistics to Develop and Evaluate Analytical Methods. Ed. Association of Official Analytical Chemist.
-

CONCLUSIONES GENERALES.

Como se ha podido comprobar de los resultados de este trabajo, la aplicación de la electroquímica, en el control, monitoreo y eliminación de contaminantes en aguas emulsificadas con aceites de corte, puede ser muy efectiva. Esto se ve respaldado por las conclusiones derivadas de la investigación realizada en esta tesis. De tal forma, que resumiendo los principales argumentos que sostienen este razonamiento sobresalen los siguientes:

1. El empleo del método electroquímico de electrofloculación utilizando electrodos de hierro, en el tratamiento de aguas residuales emulsificadas con aceites de corte provenientes de una industria metal-mecánica, disminuye considerablemente los niveles de contaminación hasta el 94%.
 2. Esta disminución de los niveles de contaminantes puede permitir el posterior tratamiento de la fase acuosa resultante a través de algún método alternativo, con el fin de minimizarlos hasta valores que permitan desechar o reutilizar el agua obtenida.
 3. La aplicación de este método pudo ser optimizada estadísticamente por medio de un modelo matemático cuadrático.
 4. La implementación de una valoración potenciométrica para la determinación de la DQO, utilizada en el seguimiento de la eficiencia del tratamiento electroquímico, generó resultados aceptables en precisión y exactitud en comparación a los correspondientes según las normas especializadas.
 5. La automatización de este procedimiento pudo permitir realizar la determinación del valor de este parámetro a una escala múltiple.
-

Apéndice A: Criterios para la evaluación de la modelación del tratamiento utilizando el software ECHIPTM6.

Apéndice B: Determinación experimental del volumen de polieletrolito para neutralizar la carga que estabiliza una dispersión coloidal.

Apéndice C: Condiciones experimentales y bases teóricas para el desarrollo de la titulación potenciométrica en la determinación de la DQO.

Apéndice D: Pruebas para la evaluación estadística de los resultados de DQO.

Apéndice E: Fundamento de la potenciometría a corriente nula.

Apéndice F: Resultados experimentales de la DQO correspondientes a cada método.

Apéndice A: Criterios para la evaluación de la modelación del tratamiento utilizando el software ECHIPTM6⁽¹⁻⁵⁾.

Introducción.

La idea básica del uso del programa ECHIPTM6, para la modelación de un proceso es: encontrar la relación matemática entre las variables de predicción o de control y una de respuesta a través de un número limitado de experimentos. Si y es una respuesta, y $x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$, son un grupo de variables de control, entonces uno puede suponer una relación funcional entre los dos tipos de variables de la forma:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_p) \dots (1)$$

y poder utilizar esta expresión para una mejor comprensión del proceso. También se puede utilizar este modelo para predecir valores de y con nuevas combinaciones de las variables de control.

Dos dificultades pueden presentarse en la modelación. La primera es que muy pocas veces se conoce la forma real de la función; por ello, se utilizan funciones parametrizadas que son bastante flexibles y pueden aproximarse a muchas funciones de interés por medio de expansiones de Taylor dentro de un dominio adecuado de las variables de predicción. Para muchos casos las funciones de aproximación son polinomios de orden bajo. La segunda dificultad es la naturaleza fluctuante de los datos observables; esto provoca que sea difícil estimar la certeza de la relación matemática. Se necesita un mayor número de datos cuando las fluctuaciones son grandes que cuando son bajas, y algunas veces la magnitud de la fluctuación de los datos y la complejidad del proceso son tales que la obtención de un modelo adecuado es difícil.

Selección de un diseño experimental.

Existen ciertas especificaciones que deben seguirse en la elección de un modelo matemático, para que cuando se realice el análisis de los resultados en el ECHIP™6 se obtenga un buen modelo del proceso.

Para el caso de este trabajo, los diseños seleccionados deben ser apropiados para una variable continua, lo cual es especificado dentro de las instrucciones de los planes existentes en el programa. Se escoge inicialmente un diseño de acuerdo a la relación entre factores que se cree que existe, y si es necesario se van adicionando puntos (experimentos) con el proposito de ir "aumentando" la relación entre ellos. Para el caso de un diseño experimental compuesto central, la figura 1 muestra el espacio que cubre este diseño para cuando se tienen dos factores, X_1 y X_2 . Después de obtener el diseño, se procede a realizar los experimentos propuestos en las condiciones recomendadas.

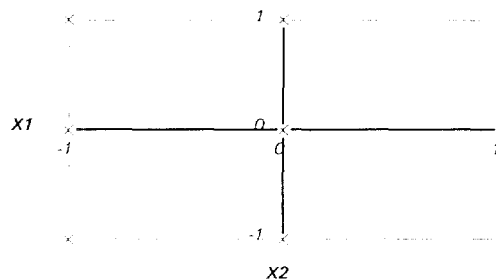


Figura 1. Espacio que cubre el plan compuesto central .

Este tipo de diseños simétricos con modelos matemáticos cuadráticos, fueron inicialmente descritos por Box y Wilson (1951). Estos consisten en cubos multidimensionales con caras centradas. Los puntos del espacio experimental que se desean resaltar son las esquinas de los cubos multidimensionales y el centroide de $n-1$ caras dimensionales. Para el caso de este diseño, el punto centroide es usualmente replicado. Estos diseños poseen buena eficiencia, pero carecen de la capacidad para

detectar una falta de acoplamiento del modelo (LOF). Para dos variables los experimentos únicos que recomiendan son 9 más 4 réplicas del centroide.

El plan base para este tipo de diseños es del tipo 2^k , más los puntos experimentales que se encuentran, en una representación entre factores, en la intersección con las coordenadas nulas, y el punto con coordenadas nulas (0, 0). Para este tipo de planes el número de experimentos es semejante al plan 3^k para cuando se tienen dos factores. Se tienen las siguientes combinaciones de las variables de predicción codificadas:

X1	-1	0	1	-1	0	1	-1	0	1
X2	-1	-1	-1	0	0	0	1	1	1

Tabla 1. Plan experimental para un plan cuadrado compuesto central.

Otros planes experimentales que debido a las características que presentan no fueron considerados en este trabajo son:

1) *Esférico compuesto central.*

El orden máximo de los términos en el modelo polinomial utilizado en este tipo de diseños es de 3, lo cual implica que el ajuste podría explicar hasta las variaciones aleatorias contenidas en las observaciones.

2) *Box-Behnken.*

Supone que la región experimental es una esfera, por lo que el número de experimentos es excesivamente alto. Además, se emplea para cuando se tienen más de dos factores. Debido a que el diseño está confinado en una esfera su eficiencia es baja.

Recomendaciones sobre la calidad de ajuste del modelo.

Es necesario seleccionar de entre todas las variables de predicción aquellas que influyen sobre la respuesta y que se consideran como representativas de los

factores más sobresalientes que influyen en el proceso, de tal forma que puedan ser tomadas en cuenta en el modelo obtenido; en otras palabras, se decide escoger a aquellas que tienen la mayor probabilidad de contener los factores más importantes para la respuesta dada. El experimentador deberá considerar para ésta selección el hecho de que las variables de predicción permitan la evaluación del proceso estudiado.

Criterios para evaluar la calidad del ajuste.

Para el caso de este trabajo, el análisis de los resultados implica el conocimiento de la calidad del ajuste del modelo matemático a las observaciones experimentales de las variables de respuesta. Esta calidad implica conocer primero los coeficientes de regresión que se obtienen al realizar el ajuste. La expresión que se considera en el modelo cuadrático, es:

$$Y = B_0 + \sum B_i P_i + \sum B_{ij} P_i P_j + \sum B_{ii} P_i^2 \dots (2)$$

donde, P indica cada una de las variables de predicción o de control, mientras que los términos B indican los coeficientes de regresión. De hecho, al modelar se estarán determinando los valores de los coeficientes, además del número de términos de P adecuados para describir el proceso.

El análisis de los resultados en la modelación puede ser abordado por partes, y al final reunir toda la información para emitir un juicio que dé una idea sobre la calidad de la modelación. Para lograr esto se mencionan a continuación los que se utilizaron en este trabajo señalando además qué se puede obtener de ellos:

1. *Información cualitativa.* En esta parte los resultados obtenidos permiten visualizar de manera general los efectos de cada uno de los términos del modelo sobre la expresión final. Se utilizan como criterios los niveles de significación para cada uno de los coeficientes del término y se representa con un número

determinado de símbolos (*) y (.). De acuerdo a este criterio se pueden dar los siguientes casos:

- a) *** Término significativo con una probabilidad de intervención de al menos el 99.9 %.
- b) ** Término significativo con una probabilidad de intervención de al menos el 99 %.
- c) * Término significativo con una probabilidad de intervención de al menos el 95 %.
- d) Término donde la probabilidad de intervención en el modelo es inferior 95%

Si el modelo es inadecuado aparece en el fondo de la hoja las siglas L.OF (Lack of Eit).

2. *Información cuantitativa.* El carácter de esta información es estadístico y se relaciona con la calidad del ajuste del modelo. Este tipo de información es dado por parámetros como:

a) La probabilidad de no intervención en el modelo (P), la cual se utiliza para saber qué términos del modelo son poco significativos. Los criterios para evaluar la intervención de un término en el modelo son:

- i) Si el valor de $P \downarrow 0$ la probabilidad de la existencia del efecto o de la interacción \uparrow .
- ii) Si se obtiene una $P \sim 0$ junto con un signo (-), el término del modelo se puede eliminar.

b) Análisis de varianza (ANOVA). En este análisis se obtiene uno de los parámetros indicadores más importante de la calidad del ajuste: la media de la suma de cuadrados del error (MS_E). Este parámetro relaciona la parte de la variabilidad no explicada por el modelo. Un modelo es mejor cuanto más pequeño sea este valor. Sin embargo, se debe de cuidar que la disminución, de un modelo a otro, no sea por el grado de libertad perdido cuando se adiciona un término más o una variable de predicción.

c) *Coefficiente de determinación (R Squared)*. Aún cuando este parámetro o el de correlación es de los más utilizados para conocer el ajuste del modelo, la información que se puede obtener de él no es muy acertada. De esta forma, se debe decir que R^2 no mide la validez del modelo de regresión propuesto, es decir, R^2 no puede verificar que la verdadera ecuación de regresión entre las X_i y Y sea estrictamente la obtenida por el modelo. Todo lo que puede medir es cuánto se explica de la variación total mediante la ecuación de regresión estimada. De este modo, se desea tener un $R^2 = 1$ ya que entonces toda la variación presente en las observaciones puede explicarse por la relación entre las variables de predicción y la respuesta propuesta por el modelo de regresión. De esta forma, entre más cercano se encuentre R^2 de uno, mayor es el grado de asociación entre las X_i y la Y .

d) *Análisis de residuos*. Con el examen de las representaciones gráficas de los residuos contra cualquiera de las siguientes variables: valores estimados de la respuesta por el modelo, observaciones o alguna variable de predicción no considerada en el modelo, se pueden revisar las violaciones a las suposiciones básicas de la regresión que podrían invalidar los resultados derivados de ello. A continuación se examinarán dos posibles deficiencias muy comunes: la varianza del error σ^2 puede no ser constante y una o más de las variables de predicción que ejerce una influencia importante pueden no estar incluidas en el modelo.

En esencia, el análisis de residuos significa realizar un análisis de las gráficas de los residuos. Si se ha definido la ecuación de regresión en forma correcta y no existe ninguna deficiencia, entonces una gráfica de los residuos contra cualquiera de los valores estimados por el modelo no mostrará ningún patrón, es decir, no existirá ninguna relación entre los residuos y los valores ajustados.

La figura 1 representa algunas gráficas usuales de residuos a) cuando se encuentra un efecto cuadrático causado por una variable de predicción y que debe incluirse en el modelo; b) cuando la varianza del error no es constante y c) cuando una variable que se ha eliminado muestra una fuerte asociación (lineal) con los residuos y por tanto debe incluirse en el modelo de regresión.

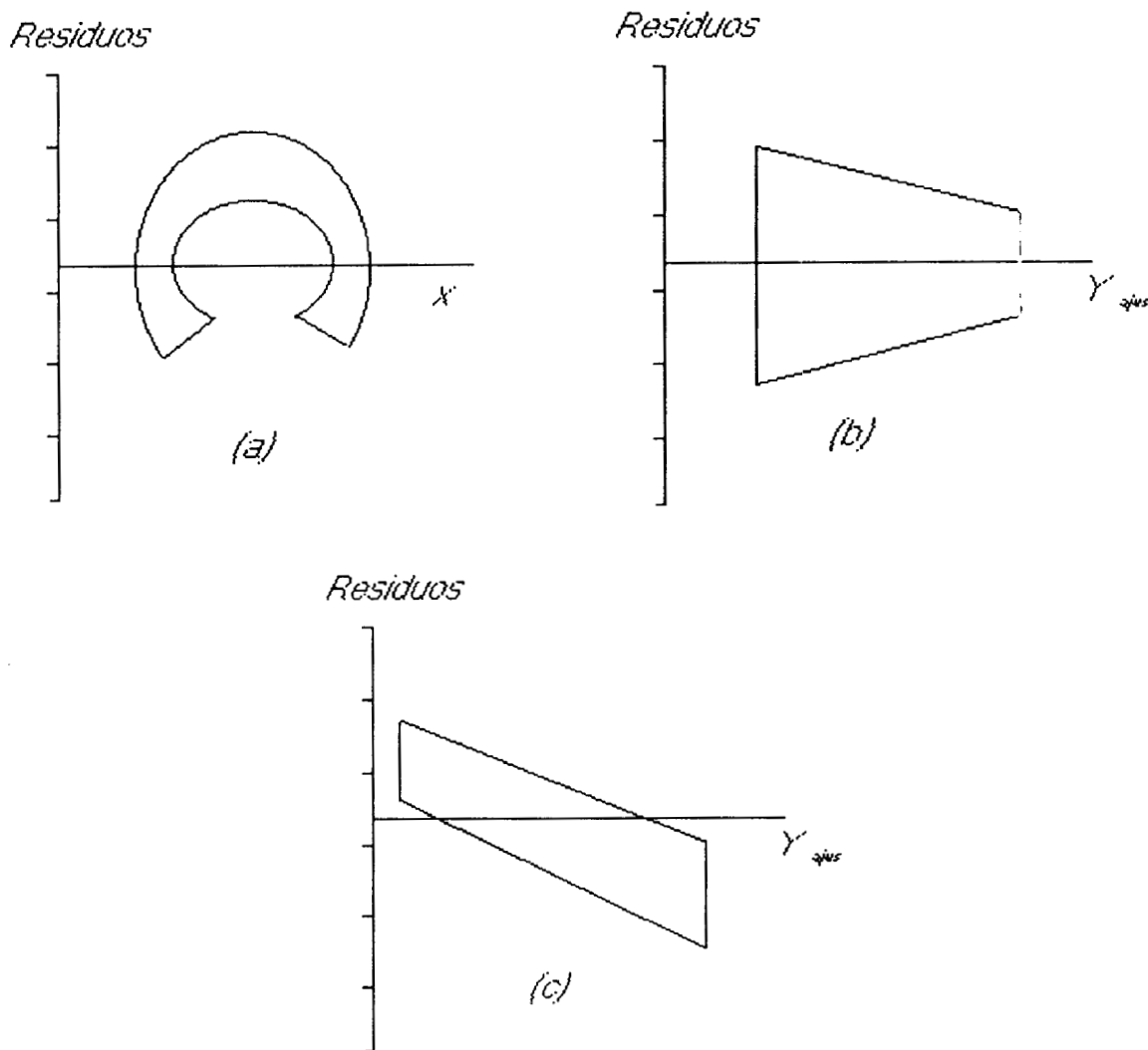


Figura 1. Gráficas comunes de reiduos para: a) la presencia de un efecto cuadrático; b) la varianza no constante del error, y c) el efecto lineal de una variable omitida.

e) *Coefficientes de influencia Cook-Weisberg LD.* El intervalo de los valores de influencia de Cook-Weisberg LD, escalados con una distribución chi cuadrada es de 0 a 1. Un valor de influencia indica cómo influye cada observación en el ajuste. En general, se produce la regresión con y sin el valor y se comparan los resultados. Los valores de influencia pueden producir mayores desplazamientos en

los coeficientes estimados o en la desviación estándar residual estimada, SD. El valor estadístico de Cook-Weisberg combina ambos desplazamientos.

Para buenos diseños de experimentos, coeficiente de Cook-Weisberg LD es esencialmente el residuo.

f) Desviación estandar de las réplicas. Esta puede ser estimada por el cálculo de la desviación estándar de diferentes eventos cuyos valores de las variables de control son los mismos. Idealmente uno impone y experimenta el mismo experimento varias veces. Las pequeñas diferencias en los resultados obtenidos en estos experimentos es una parte importante del error de las replicas. El error de las réplicas está compuesto de dos partes: el error del evento y el error de la medición. La variancia de las réplicas es simplemente el cuadrado de la desviación estándar de las réplicas.

g) Eliminación de términos. El símbolo "-" señalado fuera del término indica que este puede ser eliminado del modelo.

El criterio utilizado por el ECHIP está basado en el control del máximo de arrepentimiento, tomando en cuenta la condición de los datos. El arrepentimiento es la escala del error cuadrado promedio menor debido a la eliminación de un término. Este fue estudiado por Sawa y Hiromatsu (1973), Gun (1967) y Brook (1976) para datos bien condicionados.

Es bien conocido que la eliminación de términos con pequeños coeficientes puede producir estimaciones con pequeños MS_E . El problema por supuesto, es que un coeficiente estimado puede ser pequeño por dos razones: (1) el coeficiente verdadero puede ser pequeño, (2) un cambio de fluctuación ha hecho a la estimación pequeña. No existe alguna forma de diferenciar estas dos opciones en un caso particular, pero se puede adoptar una estrategia con respecto a las pequeñas estimaciones que puedan generar beneficios a largo plazo.

Estas consideraciones conducen a clasificar las estimaciones en tres clases: (1) estimaciones estadísticas grandemente significativas; (2) estimaciones moderadas no significativas; (3) estimaciones pequeñas no significativas. El ECHIP señala la clase (3) con el símbolo "-". La eliminación de términos con "-" casi siempre no afecta sobre la desviación estándar residual pero con frecuencia aumenta el nivel de significación para los términos restantes debido al adicional grado de libertad para el error.

h) Significación.

El ECHIP^{TM6} muestra asteriscos para los siguientes niveles de significación:

* 5%

** 1%

*** 0.1%

Se puede utilizar el número de asteriscos como una guía de Michelin, sin embargo, no se debe extender esto demasiado lejos. Un término con tres asteriscos es preferible a uno con uno solo. Pero ambos, indican que un evento no conocido ha ocurrido y que uno puede tentativamente tratar ambos efectos observados como diferentes de cero.

Tres asteriscos no indican que el efecto sea más importante, sino que solamente se prefieren a uno que varía menos.

Los anteriores criterios permiten evaluar la calidad del ajuste de cualquier modelo de regresión en particular, y aún cuando de cada uno de ellos se obtiene cierta información, la decisión final deberá hacerse considerando toda en conjunto o la de algunos parámetros solamente.

Bibliografía:

1. Manual de operación del programa.
 2. Le Logiciel ECHIP^{TM6}. P. Ozil. E. N. S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie 1994.
-

-
3. D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michote y L. Kaufman., *Chemometrics: a textbook*. Ed. Elsevier. Cap. 1-7, 16-18.
 4. J. C. Miller and J. N. Miller., *Statistics for Analytical Chemistry.*, Ed. Ellis Horwood PTR Prentice Hall. Cap. 5.
 5. J. S. Oakland and P. F. Followell., *Statistical Process Control.*, Ed. Heinemann Newnes. Cap. 4.
 6. William W. Hines., D. C. Montgomery., *Probabilidad y Estadística para ingeniería y administración.*, Ed. CECSA. Cap. 14 y 15.
-

Apéndice B. Determinación experimental del volumen de polielectrolito para neutralizar la carga de una dispersión coloidal⁽¹⁾.

El detector de carga de partículas Mütek PCD 02, puede ser utilizado para monitorear densidades de carga sobre partículas dispersas y realizar valoraciones con polielectrolitos.

Principio de medición.

Las moléculas disueltas o las partículas coloidales en suspensión acuosa pueden transportar cargas si existen grupos funcionales disociables en la superficie o sobre la cadena molecular.

Si los contraiones están separados de las partículas o de las macromoléculas, se puede observar un potencial de flujo bajo ciertas condiciones. Una representación esquemática se muestra en las figura 1.

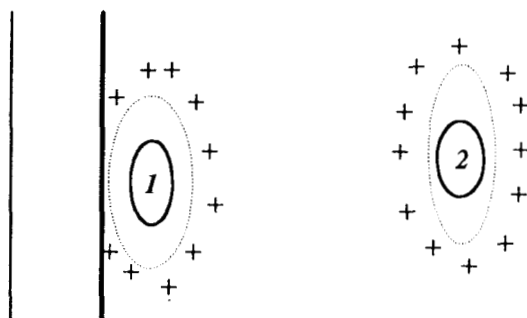


Figura 1. Representación de un fluido estacionario.

1: Partícula adsorbida con capa simétrica.

2: Partícula no adsorbida con capa simétrica.

La esfera punteada representa la capa compacta de la parte difusa.

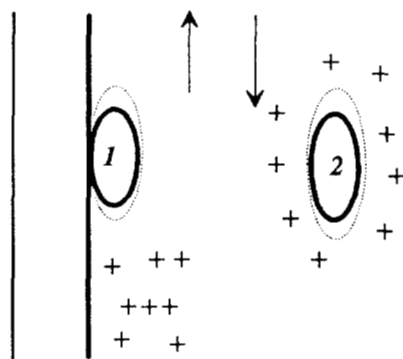


Figura 2. Representación del flujo de un coloide.

1. Partícula adsorbida con capa distorsionada.

2. Partícula no adsorbida con capa inalterada.

La esfera punteada representa la parte compacta de la capa difusa.

Dispositivo y principio de medición.

En la figura 3 se muestra la principal parte del equipo de medición, el cual consiste en una celda cilíndrica de teflón(1) dentro de la cual se desplaza un pistón(2) a una frecuencia constante de 4 Hz. Bajo la acción de fuerzas de van der Waals, las moléculas de altos pesos moleculares que transportan cargas son preferencialmente adsorbidas sobre la superficie del cilindro y el pistón. El movimiento oscilante del pistón provoca que la muestra líquida fluya dentro del recipiente generando un potencial de flujo cuando las partículas adsorbidas en las paredes del recipiente se ven despojadas de la parte difusa que las rodea. El potencial de flujo es medido por los electrodos de oro(3) dispuestos en la parte superior e inferior del recipiente.

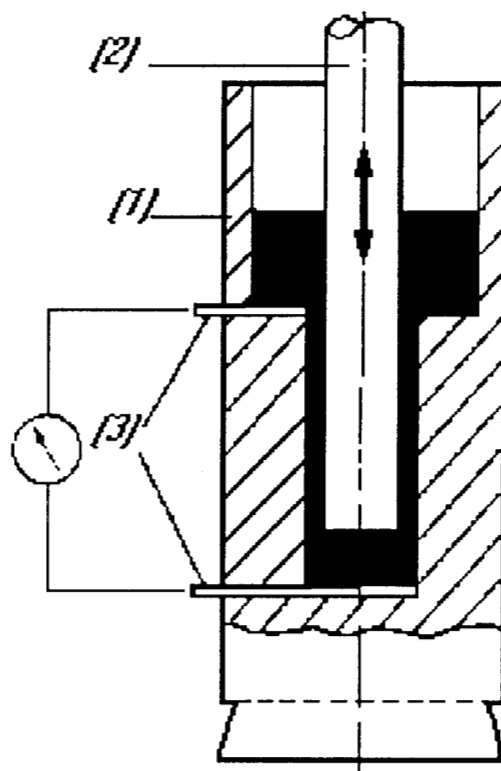


Figura 3. Esquema del dispositivo de medición en el PCD 02; donde (1) es el recipiente cilíndrico de teflón, (2) es un pistón que se mueve a una frecuencia constante y (3) es un par de electrodos de oro.

Titulación con polielectrolito.

La cantidad de carga en una muestra se determina por medio de una titulación con polielectrolito, en la que el punto final correspondiente es al volumen de polielectrolito agregado cuando se alcanza un potencial de flujo de 0 mV (punto isoeléctrico).

El polielectrolito utilizado debe tener una densidad de carga conocida y un signo contrario al de la muestra.

Durante la valoración, la carga de la muestra es neutralizada por los iones en el polielectrolito, hasta que todos sean neutralizados; la cantidad de carga, q , de la muestra se determina a partir de la siguiente ecuación matemática:

$$q = (V \times c \times 1000) / w.$$

Donde:

V es el volumen de polielectrolito en ml,

c es la concentración del polielectrolito,

1000 es una constante de conversión, y

w es el contenido de sólidos en la muestra.

q es asociado a la demanda catiónica (o aniónica) de la muestra.

Agentes de titulación.

Los polielectrolitos utilizados en la titulación fueron Polidadmac (catiónico) y Pes-Na (aniónico), los cuales poseen una densidad de carga independiente del pH. Tanto el Pes-Na (polietilensulfonato de sodio) como el Polidadmac (cloruro de polidialildimetil amonio) tienen una distribución de peso molecular entre 10000 y 40000.

Concentración.

La concentración óptima del agente de titulación depende de la densidad de carga en la muestra. Por tanto, una experimentación preliminar puede ser realizada para elegir una concentración tal que la demanda de polielectrolito esté entre 0.2 y 10 ml. Cuando la muestra es diluida con agua desionizada, ésta no influye sobre la densidad de carga determinada.

Bibliografía.

1. Particle Charge Detector PCD 02. Operating Instructions. Mutek
-

Apéndice C. Condiciones experimentales y bases teóricas para el desarrollo de la titulación potenciométrica en la determinación de la DQO.

En este apartado se tratarán dos puntos presentes en el desarrollo del método potenciométrico a corriente nula: las condiciones experimentales en cuanto a reactivos y los cálculos para determinar la posibilidad de interferencia de los iones Ag^+ y Hg^{2+} en la valoración.

La presencia de estos dos iones está justificada por la función que cumplen en la digestión, la del primero es servir como catalizador en la oxidación de compuestos alifáticos de cadena lineal, probablemente a través de un cambio de estado de oxidación del ion Ag^+ a Ag^{2+} , lo cual aumenta el poder oxidante ($E^\circ_{\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+} = 2 \text{ V}$); mientras que el Hg^{2+} tiene la función de eliminar las interferencias de los haluros, principalmente del ion Cl^- al formar un complejo y así evitar que se produzca la oxidación a Cl_2 con el respectivo gasto de dicromato.

Concentración de reactivos ⁽¹⁾.

La Norma D 1252 de la ASTM se aplica en un intervalo de valores de DQO que va de 5 a 800 mg/l, dividido en un intervalo de valores bajos, de 5 a 50 mg/l y en un intervalo valores altos, de 50 a 800 mg/l. La concentración de los reactivos varía, según el intervalo de valores de DQO.

Reactivos para el intervalo de valores bajos.

-Disolución digestora de dicromato de potasio 0.0035 M.

-Disolución patrón de sulfato ferroso amoniaco 0.01 M.

Reactivos para el intervalo de valores altos

-*Disolución digestora de dicromato de potasio 0.035 M.*

-*Disolución patrón de sulfato ferroso amoniacal 0.1 M.*

En ambos intervalos se utiliza una *disolución catalítica* de sulfato de plata, la cual se prepara disolviendo 22 g de sulfato de plata por cada 4.09 Kg de ácido sulfúrico concentrado.

El agua utilizada en todos los experimentos fue desionizada.

Las proporciones utilizadas de estos reactivos son las mismas para los dos intervalos de valores de DQO:

3.5 ml de disolución catalítica, 1.5 ml de disolución digestora y 2.5 ml de muestra (o agua en el caso del blanco).

Desarrollo experimental.

Todos los reactivos se adicionan dentro de un tubo con tapa atornillable, se mezclan cuidadosamente y se enfrían antes de ponerlos en un bloque de calentamiento durante 120 minutos a una temperatura de 150 °C. Después de la digestión se transfieren las muestras y el blanco a vasos de precipitado (del titulador automático) y se adiciona agua desionizada para alcanzar un nivel de 35 ml. Se titula con una disolución de Fe(II), que se estandariza cada vez que se utiliza. El valor de DQO se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$\text{DQO(mg/l)} = ((A-B) \times N \times 8000) / S.$$

Donde:

A, es la cantidad en mililitros de solución de Fe(II) gastada en la titulación del blanco,

B, es la cantidad en mililitros de solución de Fe(II) gastada en la titulación de la muestra,

N, es la normalidad de la solución de Fe(II), y

S, es la cantidad de muestra en ml añadida al tubo en la determinación.

Cálculo de los potenciales condicionales de las especies que intervienen en la titulación potenciométrica del Cr(VI) con Fe(II)⁽²⁻²¹⁾.

Dentro de los reactivos utilizados en la determinación experimental de la DQO, se encuentran las especies iónicas Hg^{2+} y Ag^+ . Dado que ambas especies son oxidantes que pueden en principio consumir Fe(II) al titular la muestra una vez que se ha efectuado la digestión, es necesario determinar la posible influencia de estas especies sobre el valor de la DQO. Para ello es necesario calcular los potenciales condicionales de los pares Ag^+/Ag , $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en las condiciones de trabajo.

Dado que las cantidades de los iones "interferentes" se encuentran en forma variable en las muestras de DQO, los cálculos realizados deberán ser representativos de la mayoría de los casos, para lo cual se ha escogido al blanco. Para éste, las concentraciones de los iones Hg^{2+} y Ag^+ son máximas, por lo que se puede pensar que las posibles propiedades interferentes son máximas también. Tomando en cuenta los fundamentos teóricos presentados en las referencias 1-13 se realizaron los cálculos de los potenciales condicionales con la consideración adicional de los siguientes equilibrios:

Reactivo	Producto	log b
$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^-$	FeHSO_4^{2+}	1.8
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	FeSO_4^+	4.0
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5.8
$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^-$	FeHSO_4^+	2.2
$\text{Hg}_2^{2+} + \text{HSO}_4^-$	$\text{Hg}_2\text{HSO}_4^+$	1.3
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{HSO}_4^-$	$\text{Hg}_2(\text{HSO}_4)_2$	3.54
$\text{Hg}^{2+} + \text{HSO}_4^-$	HgHSO_4^+	1.34
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{HSO}_4^-$	$\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2$	2.4
2HCrO_4^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-98
$\text{Ag}^+ + \text{HSO}_4^-$	AgHSO_4	0.31
$\text{Ag}^+ + 2\text{HSO}_4^-$	$\text{Ag}(\text{HSO}_4)_2^-$	0.19
$\text{Ag}^+ + 3\text{HSO}_4^-$	$\text{Ag}(\text{HSO}_4)_3^{2-}$	0.4
$\text{Ag}^+ + 3\text{HSO}_4^-$	$\text{Ag}(\text{HSO}_4)_3^{2-}$	0.4
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	HSO_4^-	1.94

Tabla 1. Logaritmo de las constantes de formación de los diferentes complejos posibles presentes en la muestra ⁽¹⁵⁾.

Los valores de las concentraciones de los iones SO_4^{2-} , HSO_4^- y H^+ fueron 0.1515, 1.8245 y 2.1276 M, respectivamente.

Los valores obtenidos de los potenciales condicionales se muestran en las siguientes tablas:

Par	$E^{\circ'}$
Ag(I)/Ag	0,726
Hg(II)/Hg(I)	0,823
Cr(VI)/Cr(III)	1,375
Fe(III)/Fe(II)	0,62

Tabla 2. Potenciales condicionales y los potenciales estándar de los pares redox respectivos.

Como se puede apreciar, los potenciales condicionales muestran claramente que la interferencia por parte de los iones Ag^+ y Hg^{2+} no es determinante en la valoración

de dicromato con Fe(II), ya que la diferencia de potenciales condicionales permite que esta valoración sea cuantitativa antes de valorar al ión Hg^{2+} .

En la tabla siguiente se muestran los valores de las constantes de equilibrio de los pares correspondientes, de acuerdo a los potenciales condicionales calculados:

Sistema	$\log K_{\text{eq}}'$
Fe(II)/Cr(VI)	63.66
Fe(II)/Hg(II)	5.22
Fe(II)/Ag(I)	0.87

Tabla 3. Valores de las constantes de equilibrio obtenidas con los potenciales estándar y con los potenciales condicionales calculados

Estos valores permiten afirmar que la interferencia de los iones Ag^+ y Hg^{2+} , principalmente la del ión Hg^{2+} ; no es significativa en la valoración del Cr(VI) con Fe(II).

Por último, en la figura 1 se presentan las curvas teórica y experimental en la valoración de Cr(VI) con Fe(II).

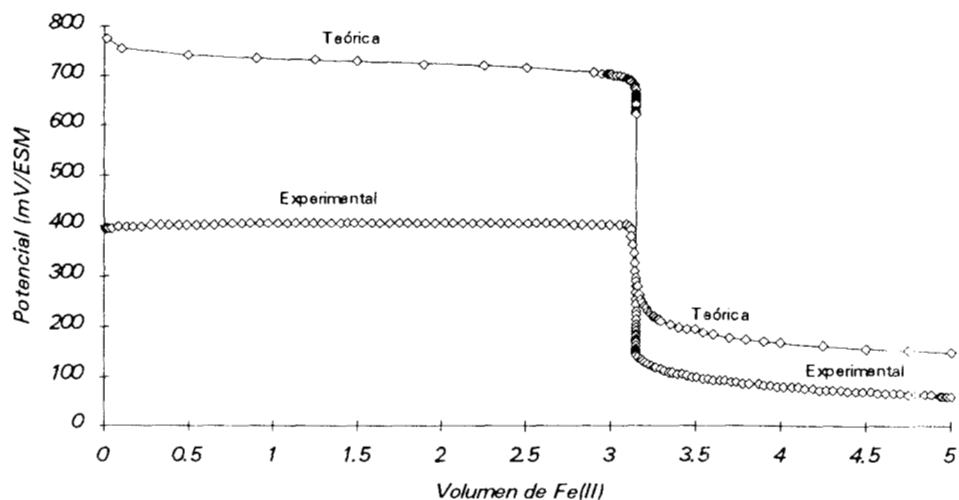


Figura 1. Representación de las curvas experimental y teórica de la valoración de Cr(VI) con Fe(II).

Comparación entre las curvas teórica y experimental de la valoración potenciométrica de Cr(VI) con Fe(II).

En la figura anterior se nota claramente la definición de dos zonas: una antes del punto de equivalencia, y otra, después del punto de equivalencia.

En la primera de ellas, la semirreacción predominante es:



mientras que en la segunda, lo es la semirreacción:



Las diferencias entre las curvas pueden ser explicadas si se considera que antes del punto de equilibrio el potencial medido es un potencial mixto y no un potencial de equilibrio, ya que el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ es irreversible sobre platino; por ello dicho potencial no depende directamente de las concentraciones de Cr^{VI} y Cr^{III} en solución. Para el caso del sistema (14), aún cuando éste se comporta de una manera reversible, haciendo posible la previsión teórica de él, en la figura 1 no coinciden ninguna de las partes correspondientes (ampliar)(cf. Ref . 5 y 19)

Conclusiones particulares:

Del tratamiento matemático anterior resultan algunas conclusiones que aclaran el posible papel interferente de los iones Ag^+ y Hg^{2+} en la valoración potenciométrica a corriente nula del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ con Fe^{2+} . Estas conclusiones son:

1. De los dos iones presentes en las muestras, Ag^+ y Hg^{2+} , solamente este último produciría una interferencia en la valoración; sin embargo,

2. Se puede decir que ésta interferencia sólo será significativa en el momento en que la concentración del ión Hg^{2+} sea lo suficientemente grande comparada con la cantidad de Cr(VI) presente en la muestra a valorar, y esto sólo se podría presentar cuando una muestra real no consuma iones Hg^{2+} , en otras palabras, que no haya interferencia de iones cloruro, pero también, que la dilución de la muestra no fuera la adecuada y que ésta contenga una DQO muy alta.

Bibliografía:

1. Norma Oficial Mexicana NOM-CCA...ECOL/93.
 2. Douglas A. Skoog., Donald M. West., Química Analítica. Ed. McGraw-Hill. Cap. 15.
 3. Gilbert H. Ayres., Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Harla. Cap. 31, 32 I y II.
 4. Richard W. Ramette., Equilibrio y Análisis Químico., FEI. Cap. 5 y 8.
 5. Herbert A. Laitinen., Walter E. Harris., Análisis Químico. Ed. Reverté. Cap.11-17, 26, 27.
 6. G. Charlot., Mme. J. Badoz-Lambling., B. Trémillon. Las Reacciones Electroquímicas. Toray-Masson, S.A. Barcelona. Cap. I y VII.
 7. F. Pino Pérez., M. Valcarcel Cases., Equilibrios Iónicos en Disolución. Análisis Volumétrico. Ed. Publicaciones de la Universidad de Sevilla-Urmo, S. A., Cap. VIII-XV.
 8. P. Sanchez Batanero., Química Electroanalítica., Ed. Alhambra. Cap. 1, 7.
 9. G. Trejo Córdova., A. Rojas Hernández., Ma. T. Ramírez Silva., Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico.,UAM-Iztapalapa. México. Cap. I, II y VII.
 10. G. F. Smith y W. W. Brand: *Anal. Chem.*,**21**:984 (1949).
 11. Standar Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water. D 1252-88
 12. L. Galicia, I. González y Y. Meas. *Electrochim. Acta.* **31**, 1333 (1986).
-

-
13. L. Galicia, I. González, Y. Meas y J. G. Ibañez. *Electrochim. Acta.* **35**, 209 (1990).
 14. John A. Dean. Lange Manual de Química Tomo II. Ed. McGraw-Hill.
 15. R. m. Smith, A. E. Martell. Critical Estability Constants. Plenum. New York. Vol. 4.1975.
 16. D. T. E. Hunt and A. L. Wilson. The Chemical Analysis of Water. Royal Society of Chemistry. Cap. 5.
 17. W. Fresenius, K. E. Quentin, W. Scheneider. Water Analysis. Edit. Springer-Verlag, 1988. Cap. 1. Pag. 3 y 4.
 18. "Chemical Oxigen Demand: Method 410.1 (Titrimetic, Mid-Level)" pp. 461-463 en EPA Methods Cinnati Ohio: Enviromental Monitoring and Support Laboratory, 1983.
 19. G. F. Smith: Anal. Chem., **23**:925 (1951); G. F. Smith y F. P. Richter; "Phenanthroline and Substituted Phenanthroline Indicators", G. F. Smith Chemical, Columbus, Ohio, 1944; "Cerate Oxidimetry", 2d ed., 1964.
 20. R. Luther: Z. Phys. Chem. (Leipzig), **30**:628 (1899); I. M. Kolthoff: Chem. Weekbl., **16**:450 (1919).
 21. P. K. Winter y H. V. Moyer: J. Amer. Chem. Soc., **57**:1402 (1935).
-

Apéndice D: Pruebas para la evaluación estadística de los resultados de DQO^(1,4).

Una de las propiedades más importantes de un método analítico es que esté libre de errores sistematicos. Esta propiedad puede ser probada por la aplicación del método a una muestra estándar que contenga una cantidad conocida de analito. Sin embargo, los errores aleatorios asociados a la medición, impiden que el valor medido sea exactamente igual a la cantidad estándar. Para decidir si la diferencia entre las cantidades medida y estándar son debidas sólo a errores aleatorios, se realiza una prueba estadística de significación. Esta prueba permite determinar si la diferencia entre dos resultados bajo las mismas condiciones de realización es originada por factores aleatorios o por variaciones meramente experimentales, fijando la probabilidad de riesgo de no realizar la elección adecuada.

Este procedimiento de investigar la exactitud tiene la desventaja de que los resultados son válidos solamente para el material de referencia utilizado. Muchas veces no se cuenta con un material de referencia de las características deseadas. En este caso, se compara el método a ser investigado ó "método de prueba" con un método existente, llamado "método de referencia", el cual usualmente se supone que es exacto.

Cuando uno supone que el método de referencia es exacto, tanto el método de referencia como el de prueba son utilizados para realizar un número dado de determinaciones. Algunas veces se analizan réplicas de la misma muestra, pero en este caso se puede asegurar solamente que el método es exacto para el material utilizado. Los resultados obtenidos pueden ser utilizados con dos propósitos:

1) Probar si las diferencias obtenidas del método aplicado son significativas o no. Suponiendo una distribución normal de los errores y utilizando una prueba t.

2) Las varianzas para las réplicas de un análisis para dos métodos pueden ser comparadas utilizando una prueba F. Esta provee un medio de comparar la precisión de los respectivos métodos.

Los resultados analíticos pueden por ejemplo, reflejar el estado de composición de un agua de desecho; sin embargo para lograr esto, ellos deben provenir de un método analítico preciso y exacto.

El tratamiento estadístico realizado de los resultados fue con el propósito de conocer la exactitud y precisión de los valores obtenidos por el método potenciométrico para la determinación de la DQO. Para lograr esto se aplicaron dos pruebas: la prueba t y la prueba F. Los detalles de estas pruebas son dados a continuación.

Comparación de medias para dos muestras independientes.

Muestras pequeñas (n_1 y/o $n_2 < 30$).

Cuando se tienen muestras pequeñas, éstas deben cumplir dos condiciones para poder utilizar una prueba t o de Student.

1) La prueba se aplica a la hipótesis nula que establece que las dos muestras que se comparan fueron obtenidas de la misma población y se calcula la probabilidad de que la diferencia entre medias en valor absoluto tenga un valor tan grande como el observado o menor que él. Si las muestras pertenecen a la misma población, entonces las medias muestrales (que son las medias de las muestras aleatorias) están distribuidas de manera normal alrededor de la media de la población, incluso si la distribución dentro de la muestra no es normal.

2) Como la hipótesis nula que se está considerando mediante la prueba t supone que las dos muestras pertenecen a la misma población, las dos estimaciones de varianza deben ser congruentes con esta hipótesis, esto es, ambas variancias no deben diferir de manera significativa. Esto se debe verificar mediante la prueba F, antes de aplicar la prueba t.

Cuando ambas condiciones son cumplidas, entonces la prueba t puede ser realizada considerando:

$$t = (x_1 - x_2) / \{s^2[(1/n_1) + (1/n_2)]\}^{1/2} \dots\dots(1)$$

con $n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad. Una varianza combinada es calculada con:

$$s^2 = \{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2\} / (n_1 + n_2 - 2) \dots (2)$$

El valor calculado de t es entonces comparado con el valor teórico al nivel de significación escogido.

Pruebas unilateral y bilateral.

Existen dos preguntas generales que se pueden contestar mediante la prueba t . La primera trata de saber si: las medias muestrales no difieren significativamente entre sí. Aquí el interés no radica en saber si la media de la población muestral uno es mayor que la dos o si la media de la población muestral uno es menor que la de la dos; la hipótesis nula puede ser rechazada por error en favor de cualquiera de tales posibilidades, por lo que la prueba es *bilateral*. Se rechaza la hipótesis nula si el área proporcional que se encuentra bajo *dos colas* es mayor que la correspondiente al nivel de significación especificado, es decir, cuando $|t|/(calculada) > t$ (tabulada).

La segunda pregunta es: ¿es la media muestral uno \geq la media muestral dos?. Si la media muestral uno no es mayor que la media muestral dos, se acepta la hipótesis nula, independientemente de cuánto menor sea la media muestral uno que la media muestral dos. Esta es una prueba unilateral, y el signo de la diferencia de medias muestrales no es importante. En caso de una prueba de este tipo, sólo nos interesa una cola de distribución, por lo que los valores de probabilidad que se presentan en la parte superior de las tablas (en este caso de la A-8 de la referencia

1) se deben dividir a la mitad. Debe recordarse que no detectar una diferencia significativa no significa que no haya ninguna, sino que no es posible afirmar, con la suficiente probabilidad de estar en lo cierto, que existe alguna diferencia. De este modo, si cualquier método de prueba muestra una diferencia significativa, su testimonio es vital, aún cuando otro método no pueda mostrar un resultado semejante.

La prueba F.

Es común en la práctica comparar la precisión de dos o más procedimientos por un análisis de muchas réplicas con cada uno de los procedimientos. Estos resultados en desviación estándar son comparados para seleccionar el procedimiento más reproducible. Esto no se realiza siempre así; cuando las desviaciones estándar obtenidas de las mediciones son estimadas están sujetas a una diversidad de errores. Por tanto, el hecho de que los procedimientos 1 y 2 generen resultados tales que $s_1^2 > s_2^2$ no quiere decir que el procedimiento 2 sea más preciso. La diferenciación de varianzas debe ser realizado. De haber sólo dos varianzas, se aplica la prueba de la razón de varianzas, conocida como prueba F. La razón es la correspondiente a dos varianzas de muestras s_1^2 y s_2^2 , en la que las muestras se sacan de la misma población.

El valor F se calcula como sigue:

$$F = s_1^2/s_2^2 \dots (3)$$

donde $s_1 > s_2$. Esta condición se debe de satisfacer, ya que la prueba F es unilateral cuando la hipótesis alternativa de la hipótesis nula es $s_1^2 > s_2^2$. Si la alternativa es simplemente $s_1^2 \neq s_2^2$, la prueba es bilateral y se duplican los valores de las probabilidades que se presentan en las tablas (por ejemplo las A-10 de la referencia 1).

Debe mencionarse que la hipótesis nula implícita en la ecuación de F es en realidad $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$.

El criterio de aceptación de la hipótesis nula es el siguiente: si el valor F calculado excede del tabulado, la probabilidad de que la diferencia que existe entre las dos variancias sea sólo producto del azar es menor que la probabilidad especificada (5,1 ó 0.1%), y es justificable rechazar la hipótesis nula (con una probabilidad dada de cometer un error de tipo I).

La prueba F sólo se puede emplear para comparar dos varianzas. Si intervienen más de dos de ellas, entonces se puede aplicar una prueba de la homogeneidad de las varianzas, conocida como prueba de Bartlett. Sin embargo, a menudo se puede evitar hacer muchos cálculos por medio de la aplicación de una prueba F a las varianzas mínima y máxima antes de la prueba de Bartlett. Si la prueba F indica que la varianza máxima no difiere significativamente de la mínima, entonces es posible suponer, de modo razonable, que las varianzas que quedan en medio no lo hacen, y pueden considerarse a todas las varianzas como homogéneas.

No obstante a esta prueba, nunca se puede probar formalmente que la hipótesis nula es correcta. Esto puede parecer una situación poco satisfactoria, pero la inferencia estadística no es un fin en sí; sólo es un instrumento que permite ajustar una hipótesis a los hechos físicos observados o, en forma alternativa, hace que se rechace y que se busque otra pauta.

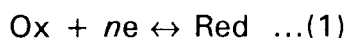
Bibliografía.

1. Statistical Treatment of Experimental Data., J. R. Green and D. Mergerison Ed. Elsevire., Cap. 7 y 8.
 2. Chemometrics: A Textbook., D. L. Massart., B. G. M. Vandegiviste. Ed. Elsevire. Cap 2 y 3.
 3. Estadística para Ciencias e Ingeniería. J. B. Kennedy., A. M. Neville. Ed. Harla. Cap. 13.
 4. Statistics for Analytical Chemistry. J. C. Miller and J. N. Miller. Ed. Ellis Horwood PTR Prentice Hall. Cap. 3. 1993.
-

Apéndice E: Fundamentos de la potenciometría a corriente nula.

POTENCIOMETRÍA^(1,2).

Cuando se introduce un alambre metálico en una disolución que contiene un oxidante y su reductor conjugado, involucrados en la siguiente reacción redox:



tiene lugar un intercambio continuo de electrones entre el alambre y las especies oxidantes y reductoras que tienen contacto con el metal. Después de un tiempo se establece finalmente un equilibrio durante el cual la reacción $\text{Oxidante} + ne \rightarrow \text{Reductor}$ se produce a la misma velocidad que la reacción, $\text{Reductor} - ne \rightarrow \text{Oxidante}$. En este momento la composición en la región próxima al metal se mantiene constante y éste alcanza un *potencial de equilibrio* que se expresa por medio de la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln ([\text{Ox}]/[\text{Red}]) \dots(2)$$

en donde:

E° es una constante característica del sistema redox, que se conoce como potencial estándar, $[\text{Ox}]$ y $[\text{Red}]$ son las actividades de las especies oxidada y reducida respectivamente, y las demás constantes tienen su significado habitual.

Como se observa de la ecuación 2, el E_{eq} es función de las actividades de Ox y Red, lo cual hace que para diferentes valores de ambas actividades se establezca un E_{eq} diferente.

Dada la relación que existe entre actividades, potencial y concentraciones, la medición de E_{eq} permite seguir el curso de una reacción redox y puede por lo tanto usarse para determinar el punto final de una valoración redox.

El conjunto de principios relacionados con estas valoraciones es conocida como *Potenciometría*. Existen diferentes tipos de valoraciones potenciométricas, entre las cuales destacan:

1. *Potenciometría a corriente nula*.

- 1.1. *Potenciometría a corriente nula con un electrodo indicador y otro de referencia.*
- 1.2. *Potenciometría a corriente nula con dos electrodos indicadores de diferente naturaleza.*

2. *Potenciometría a corriente constante no nula*.

- 2.1. *Potenciometría a corriente constante con un electrodo indicador y otro de referencia.*
- 2.2. *Potenciometría a corriente constante con dos electrodos indicadores de la misma naturaleza.*

En ambas se miden potenciales, sólo que en la primera son de equilibrio y en la segunda los obtenidos después de la aplicación de una corriente de valor muy pequeño. Para esta última, los potenciales suelen ser más estables que los medidos en la primera, principalmente en los sistemas redox lentos.

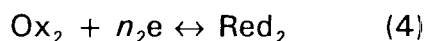
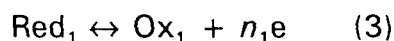
A pesar de esto, la *potenciometría a intensidad nula* se emplea con mayor frecuencia para seguir el curso de una valoración, debido a su sencillo dispositivo experimental.

Se debe mencionar que el electrodo indicador, el que por el valor de potencial alcanzado da la información sobre la concentración o la naturaleza de las sustancias susceptibles de cambiar electrones, puede tener como única misión ceder o aceptar electrones en la reacción de oxidación o reducción, pero también puede ser capaz de participar en la misma reacción.

Curvas de valoración potenciométrica a intensidad nula utilizando un electrodo indicador inerte y uno de referencia.

Básicamente una valoración potenciométrica consta de tres etapas que se pueden asociar a tantas partes de una curva de valoración: la región anterior al punto de equivalencia, la del punto de equivalencia, y la región posterior al punto de equivalencia. En todos los puntos excepto al inicio, antes de que se haya adicionado ninguna cantidad de valorante, están presentes los dos pares redox, el correspondiente a la muestra y el que corresponde al valorante. En la región anterior al punto de equivalencia, es conveniente calcular el potencial a partir de la relación conocida de concentraciones del par redox correspondiente a la muestra. Después del punto de equivalencia se conoce, a partir de la estequiometría y la relación de concentraciones del par redox del valorante. En el punto de equivalencia, ambos pares redox, el de la muestra y el del valorante, se hallan presentes en su relación estequiométrica.

En una reacción de valoración se tienen las siguientes semirreacciones:



Si la muestra se halla en su forma reducida al inicio y si X es la fracción por ciento de la cantidad estequiométrica de oxidante adicionada, para $0 < X < 100$ se tiene

$$E = E_1^{\circ'} - (RT/n_1F) \ln\{(100-X)/X\} \quad (5)$$

que es la ecuación de la curva de valoración que describe el comportamiento del sistema antes del punto de equivalencia.

En el punto de equivalencia se han adicionado n_1 moles de Ox_2 a n_2 moles de Red_1 . Aplicando la ecuación de Nernst al sistema que se valora y considerando

$$([\text{Red}_1]/[\text{Ox}_1])_{\text{equiv}} = ([\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2])_{\text{equiv}} \quad (6)$$

Se tiene:

$$(n_1 + n_2)E_{\text{equiv}} = n_1E^{\circ}_1 + n_2E^{\circ}_2 \quad (7)$$

El potencial en el punto de equivalencia es, pues, la media aritmética ponderada de los potenciales formales de los dos pares redox implicados en la valoración.

En la región posterior al punto de equivalencia, el sistema que fija el potencial es el de la ecuación (4). La expresión que describe esta región de la curva de valoración, se obtendrá si se considera que en el punto de equivalencia, de acuerdo con la estequiometría de la reacción (3), por cada 100 milimoles iniciales de Red₁, se forman 100 n₁/n₂ milimoles de Red₂, correspondiente a X = 100. Para X > 100, [Red₂]/[Ox₂] = 100/(X - 100) y

$$E = E^{\circ}_2 - (RT/n_2F)\ln[100/(X - 100)] \quad (8)$$

Para X = 200, E = E^o₂, y el potencial después del punto de equivalencia se halla generalmente en la región de E^o₂.

Diferenciando la curva de valoración dos veces y luego igualando la segunda derivada a cero, se puede demostrar que las curvas de valoración simétricas (n₁ = n₂) el punto de máxima pendiente coincide teóricamente con el punto de equivalencia. Esta conclusión es la base de algunos métodos potenciométricos de detección del punto final. Por otra parte, si n₁ ≠ n₂, la curva de valoración es asimétrica en la vecindad del punto de equivalencia y existe un pequeño error de valoración si se toma como punto final el punto de inflexión. En la práctica el error debido a esta causa generalmente es insignificante comparado con otros errores tales como los debidos a la lentitud de la reacción de valoración y a la lentitud en alcanzar los equilibrios del electrodo.

A continuación se mencionarán los principales requisitos que deberá cubrir un sistema redox para poder ser utilizado en una valoración potenciométrica.

Exigencia en una valoración redox.

En una valoración potenciométrica intervienen dos tipos de reacciones:

- 1) Una reacción química clásica, base de la valoración, que se produce cuando se pone en contacto al reactivo valorante con el reactivo a valorar.
- 2) Una o varias reacciones electroquímicas indicadoras que se producen en los electrodos indicadores; éstas hacen intervenir a la sustancia a valorar, al reactivo o a los productos de la reacción; el potencial medido, por tanto, varía con el curso de la valoración, y el punto equivalente está indicado por un punto singular de la curva $E = f(\text{cantidad de reactivo añadido})$.

Estas reacciones deben satisfacer ciertas exigencias para que puedan ser de utilidad en una valoración potenciométrica.

Para el primer tipo de reacciones existen tres requisitos básicos:

- a) La reacción química deberá ser rápida y cuantitativa.
- b) La reacción química debe ser de estequiometría conocida para establecer una relación precisa entre la cantidad de titulante y la especie valorada.
- c) Por último, para que una reacción química pueda ser utilizada en una valoración resulta indispensable detectar con gran precisión y en estrecha concordancia el punto final y el punto de equivalencia teórico.

En cuanto a la reacción electroquímica, el principal requisito exigido es el de alcanzar un equilibrio rápido con el electrodo indicador.

Bibliografía.

1. G. Charlot. *Las Reacciones Electroquímicas*. pp. 174.
 2. H. A. Laitinen, W. E. Hamis. *Análisis Químico Ed. Reverté, Cap.15, pp.308*
-

Apéndice F: Resultados experimentales de la DQO correspondientes a cada método.

En este apartado se muestran en diferentes tablas los valores obtenidos de la DQO, utilizados para la comparación estadística de la precisión y la exactitud de los diferentes métodos probados: espectrofotométrico (Esp.), valoración con indicador (Val. con Ind) y potenciométrico (Pot.).

Intervalo de valores bajos.

DQO= 5 mg/l:

Pot.	Val. con In.
7.95	8.43
6.22	8.25
5.9	7.04
5.56	6.78
5.14	6.18

DQO= 10 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Espec.
7.6	11.05	10.51
7.35	10.5	10.4
7.06	10.05	10.3
7.03	9.64	10.14
6.88	9.42	10

DQO= 20 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
21.09	22.42	21.16
20.26	19.97	20.06
20.17	19.52	19.85
		19.74
		19.22
		19.06
		18.53
		18.43

DQO= 30 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
30.98	33.98	30.38
30.01	30.32	30.01
27.25	31.86	29.96

DQO= 50 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
49.92	53.12	50.8
49.85	52.5	50.44
49.76	52.46	50.38
49.73	52.19	50.28
49.7	52.16	50.23
		49.86

Intervalo de valores altos.

DQO= 50 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
50.08	51.29	51.2
49.78	50.7	50.2
49.49	50.41	49.6

DQO= 100 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
101.8	103.5	99.1
101.4	102	99.1
100.9	101.3	98.8
100.6	100.5	98.5

DQO= 200 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
195.2	192.9	196.3
194.9	191.5	195.3
194.3	188.9	193.6
193.7	186	193.6

DQO= 400 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
398.9	395.2	402.1
398.4	394.3	401.5
396.9	393.5	399.2
396.1	392	398.8

DQO= 600 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
398.9	395.2	402.1
398.4	394.3	401.5
396.9	393.5	399.2
396.1	392	398.8

DQO= 800 mg/l:

Pot.	Val. con Ind.	Esp.
792	791.4	805.2
791.4	791.4	804.9
791.1	790	804.2
790.6	788.3	803.3
789.2	786.1	802.9
