



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**SUSTITUCIÓN DEL AGENTE OXIDANTE EN LA DETERMINACIÓN
DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y
TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GENERADOS:
HACIA UN ANÁLISIS SUSTENTABLE**

**Tesis para obtener el grado de
Doctora en Ciencias Ambientales**

M. en C. A. Patricia Carbajal Palacios

DIRIGIDA POR:

Dra. Patricia Balderas Hernández

Dr. Jorge Guillermo Ibáñez Cornejo

Dra. Gabriela Roa Morales

TOLUCA, MÉXICO, OCTUBRE DE 2016

FINANCIAMIENTO

La investigación se realizó mediante el financiamiento del proyecto PROMEP de CONACyT: “Estudio de la interacción del plomo (II), cadmio (II), cromo (VI) y zinc (II) presentes en soluciones acuosas con grupos celulósicos, lignina y azúcares presentes en biomásas de bajo costo, para evidenciar el mecanismo de biosorción”. Convenio Promep /103-5/07/2572. 3736/2014/CID PROYECTO UAEM.

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química Ambiental del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMex-UNAM, Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México y con apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, número de CVU 328366.

Agradezco al CONACyT por la beca proporcionada, para poder realizar éste trabajo y al CCIQS por brindarme la oportunidad de hacer uso de las instalaciones y reactivos para el desarrollo del mismo.

Este trabajo de investigación fue registrado con el título de “Sustitución del agente oxidante en la demanda química de oxígeno (DQO) y tratamiento de los residuos generados: hacia un análisis sustentable” con el número de registro DCAAM-0212 ante la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la FQ-UAEMex.

El proyecto se inscribe en la línea de “Prevención, efectos y control de la contaminación” del área “Calidad ambiental” del programa de Maestría en Ciencias Ambientales.

INDICE

INDICE

	Resumen	11
1	Antecedentes	14
1.1	Problema ambiental	15
1.2	Problema de la contaminación del agua	16
1.3	Parámetros de la calidad del agua	17
2	La Demanda Química de Oxígeno (DQO).	18
2.1	El cromo y su toxicidad	21
2.2	El mercurio y su toxicidad.	22
2.3	La plata y su toxicidad	22
3	Química verde	23
3.1	Principios de la química verde	25
4	Peróxido de hidrógeno como agente oxidante.....	27
4.1	Aplicaciones del peróxido de hidrógeno en la determinación de la DQO .	28
4.2	Peróxido de hidrógeno y la luz UV	33
4.2.1	Proceso UV/H ₂ O ₂	33
5	Tratamiento de residuos generados	34
6	Justificación	36
7	Hipótesis	39
8	Objetivo general	40
8.1	Objetivos particulares	40
9	Material y equipo	41
10	Metodología	43
10.1	Técnica de DQO estandarizada.....	44
10.2	Técnica de DQO con H ₂ O ₂	44
10.2.1	Cantidad de reactivos y soluciones.....	44
10.3	Cambios de concentración de sulfatos.....	45
10.4	Determinación de la DQO con H ₂ O ₂ y luz UV	45
10.5	Pruebas de DQO en muestras de agua: análisis de tiempo de reacción...	46
10.6	Recuperación de plata y mercurio	46
10.6.1	Preparación de soluciones.....	46

10.6.2	Electrólisis.....	47
10.6.3	Lectura en potencióstato.....	48
11	Diagrama de flujo de experimentos.....	50
15	Resultados	51
15.1	Artículo publicado	54
15.2	Artículo enviado	59
15.3	Resultados finales.....	78
16	Discusión general.....	84
17	Conclusiones	87
18	Bibliografía.....	89
19	ANEXOS.....	98
19.1	Anexo 1: Parámetros de calidad del agua.....	99
19.2	Anexo 2: Artículo trabajado para su publicación (Downscaling DQO)	101
19.3	Anexo 3: Predicción de reacciones.....	106

RESUMEN

(ABSTRACT)

RESUMEN

El objetivo más importante de la investigación fue lograr sustituir el cambio del agente oxidante utilizado en la técnica de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), la cual nos indica la cantidad de materia orgánica oxidable en el medio.

Al aplicar la química verde, se sustituye al cromo (VI), un agente tóxico y cancerígeno utilizado en la técnica estandarizada (NMX-AA-030-SCFI-2001), por uno más amigable para el medio ambiente como para el ser humano, como lo es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se realizaron determinaciones de DQO utilizando diferentes tipos de agua para ambos métodos, haciendo una comparación de ellos con un análisis estadístico, obteniendo como resultado favorable que dichos resultados son comparables estadísticamente, logrando obtener una técnica más verde. Además de lograr sustituir el agente oxidante, se logra eliminar el proceso de digestión de los tubos (calentamiento a $150^\circ C$ por 2 h), dejando reaccionar los dos tubos por 2 h sin calentamiento.

Otro cambio que se realizó fue la disminución de la concentración del sulfato de plata a la mitad de su concentración original, sin que interfiera éste cambio en los valores de la DQO.

Para mejorar aún más la técnica, se aplicó luz ultravioleta para acelerar la reacción, logrando disminuir el tiempo de reacción a 1 h.

Finalmente los residuos que se generan de dicha determinación son tóxicos debido a que contienen mercurio, cromo y plata en medio ácido. Por ello se su tratamiento electroquímico, logrando separar la plata del resto de los residuos, mientras que el mercurio queda en la solución. Al final de todo, se obtiene una técnica menos tóxica, menor generación de residuos tóxicos, disminución en el consumo de energía eléctrica, que puede ser utilizada con confianza al ser comparada con la estandarizada por medio de análisis estadístico.

ABSTRACT

The most important objective of the research was to replace the oxidizing agent used in the technique of the determination of chemical oxygen demand (COD), which gives the amount of oxidable organic in the medium.

When one applies the green chemistry, this replaces Cr(VI) toxic agent and carcinogenic used in the standardized technique (NMX-AA-030-SCFI-2001), by one more friendly to the environment and the human being, as is the hydrogen peroxide (H₂O₂). COD determinations were made using different types of water for both methods, comparing them with statistical analysis, resulting in favorable results which are statistically comparable, achieving a greener technology. In addition to replacing the oxidizing agent, the digestion process of tubes is overcome (heating at 150 ° C for 2 h), allowing the samples to react 2 h without heating.

Another change made was the decrease in concentration of the silver sulphate to half of its concentration, without interfering in the values of the COD.

To improve the technique further, ultraviolet light was applied to accelerate the reaction, succeeding in reducing the reaction time to 1 h.

Finally the wastes that are generated from such a determination are toxic because they contain mercury, chromium and silver in an acid medium. Therefore we designed a waste treatment, scheme by means of electrochemistry, with waste silver separation, while mercury remains the solution. At the very end, this yields a less-toxic technique, less toxic waste is generated, there is a decrease in the consumption of electrical energy, and the method can be used with confidence to be compared with the standardized one through statistical analysis.

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

En la actualidad los problemas ambientales relacionados con actividades humanas, (domésticas e industriales) se han incrementado considerablemente como consecuencia del crecimiento poblacional [Benavides, et al., 2008; Frers, 2006 Malato, et al., 2003]. Especialmente la contaminación del agua ha sido la principal preocupación, y el tratamiento inadecuado de la misma, por lo que se necesita tomar acciones inmediatas. Las fuentes de contaminación del agua pueden ser naturales o artificiales: la contaminación natural la genera el ambiente y la artificial el ser humano [Llena, 2011; Li, et al, 2005; Sousa, et al, 2007; McCulligh, 2014].

Uno de los mayores inconvenientes de la química y de la industria química es el problema de la generación de residuos y productos que afectan el medio ambiente.

Es importante mencionar que la industria química no es la única causante de la emisión de contaminantes al medio ambiente.

Algunos laboratorios dedicados al análisis de la calidad del agua típicamente realizan aproximadamente 50 pruebas para el análisis de la demanda química de oxígeno a la semana, generando así 3.75 L de residuos muy tóxicos a la semana, que posteriormente deben ser tratados, además de que para dicho análisis se utilizan agentes costosos como es el sulfato de plata (Estudio hecho en los laboratorio del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS, en 2013).

La aparición de los efectos sobre el ambiente por la emisión de contaminantes a la atmósfera y los efluentes, incitó al desarrollo de legislaciones que tenían como finalidad abatir la emisión de contaminantes. Dicho de otra manera, el objetivo de estas leyes era establecer límites a las emisiones de gases y líquidos al ambiente, generalmente a través

de la implementación de sistemas que atrapan los contaminantes [Meléndez y Camacho, 2008; Rodríguez, et al., 2009].

Esto dio lugar a cambiar los procesos anteriores por otros más eficientes, como el desarrollo de procesos de producción donde se logren disminuir o eliminar la generación de emisiones contaminantes, así como la producción de compuestos con mejores propiedades y que puedan ser reprocesados o biodegradados a sustancias inocuas para el medio ambiente [Meléndez y Camacho, 2008; Anastas y Warner, 2000].

1.2 PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua pura es un recurso renovable; sin embargo puede llegar a estar tan contaminada por actividades humanas, y no ser útil sino nociva y de calidad deficiente.

La naturaleza a través del ciclo del agua, realizaba una depuración adecuada para sucesivos usos; sin embargo, ya no tiene la capacidad suficiente para eliminar todas las sustancias y contaminantes que se vierten al agua [Morea 2005, Llena, 2011; Miranda 2006].

Se considera que el agua está contaminada, cuando se ven alteradas sus propiedades químicas, biológicas y/o composición [Llena, 2011]. En general, el agua que está contaminada no cumple con los criterios de calidad para su consumo diario o para su utilización en actividades domésticas, industriales o agrícolas.

El tratamiento de aguas residuales se ha convertido en problemática de interés para el mundo, para poder darle un uso adecuado a la misma; gracias a esto se ha estudiado más y más la protección rigurosa del agua y del medio ambiente monitoreando así la calidad del agua por medio del análisis de diversos parámetros. Entre ellos se encuentra el de la demanda química de oxígeno (DQO), el cual es uno de los parámetros más importantes para asegurar la calidad del agua y controlar la contaminación, además de ser un método rápido y sencillo [Rodríguez, et al., 2009; Vyrides y Stuckey, 2009; Zhang, et al, 2009;

Domini, et al, 2009; Raposo, et al, 2008; Su, et al, 2007; Sousa, 2007; Li, et al, 2006; Zhu, et al, 2006; Li, et al, 2005; Ai, et al, 2004; Canals, et al., 2002; Boyles, 1997].

A pesar del control y prevención que se persigue en muchos países, se reportan aguas contaminadas con materia microbiológica, materia orgánica, inorgánica, etc., lo que hace que la calidad del agua no sea la deseada. Si bien muchos países tienen agua en grandes cantidades, el aumento poblacional, la contaminación de las industrias, el uso excesivo de agroquímicos, la falta de tratamiento de aguas negras y la erosión de suelos por deforestación hacen que este recurso sea escaso [Rodríguez, et al., 2009; Benavides, et al., 2008; Malato, et al., 2003].

Dentro de las aguas contaminadas, se encuentran las de tipo residual, que se define como una combinación de líquidos y residuos que se incorporan al agua. Las aguas residuales pueden tener origen doméstico, industrial, subterráneo o meteorológico y reciben los siguientes nombres respectivamente: domésticas, industriales, de infiltración y pluviales [Lena, 2011; Gala y Gómez, 2005; Miranda, 2006].

1.3 PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA

Las descargas de agua industrial de servicios o comercios, deben de cumplir con una serie de criterios o parámetros de calidad de acuerdo a la normatividad del lugar donde se realice ésta; los más comunes se presentan más adelante en el apartado de anexos (ver anexo 1) [Metcalf y Eddy, 2003; Raposo, et al, 2008; Su, et al, 2007].

Entre los parámetros actualmente más usados para la evaluación de la calidad del agua residual, se puede encontrar a la DQO, el cual refleja el contenido de materia orgánica químicamente oxidable en agua [Ramalho, 2003; Jirka y Carter, 1975; Cañizares, et al, 2004a, 2006b; Sousa, et al, 2007; Domini, et al, 2009; Vyrides y Stuckey 2009], debido a que es una prueba rápida (2.5 a 3 h) sencilla y económica.

Por ejemplo en una refresquera realizan aproximadamente alrededor de 30 pruebas de análisis de la DQO semana, generando 225 mL de residuos a la semana y por tanto 900

mL al mes.

En una planta tratadora de agua residual, realizan alrededor de 250 determinaciones de DQO al mes, generando 1875 mL de residuos al mes, lo cual es demasiado, pues deben ser tratados posteriormente, por los agentes tóxicos que contienen.

Finalmente en los laboratorios de ambiental del Centro Conjunto de Química Sustentable de la UAEMex-UNAM, se realizan alrededor de 280 análisis de DQO a la semana, generando 2100 mL de residuos a la semana (8.4 L al mes), (datos promedio tomados durante los años 2013-2014), que son entregados a una empresa externa para ser tratados, lo cual genera más gasto para la misma universidad.

Es por ello que es de vital importancia mejorar la técnica de análisis de la DQO, primero para no utilizar agentes oxidantes tan tóxicos, tratar los residuos generados que son bastante tóxicos por contener mercurio y finalmente tratar de recuperar los metales minimizando el costo de la misma, al recuperar la plata utilizada para su reuso.

Para ayudar a ello, se realizó una nueva metodología de la DQO, donde se disminuyeron las cantidades de soluciones adicionadas, logrando disminuir el volumen final de 7.5 mL a 1.5 mL; al mismo tiempo se disminuyó el tiempo de digestión de 2 h a 40 minutos. Los resultados fueron comparados con la técnica estandarizada y con el kit Hach®, con un análisis estadístico, con lo cual se corrobora que los resultados obtenidos con la nueva metodología resultan confiables. Dichos resultados pueden observarse en el anexo 2.

2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro ampliamente utilizado para controlar el grado de calidad del agua, permite evaluar la cantidad de materia oxidable por medio de la oxidación de materia orgánica [Domini, 2009; Li, et al., 2003; Li, et al., 2005; Ramon, y Del Valle., 2003; Raposo, et al., 2008; Benavides, et al., 2008; Hincapié-Mejía, et al., 2011; Teran, 2016]. Esta materia orgánica en condiciones naturales puede ser

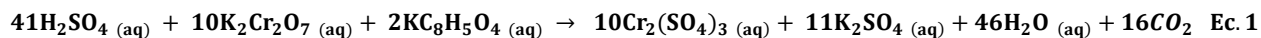
biodegradada lentamente (oxidada) a CO_2 y H_2O mediante un proceso que puede tardar desde unos pocos días hasta millones de años, dependiendo de las características de la materia orgánica presente y de las condiciones ambientales. En las pruebas de la técnica de la DQO se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados [Raposo et al., 2008]. Este parámetro se define como la cantidad de oxígeno necesario, o equivalente, para oxidar químicamente la materia orgánica susceptible de oxidación existente en un agua. Se expresa en $\text{mg O}_2/\text{L}$ [Chen, et al., 2005; Domini, et al., 2009; Hu and Yang, 2004; Li, et al., 2003; Li, et al., 2005; Ramon, y Del Valle., 2003; Raposo, et al., 2008; Yao, et al., 2009; Zhang, et al., 2007; Benavides, et al., 2008; Baisheng, et al., 2014; Wijesekara et al., 2014; Kondo, et al., 2014].

Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos, acuíferos, etc.), aguas residuales o cualquier agua que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. No es aplicable para el agua potable debido al valor tan bajo que se obtendría utilizando el método de oxidación con dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [Boyles, 1997; Domini, et al., 2009; Lee, et al., 1999; Zhang, et al., 2009; Benavides, et al., 2008; Hincapié-Mejía, et al., 2011].

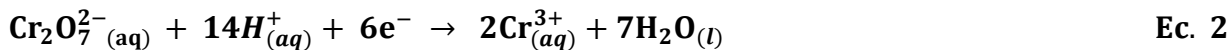
El método empleado tradicionalmente para obtener el valor de la DQO es el denominado *Método Estandarizado* [APHA, 1998, NMX-AA-030, 2001], en el cual el agente oxidante es el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), y el sulfato de plata (Ag_2SO_4) que es utilizado como catalizador para la oxidación de los compuestos alifáticos lineales. Dado que en el medio se pueden encontrar sustancias inorgánicas susceptibles de oxidación las cuales provocan interferencias, se adiciona sulfato de mercurio(II) (HgSO_4) como inhibidor de haluros, sulfuros, sulfitos, etc. Todo esto se lleva a cabo bajo condiciones ácidas (H_2SO_4) [Ai, et al., 2004; Chen, et al., 2005; Lee, et al., 1999; Ramon, y Del Valle., 2003; Zhu, et al., 2006]. Básicamente consiste en someter las muestras a tratamiento térmico durante dos horas en un digestor, después de la adición de un exceso conocido del oxidante. El problema fundamental de este método reside en la baja eficiencia del método de calentamiento de la mezcla de reacción, lo cual hace que el tiempo de reacción sea excesivamente largo [APHA, 1998; Boyles, 1997; Domini, et al., 2009; Li, et al., 2003; Li, et al., 2005; Li, et al.,

2006; Raposo, et al., 2008; Sousa, et al., 2007; Su, et al., 2007; Vyrides and Stuckey, 2009; Yao, et al., 2009; Zhang, et al., 2007; Zhang, et al., 2009].

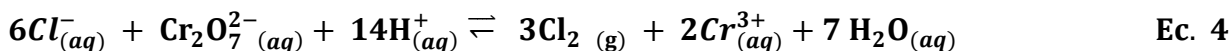
Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de la determinación de la demanda química de oxígeno utilizando biftalato de potasio como referencia son [Ramon, y Del Valle, 2003; Ai, et al, 2003; Berenguer, et al, 2009; Temas Ambientales, 2004]:



Como existen dos átomos de cromo en el dicromato, hay una ganancia de 6 electrones por unidad de dicromato de potasio [Ai, et al, 2003; Berenguer, et al, 2009; Temas Ambientales, 2004; Lagos, 2016].



En general, en aguas residuales, los iones cloruro constituyen una especie oxidable que compite con la materia orgánica, y constituye la incidencia de error más importante en el valor de la DQO.



El sulfato mercúrico evita la interferencia causada por los iones cloruro, haluro y sulfitos que se encuentran en el medio:



Una vez finalizada la digestión de las muestras en los tubos, la cuantificación de la DQO se realizará mediante del espectrofotómetro de UV-Vis, después de dejar enfriar las muestras a temperatura ambiente.

2.1 EL CROMO Y SU TOXICIDAD

Como se mencionó anteriormente en la técnica objeto del presente trabajo, se utiliza el dicromato de potasio como agente oxidante para la DQO.

El **dicromato de potasio** ($K_2Cr_2O_7$) es una sal del ácido dicrómico. Se trata de una sustancia de color intenso anaranjado intenso. Es un oxidante fuerte ($E^\circ = +1.33$). En contacto con algunas sustancias orgánicas puede provocar incendios [Lagos, 2016].

El cromo es encontrado en el ambiente en dos diferentes formas, siendo la forma hexavalente la más soluble, tóxica y de mayor interés ambiental [Lacma, 2007, Bernal, et al., 2015].

El Cr(VI) como ya se mencionó anteriormente, es un oxidante con alta solubilidad y movilidad en los suelos y los acuíferos, además de ser considerado muy tóxico para los humanos y los ecosistemas [Yaging, et al., 2007; Lacma 2007].

Es un contaminante frecuente en aguas residuales industriales. Debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas su concentración máxima en agua potable ha sido regulada en muchos países a 0.05 mg/L [Yaging, et al., 2007; Yao, et al., 2009; Galvão y Corey, 1993; Pérez, 2009; Arboleda, Herrera, 2015].

El Cr(VI) causa estrés oxidativo, daño al ADN y perturbación de la expresión genética de las especies asociadas [Lacma, et al., 2007].

2.2 EL MERCURIO Y SU TOXICIDAD

El mercurio está en la naturaleza en forma de mineral cinabrio, que es un sulfuro de mercurio, o principalmente, en grandes bolsas de mercurio metálico. El sulfuro de mercurio (II), es prácticamente inatacable por los agentes atmosféricos (CO_2 , O_2 y H_2O) y no entra en el ciclo del agua, por lo que la incorporación del mercurio a las cadenas tróficas por esta vía, es insignificante [Lacma, 2007].

La principal incorporación de mercurio a las cadenas tróficas, es a partir del propio Hg metal, ya que es volátil y a temperatura ambiente tiene una presión de vapor importante, con lo que se incorpora a la atmósfera en forma de vapor, sufriendo procesos posteriores de transformación hacia la especie soluble de Hg^{2+} .

El mercurio se presenta en las cadenas tróficas en dos grupos de especies químicas inorgánicas y orgánicas, con características toxicológicas diferentes. Las especies inorgánicas dentro de las cadenas tróficas están constituidas por el propio Hg metal, el óxido de mercurio (II) HgO y dos especies iónicas, el catión mercúrico Hg^{2+} y el mercurioso Hg_2^{2+} ; mientras que las especies orgánicas son habitualmente tres: el dimetil mercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, el metil mercurio CH_3Hg^+ y el fenil mercurio $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$. La toxicología del mercurio es diferente, según su especie química [Muñoz, et al., 2007; Lacma, 2007].

2.3 LA PLATA Y SU TOXICIDAD

La plata es un metal relativamente raro que se encuentra naturalmente en la corteza terrestre y se libera al medio ambiente de diversas fuentes industriales. La exposición humana a los compuestos de plata y a la plata se puede producir por vía oral, dérmica o por inhalación. La plata se encuentra en la mayoría de los tejidos, pero no tiene ninguna función fisiológica conocida.

La ingestión accidental o intencional de grandes dosis de nitrato de plata ha producido daños corrosivos en el tracto gastrointestinal, dolor abdominal, diarrea, vómitos, shock, convulsiones, y muerte, irritación respiratoria por la exposición aguda por inhalación de plata o de compuestos de plata. Soluciones de nitrato de plata son muy irritantes para la piel, membranas, mucosas y ojos.

La ingestión, inhalación o absorción cutánea de la plata puede causar argiria, el indicador más común de exposición prolongada a la plata o compuestos de plata en los seres humanos [Faust Rosmaric, 1992].

Debido a esta problemática, una alternativa que surge es diseñar nuevas técnicas que permitan disminuir la cantidad de residuos y las sustancias tóxicas en determinados métodos o técnicas, como lo propone la Química Verde; por lo que en este trabajo se pretende utilizar agentes más oxidantes y menos tóxicos.

Como se mencionó anteriormente que es de vital importancia modificar la técnica para la determinación de la DQO, en este proyecto se pretende sustituir el agente oxidante (especie con cromo (VI)) utilizado en la técnica estandarizada de la determinación de DQO, por un agente oxidante menos tóxico para el ser humano y para el medio ambiente, además de otras modificaciones que se pretenden hacer a la técnica, haciendo así uso de los principios de la química verde mencionados más adelante.

3. QUÍMICA VERDE

La American Chemical Society desarrolló el concepto de **química verde o química sustentable**. El concepto de química verde está íntimamente asociado con la prevención de la contaminación ambiental mediante el diseño de procesos y productos químicos que no posean propiedades dañinas al medio ambiente. Dicho de otra manera promueve el desarrollo y uso de tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias dañinas en el diseño, manufactura y uso de productos químicos [Horváth y Anastas, 2010; Garritz, 2009; Anastas y Warner, 1998; Kirchnoff, 2005; Conover, 2003; Kidwai y Mohan, 2005].

La llamada **química verde o química sustentable** - *el uso de la química para prevenir la contaminación a través del diseño de productos y procesos químicos que sean ambientalmente benignos*- ha crecido sustancialmente desde su aparición a principios de los años 90. Este crecimiento está basado en un fuerte desarrollo científico guiado por la necesidad ética y económica de lograr un desarrollo sustentable.

Se trata de una herramienta imprescindible cuando se hace necesario introducir mejoras tecnológicas ya que se ocupa de estudiar y modificar todos los aspectos de los procesos químicos que generen impactos negativos tanto sobre la salud humana como sobre el ambiente. Se parte de la base de que el camino más eficiente para prevenir la contaminación consiste en [Horváth y Anastas, 2010; Constable, et al., 2001; Mayoral, 2008; Kirchoff, 2005; Vargas et al., 2007; Wilson y Schwarzman, 2015]:

- ✓ Diseñar productos nuevos que sean útiles y viables comercialmente pero cuya toxicidad sea mínima
- ✓ Diseñar –para productos ya existentes- pasos sintéticos alternativos que no requieran sustratos o solventes tóxicos ni generen subproductos tóxicos.

La necesidad de reducir o eliminar el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de los productos químicos de manera tal de prevenir la contaminación pone al químico ante un cambio importante tanto en la forma de encarar la resolución de los problemas como en su formación profesional [Gotor-Fernández, 2010; Sheldon, 1997; Armenta, et al., 2008; Warner, et al., 2004; Venegas y Corrales, 2008; Warren, 2002; Hutchison, 2009; Vargas, et al., 2007].

La Química Verde implica:

- Prevenir la contaminación antes de que aparezca.
- Diseñar procesos más eficientes que minimicen la producción de residuos y requieran menos energía.

- Diseñar procesos más rentables basados en la reducción de costos de energía y de tratamiento de residuos [Gotor-Fernández, 2010; Garritz, 2009; Constable, et al., 2001; Mayoral, 2008; Melendez y Camacho, 2008].

3.1 PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

Los doce principios de la Química Verde [Anastas and Warner, 2000] ayudan a valorar qué tan verde puede ser un producto químico, una reacción o un proceso.

1. Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de removerlo una vez que se haya formado.
2. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo en el producto final a todos los materiales usados durante el proceso.
3. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el ser humano como para el medio ambiente.
4. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
5. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuo posible.
6. Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.
7. La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

9. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) en vez de reactivos estequiométricos.

10. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11. Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios [Ravelli, et al., 2009; Capello, et al., 2007; Melendez y Camacho, 2008; Vargas, et al., 2007; Anastas y Warner, 1998].

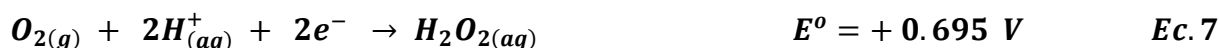
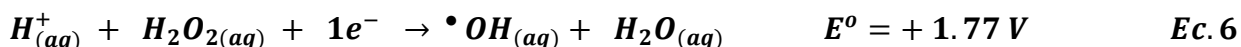
En general se puede establecer que la química verde, más que ser una disciplina en sí misma, es una combinación de diversas disciplinas. Dado que la química verde tiene entre sus metas u objetivos reducir la generación de residuos contaminantes, tiene relación con la ecología, las ciencias ambientales, la toxicología, la ingeniería y la química [Garritz, 2009; Horváth y Anastas, 2007; Melendez y Camacho, 2008].

Los agentes oxidantes más amigables son aquellos que sustituyen a otros agentes oxidantes tóxicos en determinados procesos debido a que suelen ser menos tóxicos y contaminantes tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Esto ayuda a crear una técnica más verde, mejorándola en diversos aspectos como tiempo de reacción, minimizando costos de energía, costos, entre otros factores positivos. Dentro de estos oxidantes se encuentra el peróxido de hidrógeno, por lo que se estudiará su toxicidad y daños al ambiente.

4. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO AGENTE OXIDANTE

El peróxido de hidrógeno (conocido también como agua oxigenada) es un líquido incoloro a temperatura ambiente con sabor amargo. El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica.

El peróxido de hidrógeno es capaz de actuar ya sea como agente oxidante (poderoso oxidante. $E^{\circ} = 1.8 \text{ V}$) o como reductor. El radical hidroxilo generado del peróxido de hidrógeno es el segundo agente oxidante más fuerte después del flúor ($\bullet\text{OH}^{\cdot}$, $E^{\circ} = +2.8 \text{ V}$ vs. flúor, $E^{\circ} = +3.0 \text{ V}$), y es capaz de realizar oxidaciones no específicas de algunos compuestos orgánicos. Cuando se genera una concentración suficiente de radical libre hidroxilo y otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización [Arroyave, 2009; Sawyer y Carty, 1996; Teran, 2016.]. Las ecuaciones que se muestran a continuación presentan las semirreacciones en medio ácido:



Dentro de sus propiedades físicas y químicas están: punto de ebullición 106 °C, punto de fusión -26 °C, densidad 1.1 g/mL, punto de descomposición 120 °C, soluble en agua y alcohol.

Cuando el peróxido de hidrógeno entra en contacto con el ambiente reacciona rápidamente con otros compuestos que se encuentran en el aire, liberando agua y oxígeno; otra característica del peróxido de hidrógeno es que se degrada rápidamente en el agua y si es liberado al suelo, el peróxido de hidrógeno se degradará al reaccionar con otros compuestos aunque cabe mencionar que no se acumula en la cadena alimentaria [Mesquita, et al., 2010].

El peróxido de hidrógeno puede ser tóxico si se ingiere, si se inhala, o por contacto con la piel o los ojos. Inhalar vapores de las soluciones concentradas (más del 10%) puede producir grave irritación pulmonar. No se sabe si la exposición al peróxido de hidrógeno puede afectar la reproducción en seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*IARC*, por sus siglas en inglés) ha determinado que el peróxido de hidrógeno no es clasificable en cuanto a su carcinogenicidad en seres humanos [Sawyer y Carty 1996].

4.1 APLICACIONES DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

De acuerdo a la literatura consultada se han encontrado pocos estudios donde es utilizado el peróxido de hidrógeno acompañado de otras especies para llevar a cabo la oxidación la materia orgánica presente y así poder determinar la Demanda Química de Oxígeno [Nimura, et al, 1992; [Hu y Yang, 2004; Su, et al., 2007; Loaiza, 2015]. Destacan en el artículo de Nimura y colaboradores que la técnica que desarrollaron puede ser aplicable a cualquier muestra; sin embargo el tiempo de reacción y detección es muy tardado. En el caso de Hu y Yang, a pesar de ser una técnica que muestra resultados favorables, es un poco más costosa por el equipo que se tiene que desarrollar para poder determinar la DQO, además de que sigue utilizándose la especie de Cr(VI) que es muy tóxica, y finalmente el caso del proyecto desarrollado por Su y colaboradores muestra que es una técnica bastante rápida y aplicable a cualquier muestra, marcando un límite de detección; sin embargo resulta un tanto costosa comparada con la técnica estandarizada.

En la tabla 1 se encuentran algunas de las investigaciones consultadas, donde es utilizado el peróxido de hidrógeno para determinar la DQO.

Tabla 1: Artículos donde es utilizado el peróxido de hidrógeno para la determinación de la DQO

Nombre de artículo	Autor de artículo	Resumen de artículo
<p>Colorimetric Determination of COD (Mn) Using Hydrogen Peroxide.</p>	<p>Nimura et al, 1992</p>	<p>Colorimetría yodométrica se aplica para la medición de la DQO (Mn), usando peróxido de hidrógeno como el mediador. Se ahorra tiempo, espacio, y sin presencia de otros productos químicos.</p> <p>El método se puede aplicar a cualquier método de digestión que utilice permanganato. El permanganato residual es reducido por el peróxido de hidrógeno a pH 1-2, donde el peróxido es estable. Si el ion de plata para enmascarar haluros permanece en la mezcla digerida, se hace asentarse en la solución por un exceso de cloruro de sodio. El sobrenadante de la mezcla digerida se transfiere a una solución 0.3 M de KI en el buffer de acetato (pH 5-6) que contiene molibdato (catalizador).</p> <p>Como el peróxido oxida al yoduro en 2 min, el triyoduro formado se mide colorimétricamente a 353 nm, 2 h de reacción. El incremento en el blanco por oxidación al aire puede ser ignorado durante este tiempo. También se describe el método de controlar el pH de la mezcla de reacción.</p>

<p style="text-align: center;">A simple chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand values in water</p>	<p style="text-align: center;">Hu y Yang, 2004.</p>	<p>En este trabajo se usó un detector de quimioluminiscencia de bajo costo con un fotodiodo en lugar de tubo Foto multiplicador (PMT). Fue desarrollado para el monitoreo de la calidad del agua.</p> <p>Sobre la base de la reacción quimioluminiscente del sistema de luminol-H₂O₂-Cr³⁺, la emisión de luz causada por el sistema de luminol-H₂O₂-Cr³⁺, fue detectada por el fotodiodo y su intensidad causada por la aparición de Cr³⁺ después de la digestión de las muestras fue proporcional a la demanda química de oxígeno (DQO).</p> <p>Trabajando en un rango de pH de 2.5-4.5 este método se puede utilizar para la determinación de la DQO de aguas residuales. El método muestra resultados prometedores, debido a que el procedimiento de detección puede ser realizado en unos pocos segundos, tiene una precisión aceptable y exactitud, y tiene una sensibilidad relativamente alta.</p> <p>Muestra resultados con buenos rendimientos para muestras de agua real que fueron bien correlacionadas con valores de DQO determinados usando el método de titulación convencional.</p>
--	---	--

		<p>Se puede concluir que este sistema tiene ventajas de simplicidad, bajo costo y alta sensibilidad. La precisión y la exactitud se pueden mejorar aún más por conjunción con un sistema de auto-inyección.</p>
<p>Rapid, sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence.</p>	<p>Su, et al., 2007</p>	<p>Se estableció un método novedoso basado en la combinación de la fotólisis UV y la quimioluminiscencia y validado experimentalmente para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).</p> <p>Una cantidad cuantitativa de los radicales libres puede ser producidos por analitos en el proceso de irradiación UV.</p> <p>Mediante la utilización del luminol que puede ser oxidado por los radicales libres para producir luminiscencia, pudo determinarse la DQO indirectamente.</p> <p>Este nuevo enfoque supera muchos de los problemas asociados con las técnicas convencionales de determinación de la DQO como largo tiempo de análisis, operaciones tediosas, el consumo de reactivos costosos y tóxicos, la producción de residuos tóxicos secundarios y mala reproducibilidad.</p>

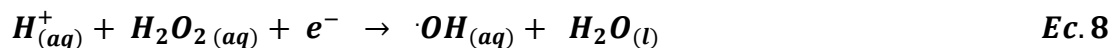
		<p>El método fue aplicado con éxito para la determinación de DQO en muestras sintéticas, muestras de referencia certificadas y muestras reales de agua de los ríos y agua del lago. Un límite de detección de 0.08 mg/L de DQO con un rango dinámico lineal de 0.2-20 mg/L se alcanzó bajo condiciones experimentales óptimas.</p> <p>El método propuesto es un método único que es amigable con el medio ambiente (sin utilizar ningún reactivo oxidante tóxico ni catalizadores tales como dióxido de titanio), rápido (con sólo 5-10 min requeridos para cada muestra), sensible (con el límite más bajo de detección para la DQO hasta esa fecha), simple (principalmente con un foto-reactor y un detector de quimioluminiscencia) y automatizado (utilizando un sistema de flujo intermitente).</p> <p>Mediante este método se pueden oxidar totalmente un amplio espectro de compuestos orgánicos.</p>
--	--	---

De acuerdo a los artículos consultados y mencionados anteriormente se analiza que el aplicar luz UV al proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno mejora en gran medida el proceso, es por ello que se estudiará detalladamente el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta.

4.2 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y LA LUZ UV

La oxidación de contaminantes orgánicos en el agua se produce a mayor velocidad combinando la radiación ultravioleta con un oxidante (peróxido de hidrógeno, ozono, etc.) de lo que es de esperar basándose en los tratamientos por separado. El sistema UV/oxidante involucra una excitación directa del sustrato debida a la radiación con la subsiguiente reacción oxidante. Pese a ello, se observa un efecto sinérgico que provoca que el resultado sea superior al del efecto aditivo. La magnitud de esta sinergia es muy variable, ya que el sistema puede tener interferencias importantes, debidas a los intermedios de reacción y demás sustancias que puedan estar presentes en el agua [Rodríguez, et al., 2009; Wang, et al., 2010; García y Martínez, 2009; Chen, et al., 2016].

La capacidad de los sistemas UV/oxidante de oxidar un mayor número de compuestos refractarios con una cinética más rápida, se debe a que se favorece la formación del radical $\cdot\text{OH}$, el más importante en todos los tratamientos de oxidación avanzada, puede verse en la ec. 8 [Rodríguez, et al., 2009; Isarain-Chávez, et al., 2010, Ribeiro, et al., 2015, Rosero R. J. C. 2015; Terán, 2016].



4.2.1 PROCESO UV/H₂O₂

La combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno es especialmente interesante cuando se desea obtener un agua con alto grado de pureza.

El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura homolítica del enlace entre oxígenos por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo [García y Martínez, 2009; Litter, 2001; Arroyave, et al., 2009].



Al utilizar la radiación UV combinada con el peróxido de hidrógeno se observa un efecto sinérgico entre ambos, es decir, el rendimiento que se obtiene es mayor que si se irradiara primero el agua a tratar y, posteriormente se tratara con peróxido de hidrógeno. Este tratamiento ha sido aplicado en muchos estudios para la eliminación de contaminantes orgánicos como por ejemplo la oxidación de la atrazina o la eliminación de bencenos monosustituídos [Litter, 2001; Rodríguez, et al., 2009; Elmorsi, et al., 2009; Isarain-Chávez, et al., 2010; Loaiza, 2015; Zapata, et al., 2016].

5. TRATAMIENTO DE RESIDUOS GENERADOS

Como se ha mencionado, debido al inadecuado tratamiento del agua y de los residuos generados ha habido un incremento en la contaminación del agua, lo que produce una alteración significativa en el medio ambiente. Por ello es que el proyecto se ha basado en la Química Verde y sus principios, para mejorar aún más la técnica de la determinación de la demanda química de oxígeno, tratando los residuos generados de la misma para poder así recuperar la plata y el mercurio utilizados. Debido al valor económico que tiene la plata, y a los problemas ambientales que el mercurio causa. Se pretende separar selectivamente a los metales provenientes de dicho proceso [López-Galán, 2006].

En el método utilizado en este proyecto como ya se mencionó anteriormente se sustituirá el cromo (VI) por el peróxido de hidrógeno para oxidar la materia orgánica; igualmente llevándola en una solución acuosa muy ácida utilizando H_2SO_4 , sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador de hidrocarburos lineales y sulfato de mercurio ($HgSO_4$), el cual forma con los cloruros un compuesto muy estable de difícil ionización.

Una vez finalizado el análisis, se considera que por lo menos el 95% de la materia orgánica se oxida y como productos finales se tienen principalmente: dióxido de carbono (CO_2) (la mayor parte se difunde en el aire del medio ambiente), residuos de la materia orgánica oxidada (eventualmente puede quedar una pequeña parte sin oxidarse) y la solución acuosa, principalmente con especies de plata y en menor proporción de mercurio (el cual se precipita en su mayoría) [Zhu, et al, 2066; López-Galán, 2006; Vyrides and Stuckey, 2009; Arboleda, Herrera, 2015].

En el líquido también se presentan algunos precipitados, principalmente cuando la muestra tiene cloruros (especialmente por la acción de la plata y mercurio con ellos), además de compuestos químicamente estables que se forman debido a los enlaces carbono-mercurio.

Dadas las concentraciones con las que quedan la plata y el mercurio en los residuos de los análisis de DQO (un máximo del orden de 3.27 g/L y 7.52 g/L respectivamente) estos no se pueden eliminar al drenaje, especialmente por el poder contaminante del mercurio, ya que su valor está muy por encima de lo que recomienda la Organización Mundial de la Salud; los valores deben estar por debajo de 2 µg/L y 25 µg/L, respectivamente [López-Galán, 2006]. La norma que se debe cumplir en México es la NOM-052-ECOL-1993.

La electroquímica aporta herramientas para estudiar, controlar, mitigar, o tratar residuos industriales, al contribuir con la aplicación y mejora de tecnologías existentes, así como la investigación, desarrollo e implementación de nuevas tecnologías [Janssen et al., 2002]. Su estudio y control están relacionados con las posibilidades que brinda la electroquímica al emplear técnicas que permiten reducir, transformar o incluso eliminar residuos tóxicos. Así mismo, se procura lograr la purificación de una solución de líquidos de proceso de metales pesados, como ocurre en las aguas residuales, donde es posible recuperar metales pesados en su forma más valiosa, debido a que muchos de los compuestos que conforman estas aguas son electroactivos, presentando la posibilidad de ser tratados a través de un proceso electroquímico [Carreño Aguilera G, 2014].

JUSTIFICACIÓN

6. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad la problemática que se tiene con la contaminación ha ido en incremento, especialmente si se habla de la contaminación del agua y la importancia que ésta tiene, esto es debido en gran parte a las actividades antropógenicas pero así mismo al tratamiento inadecuado que se le da a la misma.

Existen diversos parámetros para determinar la calidad del agua, los cuales también generan un problema de contaminación, porque al querer contribuir en la determinación de la viabilidad de la misma para reúso o descarga, están contribuyendo en la generación de contaminantes debido a las sustancias químicas que se emplean en los diferentes análisis para la determinación de la calidad del agua.

Tal es el caso de una de las técnicas más utilizadas e importantes en el análisis del agua, la determinación de la DQO. En dicha prueba el principal reactivo es el cromo(VI) en forma de sal utilizado como agente oxidante en el proceso, pero tiene la característica de poseer una alta solubilidad y movilidad en los suelos y en los acuíferos, además de ser altamente tóxico por su acción cancerígena en el ser humano. Al mismo tiempo se usa una especie que contiene mercurio y una de plata, los cuales son tóxicos en especial el mercurio, además de generar una gran cantidad de residuos igualmente tóxicos por muestra analizada.

Dicha técnica es muy utilizada en laboratorios de análisis de agua, llegando a producir decenas de litros de residuos al mes, según datos tomados de una encuesta realizada en el laboratorio de ciencias ambientales del CCIQS entre 2013 y 2014, y en muchos de los casos, estos residuos ni siquiera son tratados en el mismo laboratorio, sino que son entregados a empresas externas para su tratamiento, generando más gastos, o en el peor de los casos, son desechados sin darles un tratamiento.

Es de vital importancia buscar técnicas alternativas donde se disminuya la generación de residuos y se sustituyan las sustancias contaminantes por otras más amigables para el

ambiente, así como se realice el tratamiento de residuos para lograr recuperar algunos elementos utilizados y poderles dar otro uso. Por ello la importancia de la actual propuesta, ya que representa una alternativa para determinar la DQO, donde se sustituirá el reactivo cancerígeno Cr(VI) por un agente ambientalmente amigable como lo es el H₂O₂ el cual es menos tóxico, se disminuirán las cantidades utilizadas de los complejos de plata y mercurio, y finalmente se tratarán los residuos generados para la recuperación de la plata y el mercurio, ayudando así a la disminución de la contaminación del agua, aplicando técnicas basadas en la química verde ayudando en el cuidado del medio ambiente.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

7. HIPÓTESIS

El cambio de agente oxidante en la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) permitirá que este análisis se pueda llevar de manera confiable y sustentable, disminuyendo la cantidad de residuos tóxicos que se genera con el uso de la técnica.

8. OBJETIVO GENERAL

Demostrar que el cambio de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) por peróxido de hidrógeno (H_2O_2) tiene los mismos resultados confiables y que puede emplearse como método alternativo para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).

8.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Disminuir la cantidad de sulfato de plata y mercurio utilizados en la técnica, obteniendo resultados comparables estadísticamente con la técnica estandarizada, disminuyendo el costo de la misma.
- Utilizar la técnica de la determinación de la DQO aplicando luz ultravioleta.
- Recuperar el mercurio y la plata utilizados en la determinación de la DQO, y de ser posible otros metales que se encuentren en el medio, mediante el tratamiento de residuos por medios químicos y electroquímicos.

MATERIALES, EQUIPO Y REACTIVOS

9. MATERIALES Y EQUIPO

La siguiente tabla muestra los reactivos, materiales y equipos de laboratorio que fueron utilizados para el desarrollo de las diferentes técnicas de determinación de la DQO.

REACTIVOS	MATERIAL	EQUIPO
H ₂ SO ₄ (Fermont, 96.08%)	Micropipeta de 100 a 1000 μ L	Espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer, Lamda 25)
K ₂ Cr ₂ O ₇ (Reasol, 99.95%)	Matraz aforado de 1000 mL	Lámpara de UV (Mineral light camp, model UVGL-58, multiband UV-254/266 nm, 18W)
Ag ₂ SO ₄ (Fermont, 98.4%)	Celdas de cuarzo 1cm	Balanza analítica
HgSO ₄ (Fermont, 98.4%)	Espátula	Potenciostato
H ₂ O ₂ (J.T. Baker, 30%)	Frascos ámbar de 1 L	Fuente de poder
Agua destilada	Frascos de vidrio de 1 L	Multímetro (STEREN, MULT - 010)
KC ₈ H ₅ O ₄ (J.T. Baker, 100.03%)	Tubos de vidrio con tapa	
HgCl ₂ (Sigma, 95.5%)	Celda para potenciostato	
HClO ₄ (Merk, 70-72%)	Electrodo de carbón pasta	
Na ₂ SO ₄ (J.T. Baker,)	Electrodos de titanio	
HNO ₃ (Fermont, 70.0%)	Vaso de 500 mL	
Carbon activado (Sigma)	Electrodo de referencia	
Lugol	Electrodo de grafito	
	Parrilla de agitación	
	Agitador magnético	
	Cables de corriente	
	Gradilla	
	Matraces aforados de 10 mL	

METODOLOGÍA

10. METODOLOGÍA: PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

10.1 Técnica de DQO estandarizada [APHA, 1998].

Se preparó una solución catalizadora: Se pesó 15.02 g (0.0481 moles) de Ag_2SO_4 grado reactivo, y se disolvió en H_2SO_4 concentrado al 98% para llegar a un volumen total de 1 L (la solución tardó aproximadamente 2 días para disolución completa). Una vez hecha se mantuvo en un recipiente opaco para evitar su descomposición.

La solución de digestión fue preparada de la siguiente manera: se pesaron 10.216 g (0.0347 moles) de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ secado previamente a 103 °C por 2 h, se añadieron a 500 mL de agua desionizada, adicionando enseguida 167 mL de H_2SO_4 concentrado, finalmente se pesó y adicionó a la solución 33.31 g (0.112 moles) de HgSO_4 ; disolviendo bien y enfriando a temperatura ambiente. Aforando a 1 L con agua desionizada.

10.2 Técnica de DQO con H_2O_2

Se continuó trabajando con las mismas cantidades de reactivos que en la técnica estandarizada, con la finalidad de observar su comportamiento conservando estas condiciones. De igual forma se sigue utilizando el sulfato de plata, como catalizador de cadenas alifáticas lineales y el sulfato de mercurio para inhibir los haluros para que el agente oxidante el peróxido de hidrógeno pueda reaccionar con toda la materia orgánica existente en el medio (anexo 3). Esto es porque si en el medio se encuentran cadenas alifáticas lineales y no hay suficiente cantidad de sulfato de plata para catalizarla, no van a poder reaccionar con el agente oxidante. Por dicho motivo se continúan adicionando el sulfato de plata y la funcionalidad del sulfato de mercurio es como inhibidor de haluros, de lo contrario los haluros reaccionarían primero con la plata formando un precipitado.

10.2.1 Cantidad de reactivos y soluciones

Preparación de la solución catalizadora: se pesó 15.01 g (0.0481 moles) de Ag_2SO_4 grado reactivo, y se disolvió en H_2SO_4 concentrado al 98% para llegar a un volumen de 1 L (la solución tardó aproximadamente 2 días para disolución completa). Una vez hecha se mantuvo la solución en un recipiente opaco para evitar su descomposición.

Para la solución de digestión: se adicionaron 5.16 mL de H_2O_2 a 500 mL de agua desionizada. Enseguida se agregaron 167 mL de H_2SO_4 concentrado al 98%, finalmente se pesaron y adicionaron 33.30 g (0.112 moles) de $HgSO_4$; y se disolvió en agua para llegar a un volumen de 1 L, dejándose enfriar a temperatura ambiente.

10.3 Cambios de concentración de sulfato de mercurio y plata.

Se realizaron cambios en la concentración de los agentes de plata y mercurio con la finalidad de poder adicionar menor cantidad de los mismos; primero se disminuyó un 75% de cada uno sin dar resultados favorables, por lo que se realizaron estudios con el 50% de concentración de cada una de ellas con base en la técnica estandarizada. Las reacciones fueron monitoreadas después de cada adición, con la finalidad de observar los cambios en la reacción, tomando la lectura en el espectrofotómetro UV-Vis.

10.4 Determinación de la DQO con H_2O_2 y luz UV

Una vez encontradas las mejores condiciones para la determinación de la DQO con peróxido de hidrógeno y los sulfatos, se les aplicó a los tubos luz UV como catalizador, monitoreando la reacción para obtener el mejor tiempo de reacción de exposición a la luz, haciendo una comparación estadística (comparación de dos medias, coeficiente de variación) con los resultados obtenidos con la técnica estandarizada.

Después se realizaron pruebas con agua residual industrial para determinar la DQO; de igual manera se realizó una comparación estadística con los resultados obtenidos con la técnica estandarizada, para verificar si el método arrojaba resultados confiables.

10.5 Pruebas de DQO en muestras de agua y análisis de tiempo de reacción.

Para la determinación de la DQO a la muestra de agua se conservó en refrigeración a 4 °C con adición de H₂SO₄ hasta obtener un valor de pH menor a 2; así la muestra puede ser conservada hasta 28 días.

Se precalentó a 150 °C el digestor de DQO.

Para la preparación de los tubos se adicionaron las siguientes cantidades: 1.5 mL de solución de digestión, 2.5 mL de muestra lo más homogenizada posible (por agitación), 3.5 mL de solución ácida, preparando un tubo adicional el cual fue el blanco, colocando 2.5 mL de agua en lugar de muestra.

Una vez preparados todos los tubos, se colocaron en el digestor a 150 °C por 2 horas; transcurrido ese tiempo se retiraron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimentara.

Para tomar la lectura de la DQO, se colocó una alícuota de muestra en una celda de cuarzo y se leyó a 620 nm en el espectrofotómetro. Los resultados se expresaron en mg/L, obteniéndolos directamente de la curva de calibración que se realizó, ya que 1000 mg/L de biftalato de potasio corresponden a 1000 mgO₂/L de DQO. Éste patrón es utilizado porque es estable a temperatura ambiente, se solubiliza completamente, posee una elevada pureza y peso molecular lo que ayuda a disminuir los errores en la pesada.

10.6 Recuperación de plata y mercurio

Para la recuperación de los metales se utilizó el método de electrólisis, a fin de lograr la deposición y precipitación de los metales para su separación de la solución.

10.6.1 Preparación de soluciones

Estándar de solución de plata: Para realizar el voltamperograma del blanco de plata se preparó una solución 0.01 M de sulfato de plata, con agua destilada.

Estándar de solución de mercurio: para obtener el blanco del mercurio(II) se hizo una solución 0.01 M de cloruro de mercurio (II) con agua destilada.

Solución electrolito: Para poder realizar la voltamperometría se preparó una solución 1 M de ácido perclórico.

Solución electrolito para muestra: para el proceso de electrólisis se preparó una solución electrolito de Na_2SO_4 0.1 M.

Muestra problema para electrólisis: Se adicionaron 300 mL de residuos para el tratamiento de electrólisis en un vaso de precipitado de 500 mL. A éste se le añadieron 250 μL de Na_2SO_4 0.1 M como electrolito.

10.6.2 Electrólisis

Primero se lavaron los electrodos, se dejaron secar y se pesaron. Una vez obtenido el peso se colocaron en el vaso de precipitado que contenía la muestra de agua residual. Se conectaron los electrodos de titanio a la fuente de poder y al multímetro, se encendió la fuente de poder, manteniendo un amperaje de 0.500 A y se registró el tiempo que duró el paso de la corriente eléctrica, hasta que la corriente disminuyó hasta cero.

Una vez finalizada la electrólisis se recolectaban los depósitos que por peso se desprendían del electrodo y quedaban en el fondo, se sacaban los electrodos, se dejaban secar y se pesaba nuevamente para determinar la cantidad de depósito recolectada.

Todos los depósitos y precipitados se redisolviéron en ácido nítrico (HNO_3) al 10%, hasta que cubrir el precipitado. Esta solución se calentó hasta la evaporación del ácido nítrico, para obtener solamente los precipitados.

Después se realizó un experimento de voltamperometría de los depósitos obtenidos previamente disueltos en HNO_3 al 10% y de la solución restante de la electrólisis, con la finalidad de poder corroborar qué metal se depositaba y si se quedaba algo en el medio.

10.6.3 Lectura en Potenciostato

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica con los siguientes electrodos: electrodo de trabajo de pasta de carbón, electrodo de referencia de Plata/Cloruro de plata (Ag/AgCl) y contraelectrodo de grafito.

Electrodo de pasta de carbono: Se preparó una mezcla que contenía 0.500 g de aceite mineral y 0.500 g de polvo de grafito (manteniendo una relación 50:50), se homogenizó en un mortero hasta obtener una pasta negra. Después se rellenó un trozo de jeringa para insulina, evitando que quedaran huecos de aire, finalmente se pulió sobre papel, con la finalidad de que la superficie quedase homogénea y lisa para la medición.

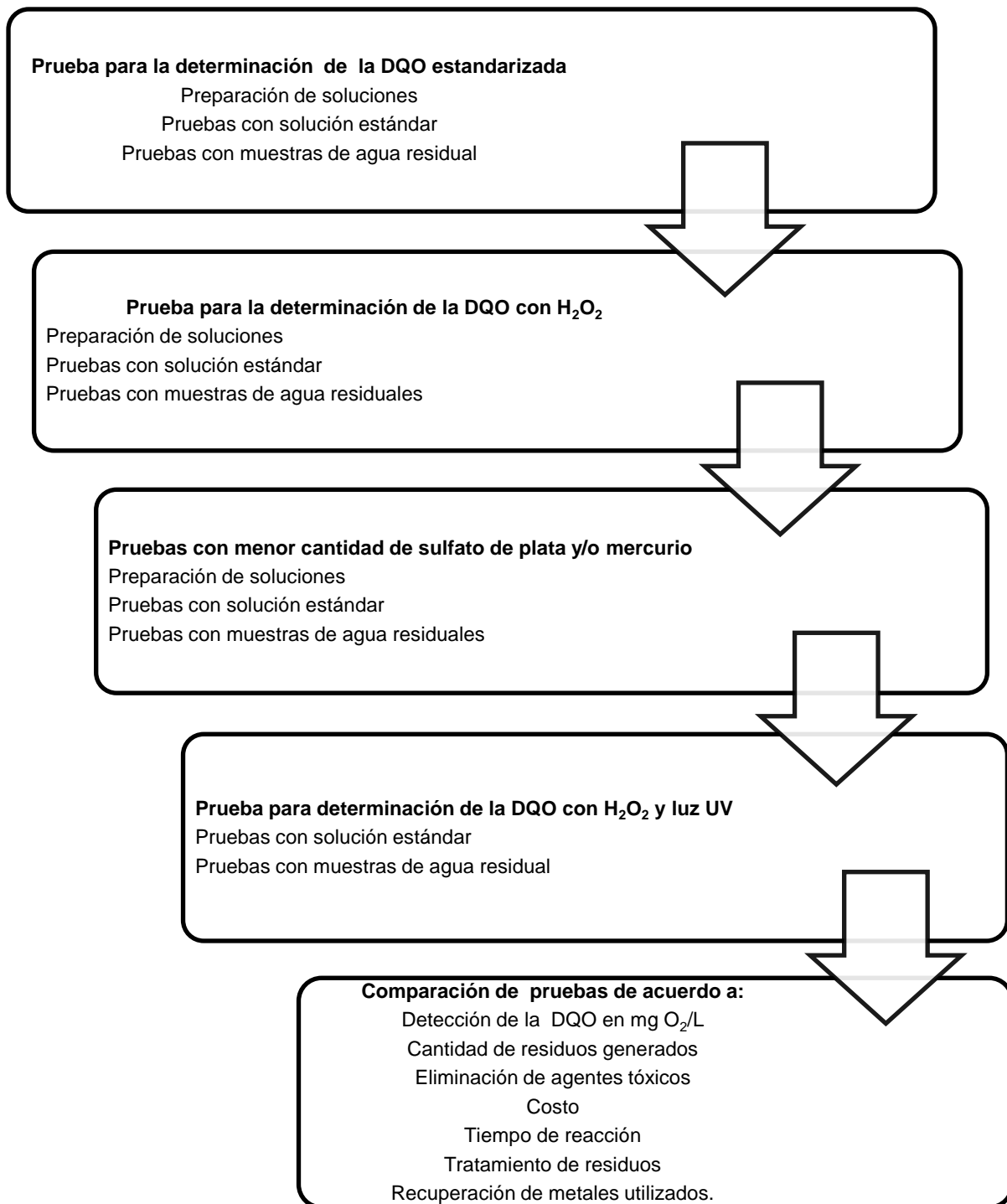
Voltamperograma del blanco de plata: Se colocó 1.00 mL de la solución de sulfato de plata en 9.00 mL de ácido perclórico realizando un barrido de potencial, para poder observar los picos de oxidación y reducción de la plata.

Blanco de mercurio (II): Se preparó una solución adicionando 9.00 mL de ácido perclórico y 1.00 mL de la solución de cloruro de mercurio (II) y se realizó un experimento de voltamperometría, para de igual manera ver los picos de oxidación y reducción del mercurio y compararlos con la muestra.

Una vez obtenidos los voltamperogramas de los blancos, se realizó una voltamperometría de los depósitos, adicionando una pequeña cantidad de depósitos en 9 mL de ácido perclórico. Se realizó lo mismo con la solución restante de la electrólisis, preparando una solución adicionando 9.00 mL de ácido perclórico y 1.00 mL de la solución restante y se realizó un barrido de potencial.

Para poder observar la metodología de una manera más compacta se puede observar el siguiente diagrama de flujo de experimentación, en el cual se muestran todos los métodos utilizados.

11. DIAGRAMA DE FLUJO DE EXPERIMENTACIÓN



Pie de Figura 11.1: Análisis de pruebas para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

RESULTADOS

15. RESULTADOS

En este apartado podemos encontrar todos los resultados que se obtuvieron de los diferentes métodos aplicados para la determinación de la DQO.

En la primera parte de este apartado se encuentran los resultados obtenidos al cambiar el agente oxidante tóxico y cancerígeno ($K_2Cr_2O_7$) por uno menos tóxico y más amigable con el medio ambiente (H_2O_2), realizándose pruebas con diversas muestras de agua residual los resultados obtenidos fueron publicados.

A continuación se observan los resultados generados al modificar las concentraciones del sulfato de plata, en la técnica de la DQO en donde es utilizado el H_2O_2 como agente oxidante, otra modificación es la aplicación de luz UV, realizando pruebas con diversas muestras de agua residual, estos resultados fueron enviados a una revista para su publicación.

Finalmente en la última parte de este apartado se muestran los resultados no publicados, dichos resultados hacen énfasis en el tratamiento de residuos generados en la determinación de la DQO con H_2O_2 como agente oxidante los cuales son tratados con un método electroquímico para recuperar la plata utilizada en dicho método.

15.1 ARTÍCULO PUBLICADO

En éste artículo se encuentran los resultados obtenidos con el cambio del agente oxidante tóxico y cancerígeno por uno más amigable con el medio ambiente.

1069

© IWA Publishing 2012 Water Science & Technology | 66.5 | 2012

Replacing dichromate with hydrogen peroxide in the chemical oxygen demand (COD) test

Patricia Carbajal-Palacios, Patricia Balderas-Hernández, Jorge G. Ibanez and Gabriela Roa-Morales

ABSTRACT

The widely used standard method for chemical oxygen demand (COD) involves hazardous chromium species, and its two-hour heating protocol entails a substantial amount of energy expenditure. In the present work we report a proof of concept for a major modification of this method in the range 10–800 mg_{COD}/L, whereby H₂O₂ is proposed as a replacement oxidizer. This modification not only reduces the use of unsafe chromium species but also allows for the use of milder conditions that decrease the total energy outlay. The results are comparable with those obtained either with the standard method or with a commercial Hach® kit.

Key words | chemical oxygen demand, dichromate, green chemistry, hydrogen peroxide, oxidation

Patricia Carbajal-Palacios
Patricia Balderas-Hernández
Gabriela Roa-Morales
Centro Conjunto de Investigación en Química
Sustentable UABMEX-UNAM,
Carretera Toluca-Atzacmulco Km 14.5,
50200 Toluca,
Mexico

Jorge G. Ibanez (corresponding author)
Centro Mexicano de Química Verde y Microescala,
Depto. de Ing. y C. Químicas,
Universidad Iberoamericana. Prof. Reforma 880,
01219 Mexico D.F.,
Mexico
E-mail: jorge.ibanez@uia.mx

INTRODUCTION

The enormous pressure on the world's water resources has prompted an increase in the application of analytical procedures to verify its quality. Among the multiple parameters analyzed, the amount of oxygen available for respiration and oxidation processes is of paramount importance. The widely used chemical oxygen demand (COD) test yields the equivalent amount of oxygen required to oxidize the organic matter contained in a water sample (in mg O₂/L), and it is applicable to continental waters, wastewaters, and any water containing appreciable amounts of organic matter (Zhang *et al.* 2007; Domini *et al.* 2009; Yao *et al.* 2009).

This method uses a strong oxidizer, K₂Cr₂O₇ ($E^0=1.36$ V) in the presence of a catalyst, Ag₂SO₄, for the oxidation of organics under acidic conditions (H₂SO₄). Certain inorganic substances may interfere as they are susceptible to oxidation, yielding high results. To prevent this, HgSO₄ is added as an inhibitor of halides and pseudo halides (e.g., iodide, sulfide, sulfite and the like) (Ai *et al.* 2004; Chen *et al.* 2005; Zhu *et al.* 2006). The procedure involves the addition of a known amount of oxidizer to the sample; the resulting mixture is then subject to thermal treatment in a digester. The low efficiency of this oxidizing step is responsible for the long digestion times required (ca. 120 min) (Boyles 1997; Sousa *et al.* 2007; Su *et al.* 2007; Berenguer 2009; Yao *et al.* 2009).

Alternative methods have been developed, although many pose their own challenges (e.g., higher costs) (Raposo *et al.* 2008; Domini *et al.* 2009; Vyrides & Stuckey 2009; Zhang *et al.* 2009). We have aimed at the development of a greener alternative based on the use of hydrogen peroxide as the oxidizer ($E^0=1.8$ V) to achieve the desired oxidation without the need for toxic chromates.

EXPERIMENTAL

The purpose of the following experimental series was to verify the feasibility of using peroxide to replace dichromate for COD determination. To this end, an appropriate wavelength for the analysis was firstly sought. As peroxide is known to be thermally unstable, we then tested its use at room temperature after different reaction times for several COD contents. Once an appropriate reaction time was selected, this peroxide method was used with different wastewater samples and the results compared with those obtained with the standard COD method and with the commercial Hach® kit. The procedures are described next:

- The solutions required for the standard COD determination were prepared according to an international protocol (APHA 1998) using K₂Cr₂O₇ (Reasol, 99.0%),

doi: 10.2166/wst.2012.288

H₂SO₄ (Fermont, 96.1%), HgSO₄ (Fermont, 98.4%), and Ag₂SO₄ (Fermont, 98.4%).

- (b) The solutions required for the COD determination with peroxide were prepared in the same manner as in (a), except that K₂Cr₂O₇ was replaced with H₂O₂. In order to provide a suitable amount of H₂O₂ for this purpose, we estimated the stoichiometric amount required for the oxidation of the sample with the highest COD in our range of interest and added it to every sample. The oxidizing solution was then prepared as follows: 5.2 mL of H₂O₂ (30%, J. T. Baker) was added to ca. 500 mL of the water sample followed by 167.0 mL of H₂SO₄ (Fermont, 96.1%) and 33.3 g of HgSO₄ (Fermont, 98.4%). This oxidizing mixture was then diluted to 1,000 mL with distilled water. The final room temperature digestion solution was prepared by mixing 1.5 mL of this last solution with 3.5 mL of the acidic catalyst solution and 2.5 mL of water. The acidic catalyst solution was prepared by dissolving 15.0 g of Ag₂SO₄ (Fermont, 98.4%) in 1 L of H₂SO₄ (Fermont, 96.1%); complete dissolution was achieved after 2 days and the resulting solution was then stored in an opaque container to prevent photodecomposition.
- (c) A 1,000 mg/L COD mother solution was prepared by drying potassium biphthalate (KHP, 100.0%, J.T. Baker) at 110 °C for 2 h and dissolving 0.8514 g in distilled water to a final volume of 1,000 mL. From this mother solution, standard dilutions were prepared as follows: 10, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 600, and 800 mg_{COD}/L.
- (d) For the standard COD determination, a built-in program was used in a Hach DR/4000U spectrophotometer that required a single check point at 620 nm. The digestion time in the digester was 120 min at 150 °C.
- (e) For the COD method using hydrogen peroxide, a suitable wavelength was sought by performing UV absorbance scans of the different reaction components from 200 to 300 nm in a Perkin Elmer (model Lambda 25) spectrophotometer. A three-fold purpose was desired here: (i) avoid interferences due to the natural absorbance peaks of all the components in the reaction mixture, (ii) prevent peroxide photodecomposition at high energy wavelengths, and (iii) obtain reasonable absorbance values for the reaction products.
- (f) A suitable oxidation time was determined for the H₂O₂ method by monitoring synthetic water samples in two COD ranges of interest: low COD (10–80 mgO₂/L) and high COD (100–800 mgO₂/L) after 60, 90, 100 and 120 min; the results were compared with those obtained

with the standard COD technique (120 min). Due to the highly oxidizing nature of the peroxide, samples treated with H₂O₂ were found not to require heating for the oxidation step.

- (g) Once a suitable oxidation time was established for the H₂O₂ method and an appropriate absorption wavelength was located, a calibration curve was built for each COD range by analyzing selected dilutions of the standard KHP solution in the Hach DR/4000U spectrophotometer using a 1 cm optical path quartz cell.
- (h) Lastly, the COD values obtained with the following three different methods applied to real wastewater samples were compared: (1) the standard technique, (2) the proposed method using peroxide, and (3) a commercial Hach[®] kit.

RESULTS AND DISCUSSION

To find a suitable wavelength for COD determination (and to visualize possible self-interferences), scans were first performed in solutions of the separate components of the digestion solution from 200 to 300 nm. Peaks were observed at ca. 209 and 225 nm in the acid catalyst solution (see Figure 1). Such peaks are also present in the digestion solution. In contrast neither the acid solution nor the peroxide absorbed substantially in the entire scan range. A wavelength that fulfills the three-fold purpose stated earlier was selected at 240 nm. Even though the KHP absorbance shown in the figure could interfere in the selected wavelength, this problem is actually minimal as

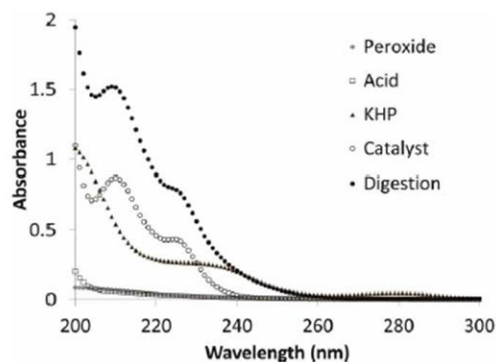


Figure 1 | UV screening scans. Peroxide solution: 0.0505 M H₂O₂. Acid solution: 8.76 M H₂SO₄. KHP solution: 0.2837 g_{KHP}/mL. Acidic catalyst solution: 15 g_{Ag₂SO₄}/L_{H₂SO₄}. Digestion solution: as described in (b).

the COD is a destructive test and thus no organics are left after the test so as to affect the method.

Once the appropriate wavelength for the H_2O_2 method was located, the need for a thermal digestion step in KHP solutions was evaluated by subjecting a set of samples to thermal treatment, whereas a spectator set was kept untreated. The solutions not subject to digestion yielded better results (i.e., closer to the values obtained using the standard method). This outcome facilitates the procedure and provides substantial energy savings.

Next, in order to find an appropriate oxidation reaction time to produce a linear absorbance plot, various KHP solutions were subjected to the H_2O_2 treatment described above for different reaction times: 60, 90, 100 and 120 min for the low (10–80 mgO_2/L , Figure 2) and high (100–800 mgO_2/L , Figure 3) COD ranges. The best linear responses were obtained at 120 min in both cases (see the trend lines); their different slopes required the two ranges to be treated separately. The variation of the results is rather small as can be seen in the error bars of Figures 2(b) and 3(b).

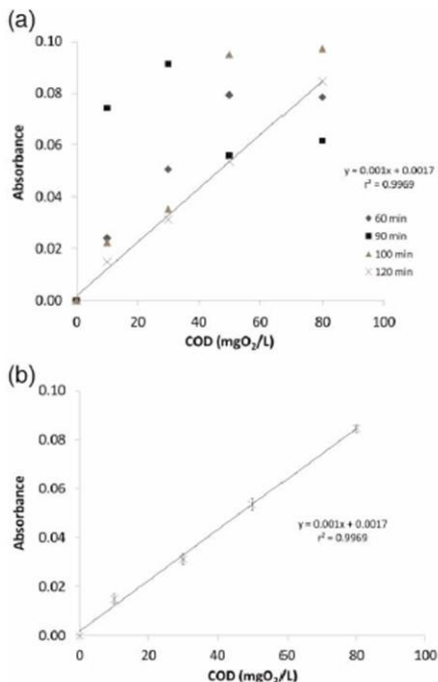


Figure 2 | (a) Absorbance as a function of concentration and reaction time for the low-COD range using the H_2O_2 method. Each data point represents the average of triplicate experiments. (b) The linear fit corresponds to data at 120 min, and the error bars are shown for each point.

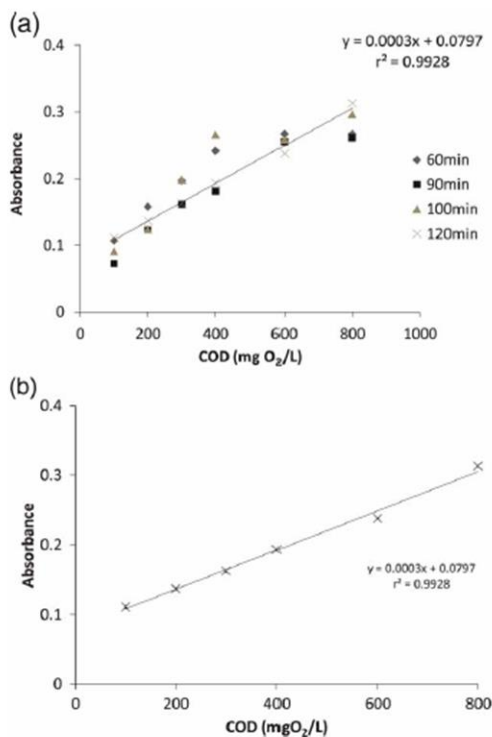


Figure 3 | (a) Absorbance as a function of concentration at different reaction times for the high-COD range using the H_2O_2 method. Each data point represents the average of triplicate experiments. (b) The linear fit corresponds to data at 120 min, and the error bars are shown in each point.

These findings were then used for the COD analysis (using peroxide) of several real samples as follows: (a) municipal wastewater, (b) household residual water, (c) industrial wastewater (from a local soda water company), (d) industrial wastewater (from a chocolate production company), and (e) industrial wastewater from a common collection point of ca. 200 industries (a 1/10 dilution was performed here previous to analysis). These results are compared with those obtained with the standard method as well as with a commercial Hach[®] kit. The findings using the three methods (standard, peroxide, and Hach[®] kit), including averages and standard deviations, are shown in Table 1.

Lastly a comparison is made of the three methods regarding the reagents and other requirements. Table 2 shows that the cost per sample with the proposed peroxide method is comparable with that with the standard method, and both are much lower than that with the Hach[®] kit. No heating is required in the first method, the goodness of the test is rather acceptable, and the need for dichromate is obviated.

Table 1 | Comparison of the standard, peroxide and Hach® kit methods for the COD determination of several real wastewater samples. All experiments were performed in triplicate

Method:	Standard	Peroxide	Hach® kit
(a) Municipal wastewater			
TEST 1	400.0	405.6	420.0
TEST 2	433.3	433.3	411.0
TEST 3	496.5	443.3	398.0
Average	443.3	427.4	409.7
Std. dev.	49.0	19.5	11.1
(b) Household wastewater			
TEST 1	452.1	422.1	420.0
TEST 2	433.3	416.3	400.0
TEST 3	433.3	411.5	420.0
Average	439.6	416.6	413.3
Std. dev.	10.9	5.3	11.6
(c) Industrial wastewater (from a local soda water company)			
TEST 1	112.3	115.7	110.0
TEST 2	111.9	116.6	112.0
TEST 3	112.4	113.0	113.0
Average	112.2	115.2	111.7
Std. dev.	0.3	1.8	1.5
(d) Industrial wastewater (from a chocolate production company)			
TEST 1	276.9	297.1	270.0
TEST 2	246.1	280.0	270.0
TEST 3	276.9	294.3	290.0
Average	266.6	290.5	276.7
Std. dev.	17.8	9.2	11.6
(e) Industrial wastewater from a common collection point of ca. 200 industries			
TEST 1	2,491.3	2,551.4	2,376.0
TEST 2	2,387.5	2,536.1	2,510.0
TEST 3	2,352.9	2,523.1	2,480.0
Average	2,410.6	2,536.9	2,455.3
Std. dev.	72.0	14.2	70.3

CONCLUSIONS

A proof of concept for the substitution of the oxidizer $K_2Cr_2O_7$ by H_2O_2 in COD tests for synthetic and industrial wastewaters is given. Appropriate conditions were found for its application in the 10–800 mg_{COD}/L concentration range. This aspect is an effort towards greening the standard COD test by replacing toxic dichromate with the more environmentally friendly hydrogen peroxide, and by drastically

Table 2 | Comparison of reagents, energy and costs for the three methods used for the COD determination

Reagents and parameters	Standard	Peroxide	Hach® kit
$K_2Cr_2O_7$	Yes	No	Not specified in the commercial product
$HgSO_4$	Yes	Yes	
H_2SO_4	Yes	Yes	
H_2O_2	No	Yes	
Ag_2SO_4	Yes	Yes	
Waste (mL)	75	75	75
Electric power needed	Yes	No	Yes
Heating time (min)	120	0	120
Goodness of the test	Very good, the results are statistically comparable with the Hach® kit	Very good, the results are statistically comparable with the Hach® kit	Very good
Economic cost per 10 determinations (US dollars)	1.80	1.78	12.31

reducing energy expenditure through avoiding the need for a long heating step for thermal digestion.

ACKNOWLEDGEMENT

The use of space and materials at FQ-UAEM and CCIQS is gratefully acknowledged as well as financial aid provided by CONACYT. Dr Verónica Martínez (Centro Interamericano de Recursos para el Agua) provided helpful comments and suggestions.

REFERENCES

- Ai, S., Li, J., Yang, Y., Gao, M., Pan, Z. & Jin, L. 2004 Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano- $TiO_2-K_2Cr_2O_7$ system. *Analytica Chimica Acta* **509**, 237–341.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation) 1998 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Berenguer, A. 2009 COD Analysis (COD Measurement in Real Time). SGITT-OTRI (Universidad de Alicante). Available

- from: <http://www.ua.es/otri/es/areas/ttot/docs/TO-COD-ESP.pdf> (accessed: 20 Dec. 2011).
- Boyles, W. 1997 *The Science of Chemical Oxygen Demand. Technical Information Series Booklet 9*. Hach Company, USA.
- Chen, J., Zhang, J., Xian, Y., Ying, X., Liu, M. & Jin, L. 2005 Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. *Water Research* **39**, 1340–1346.
- Domini, C. E., Vidal, L. & Canals, A. 2009 Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound- assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrasonics Sonochemistry* **16**, 686–691.
- Raposo, F., Rubia, M. A., Burja, R. & Alaiz, M. 2008 Assessment of a modified optimized method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solids content. *Talanta* **76**, 448–453.
- Sousa, A. C., Lucio, M. M., Neto, B. O., Marcone, G., Pereira, A., Dantas, E., Fragoso, W., Araujo, M. & Galvão, R. 2007 A method for determination of COD in a domestic wastewater treatment plant by using near-infrared reflectance spectrometry of seston. *Analytica Chimica Acta* **588**, 231–236.
- Su, Y., Li, X., Chen, H., Lv, Y. & Hou, X. 2007 Rapid, sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence. *Microchemical Journal* **87**, 56–61.
- Vyrides, I. & Stuckey, D. C. 2009 A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. *Bioresource Technology* **100**, 979–982.
- Yao, H., Wu, B., Qu, H. & Cheng, Y. 2009 A high throughput chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand in waters. *Analytica Chimica Acta* **633**, 76–80.
- Zhang, S., Li, L., Zhao, H. & Li, G. 2009 A portable miniature UV-LED-based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater. *Sensors Actuators* **141**, 634–64.
- Zhang, Z., Yuan, Y., Fang, Y., Liang, L., Ding, H. & Jin, L. 2007 Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. *Talanta* **73**, 523–528.
- Zhu, L., Chen, Y., Wu, Y., Li, X. & Tang, H. 2006 A surface fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Analytica Chimica Acta* **571**, 242–247.

First received 23 January 2011; accepted in revised form 17 April 2012

15.2 ARTÍCULO ENVIADO

La siguiente carta de envío muestra la información de la revista a la cual fue enviado el artículo titulado Reagents and Reaction Time Reduction in the Determination of Chemical Oxygen Demand (COD).

Mensaje reenviado -----

De: **Water Science and Technology** <em@editorialmanager.com>

Para: **Patricia Balderas-Hernández** <patbh2003@yahoo.com.mx>

Enviado: **Viernes, 9 de octubre, 2015 14:09:22**

Asunto: **Submission Confirmation for Reagents and Reaction Time Reduction in the Determination of Chemical Oxygen Demand (COD).**

Dear Dr. Balderas-Hernández,

Your submission entitled "Reagents and Reaction Time Reduction in the Determination of Chemical Oxygen Demand (COD)." has been received and will now be peer reviewed for possible publication in the journal Water Science and Technology

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to Editorial Manager as an author. The URL is <http://wst.edmgr.com/>.

You will shortly be notified of the reference number assigned to your submission.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Michelle Herbert

Journals Production Assistant

Water Science and Technology

El artículo titulado Reagents and Reaction Time Reduction in the Determination of Chemical Oxygen Demand (COD), muestra los resultados obtenidos al disminuir la concentración del sulfato de plata además de la aplicación de luz UV para acelerar la reacción.

Reagents and Reaction Time Reduction in the Determination of Chemical Oxygen Demand (COD).

Patricia Carbajal-Palacios,¹ Patricia Balderas-Hernández,^{1,*} Gabriela Roa-Morales,¹
Jorge G. Ibanez.²

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable Uaemex-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, 50200 Toluca, México. 2. Mexican Center for Green and Microscale Chemistry, Dept. of Eng. and Chemical Sciences, Universidad Iberoamericana. Prol. Reforma 880, 01219 México, D.F. México.

*Corresponding author email: patbh2003@yahoo.com.mx;

Tel: +52(55)5950 4168, +52(55)5950 4074.

SUMMARY

The assesment of water quality typically involves the determination of its chemical oxygen demand (COD). This method is performed in an acidic medium, using potassium dichromate as oxidizing agent, mercury(II) sulfate as halide inhibitor, and silver sulfate as catalyst. Samples are digested for two hours, and the resulting absorbances are read in a spectrophotometer. Unfortunately the required reagents used are harmful and the reaction times are rather long. We have reported earlier the sucessful use of H₂O₂ as an alternative, environmentally friendlier oxidizing agent. In the present work a protocol has been devised and tested to halve the amount of silver sulfate required, and with a judicious use of UV light this greatly reduces the reaction time thus yielding a faster and more environmentally sound technique.

Keywords: COD, Hydrogen Peroxide, UV light, Silver Sulfate.

INTRODUCTION

Despite the undeniable economic importance of key industries, the concomitant effluent production often increases the amount of toxic substances released into water bodies that affects aquatic ecosystems [Ledakowics et al. 2001; Kusic et al. 2006]. Some industrial effluents are rich in dissolved organic matter, a fraction of which is difficult to degrade and remains after biological treatment [Quintero and Cardona 2010].

Among the different techniques that measure water quality, the chemical oxygen demand (COD) is prominent as a measure of the amount of oxygen required to oxidize the organic matter present [Domini et al 2009; Zhang et al. 2009]. The standardized method involves the use of $K_2Cr_2O_7$ ($E^0 = 1.36$ V) in the presence of a catalyst (Ag_2SO_4) for the oxidation of organic compounds under acidic conditions (H_2SO_4). Certain inorganic substances present in the environment interfere since they are also susceptible to oxidation, thus elevating the COD results. To prevent this, $HgSO_4$ is added as halide and pseudohalide inhibitor (e.g., chloride, iodide, sulfur, sulfites, etc.) [Ai et al. 2004; Chen et al. 2005; Zhu et al. 2006]. The procedure involves the addition of a known amount of oxidizer to the sample; the resulting mixture is then subjected to heat treatment in a digester for two hours at 150 °C [Sousa et al. 2007; Su et al. 2007; Yao et al. 2009; Berenguer, 2015].

Alternative methods have been developed, although many pose their own challenges (including higher costs) [Raposo et al. 2008; Domini et al. 2009; Vyrides & Stuckey, 2009; Zhang et al. 2009]. A greener alternative has been developed based on the use of hydrogen peroxide ($E_0 = 1.78$ V) to achieve the desired oxidation without the need for toxic chromates [Gogate et al. 2003; Quintero et al. 2010; Carbajal-Palacios et al. 2012].

The combination of oxidizing agents and UV irradiation is particularly interesting [Alnaizy and Akgerman, 2000; Benítez et al. 2011; Litter et al. 2012] since for example the UV/ H_2O_2 combined method generates $\cdot OH$ radicals, capable of transforming various toxic organic compounds into less dangerous, biodegradable products [Gogate et al. 2004] or even into CO_2 . In fact, Advanced Oxidation Processes (AOPs) rely on this radical generation for the treatment of effluents. Examples of AOPs include the use of ozone (O_3), hydrogen

peroxide (H_2O_2), and ultraviolet radiation (UV) [Chidambara et al. 2005; Kusic et al. 2006; Farmer and Cardona, 2009; Benitez et al. 2011].

Hydrogen peroxide has been used for several years for the treatment of industrial effluents and potable water, mainly with the aim of removing organic matter [USP technologies, 2015]. H_2O_2 is a versatile oxidant, with an oxidation potential greater than that of chlorine, chlorine dioxide or potassium permanganate and is capable of producing hydroxyl radicals via catalysis either in the presence or absence of radiation [Luis de Mattos et al. 2003]. By simply adjusting factors such as pH, temperature, dose, reaction time and the nature and amount of catalysts, H_2O_2 can oxidize different complex organic compounds into simpler, less toxic and more biodegradable species [Nilsun, 1999; Alnaizy and Akgerman, 2000]. The generation of highly oxidizing and reactive species in the reaction medium like the superoxide anion radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$), the hydroperoxide anion (HOO^-) and the highly reactive and non-selective hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) increases such degradation rates. These species firstly attack unsaturated centers (e.g., chromophores) and then the rest of the organic moieties [Gogate 2004].

The purpose of the present work was to verify the viability of using hydrogen peroxide as oxidizing agent for the COD determination in order to reduce reaction times with the help of UV light and to decrease the required amounts of the harmful Ag_2SO_4 catalyst.

EXPERIMENTAL

The preparation of solutions and the experimental procedures for the proposed COD determination are described next.

1. Preparation of solutions.

1.1 Method #1 (Standardized technique). The solutions for the standard COD determination were prepared in accordance with international standards [APHA, 1998] using $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Reasol, 99.0%), H_2SO_4 (Fermont, 96.1%), HgSO_4 (Fermont, 98.4%), and Ag_2SO_4 (Fermont, 98.4%).

1.2 Method #2 (H_2O_2 as the oxidizing agent). Solutions were prepared as in 1.1, except that $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ was replaced by H_2O_2 . The stoichiometric amount of H_2O_2 required for the oxidation of the sample with the largest COD in the range of interest of this work was used throughout this procedure. The oxidizing solution was prepared by adding 5.2 mL H_2O_2 (J. T. Baker, 30%) to 500.0 mL of the water sample, followed by 167.0 mL of H_2SO_4 and 33.3032 g of HgSO_4 . This mixture was then diluted to 1000 mL with distilled water [Carbajal-Palacios et al. 2012]. The acidic catalyst solution was prepared as in 1.1.

1.3 Method #3 (Decreased amount of Ag_2SO_4). The catalytic solution for the experiments aimed at achieving a silver sulfate decrease was prepared dissolving 7.5015 g of Ag_2SO_4 in 1 L of H_2SO_4 . Complete dissolution was achieved after two days and the resulting solution was stored in an opaque container to prevent its photodecomposition. The oxidizing solution was prepared as in 1.2.

1.4 Method #4 (With UV irradiation). The oxidant solution was prepared as in 1.2 and the catalyst solution was prepared as in 1.3. UV light was then irradiated onto the sample to decompose H_2O_2 and reduce reaction time (Mineral light camp, model UVGL-58, multiband UV-254/366 nm, 18 W). Several exposure times were tested in triplicate: 30, 40, 50 and 60 min.

2. COD Determination

2.1 Decrease of the Ag_2SO_4 concentration (Method #3).

Two different concentrations of Ag_2SO_4 were tested: 0.0481 M (standard concentration) and 0.0241 M.

2.2 Decrease of reaction time with UV light (Method #4).

Samples were exposed to UV light during 30, 40, 50 or 60 min.

2.3 Tube preparation and absorbance readings

i) 1000 mg_{COD}/L-stock solutions were prepared for each of the four methods described above by drying potassium hydrogen phthalate (KHP, 100%, J.T. Baker) at 110 °C during 2 h and dissolving 0.8514 g in distilled water to a final volume of 1000.0 mL. Standard dilutions were then prepared from such stock solutions as follows: 30, 40, 50, 70, 90, 100, 200, 300, 400, 500, and 600 mg of COD / L.

ii) The final digestion solution was prepared for each method by mixing 1.5 mL of the corresponding oxidizer, 3.5 mL of the catalyst solution and 2.5 mL of water or sample.

iii) For the standard COD determination a calibration curve was obtained as described in the international standard [APHA, 1998] using a UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer, Lambda 25) as follows:

- Method #1: The solutions were digested for 2 h at 150 °C and their absorbances read at 620 nm.
- Methods #2 and #3: The solutions were digested for 2 h at ambient temperature.
- Method #4: The solutions were digested for 1 h at ambient temperature under UV radiation and their absorbances read at 420 nm.

iv) A calibration curve was developed for each COD range (low/high, see below) by analyzing selected dilutions of the KHP standard solution using a 1-cm optical path quartz cell in the UV-Vis spectrophotometer.

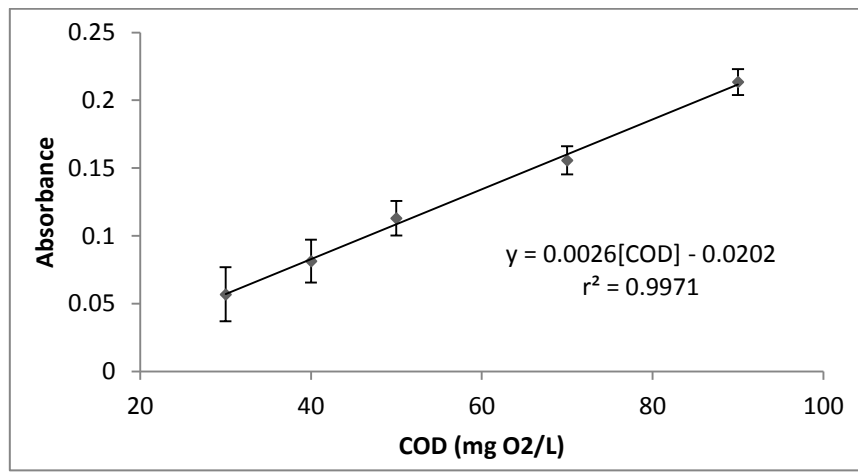
v) These four COD determination methods were applied to real industrial wastewater samples and the results are compared below.

RESULTS AND DISCUSSION

Decrease of the Ag_2SO_4 concentration

Quintuplicate tests were performed with each of the two different Ag_2SO_4 concentrations. Halving the original concentration to 0.024 M yielded a very good linear correlation, as shown in Figures 1a (low COD range, 30-90 $\text{mg O}_2/\text{L}$) and 1b (high COD range, 100-600 $\text{mg O}_2/\text{L}$). It is noteworthy that the standard deviations are larger in the low range determinations; nonetheless these values are still small.

(a)



(b)

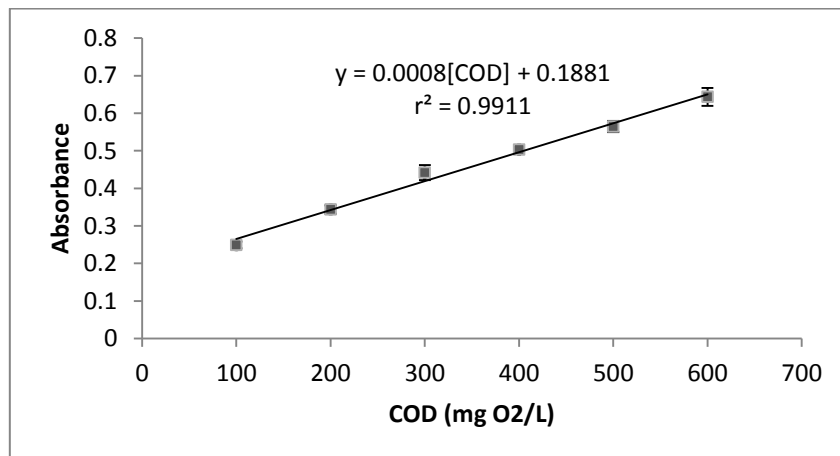


Figure 1: Calibration curves for two COD ranges:

a) low COD range, 30-90 $\text{mg O}_2/\text{L}$ and b) (high COD range, 100-600 $\text{mg O}_2/\text{L}$)

Attempts to halve the standard HgSO_4 concentration yielded a nonlinear response with COD concentration and therefore were not pursued any further.

Industrial samples

The following industrial wastewater samples were tested from: (a) cattle slaughterhouse, (b) municipal wastewater plant (Toluca North Plant), (c) municipal wastewater plant (Cerro de la Estrella), (d) chocolate production, and (e) wastewater combined from diverse industries (undisclosed upon request). (Due to the high COD concentrations, a 1/10 dilution had to be performed before analysis. COD results (including averages and standard deviations) are shown in Table 1.

Table 1. Quintuplicate COD determinations of industrial wastewater samples (methods #1, 2 and 3).

COD, mg/L

	Method 1	Method 2	Method 3
(a) Cattle slaughterhouse			
test1	1880	1823	1723
test 2	1743	1810	1823
test 3	1620	1692	1637
test 4	1586	1743	1586
test 5	1734	1702	1578
<i>Average</i>	1712	1754	1669
Standard deviation	116.0	60.5	103.5

(b) Municipal wastewater plant (Toluca North Plant)			
test1	1093	1234	1035
test 2	1283	1178	1321
test 3	950.0	1235	1173
test 4	1132	1089	1245
test 5	1265	1157	1087
<i>Average</i>	1144	1179	1172
Standard deviation	136.5	60.8	115.5

(c) Municipal wastewater plant (Cerro de la Estrella)			
test1	1616	1734	2135
test 2	2023	1823	2046
test 3	1784	1935	1939
test 4	1801	2021	2178
test 5	1698	1690	1724
<i>Average</i>	1784	1841	2004
Standard deviation	152.3	137.3	181.5

(d) Chocolate production wastewater

test1	3303	3358	3548
test 2	3440	3194	3465
test 3	3270	3254	3239
test 4	3281	3246	3294
test 5	3343	3134	3198
Average	3327	3237	3349
Standard deviation	68.8	82.8	151.0

(e) Wastewaters combined from diverse industries

test1	2126	2135	2235
test 2	2116	2198	1944
test 3	1906	2045	2176
test 4	1973	1987	2198
test 5	2054	2233	2231
Average	2035	2120	2157
Standard deviation	94.5	102.9	121.4

The results obtained with methods #2 and #3 are compared below to those with the standard method #1 by means of Fisher's test (i.e., comparison of variances) to evaluate their performance with respect to the standardized test. The results are shown in Table 2.

Table 2. F-values from Fisher's tests methods #2 and #3 with different wastewater samples

(F from reference tables at the 95% confidence level = 6.388).

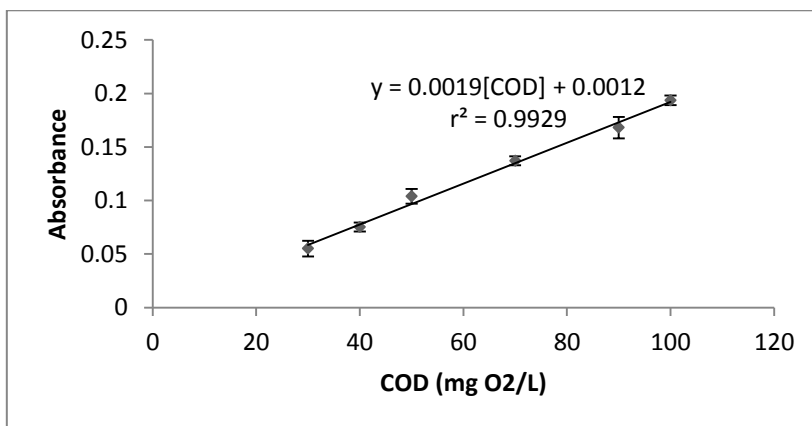
Plant/Method	Slaughterhouse	North Plant	Cerro de la Estrella	Chocolate Company	Diverse Industries
Method 2	3.681	5.042	1.231	1.450	1.187
Method 3	1.256	1.396	1.419	0.207	1.651

As observed in Table 2, all of the F-values obtained from the experiments are considerably smaller than the reference value obtained from tables (i.e., $F = 6.388$ at the 95% confidence level) which validates the procedures of the proposed greener methods that use H_2O_2 and reduce the Ag_2SO_4 requirement.

Decrease of reaction time with UV light

In order to decrease the reaction time required for method #3, samples were irradiated with UV light (i.e., method #4) during different times: 30, 40, 50 and 60 min. Linear results were only obtained at 60-min irradiation times. Calibration curves were obtained for both COD ranges: (a) low range, 30-90 $mg\ O_2/L$, and (b) high range, 100-600 $mg\ O_2/L$ with the corresponding standard solutions. Good linear correlations were obtained, as shown in Figures 2a and 2b. Again, it is noteworthy that the standard deviations are larger in the low range determinations; nonetheless these values are still small.

(a)



(b)

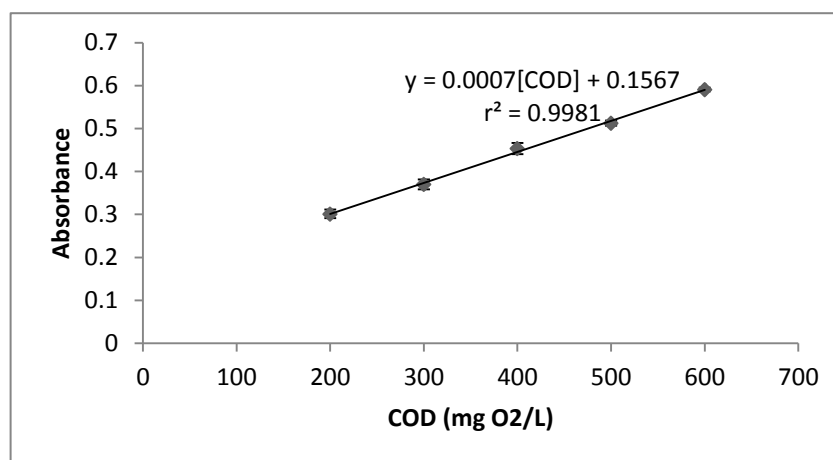


Figure 2: Calibration curves for the UV-irradiated (60 min) samples for two ranges: a) low COD range (30-100 mg O₂/L), and (b) high COD range (from 200-600 mg O₂/L). Quintuplicate tests were then conducted with industrial wastewater samples from the same sources as above. COD results (including averages and standard deviations) obtained with the four methods are shown in Table 3.

Table 3. Quintuplicate COD determinations of real wastewater samples. Comparison of results obtained with the four methods described above.

	COD, mg/L			
	Method 1	Method 2	Method 3	Method 4
(a) Cattle slaughterhouse				
test1	1698	1731	1332	1156
test 2	1805	1609	1270	1525
test 3	1709	1721	1358	1193
test 4	1584	1768	1418	1028
test 5	1592	1635	1135	1429
Average	1678	1693	1303	1266
Standard deviation	91.9	67.5	108.0	204.9

(b) Municipal wastewater plant (Toluca North Plant)

test1	1032	817	910.0	985
test 2	984	1072	1060	1039
test 3	1038	893	1222	1076
test 4	1062	1143	952	939
test 5	976	1088	1102	1115
Average	1018	1002	1049	1031
Standard deviation	37.2	140.1	124.2	70.5

(c) Municipal wastewater plant (Cerro de la Estrella)

test1	1726	1770	1744	1815
test 2	1805	1773	1646	1602
test 3	1694	1623	1746	1595
test 4	1685	1886	1784	1912
test 5	1807	1772	1721	1695
Average	1744	1765	1728	1724
Standard deviation	59.1	93.1	51.4	137.8

(d) Chocolate production wastewater

test1	2632	2750	2521	2597
test 2	2781	2763	2570	2844
test 3	2590	2802	2618	2671
test 4	2652	2591	2675	2737
test 5	2811	2802	2757	2788
Average	2693	2741	2628	2727

Standard deviation	97.0	87.0	92.0	97.0
---------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------

(e) Wastewater combined from diverse industries

test1	1867	1863	2021	1885
test 2	1998	1941	1807	1974
test 3	2007	1870	1895	2054
test 4	1986	1929	2018	1984
test 5	1897	1966	1951	1850
Average	1951	1914	1938	1949
Standard deviation	64.1	45.4	90.2	81.8

From Table 3 it is clear that the results are very similar among the four methods. As above, the results obtained with methods #2, #3 and #4 are compared below to those with the standard method #1 by means of Fisher's test (i.e., comparison of variances).

Table 4. F-values from Fisher's test for methods #2, #3 and #4 with different wastewater samples.

(F from reference tables at the 95% confidence level = 6.388).

Plant/Method	Slaughterhouse	North Plant	Cerro de la Estrella	Chocolate Company	Diverse Industries
Method 2	1.856	14.180	2.487	1.245	1.996
Method 3	1.381	11.150	1.319	1.113	1.976
Method 4	4.969	3.592	5.448	1.001	1.627

As observed in Table 4, all of the F-values obtained from the experiments (except those of the unusually turbid Toluca North Plant wastewaters) are smaller than the reference value obtained from tables (i.e., $F = 6.388$ at the 95% confidence level) which validates the procedure of this proposed greener method that uses UV-irradiated H_2O_2 .

Some of the results in Tables 1 and 3 obtained with different methods are rather similar. This is possibly due to the presence of simple organic compounds that are easily oxidizable and thus display a similar behavior with different methods, while greater differences mean a greater resistance to oxidation.

In order to better assess the practicability of the different methods, a summary is now presented of the reagents and quantities used in each one as well as the reaction times and the use of electrical energy or lamps. See Table 5.

Table 5. Comparison of reagents and materials used in each technique.

Reagents and materials	Method 1 (Standard)	Method 2 (Peroxide)	Method 3 (Peroxide and half Ag_2SO_4)	Method 4 (Peroxide, half Ag_2SO_4 and UV light)
$K_2Cr_2O_7$	Yes	No	No	No
$HgSO_4$	Yes	Yes	Yes	Yes
H_2SO_4	Yes	Yes	Yes	Yes
H_2O_2	No	Yes	Yes	Yes
Ag_2SO_4	Yes	Yes	Half concentration	Half concentration
Waste generated (mL)	75	75	75	75
Heating time	120	0	0	0

(min)				
Reaction time (min)	120	120	120	60
Use of UV light	No	No	No	Yes
Additional electrical power required	Yes	No	No	Yes
Goodness (F-test, see text)	Good	Good	Good	Good
Cost of 10 Tests (\$USD)	1.54	1.46	1.02	1.02

CONCLUSIONS

A greener, faster and cheaper method for COD determination is validated which decreases the toxicity of the standard method by replacing the oxidizing agent $K_2Cr_2O_7$ with H_2O_2 , and by halving the concentration of Ag_2SO_4 . The reaction time is also halved with the help of the UV light.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (FQ-UAEM) and Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) for facilitating the use of space, materials and reagents, as well as to CONACyT for financial assistance. We acknowledge help and comments by Dr. Rosa María Gómez Espinosa (CCIQS).

REFERENCES

- Ai S., Li J., Yang Y., Gao M., Pan Z. and Jin L. 2004 Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. *Analytica Chimica Acta*, 509, 237 - 341.
- Alnaizy R. and Akgerman A. 2000 Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4, 233 - 244.
- APHA (American Public Health Association) AWWA (American Water Works Association) WEF (Water Environment Federation), (1998). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". Washington DC.
- Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., Roldan G. and Casas F. 2011 Comparison of different chemical oxidation treatments. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1149 -1156.
- Berenguer A. 2015 COD Analysis (COD Measurement in Real Time). SGITT-OTRI (Universidad de Alicante). <http://sgitt-otri.ua.es/es/empresa/documentos/to-cod-eng.pdf> (accessed: 16 june 2015).
- Carbajal-Palacios P., Balderas-Hernández P., Ibanez J. G. and Roa-Morales G. 2012 Replacing dichromate with hydrogen peroxide in the chemical oxygen demand (COD) test. *Water Science and Technology*, 66, 1069 - 1073.
- Chen J., Zhang J., Xian Y., Ying X., Liu M. and Jin L. 2005 Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. *Water Research*, 39, 1340 - 1346.
- Chidambara Raj C. B. and Li Quen H. 2005 Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*, 60, 5305 - 5311.

Domini C. E., Vidal L. and Canals A. 2009 Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave and ultrasound-assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 686 - 691.

Gogate P. R. and Pandit A. B. 2004 A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501 - 551.

Kusic H., Koprivanac N. and Loncaric B. A. 2006 Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*, 123, 127 - 137.

Ledakowics S., Solecka M. and Zylla R. 2001 Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*, 89, 175 -184.

Litter M. I. 2001 Advanced Oxidation Technologies: Solar technologies. Collective text, Unit of Chemical Activity. National Commission of Atomic Energy, General San Martín National University, Argentina, Chapter 5, 73 – 80 (In Spanish).

Luiz de Mattos I., Antonelli S. K., Delphini B. A. and Fernandes J. R. 2003 Hydrogen peroxide: Significance and chemical determination. *Quimica Nova*, 26, 373 – 380 (In Portuguese).

Nilsun H. I. 1999 Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, 33, 1080 - 1084.

Quintero L. and Cardona S. 2010 Technologies for the decolorization of dyes: Indigo and indigo carmine. *Dyna*, 77, 731 - 386.

Raposo F., Rubia M. A., Burja R. and Alaiz M. 2008 Assessment of a modified optimized method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solids content. *Talanta*, 76, 448 - 453.

Sousa A. C., Lucio M. M., Neto B. O., Marcone G., Pereira A., Dantas E., Fragoso W., Araujo M. and Galvão R. 2007 A method for determination of COD in a domestic wastewater treatment plant by using near-infrared reflectance spectrometry of seston. *Analytica Chimica Acta*, 588, 231 -236.

Solutions for a clean environment (USP technologies). 2015. Hydrogen Peroxide (H₂O₂) is a powerful oxidizer <http://www.h2o2.com/products-and-services/us-peroxide-technologies.aspx?pid=112&name=Hydrogen-Peroxide>. (Accessed: 16 June 2015).

Vyrides I. and Stuckey D. C. 2009 A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. *Bioresource Technology*, 100, 979 - 982.

Yao H., Wu B., Qu H. and Cheng Y. 2009 A high throughput chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand in waters. *Analytica Chimica Acta*, 633, 76 - 80.

Zhang S., Li L., Zhao H. and Li G. 2009. A portable miniature UVLED- based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater. *Sensors Actuators*, 141, 634 -64.

Zhu L., Chen Y., Wu Y., Li X. and Tang H. 2006. A surface fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Analytica Chimica Acta*, 571, 242 - 247.

15.3 TRATAMIENTOS DE RESIDUOS: RESULTADOS NO PUBLICADOS

Con la finalidad de ayudar más a la prevención de la contaminación y al medio ambiente, trataron los residuos generados en éste trabajo, para con ello generar residuos con menor toxicidad y tratar de recuperar algún reactivo o compuesto que pudiese volver a usarse.

Primero para saber cómo se tenían en el medio algún metal o ambos, se realizaron los diagramas de distribución de especies correspondientes, los cuales indican qué especie se tiene en el medio dependiendo del pH y en qué fracción. En las figuras 15.3.1, 15.3.2 se muestran los diagramas realizados con el programa Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA[®], 2004). La figura m15.3.1 muestra el diagrama de especies de plata en presencia de SO_4^{2-} , en el cual se puede observar que predomina la especie de sulfato de plata (Ag_2SO_4) debido a la gran cantidad de iones sulfato que tenemos en el medio. En la figura 15.3.2 se observa el diagrama de especies del mercurio de igual manera en presencia de SO_4^{2-} , sobresaliendo a pH ácido la especie de sulfato de mercurio con sulfato ($\text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{2-}$), de igual manera se concluye que la cantidad de iones sulfato afecta en gran medida en este caso.

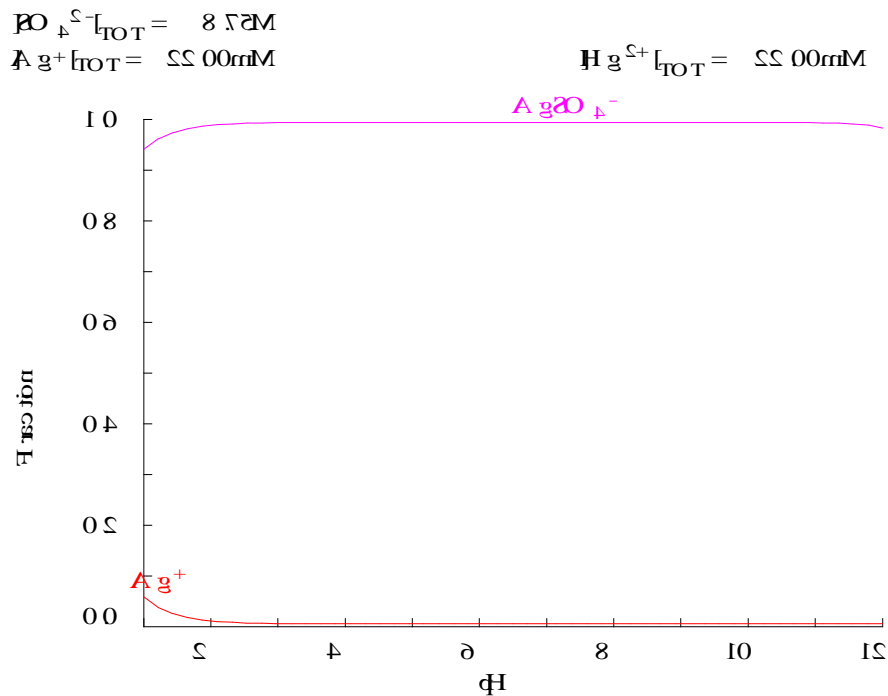


Figura 15.3.1: Diagrama de distribución de especies de plata elaborado con el programa de MEDUSA (MEDUSA[®], 2004)

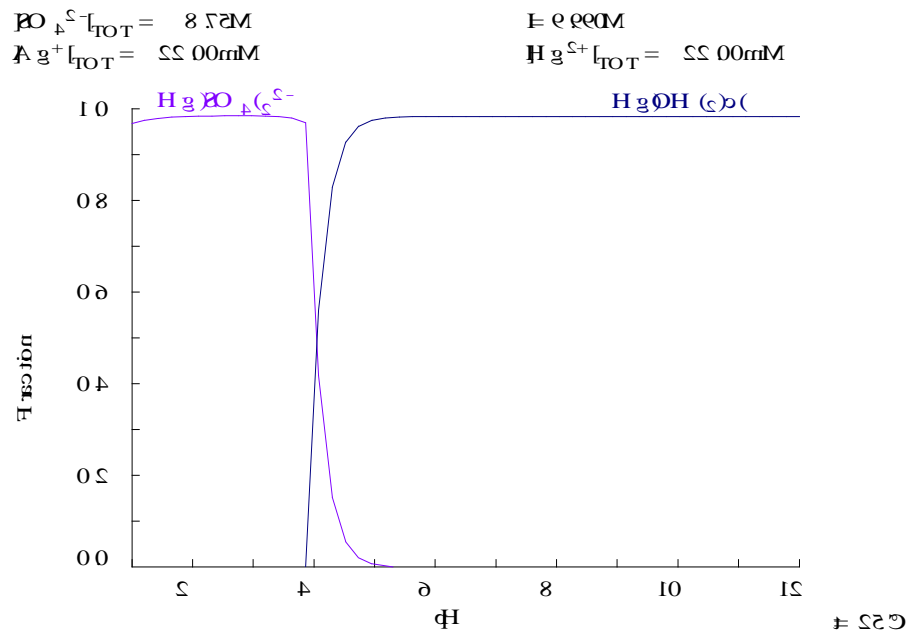


Figura 15.3.2: Diagrama de distribución de especies del mercurio. elaborado con el programa de MEDUSA, (MEDUSA[®], 2004).

Se planteó un tratamiento de residuos por medio de electrólisis para la recuperación de los metales utilizados como sales en la determinación de la demanda química de oxígeno, con la finalidad de ser reusados.

Para la electrólisis que se realizó se utilizaron electrodos de titanio usados porque es un material inerte, excelente reproducción de potencial, entre otras razones. A la solución se le aplicó una corriente de 0.500 A, la cual solo duró alrededor de 5 minutos, parándose en ese momento el tratamiento, ya que la corriente bajaba hasta cero.

Una vez obtenidos los depósitos de la electrólisis, éstos se recuperaron de los electrodos y del fondo del vaso para redissolverlos en ácido nítrico al 10%. **y eliminar impurezas, se evaporo todo el ácido recolectando de esta manera los depósitos.**

Enseguida se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a los depósitos como se menciona en el apartado de metodología, para poder realizar una comparación de los voltamperogramas generados con los de las soluciones estándar de mercurio y plata antes realizados.

Todos los potenciales descritos en ésta sección son referidos al electrodo de Ag/AgCl como referencia.

Para el estándar de plata se realizó un barrido de potencial de -0.500 a 0.700 V; el estándar de mercurio se realizó en un intervalo de -0.450 a 0.650 V.

El barrido de potencial de los depósitos se realizó en un intervalo de -0.490 a 0.800 V, que es donde se pueden encontrar los metales en estudio (mercurio y plata).

Los voltamperogramas de los estándares de plata y mercurio se muestran en las figuras 15.3.3 y 15.3.2 los cuales sirvieron de referencia para comparar los voltamperogramas de los depósitos. En ellos podemos observar los picos característicos de cada metal.

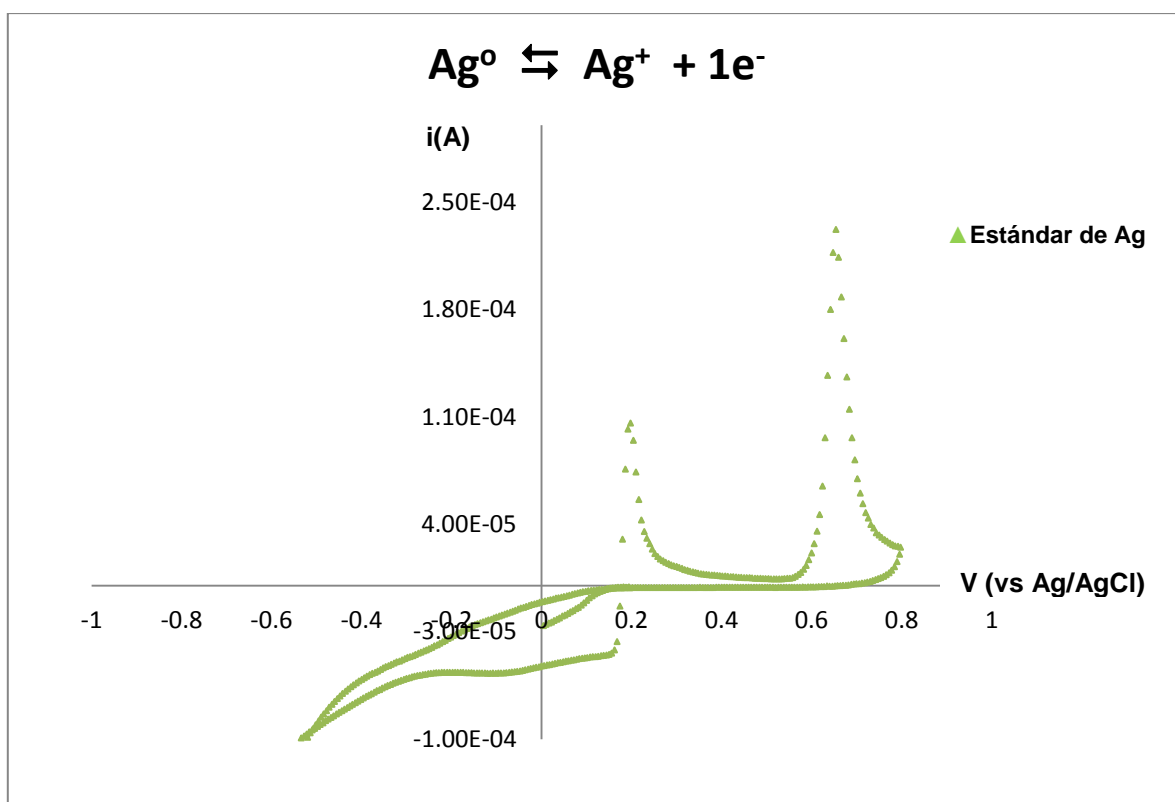


Figura 15.3.3: Voltamperograma cíclico de la solución estándar de plata.

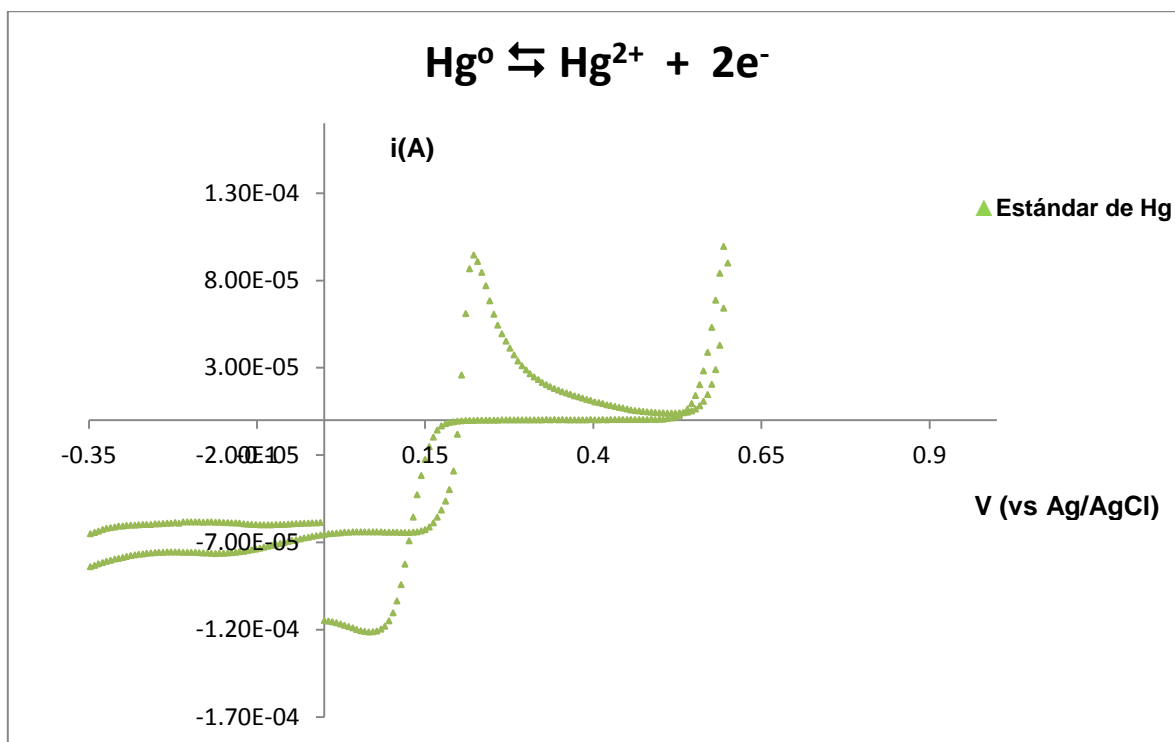


Figura 15.3.4: Voltamperograma cíclico de una solución de mercurio (II).

La figura 15.3.5 muestra todas las soluciones los estándares, el medio electrolítico, la muestra residual sin tratamiento electrolítico y los depósitos obtenidos de la electrólisis. En la figura 15.3.6 se observan los voltamperogramas de los depósitos obtenidos, en los cuales se observan los picos característicos de oxidación de la plata, mientras que en la figura 15.3.7 se muestra el voltamperograma de la solución de residuos sin tratamiento.

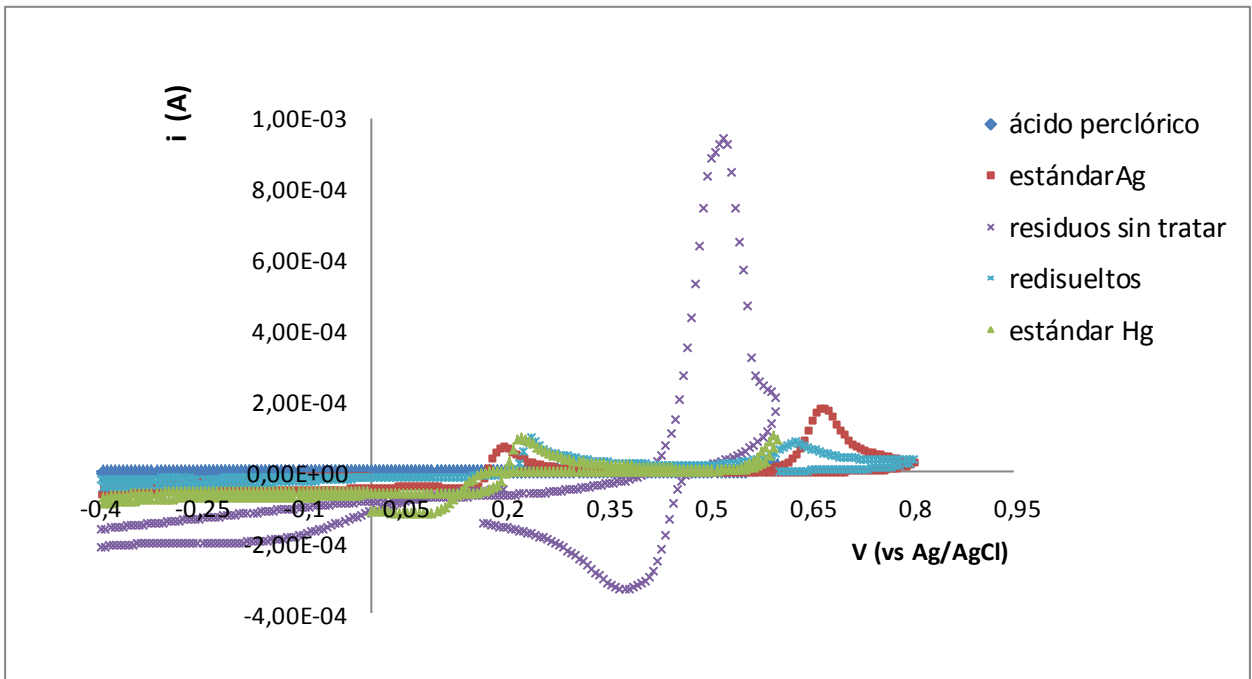


Figura 15.3.5. Voltamperogramas cíclicos de todas las soluciones.

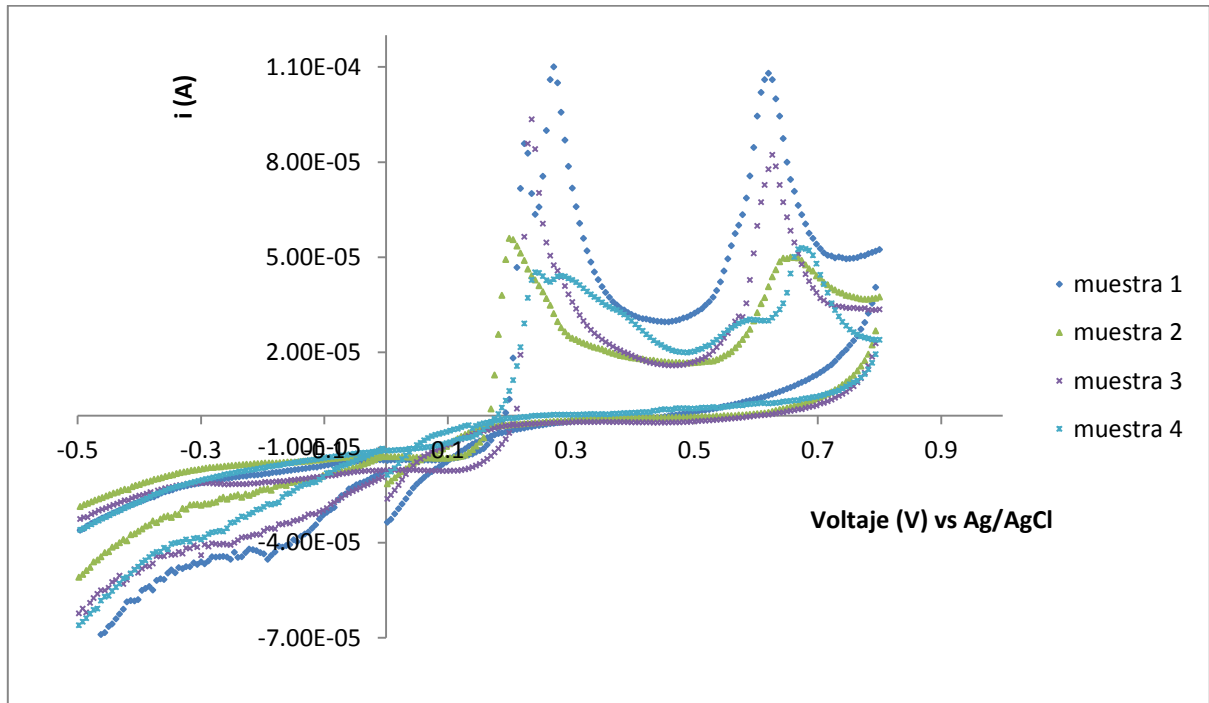


Figura 15.3.6: Voltamperogramas cíclicos de los depósitos redisueltos, las muestras 1 y 2 fueron corridas a la misma intensidad y las muestras 2 y 4 corridas a la misma intensidad.

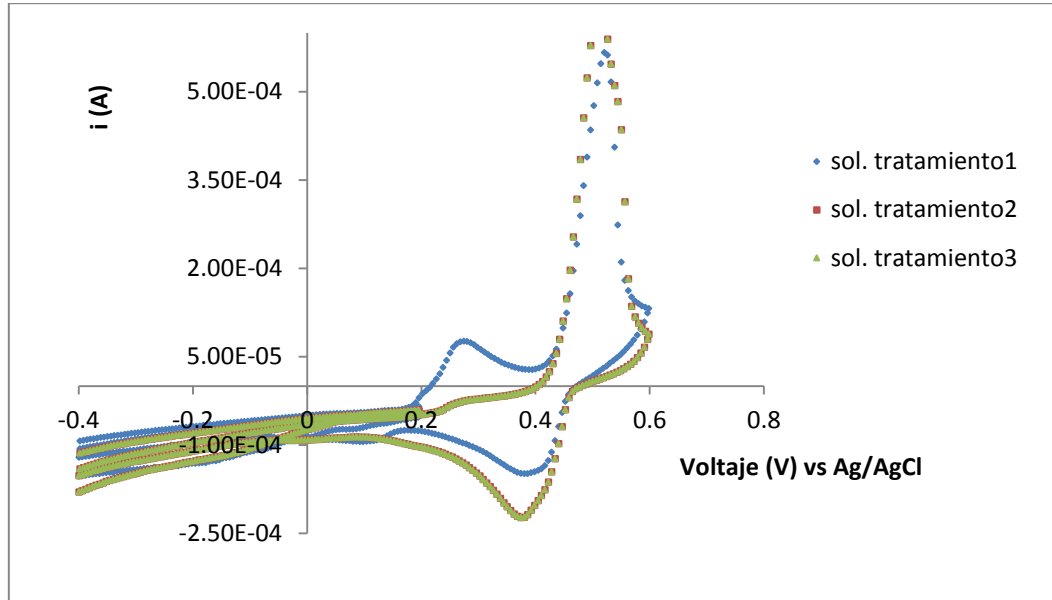


Figura 15.3.7: Voltamperogramas cíclicos de los residuos generados de la técnica de DQO sin tratamiento electroquímico, las tres soluciones presentan características similares.

Con dichos diagramas se puede corroborar que el metal que se logra recuperar de los desechos de la determinación de la DQO es la plata, al mostrar su pico característico de oxidación el voltamperograma de los depósitos comparándolo con el voltamperograma de los blancos.

Los metales utilizados lograron separarse recuperando uno por medio de un tratamiento electroquímico, mientras se queda en la solución, para un posterior tratamiento.

Al realizar el tratamiento de residuos y poder recuperar uno de los metales más costosos para la determinación de la DQO, se ayuda a la disminución de residuos tóxicos y al reúso de reactivos en el laboratorio, como lo indican los principios de la química verde.

DISCUSIÓN GENERAL

16. DISCUSIÓN GENERAL

A sustituir el agente oxidante tóxico y cancerígeno (Cr(VI)) por uno menos tóxico con el medio ambiente como lo es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), se logra obtener una técnica más amigable con el medio ambiente. Se realizaron determinaciones de la DQO en 5 tipos distintos de agua residual, para verificar que la técnica podía aplicarse a diferentes tipos de agua, con parámetros de DQO de diferentes concentraciones. Los resultados de ésta prueba se compararon con los obtenidos de la técnica estandarizada, logrando obtener resultados favorables y comparados estadísticamente. Para ello se utilizó la prueba de Fisher, en donde se pudo constatar que los resultados con peróxido de hidrógeno, se encontraban dentro del intervalo establecido por dicha prueba. Esto permitió tener una técnica más económica también debido al uso de un agente con mayor potencial estándar (H_2O_2), pudiendo eliminar el proceso de calentamiento (2 h a $150^\circ C$), siendo necesario solo dejar reaccionar los tubos por dos horas, cubiertos de la luz. Por tanto la técnica utiliza un agente más amigable para el medio ambiente y ser humano, se disminuye el consumo energético al eliminar el proceso de calentamiento, lo cual también ayuda a que sea una técnica menos costosa ya que no consume la misma cantidad de electricidad y ayuda al cambio climático.

Una vez obtenidos los resultados esperados, se procedió a hacerle mejoras a la técnica verde de DQO (agente oxidante peróxido de hidrógeno). Dado que se utilizan sales de plata y mercurio en la técnica estandarizada, se pretendió disminuir la cantidad de estas o al menos de una de ellas, con la finalidad de que los residuos generados fuesen menos tóxicos. Se hicieron pruebas con la sal de mercurio (sulfato de mercurio(II)), disminuyendo su concentración a la mitad, pero no se obtuvieron los resultados esperados, ya que la cantidad de DQO obtenida tanto con la técnica estandarizada como con la técnica verde resultaban ser significativamente diferentes en la mayoría de los tipos de agua residual. Esto probablemente se debió a que las muestras de agua contienen elevadas cantidades de haluros no alcanza la sal de mercurio a reaccionar con todos ellos, quedando algunos libres para reaccionar con el agente oxidante, generando una lectura errónea de la DQO. Por ello se descarta esta posibilidad de disminuir la cantidad de sulfato de mercurio.

La siguiente sal que se disminuyó a la mitad de su concentración es la de sulfato de plata, la cual no es tan tóxica como el mercurio, pero es una sal muy cara, por ello también se

propuso adicionarse solo la mitad de su concentración con respecto a la técnica estandarizada, estudiando su comportamiento.

Al hacer esto se observaron los resultados favorables mostrados en el artículo enviado, para su publicación (15.2). Allí se comparan con los obtenidos de la técnica estandarizada de los 5 tipos de agua residual, utilizando la prueba de Fisher. Esta mostró que todos los resultados estaban dentro del parámetro marcado por dicha prueba, con lo que se logra hacer una técnica aún más verde, ya que se disminuye la cantidad de residuos generados utilizando menor cantidad de uno de ellos y se disminuye el costo al ser uno de los reactivos más caros de la técnica de la DQO.

Otro de los inconvenientes de utilizar la técnica de la DQO es el tiempo que consume; es por ello que una vez que se logró cambiar el agente oxidante y disminuir el sulfato de plata, se decidió aplicar luz ultravioleta con la finalidad de acelerar la reacción y disminuir el tiempo de reacción, al generar mayor cantidad de radicales hidroxilo, los cuales son los que degradan la materia orgánica, logrando disminuir el tiempo a 1 hora de reacción. Por ello se logra tener una técnica verde de DQO con menor tiempo de reacción para un análisis más rápido.

Al tratar los residuos generados de la técnica verde de DQO se logró recuperar uno de los metales utilizados en la técnica (plata). Para ello se llevó a cabo un proceso de electrólisis, con la finalidad de depositar un metal o una combinación de ambos, y poder reusarlos. Para poder saber qué metal es el que se estaba depositando, se compararon los voltamperogramas obtenidos de los depósitos y de la solución de residuos sin tratamientos pudiendo corroborar que el depósito se trataba de la plata, mientras que el mercurio permanecía en la solución.

Dichos resultados fueron parcialmente satisfactorios, ya que logra separar parte de la plata adicionada en dicho análisis. En cuanto a la solución restante de la electrólisis que contenía el mercurio se guardó, para un posible análisis de recuperación de mercurio por otro método.

CONCLUSIONES

17. CONCLUSIONES

Al terminar la parte experimental se corrobora que se obtuvieron resultados favorables, logrando cambiar el agente oxidante tóxico ($K_2Cr_2O_7$), por uno más amigable con el medio ambiente y el ser humano, como lo indica la química verde en sus principios. El agente ambientalmente amigable que se utilizó como sustituyente fue el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), adicionando todo en cantidades estequiométricas con respecto a la técnica estandarizada.

Se mejoró la técnica de la determinación de la DQO disminuyendo la concentración de sulfato de plata a la mitad con respecto a las cantidades de la técnica estandarizada, lográndose obtener resultados favorables comparados estadísticamente con la técnica estandarizada, cumpliendo parcialmente uno de los objetivos, ya que la concentración de la sal de mercurio no se pudo disminuir al generar resultados con una variación significativa.

Aunado a eso se disminuye del tiempo de reacción a la mitad sin la necesidad del proceso de calentamiento, aplicando luz UV para acelerar la reacción, así que no solo es una técnica menos tóxica y menos costosa sino también más rápida.

Finalmente se realiza el tratamiento de residuos generados de la nueva técnica de determinación de la DQO logrando recuperar la plata utilizada en dicho análisis, para su posible reuso.

Analizando los resultados podemos decir que se cumplió razonablemente con los objetivos planteados en un inicio, logrando generar una técnica más económica, menos tóxica y recuperar uno de los reactivos más costosos que se emplean en dicha técnica, la plata.

BIBLIOGRAFÍA

18. BIBLIOGRAFÍA

Ai S., Li J., Yang Y., Gao M., Pan Z., Jin L. (2004). "Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system". *Analytica Chimica Acta*. 509, 237-341.

Anastas P. T. Warner J. C. (2000). "Green chemistry: theory and practice Oxford: Oxford University Press". 2-5.

APHA (American Public Health Association) AWWA (American Water Works Association) WEF (Water Environment Federation). (1998). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". Washington DC.

Arboleda C. J., Herrera L. P. (2015). "Evaluación de un proceso de electrocoagulación en un reactor tipo Batch para la remoción de cromo hexavalente (Cr⁶⁺) con electrodos de aluminio-aluminio y de hierro-aluminio en condiciones de laboratorio". Tesis, Bogota Colombia. [En línea] disponible en: <http://porticus.usantomas.edu.co:8080/xmlui/bitstream/handle/11634/613/evaluacion%20de%20un%20proceso%20de%20electrocoagulacion%20en%20un%20reactor%20tipo%20batch%20para%20la%20remocion.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Consultado en octubre 2016].

Armenta S., Garrigues S., De la Guardia M. (2008). "Green analytical chemistry". *Trends in Analytical Chemistry*. 27(6), 497-511.

Arroyave J. A., Garcés L. F. Mejía J. (2009). "Use of Fenton's reagent to degrade the tartrazine dye". *Lasallian Research Journal*. 6(1), 27-34.

Baisheng C., Huana W., Li S. F. (2014). "Development of variable pathlength UV-vis spectroscopy combined partial-least-squares regression for wastewater chemical oxygen demand COD monitoring". *Talanta*. 120, 325-330.

Benavides A., Moreno M., Sosa M., Puga S., Alcalá J. Quintana C. (2008). "Evaluación de la calidad del agua en las principales lagunas del Estado de Chihuahua". *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, México*. 4(2), 84-88.

Bernal S. I., Pérez O. J., Carballo V. M. E., Sardiñas M. A. Arias C. M. (2015). "Aplicación de rizobacterias en la biorremediación del cromo hexavalente presente en aguas residuales" Cuban Journal of Biological Sciences. 4,2. 20-34.

Boyles, W. (1997). "The science of Chemical Oxygen Demand". Technical Information Series, Booklet, Hach company. U.S.A. 9, 1-23.

Canals A., Cuesta A., Gras L. Hernández M. R. (2002). "New ultrasound assisted chemical oxygen demand determination". Ultrasonics Sonochemistry. 9, 143-149.

Cañizares P., Martínez F., Lobato J., Rodrigo M. A. (2006). "Electrochemically assisted coagulation of wastes polluted with eriochrome black T". Industrial & Engineering Chemistry Research. 45, 3474 - 3480.

Capello C., Fischer U. Hungerbühler K. (2007). "What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents". Green Chemistry. 9, 927-934.

Carreño Aguilera G. (2016) "Caracterización de una celda electroquímica de flujo cruzado con cátodo de carbón vítreo reticulado en la eliminación y recuperación de metales pesados". [En línea], disponible en: <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/asp/am/presentatesis.php?recno=1541&docs=UAM1541.PDF> [Accesado el día 11 de octubre de 2016]

Chen J., Zhang J., Xian Y., Ying X., Liu M., Jin L. (2005). "Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research". Water Research. 39, 1340-1346.

Chen B-X., Li W-Y., Gao Y-T., Chen Z-J., Zhang W.N., Liu Q-J., Chen Z., Liu J. (2016). "Involvement of polyamine oxidase-produced hydrogen peroxide during coleorhiza-limited germination of rice seeds". Frontiers in Plant Science. 7, 1219

Conover W. (2003). "Introduction to green chemistry". Journal of Chemical Education. 80(3), 268-275.

Constable D. J. C., Curzons A. D., Dos Santos L. M .F., Geen G. R., Hannah R. E., Hayler J. D., Kitteringham J., McGuire M. A., Richardson J. E., Smith P., Webb R. L., Yu,

M. (2001). "Measures for process research and development". *Green Chemistry*. 1(3), 7-9.

Doadrio Villarejo, A. (2004). "Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio". *Anales de la Real Academia Nacional de Francia*. 7(4), 933-959.

Domini C. E., Vidal L. Canals A. (2009). "Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound- assisted chemical oxygen demand determination". *Ultrasonics Sonochemistry*. 16, 686-691.

Elmorsi T., Riyad Y., Mohamed Z., Abd H. (2010). "Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment". *Journal of Hazardous Materials*. 174, 352-358.

Escuela Universitaria Politécnica. (2001). "Carbón Orgánico Total". Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales, Universidad de Sevilla.

"Demanda Química de Oxígeno". (2004). *Temas Ambientales*. Ministerio del Medio Ambiente, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, IDEAM, Bogotá, Colombia. 3.

Faust R. (1992). "Toxicity summary for silver". Chemical Hazard Evaluation and Communication Group Biomedical and Environmental Information Analysis Section. Health and Safety Research Division. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge.

Frers, C. (2016). "Los problemas de la contaminación ambiental y humana". Estructplan Consultora. [en línea]. Disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=1339>. [Accesado en octubre 2016].

Gala M. M., Gómez C. (2005). "Estudio de los parámetros de calidad del agua del embalse de Peña del águila". *Tecnología del agua*. España. 25(259), 30-35.

Galvão L., Corey G. (1993). "Serie de Vigilancia 5 Cromo", Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de Salud, 3^{ra} ed., Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana. 3-4, 27, 30-32, 51 y 75.

García C., Martínez I. (2009). "Ventajas del método de quimiluminiscencia frente al de radioinmunoanálisis (RIA)". *Visión Científica*. La Paz, Bolivia. 2(2), 60-68.

Garriz Ruiz A. (2009). "Química verde y reducción de riesgos". Editorial. Educación Química. México. 394-397.

Gotor-Fernández V. (2010). "Química verda: l'us de lipases per a la producció de compostos d'interés industrail". *Revista de la Societat Catalana de Quimica*. 9, 18-22.

Haswell s J., Watts P. (2003). "Synthesis in micro reactors", *Green Chemistry*. 5, 240-249.

Heinke G. W., Henry J. G. (1999). "Ingeniería ambiental", Pearson Prentice Hall, México. 111-125, 256-300, 337-357, 421-427.

Hincapié-Mejía G., Ocampo D., Restrepo M., Marín J. M. (2011). "Heterogeneous Photocatalysis and Photo-Fenton Applied to the Wash Water Treatment of Biodiesel Production Infortmacio tecnológica". *Información Tecnológica*. Chile. 22(2), 33-42.

Horváth I., Anastas P. T. (2007). "Innovations and Green Chemistry". *Chemical Reviews*. 107, 2169-2173.

Hu Y., Yang Z. (2004). "A simple chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand values in water". *Talanta*. 63, 521-526.

Hutchison J. (2009). "Green Chemistry" The Green Chemistry Program at the University of Oregon, Environmental Protection Agency and the American Chemical Society, Oregon, Estados Unidos, [En línea], disponible en: <http://www.uoregon.edu/~hutchlab/greenchem/index.html> [Accesado el día 11 de Mayo de 2009].

Isarain-Chávez E., Arias C., Cabot P., Centellas F., Rodríguez R., Garrido J., Brillas E. (2010). "Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration". *Applied Catalysis B: Environmental*. 96, 361-369.

Janssen L. J. J., Koene L. (2002). "The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection". *Chemical Engineering Journal*. (2002). 85(2-3), 137-146.

Jirka A. M., Carter J. (1975). "Micro Semi-Automated Analysis of Surface and Wastewater for Chemical Oxygen Demand". *Analytical Chemistry*. 47(8), 1397-1402.

Kidwai, M., Mohan R. (2005). *Green Chemistry. An Innovative Technology, Foundations of Chemistry*. 7, 269-287.

Kirchhoff M. M. (2005), "Promoting sustainability through green chemistry", *Resources, Conservation and Recycling ACS, Washington*. 44, 237-243.

Kondo T., Tamurat Y., Hoshino M., Watanabe T., Aikawa T., Yuasa M., Einaga Y. (2014). "Direct determination of chemical oxygen demand by anodic decomposition of organic compounds at a diamond electrode". *Analytical Chemistry*. 86,16. 8066–8072

Lacma, J. Iannacone, J., Vera G. (2007). "Toxicidad del cromo en sedimento usando *Donaxobulus Reeve 1854* (pelecypoda: Donacidae)". *Ecología Aplicada Redalyc*. 6(1,2), 93-99.

Lagos A., Kelly L. (2016). "Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una industria curtiembre local". Tesis [En línea]. Disponible en: http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/123456789/6727/LAGOS_LESLY_BIOADSORCION_CROMO_CAFE_CURTIEMBRE.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Acessado en octubre 2016].

Lazos, R., Hernández I. (2004). "La validación de métodos: un enfoque práctico". Centro Nacional de Metrología. Simposio de Metrología, 2004 del 25 al 27 de octubre. Centro Nacional de Metrología, Querétaro, México.

Lee K. H., Ishikawa T., McNiven S. J., Nomura Y., Hiratsuka A., Sasaki S., Arikawa Y., Karube I. (1999). "Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode". *Analytica Chimica Acta*. 398, 161-171.

Li J., Li L., Zheng L., Xian Y., Ai S. Jin L. (2005). "Amperometric determination of chemical oxygen demand with flow injection analysis using F-PbO₂ modified electrode", *Analytica Chimica Acta*. 548, 199-204.

Li B., Zhang Z., Wang J., Xu C. (2003). "Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis". *Talanta*. 61, 651-658.

Li J., Li L., Zheng L., Xian Y., Jin L. (2006). "Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO₂ film on quartz". *Talanta*. 68, 765-770.

Litter M. I. (2001). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*, Texto colectivo, Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de General San Martín. Argentina. 73-76, 79-80, 83-86.

Llena J. Ma. (2011). "La calidad del agua y sus usos diferentes en ganadería". *Selecciones Avícolas*. Divagaciones Alimnetarias. Febrero de 2011. 31-35.

Loaiza M. A. (2015). "Degradación de resorcinol y fluoresceína por fotocatálisis heterogénea mediada por TiO₂ anastasa comercial y H₂O₂". Tesis, Pereira, Colombia. [En línea] disponible en: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/5340/541395L780.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Consultado en octubre 2016].

López-Galán, J.E. (2006). "Separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)". *Ingeniería y Competitividad*. Colombia. 8(2), 46-54.

Malato S., Blanco J., Gernjak V. A. (2003). "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview". *Solar Energy*. 75, 329-336.

Mayoral J. A. (2008). "Química Verde; una apuesta estratégica de futuro", IberCaja, Zentrum, Zaragoza.

McCulligh C. (2014). "Contaminación industrial del río Santiago en Jalisco". *Carta Económica Regional*. México. 26,13. 114-137.

MEDUSA. (2004). Medusa Version 1.2 Build 2004-02-24. Copyright©, 2000-2004. Condengo.

Melendez, C. O., Camacho A. A. (2008). "Química Verde, la química del nuevo milenio. Aventuras del pensamiento". SynthesiS, Enero-Marzo. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Chihuahua, México.

Mesquita A., Weinberger M., Silva A., Sampaio. Marques B., Almeida B., Leão C., Costa V., Rodrigues F., Burhans W., Ludovico P. (2010). "Caloric restriction or catalase inactivation extends yeast chronological lifespan by inducing H₂O₂ and superoxide dismutase activity". PNAS. 107(34), 15123-15128.

Metcalf, Eddy. (2003). "Wastewater Engineering Treatment and Reuse", Mc Graw Hill, USA. 21 -75, 186.

Miranda J. (2006). "Tratamiento Analítico de las Aguas Servidas" Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 34, 22-29

Moreno J. C., Sarria V. M., Polo A. D., Giraldo L. (2007). "Evaluación del peróxido de hidrógeno en la oxidación de fenol con hierro soportado sobre tela de carbón activado". Información Tecnológica, SciELO. 18(2), 67-72.

Muñoz A., Abarca K., Jiménez J., Luchsinger V., O’Ryan M., Ripoll E., Valenzuela M., Vergara R. (2007). "Seguridad de las vacunas que contienen timerosal: Declaración del Comité Consultivo de Inmunizaciones (CCI) de la Sociedad Chilena de Infectología". Revista Chilena de Infectología. 24 (5), 372-376.

Nimura Y., Itagaki K., Nanba K. (1991). "Colorimetric Determination of COD(Mn) Using Hydrogen Peroxide". Nippon Suisan Gakkaishi. 58(6), 1129-1137.

Ozengin N., Elmaci A. (2007). "Performance of Duckweed (Lemna minor L.) on different types of wastewater treatment". Journal of Environmental Biology. 28(2), 307-314.

Pérez L. V. (2016). "Análisis de DQO" Medidor en tiempo real de la DQO (Demanda Química de Oxígeno), SGITT-OTRI (Universidad de Alicante), [En línea], disponible en: <http://sgitt-otri.ua.es/en/empresa/documentos/ot-0703-dqo.pdf> [Accesado el día 11 de octubre de 2016]

Pérez S. J. (2016). "Cromo hexavalente, Dicromato de Potasio", Gabinete del ministro, Ministro de Trabajo e Inmigración, Madrid, España, [En línea], disponible en: http://es.wikipedia.org/wiki/Dicromato_de_potasio [Accesado el día octubre de 2016].

Pulido A. Ruisánchez I., Boqué R., Rius F. X. (2002). "Validación de métodos analíticos cualitativos". *Analytica Chimica Acta*. 455, 267-275.

Ramalho R. S. (2003). "Tratamiento de aguas residuales". Reverté. México. 236-245.

Ramon R., Valero F., Del Valle M. (2003). "Rapid determination of chemical oxygen demand using a focused microwave heating system featuring temperature control", *Analytica Chimica Acta*. 491, 99-109.

Raposo F., Rubia M. A., Burja R., Alaiz M. (2008). "Assessment of a modified optimized method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspend solid content", *Talanta*. 76, 448-453.

Ravelli D., Dondi D., Fagnoni M., Albini A. (2009). "Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry". *Chemical Society Reviews*. 38, 1999-2011.

Ribeiro A. R., Nunes O. C., Pereira M. F. R., Silva A. M. T. (2015). "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU". *Environment International*. 75, 33-51.

Rosero R. J. C. (2015). "Evaluación de un proceso fotoquímico para la reducción del contaminante del contenido de Fenol y Carbón orgánico total presente en agua de producción petrolera". Bogota, Colombia. [En línea]. Disponible en: http://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/8110/Proyecto%20Grado%20pH_UV_Final.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Consultada en octubre 2015].

Rodríguez D. C., López B., Peñuela G. A., Agudelo S. (2009). "Evaluation of degradation and mineralization of the malathion photocatalysis with a solar collector". *Colombian Journal Chemistry*. 32(2), 221-234

Sánchez R. N. (2016). "Análisis de la acidez ambiental en la zona metropolitana de la Ciudad de México: Causas y relación con otros contaminantes atmosféricos". Tesis,

Instituto Politécnico Nacional, México. [En línea] disponible en: <http://itzamna.bnct.ipn.mx/handle/123456789/16895>. [Consultado en octubre de 2016].

Sawyer C., Carty P. (1996). "Chemistry for Environmental Engineering", Mc. Graw Hill, New York.

Sheldon R. A. (1992). Chemistry and Industry. London, 903.

Sousa A. C., Lucio M. M., Neto B. O., Marccone G., Pereira A., Dantas E., Fragoso W., Araujo M., Galvão R. (2007). "A method for determination of COD in a domestic wastewater treatment plant by using near-infrared reflectance spectrometry of seston", *Analytica Chimica Acta*. 588, 231-236.

Su Y., Li X., Chen H., Lv Y., Hou X. (2007). "Rapid, sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence", *Microchemical Journal*. 87, 56-61.

Terán S. M. (2016). "Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada en aguas contaminadas". Memoria, Universidad de Catalunya, Barcelona España. [En línea] disponible en: http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/88273/01_TFG.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Consultado en octubre de 2016].

Vargas F., Edwin O., Ruiz L. (2007). "Química verde en el siglo XXI; química verde, una química limpia". *Revista Cubana de Química*. 19, 29-32.

Vengas E., Corrales Y. (2008). "Green Chemistry: en busca de una industria Química responsable con el ambiente", *Éxito Empresarial*, San José, Costa Rica. 71, 23-28.

Vyrides I., Stuckey D. C. (2009). "A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics", *Bioresource Technology*. 100, 979-982.

Wang K., Liu Q., Xiang-Yang W., Qing-Meng G., He-Nan L. (2010). "Graphene enhanced electrochemiluminescence of CdS nanocrystal for H₂O₂ sensing". *Talanta*. 82, 372-376.

Warner J. C., Amy S. C., Dye K. (2004). "Green Chemistry", Environmental Impact Assessment Review. 24, 775-779.

Warren D. (2002). "Green Chemistry: A Teaching Resource", Ed. Royal Society of Chemistry.

Wijesekara R., Basnayake B., Vithanage M. (2014). "Organic-coated nanoparticulate zero valent iron for remediation of chemical oxygen demand (COD) and dissolved metals from tropical landfill leachate". Environmental Science and Pollution Research. 21,11.7075-7087.

Wilson M. P., Schwarzman M. (2015). "Toward a New U. S. Chemicals Policies: Rebuilding the Foundation to Advance New Science, Green Chemistry and Environmental Health". Industrial Chemistry: New Applications. Processes and Systems. Apple Academic Press. 177-184

Yaging L. (2007). "Influencia de los minerales del suelo en cromo (VI) la reducción de sulfuro bajo condiciones anóxicas ", Geochemical Transactions, BioMed Central. 8, 1-4.

Yao H., Wu B., Qu H., Cheng Y. (2009). "A high throughput chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand in waters", Analytica Chimica Acta. 633, 76-80.

Zapata P. F. (2016). " Método de fotocátalisis aplicado para el tratamiento de aguas residuales de una industria textil" Tesis, Ecuador. [en línea] disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/6959/1/T-UCE-0017-0027-2016.pdf>. [Consultado en octubre de 2016].

Zhang S., Li L., Zhao H., Li G. (2009). "A portable miniature UV-LED-based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater". Sensors Actuators. 1-7.

Zhang Z., Yuan Y., Fang Y., Liang L., Ding H., Jin L. (2007). "Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand". Talanta. 73, 523-528.

Zhu L., Chen Y., Wu Y., Li X., Tang H. (2006). "A surface fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand", *Analytica Chimica Acta.* 571, 242-247.

19.ANEXOS

19.1 ANEXO 1: PARÁMETROS DE CALIDAD

Temperatura: la temperatura influye en muchos aspectos de un ecosistema, por ello es un componente vital para la sobrevivencia de los organismos (como insectos, peces, camarones, etc.).

Color, olor y sabor: el color aparente del agua se debe a las partículas en suspensión y disueltas, aunque el verdadero color se debe a las partículas disueltas. La presencia de color es, por tanto, indicador de calidad deficiente. El olor de un agua puede ser indicador de contaminación de la misma, bien sea por algún producto químico, o bien, por sufrir ésta un proceso de eutrofización. El sabor es debido a la mineralización del agua, que es fácilmente apreciable, el resto de los sabores son indicadores de contaminación o de la existencia de algas u hongos.

Turbidez: ésta es generada por materia suspendida en el agua la cual absorbe la luz, haciendo que el agua tenga un aspecto nublado.

Materia sólida: no degradables como plásticos y otros, y degradables: materia orgánica.

pH: es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio $[H_3O]^+$ presentes en determinadas disoluciones.

Conductividad eléctrica: se define como la capacidad de una sustancia de conducir la corriente eléctrica y es lo contrario de la resistencia. En el caso de medidas en soluciones acuosas, el valor de la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos, por lo tanto, cuanto mayor sea dicha concentración, mayor será la conductividad.

Dureza: es una característica química del agua que está determinada por el contenido de calcio y magnesio en forma de carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos y ocasionalmente nitratos de calcio y magnesio.

Acidez y alcalinidad: la acidez de una muestra de agua es su capacidad para neutralizar bases; la alcalinidad es una medida de la capacidad del agua para neutralizar ácidos [Heinke y Henry, 1999].

Carbono orgánico total (TOC): es el contenido total en carbono de los compuestos orgánicos e inorgánicos presente en el agua. Se refiere tanto a compuestos orgánicos fijos como volátiles, naturales o sintéticos [Escuela Universitaria Politécnica, 2000].

Demanda química de oxígeno (DQO): es un parámetro que cuantifica la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos que hay en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en mg O₂/litro [Heinke y Henry, 1999; Domini, et al., 2009, Zhang, et al., 2009].

19.2 Anexo 2: Artículo publicado (trabajado en éste periodo).

Environmental Technology, 2014
<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2013.868501>



Downscaling the chemical oxygen demand test

Patricia Carbajal-Palacios^a, Patricia Balderas-Hernandez^a, Jorge G. Ibanez^{b*}, Gabriela Roa-Morales^a

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, 50200 Toluca, Mexico; ^bDepto. de Ing. y C. Químicas, Centro Mexicano de Química Verde y Microescala, Universidad Iberoamericana, Prol. Reforma 880, 01219 Mexico D.F., Mexico

(Received 12 March 2012; accepted 18 November 2013)

The usefulness of the standard *chemical oxygen demand* (COD) test for water characterization is offset to some extent by its requirement for highly toxic or expensive Cr, Ag, and Hg species. In addition, oxidation of the target samples by chromate requires a 2–3 h heating step. We have downscaled this method to obtain a reduction of up to ca. 80% in the use and generation of toxic residues and a time reduction of up to ca. 67%. This also translates into considerable energy savings by reducing the time required for heating as well as costly labour time. Such reductions can be especially important for analytical laboratories with heavy loads of COD analyses. Numerical results obtained with the standard COD method for laboratory KHP samples (potassium hydrogen phthalate) show an average relative error of 1.41% vs. an average of 2.14% obtained with the downsized or small-scale version. The average % standard deviation when using the former is 2.16% vs. 3.24% obtained with the latter. When analysing municipal wastewater samples, the relative error is smaller for the proposed small-scale method than for the standard method (0.05 vs. 0.58, respectively), and the % std. dev. is 1.25% vs. 1.06%. The results obtained with various industrial wastewaters show good agreement with those obtained using the standard method. Chloride ions do not interfere at concentrations below 2000 mg_{NaCl}/L. This highly encouraging proof-of-concept offers a potentially alternative greener approach to COD analysis.

Keywords: COD; green chemistry; small scale; waste reduction; water analysis

Introduction

Increases in water pollution throughout the world have urged the development and implementation of more efficient strategies for the protection of water resources. These actions necessitate constant monitoring of water quality by measuring key parameters such as the chemical oxygen demand (COD). [1–3] Here, the amount of oxygen (or its chemical equivalent) required for the oxidation of organic matter susceptible to oxidation is normally expressed in mg_{O₂}/L or simply in mg/L. [4–6] The COD parameter is widely applicable to inland waters (rivers, lakes, aquifers and the like), wastewaters, and any waters with appreciable amounts of organic matter, but not to potable water since a low concentration of organics causes the method to be outside of its detection limit. [7–9] The well-known standardized procedure uses K₂Cr₂O₇ in H₂SO₄ as the oxidant, Ag₂SO₄ as a catalyst for the oxidation of linear aliphatics, and HgSO₄ as an inhibitor for the oxidation of interfering inorganics (e.g. halides, sulphides, and sulphites). [3, 8, 10–12] Here, samples undergo thermal treatment for 2–3 h in a digester in the presence of a stoichiometric excess of the oxidant. A key problem is typically the low efficiency of the heating scheme which affords long reaction times. Faster, sensitive, and environmentally friendlier alternatives have

been proposed based on the photocatalytic, [1, 3, 6, 10, 13] photoelectrochemical, [9, 14, 15] or electrochemical [8, 16–20] oxidation of organics. Energy-focusing techniques (i.e. microwave and ultrasound irradiation) greatly increase the efficiency of the heat transfer step. [7, 21, 22] Sensitive and automatable options based on chemiluminescence have also been proposed. [5, 23–25]

The present approach offers a proof-of-concept to obtain a significant decrease in the use and generation of dangerous substances instead of merely seeking their treatment or safe storage. [26, 27] The study and modification of all possible aspects that may provide negative health and environmental impact in analytical laboratories is of paramount importance. [28–30] A strategy that has greatly contributed in several areas to decrease such impacts involves the minimization in the use of chemicals. [31] In the present work we designed, developed, and compared a *small-scale* approach to the *standard* method for COD measurement.

Materials and methods

Experimental

All the procedures – including the preparation and use of stock solutions – followed the national COD norm. [12]

*Corresponding author. Email: jorge.ibanez@ibero.mx, jorge.ibanez@uia.mx

Table 1. Experimental *small-scale* COD values (in mg/L) obtained after different digestion times of a 200 mg/L COD standard solution.

Digestion time (min)	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	$\bar{x} \pm \sigma$	E_r	% σ
30	73.5	73.0	75.7	71.4	73.4	73.5 \pm 1.8		
35	86.5	88.6	89.1	97.3	90.4	86.5 \pm 4.8		
40	197.5	195.0	195.0	197.5	196.2	197.5 \pm 1.4	1.25	0.71
50	190.0	192.5	192.5	190.0	191.2	190.0 \pm 1.4		
60	195.0	190.0	195.0	195.0	193.8	195.0 \pm 2.5		
120	192.5	192.5	197.5	190.0	193.1	192.5 \pm 3.1		
Standard COD test	196.0	195.7	197.0	193.5	195.6	196.0 \pm 1.5	2.00	0.75

Deionized water (DI water, Millipore Direct-Q3UV) was used throughout this work. Two reagent solutions were prepared as follows: the digestion solution ('A'): 2.5448 g of $K_2Cr_2O_7$ (Reasol, 99.95%, previously dried at 103°C for 2 h) were mixed with 125 mL of DI water, 41.75 mL of concentrated H_2SO_4 (Fermont, 96.08%), and 8.3255 g of $HgSO_4$ (Fermont, 98.4%) in a 250-mL volumetric flask, and then diluted to volume. The acid solution ('B') was prepared by weighing 3.0002 g of Ag_2SO_4 (Fermont, 98.4%), and dissolving and diluting it to 200 mL with concentrated H_2SO_4 .

All the *test* solutions were prepared as follows: (a) For the *standard* determinations: 1.5 mL of solution 'A' was mixed with 2.5 mL of sample and 3.5 mL of solution 'B', then digested for 120 min and cooled. The resulting absorbances were measured at 620 nm. (b) For the *small-scale* determinations: 300 μ L of solution 'A' was mixed with 500 μ L of the sample and 700 μ L of solution 'B', then digested for 40 min and cooled. The resulting absorbances were measured at 620 nm.

A standard solution of potassium hydrogen biphthalate was prepared by dissolving 0.8514 g of KHP (J.T. Baker, 100.03%, previously dried at 110°C for 2 h) in DI water to 1000 mL. This solution is equivalent to a COD of 1000 mg/L. Dilutions were subsequently prepared to obtain solutions of varying COD contents: 30, 50, 60, 80, 100, 200, 300, 400, and 500 mg/L. Chloride ions were added from NaCl (Baker analysed) as needed to study their effect on the COD determination.

Optimization of digestion time

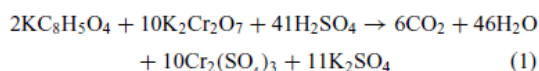
In order to find the best digestion time to be used in the small-scale COD test, the duration of the heating protocol was varied from 30 to 125 min. A COD calibration curve was obtained by placing KHP standard solutions after their oxidation in a 1-cm optical path quartz cell, and reading absorbances at 620 nm in a pre-programmed Hach DR/4000U spectrophotometer whose calibration was tested prior to reading the samples. Stock solutions of different concentrations were then evaluated using the standard and the small-scale methods. The numerical results and averages thus obtained (together with their corresponding standard deviations) are compared below.

The effect of Cl^- ions

In order to analyse the possible effect of the most common interference (i.e. chloride ions) in the proposed small-scale method, different Cl^- concentrations (300, 500, 1000, 2000, 4000, 6000, and 8000 mg_{NaCl}/L) were added to samples containing COD values of 200 mg/L (using the same protocol described above), and the resulting COD values were measured.

Results and discussion

Since the complete oxidation of carbon atoms in organic matter yields CO_2 and that of hydrogen atoms yields H_2O , the oxidation of KHP by potassium dichromate in sulphuric acid is given by Equation (1) [1,7,10,11,22]:



As mentioned earlier, in order to determine the best conditions for the small-scale COD test, the digestion time was varied first. Table 1 shows the COD results (\bar{x}) at different digestion times from 30 to 120 min for 200 mg/L COD samples. These results were compared with those obtained with the standard 120-min COD method. Readings for both cases were obtained from the same standard COD calibration curve. Statistical values calculated include: \bar{x} = average COD value, x_i = COD as prepared, $|E_a|$ = absolute error = $|\bar{x} - x_i|$, σ = standard deviation, E_r = relative error = $100 (|E_a|/x_i)$, \bar{E}_r = average relative

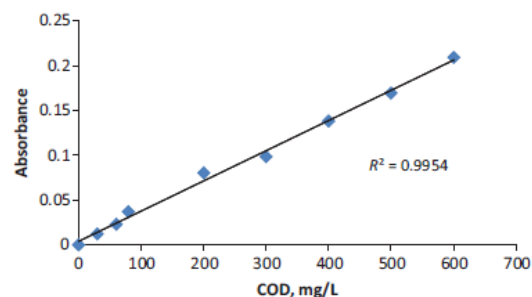


Figure 1. Small-scale COD method. Calibration curve at 620 nm.

error, $\% \sigma$ = percent standard deviation = $100 \sigma/\bar{x}$, and $\overline{\% \sigma}$ = average percent standard deviation.

It can be seen that the shortest purposeful time for digestion is 40 min. The results are highly comparable to those obtained with the standard COD test. Consequently, all subsequent tests were performed using a 40-min digestion time. Compared with the standardized test, this reduces the digestion time by 67% which allows more tests in less time, thus reducing power consumption and labour requirements. The

calibration curve for the small-scale COD determination is shown in Figure 1.

Using this digestion time and the resulting calibration curve for the small-scale COD determination (with the equation: $A = 0.0003 \text{ COD (in mg/L)} + 0.0041$ $R^2 = 0.9952$), dilutions of a standard KHP solution were prepared in order to evaluate the analytical viability of this approach. Tables 2 and 3 show the results for different COI values. The limit of detection was found to be 3.6 mg/L and

Table 2. Standard COD determination for different concentrations.

Test	COD				
	30 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
1	30.0	41.0	57.4	80.0	100.0
2	27.9	39.0	63.4	81.0	99.8
3	26.4	41.5	60.0	79.8	101.2
4	25.9	39.0	59.8	78.7	100.2
5	28.8	42.1	59.0	75.3	97.9
$\bar{x} \pm \sigma$	27.8 ± 1.7	40.5 ± 1.4	59.9 ± 2.2	79.0 ± 2.2	99.8 ± 1.2
E_r	7.33	1.25	0.17	1.25	0.20
$\% \sigma$	6.12	3.46	3.67	2.78	1.20
Test	COD				
	150 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	400 mg/L	
1	149.0	200.0	300.2	396.4	
2	147.6	198.6	298.3	400.1	
3	149.3	198.8	295.4	399.5	
4	150.0	197.6	297.1	397.1	
5	149.8	197.0	298.6	398.2	
$\bar{x} \pm \sigma$	149.2 ± 0.9	198.4 ± 1.2	297.9 ± 1.8	398.3 ± 1.6	
E_r	0.53	0.80	0.70	0.42	$\overline{E_r} = 1.41\%$
$\% \sigma$	0.60	0.60	0.60	0.40	$\overline{\% \sigma} = 2.16\%$

Table 3. Small-scale COD determination for different concentrations.

Test	COD				
	30 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
1	33.5	39.3	58.2	79.6	97.6
2	28.9	38.5	56.5	78.7	98.8
3	31.8	37.5	61.3	77.9	102.3
4	33.5	39.1	54.7	82.1	99.1
5	27.5	41.2	57.2	77.9	96.2
$\bar{x} \pm \sigma$	31.1 ± 2.7	39.1 ± 1.4	57.6 ± 2.5	79.2 ± 1.8	98.8 ± 2.3
E_r	3.67	2.25	4.00	1.00	1.20
$\% \sigma$	8.68	3.58	4.34	2.27	2.33
Test	COD				
	150 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	400 mg/L	
1	146.4	197.6	291.5	394.5	
2	148.2	198.9	277.4	402.8	
3	152.9	202.3	274.5	383.4	
4	150.6	199.3	288.7	389.0	
5	152.9	196.6	294.3	397.2	
$\bar{x} \pm \sigma$	150.2 ± 2.9	199.0 ± 2.2	285.3 ± 8.8	393.4 ± 7.4	
E_r	0.13	0.50	4.90	1.65	$\overline{E_r} = 2.14\%$
$\% \sigma$	1.93	1.10	3.08	1.88	$\overline{\% \sigma} = 3.24\%$

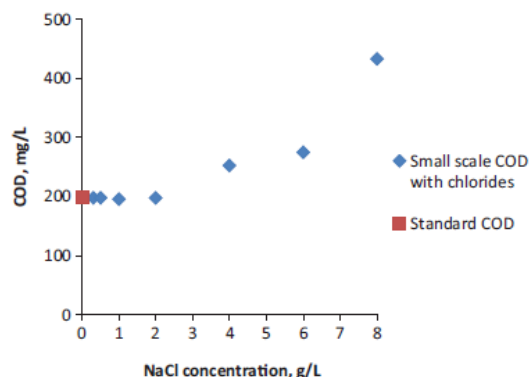


Figure 2. The effect of chlorides.

Table 4. COD determination (in mg/L) in wastewater from a municipal plant: (a) using the *standard* method, (b) using the *small-scale* method, and (c) using Hach tubes.

Test	COD		
	Standard	Small scale	Hach tubes
1	2067	2089	2110
2	2045	2050	2073
3	2089	2100	2054
$\bar{x} \pm \sigma$	2067 ± 22	2080 ± 26	2079^a ± 28
E_r	0.58	0.05	0
$\% \sigma$	1.06	1.25	1.35

Note: The statistical values are shown in bold.

^aThis result is taken as x_i .

the linear range was 30–600 mg/L. The numerical results obtained with the standard COD method for synthetic KHP solutions show an E_r of 1.41% vs. the 2.14% obtained with the small-scale version. At the same time, $\% \sigma$ with the former is 2.16% vs. 3.24% with the latter.

Table 5. COD determination in mg/L in wastewaters from various industrial sources using the *standard* method and the *small-scale* method: (a) indigo blue production, (b) chocolate factory, (c) soda water bottling plant, (d) mixed water refuse from various industrial manufacturing plants, and (d) water recycling plant (influent water).

Test	Sample									
	Indigo blue		Chocolate factory		Soda water bottling		Mixed water refuse		Water recycling plant	
	method	scale	Method	scale	Method	scale	Method	scale	Method	scale
	COD									
	Std.	Small	Std.	Small	Std.	Small	Std.	Small	Std.	Small
1	1543	1295	955	1042	1479	1467	1483	1551	1249	1332
2	1567	1323	955	1040	1483	1466	1478	1581	1258	1338
3	1557	1312	954	1042	1480	1458	1498	1569	1252	1329
$\bar{x} \pm \sigma$	1562 ± 12	1310 ± 14	955 ± 1	1041 ± 1	1481 ± 2	1464 ± 5	1486 ± 10	1567 ± 15	1253 ± 4	1333 ± 5
E_r		-16.13		9.01		-1.15		5.45		6.38
$\% \sigma$	0.77	1.07	0.10	0.07	0.14	0.34	0.67	0.96	0.64	0.38

Note: The statistical values are shown in bold.

With respect to the possible effect of chloride ions,[2] Figure 2 shows no appreciable interference up to a concentration of ca. 2000 mg_{NaCl}/L. Higher Cl⁻ concentrations yield much higher COD values than the true experimental values, which would make the proposed method unsuitable under such conditions.

Tests were also performed on wastewater samples from a municipal plant in order to compare the results from both tests for high COD values and also using Hach tubes; the results from this last method were taken as reference values (Table 4). The E_r obtained with the *small-scale* method is smaller than that with the *standard* method (0.05% vs. 0.58%, respectively), whereas the opposite occurs with $\% \sigma$ (1.25% vs. 1.06%, respectively).

Lastly, tests were performed with wastewaters from various industrial sources to compare the *standard* method and the *small-scale* method (Table 5): (a) indigo blue production, (b) chocolate factory, (c) soda water bottling plant, (d) mixed water refuse from various industrial manufacturing plants, and (e) water recycling plant (influent water). The absolute value of the average relative error, $|E_r|$, was 7.6% when comparing the small-scale method to the standard method. The percent standard deviations, $\% \sigma$, obtained with the standard method varied in the narrow range of 0.10–0.77%, whereas those with the small-scale method ranged from 0.07% to 1.07%. Such results reveal a good reproducibility of the small-scale method.

Conclusions

By downscaling the COD determination, the required reaction time can be reduced as much as ca. 67%. The amounts of chemicals consumed and the concomitant residues generated (which contain K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, Ag₂SO₄, and HgSO₄) are reduced up to ca. 80%. This also brings a beneficial reduction in labour time and in energy usage for the heating step. The COD results obtained with the *small-scale*

method for synthetic and industrial samples are comparable to those obtained using the *standard* method. Chloride ions interfere with the proposed method only when present at concentrations higher than ca. 2000 mg_{NaCl}/L.

Acknowledgements

We thank the Universidad Autonoma del Estado de Mexico (Facultad de Quimica), the Centro Conjunto de Investigaciones en Quimica Sustentable, and CONACYT (Mexico) for equipment usage and funding, as well as major assistance from Dr Veronica Martinez of Centro Interamericano para la Calidad del Agua (CIRA).

References

- [1] Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L. Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO₂ film on quartz. *Talanta*. 2006;68:765–770.
- [2] Vyrides I, Stuckey DC. A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. *Biores Technol*. 2009;100:979–982.
- [3] Zhu L, Chen Y, Wu Y, Li X, Tang H. A surface fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Anal Chim Acta*. 2006;571:242–247.
- [4] Raposo F, Rubia MA, Burja R, Alaiz M. Assessment of a modified optimized method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspend solid content. *Talanta*. 2008;76:448–453.
- [5] Yao H, Wu B, Qu H, Cheng Y. A high throughput chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand in waters. *Anal Chim Acta*. 2009;633:76–80.
- [6] Zhang Z, Yuan Y, Fang Y, Liang L, Ding H, Jin L. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. *Talanta*. 2007;73:523–528.
- [7] Domini CE, Vidal L, Canals A. Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave and ultrasound – assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrason Sonochem*. 2009;16:686–691.
- [8] Lee KH, Ishikawa T, McNiven SJ, Nomura Y, Hiratsuka A, Sasaki S, Arikawa Y, Karube I. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode. *Anal Chim Acta*. 1999;398:161–171.
- [9] Zhang S, Li L, Zhao H, Li G. A portable miniature UV-LED-based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater. *Sens Act B: Chem*. 2009;141:634–640.
- [10] Ai S, Li J, Yang Y, Gao M, Pan Z, Jin L. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. *Anal Chim Acta*. 2004;509:237–341.
- [11] Boyles W. The science of chemical oxygen demand. Technical information series, Booklet No. 9: 1–23. Loveland, CO: Hach Company; 1997.
- [12] Mexican Standard Norm: NMX-AA-030-SCFI-2001, CDU: 631.879. Water analysis – Determination of chemical oxygen demand in natural, wastewaters and treated wastewaters – Test method 2001.
- [13] Chen J, Zhang J, Xian Y, Ying X, Liu M, Jin L. Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. *Wat Res*. 2005;39:1340–1346.
- [14] Zhao H, Jiang D, Zhang S, Catterall K, John R. Development of a direct photoelectrochemical method for determination of chemical oxygen demand. *Anal Chem*. 2004;76:155–160.
- [15] Qu X, Tian M, Chen S, Liao B, Chen A. Determination of chemical oxygen demand based on novel photoelectro-bifunctional electrodes. *Electroanal*. 2011;23:1267–1275.
- [16] Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Ai S, Jin L. Amperometric determination of chemical oxygen demand with flow injection analysis using F-PbO₂ modified electrode. *Anal Chim Acta*. 2005;548:199–204.
- [17] Orozco J, Fernandez-Sanchez C, Mendoza E, Baeza M, Cespedes F, Jimenez-Joquera C. Composite planar electrode for sensing electrochemical oxygen demand. *Anal Chim Acta*. 2008;607:176–182.
- [18] Cheng Q, Wu C, Chen J, Zhou Y, Wu K. Electrochemical tuning the activity of nickel nanoparticle and application in sensitive detection of chemical oxygen demand. *J Phys Chem*. 2011;115:22845–22850.
- [19] Yang J, Chen J, Zhou Y, Wu K. A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand. *Sens Act: Chem*. 2011;153:78–82.
- [20] Wang J, Wu C, Wu K, Cheng Q, Zhou Y. Electrochemical sensing chemical oxygen demand based on the catalytic activity of cobalt oxide film. *Anal Chim Acta*. 2012;736:55–61.
- [21] Canals A, Cuesta A, Gras L, Hernandez MR. New ultrasound assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrason Sonochem*. 2002;9:143–149.
- [22] Ramon R, Valero F, Del Valle M. Rapid determination of chemical oxygen demand using a focused microwave heating system featuring temperature control. *Anal Chim Acta*. 2003;491:99–109.
- [23] Su Y, Li X, Chen H, Lv Y, Hou X. Rapid, sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence. *Microchem J*. 2007;87:56–61.
- [24] Li B, Zhang Z, Wang J, Xu C. Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Talanta*. 2003;61:651–658.
- [25] Hu Y, Yang Z. A simple chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand values in water. *Talanta*. 2004;63:521–526.
- [26] Anastas PT, Warner J. Green chemistry: theory and practice. Oxford: Oxford University Press; 2000.
- [27] Armenta S, Garrigues S, de la Guardia M. Green analytical chemistry. *Trends Anal Chem*. 2008;27:497–511.
- [28] Constable DJC, Curzons AD, Dos Santos LMF, Geen GR, Hannah RE, Hayler JD, Kitteringham J, McGuire MA, Richardson JE, Smith P, Webb RL, Yu M. Measures for process research and development. *Green Chem*. 2001;1:7–9.
- [29] Kirchhoff M. Promoting sustainability through green chemistry. *Res Cons Recyc*. 2005;44:237–243.
- [30] Warner JC, Amy SC, Dye K. Green chemistry. *Environ Imp Assess Rev*. 2004;24:775–779.
- [31] Ibanez JG, Hernandez-Esparza M, Doria-Serrano C, Fregoso-Infante A, Singh MM. Environmental chemistry: fundamentals. New York: Springer; 2007.

19.3 ANEXO 3: PREDICCIÓN DE REACCIONES

Por medio de la predicción de reacciones, se puede saber si posible llevar a cabo las reacciones con el peróxido de hidrógeno para realizar la reacción de la DQO estandarizada, así como si es posible suprimir algún reactivo como el sulfato de plata y de mercurio en la reacción de DQO con el oxidante H_2O_2 .

DIAGRAMA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

Por medio de la predicción de reacciones se puede saber si es posible llevar a cabo las reacciones redox y qué especies se formarían en cada reacción, tanto en la DQO con el oxidante de dicromato de potasio como en la determinación de la DQO con H_2O_2 . También analiza la importancia de adicionar el inhibidor de haluros ($HgSO_4$), de lo contrario el sulfato de plata reaccionaria con los haluros, perdiendo su capacidad de catalizador. Dicho diagrama se lee de izquierda a derecha como lo indica la flecha, formando los productos correspondientes.

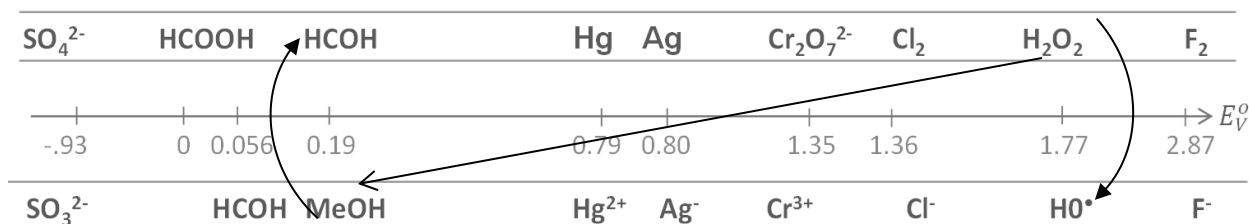


Figura 19.3.1. Diagrama de predicción de reacciones.