



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

**FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y
MEDICINA**

**PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN
CIENCIAS AMBIENTALES**

**EVALUACIÓN Y APLICACIÓN DE UN MÉTODO
FISICOQUÍMICO DE DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN
FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA DEMANDA
QUÍMICA DE OXÍGENO DE LAS AGUAS RESIDUALES**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

**ING. AMB. MARÍA DE LOS ANGELES ORTIZ
BALDERAS**

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARIA GUADALUPE BARAJAS LÓPEZ

COMITÉ TUTELAR:

DR. ANTONI ESCALAS CAÑELLAS

DR. HILARIO CHARCAS SALAZAR

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., 8 DE FEBRERO DE 2008

EVALUACIÓN Y APLICACIÓN DE UN MÉTODO FÍSICOQUÍMICO DE DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DE LAS AGUAS RESIDUALES

Ing. Amb. María de los Angeles Ortiz Balderas

RECONOCIMIENTO DE APOYOS ECONÓMICOS

Proyecto realizado en:

El Laboratorio de Investigación en el Tratamiento de las Aguas Residuales del Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UASLP.

**Financiado con beca a la estudiante de maestría
María de los Angeles Ortiz Balderas:**

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT). Becario No. 198456. Período: agosto 2005 a junio 2007.
- Beca de Movilidad Santander Universia a través del Espacio Común de Educación Superior (ECOES). Periodo agosto-diciembre de 2007.

Financiado mediante los proyectos de investigación:

- Proyecto CONACYT: *Evaluación, comparación y aplicación de los métodos de fraccionamiento de la DQO*. Convocatoria 2006 para el Apoyo Complementario a Proyectos de Investigación Científica para Investigadores en Proceso de Consolidación. Proyecto No. 52427. Responsable del proyecto: Dr. Antoni Escalas Cañellas.
- Proyecto FAI (UASLP). *Estimación en línea de parámetros físico-químicos de las aguas residuales: puesta a punto de métodos e incorporación a un sistema de control*. Estudio financiado con Fondos de Ayuda a la Investigación de la UASLP. Convenio C06-FAI-03-18.21. Responsable del proyecto: Dr. Antoni Escalas Cañellas.
- Proyecto FAI (UASLP). *Evaluación, comparación y aplicación de los métodos de fraccionamiento de la DQO*. Estudio financiado con Fondos de Ayuda a la Investigación de la UASLP. Convenio C07-FAI-11-33.69. Responsable del proyecto: Dr. Antoni Escalas Cañellas.
- La Maestría en Ciencias Ambientales del Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales recibió apoyo a través del Programa Integral de Fortalecimiento al Posgrado Nacional (PIFOP-SEP).

**Evaluación y aplicación de un método físicoquímico de
determinación de la fracción fácilmente biodegradable de la
DQO.**

Ing. Amb. María de los Angeles Ortiz Balderas

Descargo

La autora de esta tesis y su directora no se hacen responsables del uso que terceras personas puedan hacer de los contenidos de este documento.

A Dios,

A mis padres, Ing. Salvador Ortiz Á. y

Agustina Balderas A.

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a **Dios**, esa fuerza motora que es luz y guía, que día a día nos inspira a seguir adelante poniendo frente a nosotros las oportunidades para avanzar y crecer.

A mi familia, a quien amo infinitamente, porque sé que sin su ayuda y sus enseñanzas no estaría en este lugar. Siempre han sido mi sostén y mi impulso, por eso, este logro también es de ustedes.

Mis padres, **Salvador Ortiz Ávila** y **Agustina Balderas Álvarez**, quienes en todo momento han confiado en mí. Sin su cariño, su apoyo incondicional y sin sus palabras y consejos no hubiese sido posible culminar este reto. Mi admiración y mi respeto son para ustedes.

Mis hermanos, **Diana**, **Martha**, **Salvador** y **Tere**, quienes siempre tuvieron una palabra de aliento para mí en los momentos difíciles, y de muchas maneras cada uno de ustedes son mi ejemplo a seguir.

Mis adorables sobrinos, **Carolina**, **Elisa**, **Gael**, **Mariana** y **Claudio**, quienes llenaron de alegría y risas mis horas de descanso e hicieron más pasajeros los momentos de estrés.

Mi prima **Betty**, que me aguantó durante dos años y medio, y me enseñó una nueva forma de ver las cosas; ahora no sólo somos parientes, sino verdaderas amigas.

Mis cuñados, **Francisco**, **Ernesto** y **Claudio**; que si bien es poco lo que convivimos, de una u otra manera me alientan y apoyan, y sé que se alegran por mí.

Al Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales por abrirme sus puertas y haberme brindado una nueva oportunidad llena de conocimiento y gratas experiencias.

A mis asesores agradezco inmensamente el tiempo y dedicación que tuvieron hacia mi proyecto.

Muy especialmente a la **Dra. María Guadalupe Barajas López** por el apoyo brindado en todo momento, por su dirección, por sus consejos para mejorar mi trabajo y por la confianza que depositó en mí.

Al **Dr. Antoni Escalas Cañellas**, que por su intensa participación como asesor en esta tesis fue una persona clave para el desarrollo de la misma, por la enseñanza de una metodología de trabajo y análisis.

Al **Dr. Hilario Charcas Salazar** quien también formó parte de mi comité tutelar, le agradezco los oportunos consejos brindados durante mi formación.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por que sin las instalaciones del laboratorio hubiese sido imposible realizar mi trabajo de investigación. Y a las secretarias del CIEP-FI, **Martita** y **Chela**, por su amabilidad y disponibilidad de ayuda.

A la Comisión Estatal del Agua de San Luis Potosí, por autorizar el muestreo en las plantas de tratamiento del Tanque Tenorio y del Parque Tangamanga. Un reconocimiento a su director general, **Ing. Urbano Díaz de León Barroso**, y al **Ing. Alberto Rojas Ramírez**.

Al Dr. Juan Pedro Escobar Latapí, director general de la empresa Grupo Proaqua SA de CV, por las facilidades otorgadas para obtener muestras de agua residual así como datos de la planta, y especialmente, al **Ing. Manuel Olvera** y a la **Q.F.B. Miriam Hernández Guzmán** por su disponibilidad y apoyo en el muestreo. A don **Fernando Mares Loredo**, de la misma empresa, por las muchas entregas de muestras de agua residual al LITAR.

A la empresa Dégremont de México S.A. de C.V., por facilitarnos el muestreo en la Planta del Tanque Tenorio, particularmente al **Ing. Carlos Méndez** por su disponibilidad, así como a los operadores de la misma planta por la toma de muestras durante el muestreo intensivo.

A don **Armando Milán** por su ayuda en la toma de muestras y su puntual entrega en el LITAR.

A **Rafael Hernández Martínez**, estudiante de servicio social, que de una y otra manera facilitó las actividades del laboratorio.

A las instituciones, CONACYT y SANTANDER UNIVERSIA, ya que gracias a su apoyo pude solventar mis gastos y finalizar mi maestría en Ciencias Ambientales.

A la **Dra. Irene Cano Rodríguez**, le doy un especial agradecimiento, pues me brindó su apoyo y ayuda para poder terminar mi trabajo de investigación.

Y sobre todo y no por estar al final menos importante, a mis amigos y compañeros, que con sus consejos fue más fácil enfrentar los problemas, personas de las cuales aprendí mucho no sólo académicamente sino también en lo personal; a ellos mi más profundo agradecimiento y todo mi cariño: **Ana, Lupita, José Luis, Lilia, Cynthia, Betza y Claudia.**

Y a los que recientemente entraron a mi vida pero que desde entonces no se han apartado: **Mariana, Hermann y Joselo.**

A todos de corazón, gracias.

Angeles

“Todos los triunfos nacen cuando nos atrevemos a comenzar” (Eugene Ware)

Símbolos, abreviaturas y siglas

Abs.	Absorbancia
Af	Agua residual afluyente
AC	Alta carga
AGV	Ácidos grasos volátiles
AL	Agua de la llave
APHA	American Public Health Association
AR	Agua residual
ARM	Agua residual municipal
ARS	Agua residual sedimentada
ASM	Activated Sludge Model
BC	Baja carga
CEA	Comisión Estatal de Agua, San Luis Potosí.
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CO ₂	Dióxido de Carbono
COD	Carbono orgánico disuelto
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días
Desv. Est.	Desviación estándar
Disc.	Discontinuo (a)
DQO	Demanda química de oxígeno
DQO _{AR}	Demanda química de oxígeno de agua residual (mg/L)
DQO _{ARS}	Demanda química de oxígeno del agua residual sedimentada (mg/L)
DQOFB	DQO fácilmente biodegradable
DQOFB _{ALM}	DQO fácilmente biodegradable de Mamais con reactor discontinuo, corrección mediante aireación del LM para obtener la DQONBS del LM original
DQOFB-F	DQO fácilmente biodegradable fermentable
DQOFB _{LAL}	DQO fácilmente biodegradable de Mamais con reactor discontinuo, LM lavado con agua de la llave
DQOFB _{LAR}	DQO fácilmente biodegradable de Mamais con reactor discontinuo, LM lavado con ARS

DQOFB _{MEF}	DQO fácilmente biodegradable de Mamais tomando $DQONBS_{Af} = DQOVS_{Ef}$
DQOFB _{MRD}	DQO fácilmente biodegradable de Mamais con reactor discontinuo con correcciones
DQOLB	DQO lentamente biodegradable
DQONBS	DQO no biodegradable soluble o DQO soluble inerte
DQONBS _{Af}	DQO no biodegradable soluble del afluente
DQONBS _{AR}	DQO no biodegradable soluble del agua residual
DQONBS _{Ef}	DQO no biodegradable soluble del efluente
DQONBS _{LAL}	DQO no biodegradable soluble de Mamais con reactor discontinuo, LM lavado con agua de la llave
DQONBS _{LAR}	DQO no biodegradable soluble de Mamais con reactor discontinuo, LM lavado con ARS
DQONBS _{LMair}	DQO no biodegradable soluble del licor mezclado aireado
DQONBS _{MEF}	DQO no biodegradable soluble de Mamais considerando $DQONBS_{Af} = DQOVS_{Ef}$
DQONBS _{MRD}	DQO no biodegradable soluble con reactor discontinuo con correcciones
DQONBS _{LMair4h}	DQO no biodegradable soluble del licor mezclado después de 4 h de aireación
DQONBS _{RDair24h}	DQO no biodegradable soluble del reactor discontinuo después de 24 h de aireación
DQONBP	DQO no biodegradable particulada
DQOs	DQO soluble
DQOVS	DQO verdaderamente soluble
DQOVS _{Ef}	DQO verdaderamente soluble del efluente
DQOVS _{LMs-RD}	DQO verdaderamente soluble del licor mezclado sedimentado del reactor discontinuo
DQOVS _{RD}	DQO verdaderamente soluble del reactor discontinuo
Ef	Efluente
EPA	US Environmental Protection Agency
F/M	Carga másica mg DQO/(mg SSV · d)
ha	Hectárea

Interapas	Organismo Intermunicipal Metropolitano de Agua Potable, Alcantarillado, Saneamiento y Servicios Conexos de los Municipios de Cerro de San Pedro, Soledad de Graciano Sánchez y San Luis Potosí.
LAL	Lavado con agua de la llave
LAR	Lavado con agua residual sedimentada
LM	Licor mezclado
LMorig	Licor mezclado de la planta real utilizado en la prueba de biodegradación
LMsed	Licor mezclado sedimentado
LMs-RD	Licor mezclado sedimentado del reactor discontinuo
mb	Milibar
N	Nitrógeno
NaAc	Acetato de sodio
nm	Nanómetros
NUR	Velocidad de utilización de nitrato
OD	Oxígeno disuelto
OUR	Velocidad de utilización de oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
PPT	Planta del Parque Tangamanga
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PTT	Planta del Tanque Tenorio
R1-ALI	Reactor discontinuo 1 con licor mezclado lavado con agua de la llave
R2-ALI	Reactor discontinuo 2 con licor mezclado lavado con agua de la llave
R1-ARS	Reactor discontinuo 1 con licor mezclado lavado con agua residual sedimentada
R2-ARS	Reactor discontinuo 2 con licor mezclado lavado con agua residual sedimentada
RBS	Reactor biológico secuencial o reactor secuencial por lotes
RD	Reactor discontinuo
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
SSTLM	Sólidos suspendidos totales de licor mezclado
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles de licor mezclado
V_{LM}	Volumen de licor mezclado

V_{LMorig}	Volumen de licor mezclado original
X	Fracción de biomasa activa

Evaluation and application of a physical-chemical method for the readily biodegradable oxygen chemical demand determination in municipal wastewaters

Abstract

Several modifications to the Mamais et al. (1993) method were essayed for the determination of the readily biodegradable fraction of the chemical oxygen demand (RBCOD) in municipal wastewater samples from San Luis Potosí, S.L.P., Mexico, and were compared to the two existing variants of the original method. Wastewaters from the sequencing batch reactor plant in the Parque Tangamanga and from the continuous plant of Tanque Tenorio were used in this study.

In the Mamais et al. (1993) method, RBCOD is determined in three steps: a) The truly soluble chemical oxygen demand (TSCOD) is determined, b) The unbiodegradable soluble chemical oxygen demand (USCOD) is determined (by either of two methods proposed by the authors), and c) RBCOD is computed as the difference between TSCOD and USCOD.

The variants essayed in this study were proposed in order to solve two possible sources of error in the original methods of Mamais et al. (1993) for USCOD. The following modifications to the fill-and-draw reactor method for the USCOD were proposed: 1) Let the mixed liquor (ML) in the batch test (BT) have the same USCOD as the wastewater (by washing ML with settled wastewater: LAR variant), 2) Let the ML have no USCOD (by washing ML with tap water: LAL variant), and 3) Determine the USCOD of the ML, and then correct the USCOD of the batch test through a USCOD balance to obtain the wastewater USCOD.

The LAR variant presented practical disadvantages (time, wastewater volume, and others) that did not recommend to use it. The LAL variant resulted in solubilization of chemical oxygen demand (COD), which distorted the results. The ALR variant did not show a clear trend versus the original variants and, in addition, presented some negative results, so this variant could not be accepted as an alternative to the existing variants. It could not be proved that any of the proposed alternatives gave a more exact or precise determination of RBCOD than the existing methods.

No correlation was found between the two original variants of Mamais et al. (1993) method for the determination of USCOD, so these methods should not be regarded as equivalent. However, a good correlation was found between the RBCOD obtained by the two original variants, though a notable dispersion was observed between them. In addition, in this study wastewaters from the studied plants were characterized for COD, TSCOD, USCOD, and RBCOD in time bands of high and low load, achieving a more complete characterization of the wastewater treatment plants. On the other hand, the standard addition method was explored in this study, as a technique for validation of the Mamais et al. (1993) RBCOD.

Evaluación y aplicación de un método fisicoquímico de determinación de la fracción fácilmente biodegradable de la demanda química de oxígeno de las aguas residuales

Resumen

Se ensayaron varias modificaciones al método de Mamais et al. (1993) para la determinación de la fracción fácilmente biodegradable demanda química de oxígeno (DDOFB), en muestras de aguas residuales municipales de San Luis Potosí, S.L.P., México, y se compararon con las dos variantes existentes del método original. Se emplearon aguas residuales de la planta de reactores biológicos secuenciales del Parque Tangamanga y de la planta continua del Tanque Tenorio.

En el método de Mamais et al. (1993) se determina la DQOFB en tres pasos: a) Se determina la demanda química de oxígeno verdaderamente soluble (DQOVS) del agua residual, b) Se determina la demanda química de oxígeno no biodegradable soluble (DQONBS) del agua residual (por uno de los dos métodos propuestos por los autores). c) Se calcula la DQOFB como la diferencia entre la DQOVS y la DQONBS.

Las variantes ensayadas en este estudio se propusieron para resolver dos fuentes potenciales de error en los dos métodos empleados por Mamais et al. (1993) para la DQONBS. Se propusieron las siguientes tres modificaciones al método de reactor discontinuo de laboratorio (MRD): 1) Que el licor mezclado (LM) empleado en el MRD tenga la misma DQONBS que el agua residual (lavado del LM con agua residual sedimentada: variante LAR). 2) Que el licor mezclado tenga DQOFB y DQONBS nulas (lavado con agua de la llave: variante LAL) 3) Determinar la DQONBS del LM utilizado, y mediante un balance de DQONBS corregir el valor de esta variable obtenida en el test MRD (variante ALR).

La variante LAR presentó inconvenientes prácticos (tiempo, volumen de AR, y otros) que recomendaron no utilizarla. La variante LAL provocó solubilización de demanda química de oxígeno (DQO), lo que desvirtuó el resultado. La variante ALR no mostró una tendencia clara frente a las dos variantes originales del método y además dio algunos valores negativos, por lo que no pudo ser aceptada como alternativa a las variantes establecidas. No se pudo demostrar que ninguna de las alternativas propuestas ofreciera una determinación mas exacta o precisa de la DQOFB.

Se comprobó que no hay correlación entre las dos variantes originales del método de Mamais et al (1993) para determinar la DQONBS, por lo que no deberían contemplarse como métodos equivalentes. Sin embargo, sí se halló una buena correlación entre la DQOFB obtenida por las dos variantes, aunque sí se observó una apreciable dispersión de entre ellas. Además, en este estudio se caracterizó la DQO, la DQOVS, la DQONBS y la DQOFB de las aguas residuales de las plantas estudiadas en franjas horarias de alta y baja carga, consiguiéndose una caracterización más completa de las plantas tratadoras. Por otro lado, en este estudio se exploró el método de adición estándar como técnica para la validación de la DQOVS de Mamais et al. (1993).



Índice de contenidos

Capítulo 1. Introducción.....	1
Planteamiento.....	2
Justificación.....	3
Hipótesis.....	5
Objetivo general.....	6
Objetivos particulares.....	6
Capítulo 2. Aguas residuales municipales: fracciones de la demanda química de oxígeno y determinación de la fracción fácilmente biodegradable.....	9
2.1. Las aguas residuales.....	10
2.2. Composición de las aguas residuales municipales (ARM).....	10
2.3. Caracterización típica de las ARM.....	12
2.3.1. Sólidos.....	12
2.3.2. Nutrientes.....	17
2.3.2.1. Eutrofización.....	17
2.3.3. Microorganismos.....	20
2.3.4. Materia orgánica.....	21
2.4. Caracterización específica del ARM.....	22
2.4.1. Fraccionamiento de la materia orgánica de un ARM: DQO fraccionada.....	23
2.4.1.1. DQOFB y DQOLB.....	27
2.4.1.2. DQONB o inerte.....	28
2.5. Metodologías para la determinación de la DQOFB.....	28
2.5.1. Métodos físicos.....	29
2.5.2. Métodos biológicos.....	31
2.6. Problemática de las aguas residuales en San Luis Potosí.....	33



2.6.1. Situación Actual: Plan Integral de Saneamiento y Reuso de las Aguas Tratadas, Saneamiento Integral y Reuso Industrial y en la Agricultura en San Luis Potosí, 2006.....	33
2.6.2. Legislación en materia de aguas residuales.....	37
2.6.2.1. En San Luis Potosí.....	37
2.6.2.2. En México.....	38
2.6.2.3. Otros países: Comunidad Europea.....	39
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	41
3.1. Metodología general.....	41
3.2. Instalaciones utilizadas en este estudio.....	43
3.2.1. Laboratorio.....	43
3.2.2. Reactores discontinuos a escala utilizados.....	45
3.2.3. Plantas de tratamiento a escala real.....	45
3.3. Métodos de muestreo y análisis.....	46
3.3.1. Muestreo.....	46
3.3.2. Calibración de pipetas.....	47
3.3.3. Sólidos suspendidos totales.....	49
3.3.4. Sólidos suspendidos volátiles.....	49
3.3.5. Potencial de Hidrógeno (pH).....	49
3.3.6. Oxígeno disuelto.....	50
3.3.7. Demanda Química de Oxígeno.....	50
3.3.8. DQO verdaderamente soluble (Método de Mamais).....	50
3.3.9. Modificaciones al método de Mamais.....	51
Capítulo 4. Establecimiento de un protocolo para la determinación de la DQOVS de Mamais mediante el método de adición estándar.....	53
4.1. Planteamiento y justificación.....	53
4.2. Metodología.....	54
4.3. Validación del método de la demanda química de oxígeno (DQO).....	56
4.4. Implementación del método de Mamais.....	58



4.5. Ensayos de la adición estándar con el método de Mamais para la DQOVS y la DQOFB.....	59
4.5.1. Caracterización del NaAc para la adición estándar.....	59
4.5.1.1. Procedimiento de desecación de NaAc.....	60
4.5.1.2. Resultados de las pruebas de desecación del NaAc.....	61
4.5.1.3. Determinación de la relación DQO/peso de acetato de sodio.....	62
4.5.2. Determinación de DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio.....	67
4.5.2.1. Procedimiento para determinar la DQO y DQOVS de soluciones de NaAc.....	68
4.5.2.2. Resultados y discusión de la determinación de DQO y DQOVS de soluciones de NaAc.....	68
4.5.3. Ensayos de adición estándar.....	69
4.5.3.1. Procedimiento de adición estándar.....	70
4.5.3.2. Resultados de los ensayos de adición estándar.....	71
Capítulo 5. Modificaciones al método de Mamais en reactor discontinuo para la determinación físico-química de la DQO fácilmente biodegradable....	77
5.1. Planteamiento y justificación.....	77
5.2. Metodología general.....	79
5.3. Determinación de la DQONBS y la DQOFB de un agua residual con el apoyo de un reactor discontinuo de laboratorio con lavado previo de la biomasa.....	80
5.3.1. Metodología para determinación de la DQONBS y DQOFB con reactor discontinuo.....	81
5.3.2. Metodología para la determinación de la DQONBS y DQOFB con reactor discontinuo, empleando licor mezclado previamente lavado.....	81
5.3.2.1. Prueba discontinua con lavado de la biomasa con AR sedimentada.	85
5.3.2.2. Prueba discontinua con licor mezclado lavado con agua de la llave para la comparación con el lavado con agua residual sedimentada...	88
5.3.3. Resultados de la determinación de la DQOFB mediante reactor discontinuo, lavando previamente la biomasa con AR sedimentada.....	90
5.3.4. Comparación del lavado con AR sedimentada y con agua de la llave.....	96



5.4. Método de Mamais modificado con determinación de la DQONBS del licor mezclado original.....	101
5.4.1. Planteamiento y justificación.....	101
5.4.2. Metodología para determinar la DQONBS del LMorig.....	102
5.4.3. Cinéticas de la DQOVS en la aireación del licor mezclado original.....	103
5.4.3.1 Metodología para realizar las cinéticas de aireación de LMorig.....	103
5.4.3.2 Resultados y discusión de las cinéticas de aireación de LMorig.....	105
5.4.4. Protocolo para la determinación de la DQONBS del agua residual mediante prueba de 24 h en reactor discontinuo aireado, determinando en paralelo la DQONBS del LM original.....	107
5.4.5. Caracterización de la evolución bihoraria de la DQO, DQOVS y DQOFB en el afluente de las plantas de tratamiento.....	109
5.4.5.1. Planta RBS del Parque Tangamanga (PPT).....	110
5.4.5.2. Planta del Tanque Tenorio (PTT).....	111
5.4.5.3. Resultados de DQO total afluente y efluente de la PPT y PTT.....	111
5.4.5.4. DQOVS de PPT y PTT.....	113
5.4.5.5. Franjas horarias de la PPT y PTT.....	114
5.4.5.6. Cálculo de la DQOFB del afluente de la PPT y PTT.....	117
5.4.6. Plan de muestreo y análisis para estudiar el método de Mamais modificado con determinación de la DQONBS del LMorig.....	120
5.4.7. Resultados de la campaña de muestreo de PTT y PPT.....	124
5.4.7.1. Comparación de la DQONBS y la DQOFB obtenidas por los métodos de MEF y MRD propuestos por Mamais <i>et al.</i> (1993).....	124
5.4.7.2. Comparación de la DQONBS y la DQOFB obtenidas en reactor discontinuo empleando lavado de la biomasa con agua de la llave (LAL), frente a los métodos MEF y MRD.....	127
5.4.7.3. Resultados de la corrección de la DQONBS _{MRD} mediante aireación del LM.....	130
5.4.7.4. Caracterización de las PTAR.....	135
5.4.8 Resultados de la segunda campaña de muestreo en la planta del Parque Tangamanga.....	137
Conclusiones.....	143



Referencias.....	147
-------------------------	------------

Anexos

Anexo 2.1 Artículo 115 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos y artículo 15 de la Constitución Política del Estado de San Luis Potosí.....	155
Anexo 2.2 Tablas de los límites máximos permisibles de descarga de contaminantes en el agua.....	157
Anexo 3.1 Protocolo para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno....	161
Anexo 3.2 Protocolo de laboratorio para el método físico-químico de Mamais.....	173
Anexo 4.1 Tablas de resultados y gráficas de la validación de la DQO.....	179
Anexo 4.2 Datos de la implementación del método de Mamais.....	183
Anexo 4.3 Resultados de las pruebas de desecación de NaAc.....	187
Anexo 4.4 Tablas de resultados para la determinación de la relación DQO/peso de NaAc.....	191
Anexo 4.5 Cálculos para la determinación de la DQO y la DQOVS de soluciones de acetato de sodio.....	197
Anexo 4.6 Resultados de las adiciones estándar con acetato de sodio trihidratado y anhidro.....	205
Anexo 4.7 Protocolo del método de adiciones estándar.....	209
Anexo 5.1 Gráficas de la evolución de oxígeno disuelto para el licor mezclado lavado con agua residual sedimentada.....	219
Anexo 5.2 Tablas de resultados del licor mezclado lavado con agua de la llave.....	221
Anexo 5.3 Gráficas de las cinéticas de aireación del licor mezclado.....	223
Anexo 5.4 Resultados de la primer campaña de muestreo: Parque Tangamanga-Tanque Tenorio.....	225
Anexo 5.5 Resultados de la segunda campaña de muestreo: Parque Tangamanga.	229



Índice de tablas

Tabla 2.1. Características físicas, químicas y biológicas del agua residual.....	11
Tabla 2.2. Componentes de interés en el tratamiento del agua residual.....	13
Tabla 2.3. Evolución de la DQOFB en muestras de agua residual después de un periodo de almacenaje.....	28
Tabla 2.4. Componentes del plan integral de saneamiento de aguas residuales.....	36
Tabla 3.1. Fórmulas empleadas en el cálculo de la precisión y exactitud.....	48
Tabla 3.2. Valores establecidos de exactitud y precisión para pipeta de precisión de 1 a 10 mL.....	48
Tabla 4.1. Resultados de la validación del método estándar de la DQO.....	57
Tabla 4.2. Resultados de la implementación previa del método de Mamais.....	59
Tabla 4.3. Tabla comparativa de las pérdidas porcentuales por hora durante los experimentos de desecación del acetato de sodio anhidro.....	61
Tabla 4.4. Equivalentes de DQO, expresados como g de DQO/g de NaAc, a excepción del dato de Xu y Hasselblad (1996), que se refiere a ácido acético.....	67
Tabla 4.5. Resumen de las adiciones en los tres ensayos empleando acetato de sodio anhidro.....	71
Tabla 4.6. Cantidades y concentraciones de DQO de las adiciones en los tres ensayos empleando acetato de sodio trihidratado.....	73
Tabla 4.7. Resumen de las adiciones en los tres ensayos empleando acetato de sodio anhidro.....	73
Tabla 4.8. Cantidades y concentraciones de DQO de las adiciones en los ensayos empleando acetato de sodio anhidro.....	75
Tabla 5.1. Datos de día, hora y lugar de toma de muestras de AR, efluente y LM, para la determinación de la DQONBS y DQOFB del agua residual en reactor discontinuo con lavado con ARS y AL. Todas son muestras del año 2007 de la PTT.....	88
Tabla 5.2. Resultados de los 3 experimentos de lavado de LM con agua residual sedimentada.....	91
Tabla 5.3. Datos de día, hora y lugar de toma de muestras de AR, efluente y LM, para la comparación del lavado con ARS y con agua de la llave.....	96
Tabla 5.4. Resultados del lavado con agua de la llave y del lavado con agua residual sedimentada.....	97



Tabla 5.5. Perturbación generada en la $DQONBS_{LAL}$ por la cantidad de $DQONBS$ liberada por el LM relacionada con el volumen de agua residual añadida...	100
Tabla 5.6. Resultados de las cinéticas de aireación de LM 1 y 2.....	105
Tabla 5.7. Resultados de las cinéticas de aireación de LM 3 y 4.....	106
Tabla 5.8. Franjas horarias de afluente y efluente para ambas plantas.....	115
Tabla 5.9. Planificación del muestreo en dos plantas de tratamiento.....	121
Tabla 5.10. Cálculo de la $DQOFB$ del afluente aplicando el método original de Mamais y una de sus modificaciones (empleando reactores discontinuos).	124
Tabla 5.11. Comparación global de los parámetros estadísticos para MEF y MRD.....	125
Tabla 5.12. Cuadro comparativo de la $DQOFB$ y $DQONBS$ obtenidas por tres métodos.....	127
Tabla 5.13. Cálculo de la $DQOFB$ a partir de la $DQOVS$ corregida por la concentración de $DQONBS$ del licor mezclado aireado por 4 h.....	131
Tabla 5.14. Comparación de los cuatro métodos por los cuales se estimó la $DQOFB$..	133
Tabla 5.15. Caracterización de las plantas de tratamiento estudiadas en base al método elegido: (a) PTT y (b) PPT.....	135
Tabla 5.16. Datos empleados para el cálculo de la $DQONBS$ empleando la corrección por aireación de LM en las muestras de la segunda campaña de muestreo.....	138
Tabla 5.17. Calculo de la $DQOFB$ por los tres métodos probados en la segunda campaña de muestreo.....	138
Tabla 5.18. Caracterización de la planta Tangamanga en alta y baja carga con las muestras de la primera y segunda campañas de muestreo.....	141
Figura 5.19. Resumen de la DQO y sus fracciones analizadas en el afluente de la Planta RBS del Parque Tangamanga, en el conjunto de las dos campañas realizadas.....	142



Índice de figuras

Figura 2.1. Condición física y composición de los sólidos contenidos en un agua residual doméstica media medidos en mg/L.....	14
Figura 2.2. Lago oligotrófico y eutrófico.....	19
Figura 2.3. Distribución de las principales fracciones de la DQO.....	24
Figura 2.4. Representación esquemática de las fracciones de la DQO en un agua residual típica cruda y sedimentada, como porcentaje de la DQO total.....	26
Figura 3.1. Metodología general de este proyecto.....	42
Figura 3.2. Fotografía panorámica del LITAR	44
Figura 3.3. Fotografía del RBS a escala del LITAR	44
Figura 3.4. Reactores discontinuos a escala utilizados para llevar a cabo el método de Mamais modificado.....	45
Figura 4.1. Esquema de la metodología general del capítulo.....	55
Figura 4.2. Gráficas individuales de alto y bajo rango para la determinación de la relación DQO/peso de acetato. Las gráficas (a) y (b) corresponden a la primera determinación, y las gráficas (c) y (d) a la segunda.....	64
Figura 4.3. Gráficas integradas de la concentración de DQO del NaAc obtenida contra el NaAc añadido en miligramos, por alto y bajo rango.....	65
Figura 4.4. Gráfica del análisis de regresión para las dos determinaciones de la relación DQO/peso de NaAc.....	65
Figura 4.5. Equivalentes de DQO obtenidos con el acetato de sodio considerando el 2% de pérdida de peso por desecación.....	66
Figura 4.6. (a) y (b) Gráficas del análisis de regresión de la DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio.....	69
Figura 4.7. Resultado gráfico del método de Mamais con adiciones estándar empleando acetato de sodio trihidratado.....	72
Figura 4.8. Resultado gráfico del método de Mamais con adiciones estándar empleando acetato de sodio anhidro, en afluente y efluente.....	74
Figura 5.1. Metodología general del capítulo.....	79
Figura 5.2. Esquema general del procedimiento para la determinación de la DQONBS mediante reactores discontinuos con lavado de LM con agua de la llave y agua residual sedimentada.....	84



Figura 5.3. Valores medios de la DQO total efluente de la PTT y del sobrenadante del reactor discontinuo sedimentado para cada una de las tres F/M ensayadas en las pruebas en reactor discontinuo con lavado con ARS...	92
Figura 5.4. Valores de DQONBS obtenidos en los tres experimentos con LM lavado con agua residual sedimentada.....	93
Figura 5.5 Valores de DQONBS obtenidos en los experimentos con LM lavado con agua de la llave y con agua residual sedimentada.....	98
Figura 5.6. Cantidad de DQONBS en los reactores discontinuos al final de la prueba de lavado con agua de la llave.....	99
Figura 5.7. Procedimiento esquemático para la aireación de licor mezclado.....	104
Figura 5.8. Esquema general del procedimiento para la determinación de la DQONBS mediante reactores discontinuos sin lavado de LM y con lavado de LM con agua de la llave.....	109
Figura 5.9. Variación de la concentración de DQO total afluente y efluente frente al tiempo, (a) Planta RBS del Parque Tangamanga, (b) Planta Tanque Tenorio. Todas las ordenadas son DQO (mg/L).....	112
Figura 5.10. Variación bihoraria de la DQOVS del afluente y efluente para ambas plantas, (a) PPT y (b) PTT.	114
Figura 5.11. Variación bihoraria de DQO total del afluente y efluente con sus medias, (a) y (b) Planta Tangamanga y, (c) y (d) Planta Tanque Tenorio. Todas las ordenadas son DQO (mg/L).....	116
Figura 5.12. Gráficas que muestran la DQOFB calculada a partir de la diferencia entre la DQOVS afluente y efluente para la Planta del Parque Tangamanga.....	118
Figura 5.13 Evolución de la DQOVS _{Af} , DQOVS _{Ef} y DQOFB en el muestreo de 24 h en la PTT.....	119
Figura 5.14. Diagrama de flujo de los puntos de muestreo de la planta Tangamanga...	122
Figura 5.15. Diagrama de flujo de los puntos de muestreo de la planta del Tanque Tenorio.....	123
Figura 5.16. Graficas de correlación (a) DQONBS _{MRD} contra DQONBS _{MEF} , y (b) DQOFB _{MRD} contra DQOFB _{MEF} , obtenidos de la primera campaña de muestreo.....	126
Figura 5.17. Gráfica de regresión lineal de la DQONBS _{LAL} frente al promedio de la DQONBS de los métodos MEF y MRD.....	128
Figura 5.18. Gráfica de regresión lineal de la DQOFB _{LAL} frente al promedio de la DQOFB de los métodos MEF y MRD.....	129



Figura 5.19. Gráfica comparativa de los tres métodos por los cuales se obtuvo la DQOFB del agua residual.....	130
Figura 5.20. Gráficas de regresión lineal (a) $DQONBS_{ALM}$ contra el promedio de $DQONBS_{MEF}$ y $DQONBS_{MRD}$, y (b) $DQOFB_{ALM}$ contra el promedio de $DQONBS_{MEF}$ y $DQONBS_{MRD}$, obtenidos de la primera campaña de muestreo y la aireación de LM.....	133
Figura 5.21. Gráfica comparativa de los cuatro métodos por los cuales se obtuvo la DQOFB del agua residual en la primera campaña de muestreo.....	134
Figura 5.22. Gráfica de barras de la variabilidad de los parámetros comparativos de las dos plantas de tratamiento.....	137
Figura 5.23. Gráfica comparativa de los tres métodos por los cuales se obtuvo la DQOFB del agua residual de la segunda campaña de muestreo.....	139
Figura 5.24. Gráficas de correlación entre: (a) $DQOFB_{MRD}$ contra $DQOFB_{MEF}$ y (b) $DQONBS_{MRD}$ contra $DQONBS_{MEF}$, obtenidos en la segunda campaña de muestreo.....	140



Capítulo 1

Introducción

Hoy en día, el diseño de sistemas de tratamiento para aguas residuales municipales (ARM) requiere de una profunda evaluación de las características fisicoquímicas del agua residual. Uno de los parámetros analíticos más utilizados para determinar el grado de contaminación orgánica de un ARM es la demanda química de oxígeno (DQO).

Tradicionalmente, la DQO se evalúa a partir de sus dos componentes mayores: la DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) y la lentamente biodegradable (DQOLB) (modelo propuesto por Dold *et al.*, 1980). Evidentemente, estos dos componentes están formados por gran cantidad de compuestos orgánicos que tienen diferentes velocidades de biodegradación. Sin embargo, la DQOFB se considera como el componente que más limita el proceso de crecimiento de los microorganismos heterótrofos. En los sistemas biológicos de tratamiento, los heterótrofos son los encargados de consumir la DQOFB que frecuentemente abarca una pequeña fracción del contenido total de la DQO de las ARM.

La calidad del agua residual es muy específica de un sitio y debe determinarse en cada caso en particular. Los resultados de la caracterización convencional pueden adecuarse e interpretarse para dar una aproximación de la tratabilidad de las aguas residuales. Sin embargo, el establecimiento de criterios más estrictos en las descargas contaminantes en los efluentes para aguas residuales domésticas e industriales ha generado problemas en diversos sistemas de tratamiento en los cuales, el carecer de una caracterización más precisa de los contaminantes, puede no dar buenos resultados en el tratamiento tanto físico como biológico.

En consecuencia, la caracterización del agua residual debe concebirse como una herramienta útil para el tratamiento eficiente de las aguas residuales y debe incluir el fraccionamiento de la DQO.



Planteamiento

Los requerimientos actuales de tratamiento de las ARM están en función de la normativa existente en la materia. Estos requerimientos han permitido la aparición de nuevas tendencias en la configuración y operación de los sistemas de tratamiento. Así mismo, se ha incrementado el número de parámetros de diseño involucrados. Estas nuevas tendencias requieren de una caracterización más profunda del agua residual afluyente con el fin de determinar su idoneidad en la obtención de la calidad buscada en el efluente y como un requerimiento en el control, optimización y desarrollo de nuevos procesos de tratamiento.

Si bien, la demanda química de oxígeno (DQO) o la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) se emplean regularmente en la caracterización del contenido de materia orgánica de las aguas residuales, se requiere de manera creciente una caracterización más detallada y rigurosa de las fracciones de la materia orgánica.

Los modelos matemáticos del tratamiento biológico de aguas residuales, establecidos por la International Water Association (IWA) han señalado diferentes fracciones de la DQO, caracterizadas por su carácter soluble o particulado, y por la diferente velocidad de biodegradación de cada una de ellas.

El fraccionamiento de la DQO tiene varias aplicaciones en la ciencia e ingeniería de aguas residuales, básicamente: (a) el modelado matemático de plantas de tratamiento según los modelos de la International Water Association (ASM1, ASM2d, ASM3), ya que algunas de las variables de estado manejadas por estos modelos son fracciones de la DQO, y (b) caracterizar la aptitud de un agua residual para la remoción biológica de nitrógeno y fósforo.

La parte más importante para el diseño, control y modelación de los procesos biológicos con eliminación biológica de nutrientes ha sido tradicionalmente la DQOBT. De ahí que se hayan desarrollado varios métodos para lograr la determinación de cada una de sus fracciones, en especial, de la fracción fácilmente biodegradable.



Para determinar la DQOFB existen varios métodos descritos en la literatura pero no se ha probado suficientemente la equivalencia entre ellos, más aún, no existe un método normalizado. Por otra parte, los métodos propuestos presentan diferente grado de complejidad (equipos, reactivos y material, costo, tiempo para su determinación) y existen variantes para cada uno de ellos.

Uno de los métodos más utilizados por su simplicidad es el método fisicoquímico de Mamais *et al.* (1993). Este método, de determinación relativamente rápida, resuelve además varios de los problemas asociados con la definición del concepto de material “fácilmente biodegradable” en un agua residual, ya que logra una separación efectiva de la materia coloidal. Además, supera varios inconvenientes de complejidad metodológica que presentan los métodos biológicos. Por ejemplo, las técnicas respirométricas son largas y requieren equipos y procesamiento de datos más sofisticados.

Justificación

El método de Mamais *et al.* (1993) ha sido reportado en la bibliografía como uno de los métodos fisicoquímicos más utilizados por su simplicidad para determinar la fracción fácilmente biodegradable de la DQO (Wentzel *et al.*, 1999; Hu *et al.*, 2000; Ziglio *et al.*, 2001; Carucci *et al.*, 2001; Zhiqiang *et al.*, 2002; Barajas *et al.*, 2003; Battistoni *et al.*, 2003; Lubello y Gori, 2004). Sin embargo, de un análisis detallado del planteamiento de este método, surgen varios cuestionamientos que no han sido aún investigados. Para comprender mejor esas preguntas, es imprescindible describir de forma general los fundamentos del método.

El método Mamais *et al.* (1993) determina la DQOFB en tres etapas:

1. Coagulación y filtración de una muestra de ARM, quedando en la muestra sólo la DQO que es verdaderamente soluble (DQOVS).
2. Determinación experimental de la DQO no biodegradable soluble del afluente (DQONBS) del ARM, considerada como la DQOVS del efluente.
3. Cálculo de DQOFB del ARM afluente mediante la fórmula:

$$DQOFB = DQOVS_{Af} - DQONBS_{Af} \quad \text{Ec. (1)}$$



Los principales cuestionamientos que se plantean en la realización de este método, son en relación con la DQONBS. Para determinar la DQONBS, Mamais *et al.* (1993) plantea dos técnicas diferentes.

En la técnica (a) se realiza la determinación de la DQOVS del efluente ($DQOVS_{Ef}$) de una planta de tratamiento real. Esta planta trata el ARM problema. Al restar el valor obtenido de la $DQOVS_{Ef}$ al valor de la $DQOVS_{Af}$ se obtiene el valor de la DQOFB. En este caso se supone que la DQONBS del **afluente** es la misma que la DQONBS del **efluente**.

En la técnica (b), se utiliza un reactor discontinuo de laboratorio que se carga con el ARM problema y se descarga a las 24 horas. Para esta prueba se debe conseguir biomasa aclimatada al ARM problema, pues ésta se usará para eliminar toda la DQOFB de la muestra afluente quedando sólo DQONBS.

Los cuestionamientos que plantean estas dos técnicas son:

En el primer caso (técnica a), se considera que el efluente de una planta de tratamiento de lodos activados contiene una DBO_5 de 10 a 20 mg/L (Barajas, 2002), de los cuales una parte es soluble. Según el modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987), la DBO_5 soluble no puede ser más que DQOFB. Por tanto, el cuestionamiento que surge es entorno a una posible sobreestimación del valor de la DQONBS.

Según el modelo ASM1, la DQONBS es una variable conservativa en cualquier planta de tratamiento, y los valores medios de afluente y efluente deben coincidir para periodos suficientemente largos. Sin embargo, la igualdad de valores medios no implica la igualdad de valores instantáneos, por lo que la hipótesis básica del primer camino donde la $DQONBS_{Af}$ se considera igual a la $DQONBS_{Ef}$ no se cumple y la técnica queda en entredicho si se trata de muestras puntuales del afluente.

En el segundo caso (técnica b), donde se utiliza un reactor discontinuo de laboratorio, con un tiempo de contacto de 24 h y una carga másica adecuada, es más plausible la hipótesis de que la DQOFB del efluente es igual a cero. Sin embargo, se puede también cuestionar que la $DQONBS_{Ef}$ sea la misma que la $DQONBS_{Af}$. El problema es que el volumen de lodo biológico utilizado (licor mezclado), aun en el caso de que esté aclimatado, puede contribuir con una fracción de DQONBS que no es exactamente la del



agua residual introducida en el reactor y que, por lo tanto, puede influir en la composición de la $DQONBS_{Ef}$.

Por otro lado, la técnica (b) tiene otros dos inconvenientes: el periodo de arranque y aclimatación requerido para disponer del licor mezclado adaptado al agua residual (aclimatación), y la necesidad de mantener un reactor en marcha durante 24 h, puede ser muy largo. Si bien no existe alternativa cuando no hay planta de tratamiento real, resulta una carga adicional del método. Finalmente, Mamais *et al.* (1993) no recomienda ninguna F/M en especial a la cual se deba llevar a cabo el montaje del sistema llenado-vaciado de 24h que propone en su artículo.

El planteamiento anteriormente expuesto sobre los posibles inconvenientes o cuestionamientos que surgen en la determinación de la $DQONBS$ del afluente y, por tanto, en la fiabilidad de la determinación de la $DQOFB$ de una muestra problema de ARM, es el eje central del trabajo de investigación realizado en la presente tesis de maestría. Conseguir dar respuestas a todas estas interrogantes será de gran utilidad para proponer un método más fiable de determinación de la $DQOFB$.

Hipótesis

Debido a que en el primer caso (técnica a), se considera que el efluente de una planta de tratamiento de lodos activados contiene una DBO_5 de 10 a 20 mg/L (Barajas, 2002); de los cuales una parte es soluble. Según el modelo ASM1, la DBO_5 soluble no puede ser más que $DQOFB$. Por tanto, el cuestionamiento que surge es entorno a una posible sobreestimación del valor de la $DQONBS$.

- a) Existe la posibilidad de que el valor de $DQONBS$ obtenido en el efluente de la planta sufra una sobreestimación y por tanto se subestime el valor real de la $DQOFB$ del afluente, debido a la presencia antes mencionada de una porción de DBO_5 soluble.
- b) Según el modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987), la $DQONBS$ es una variable conservativa en cualquier planta de tratamiento, y los valores medios de afluente y efluente deben coincidir para periodos suficientemente largos. Sin embargo, la



igualdad de valores medios no implica la igualdad de valores instantáneos, por lo que se asume que la $DQONBS_{Af}$ no será igual a la $DQONBS_{Ef}$ cuando se trata de analizar muestras puntuales del afluente.

- c) En la prueba donde se utiliza un reactor discontinuo de laboratorio para realizar la determinación de la DQOFB del afluente, existe una contribución de DQONBS por parte del licor mezclado aún y cuando éste se encuentre aclimatado al agua residual problema.
- d) Mamais *et al.*, 1993, no tiene en cuenta que el lodo activado de la prueba en reactor discontinuo tiene DQONBS y DQOFB que puede alterar el resultado real de la DQOFB del afluente en cuestión.
- e) La elección de una F/M adecuada para llevar a cabo el montaje del sistema llenado-vaciado de 24h es de suma importancia para el buen desarrollo de la prueba y la correcta determinación de la DQOFB afluente.

Objetivo general

Evaluar y modificar el método físico-químico de Mamais *et al.* (1993) para la determinación de la fracción fácilmente biodegradable de las aguas residuales, y aplicar esta metodología en aguas residuales municipales de la ciudad de San Luis Potosí.

Objetivos particulares

1. Identificar y analizar las ventajas e inconvenientes de las variantes metodológicas existentes en la determinación físicoquímica de la DQOFB propuesta por Mamais *et al.* (1993). De forma particular, se evaluará el procedimiento para la determinación de la DQO no biodegradable soluble (DQONBS) de un agua residual municipal (ARM).



2. Proponer, aplicar y evaluar mejoras en el método, para superar los inconvenientes identificados.
3. Aplicar y comparar los métodos convencionales y modificados a la caracterización de aguas residuales de San Luis Potosí.
4. Introducir y evaluar el método de adición estándar como herramienta de validación de la DQOFB.



Capítulo 2

Aguas residuales municipales: fracciones de la demanda química de oxígeno y determinación de la fracción fácilmente biodegradable

La presente revisión bibliográfica se parte en cinco apartados principales, y varios de estos apartados se dividen en algunos sub-apartados. El primer apartado se refiere a las aguas residuales y presenta una panorámica general sobre qué son las aguas residuales, su generación y sus características principales; así como una corta descripción de uno de los parámetros que actualmente se utilizan para caracterizar la materia orgánica, la demanda química de oxígeno (DQO).

En el segundo apartado se presenta una breve descripción de las principales características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales municipales (ARM). Así mismo, se mencionan los métodos analíticos más utilizados en la caracterización típica de las aguas residuales municipales. Estos métodos incluyen análisis gravimétrico, volumétrico y fisicoquímico.

El tercer apartado describe principalmente cuál es la situación actual de las aguas residuales en el estado de San Luis Potosí, y enlista las plantas de tratamiento que actualmente operan y sus caudales de tratamiento. En la última parte de esta sección, se hace referencia a los aspectos más sobresalientes de la legislación en la materia tanto en el estado de San Luis Potosí, el país y en el extranjero.

En el cuarto apartado se describe detalladamente la composición y la caracterización de la materia orgánica de un agua residual. Se hace especial énfasis en el parámetro analítico de la DQO, definiendo claramente su concepto, sus componentes y su papel como indicador de la calidad orgánica de un agua residual. Tanto la descripción general de la materia orgánica como los métodos analíticos que se emplean para caracterizarla detalladamente, son de especial interés en esta tesis ya que forman parte directa del tema de estudio de la misma.



2.1. Las aguas residuales

El agua residual de carácter municipal (ARM) es el residuo líquido recogido mediante la red de alcantarillado para su envío a una planta de tratamiento municipal. También se designa como agua residual urbana (ARU). Esta agua se compone de agua residual doméstica, de agua residual industrial, de agua residual de escorrentía y de agua residual de infiltración (Asano *et al.*, 1990).

El agua residual doméstica proviene de la utilización, por parte de la población, del agua de abastecimiento para atender los usos más diversos, tanto en vivienda como en edificios comerciales y centros públicos. El agua residual industrial proviene de las instalaciones de manufacturado y elaboración de alimentos (Asano *et al.*, 1990). El agua de escorrentía o agua de escurrimiento es principalmente el agua que proviene de la lluvia y se escurre por las superficies hacia la alcantarilla. Finalmente, el agua de infiltración hace referencia al agua que penetra en el sistema de alcantarillado a través de juntas defectuosas, fracturas y grietas (Metcalf y Eddy, 1998).

2.2. Composición de las aguas residuales municipales (ARM)

Cuando las ARM se generan tienen un color gris y un olor a moho que no es desagradable, y flotan en ellas cantidades variables de materia; sin embargo, con el transcurso del tiempo, el color cambia de gris a negro y se desarrolla un olor muy desagradable, es decir, las aguas ya están en estado séptico.

Las características de las aguas residuales municipales se dividen en propiedades físicas y componentes químicos y biológicos (Metcalf y Eddy, 1998). Estas características son importantes para el diseño y la explotación de las plantas de tratamiento, así como, para la gestión técnica de la calidad ambiental (Asano *et al.*, 1990).

Las características físicas comprenden el color, el olor, los sólidos y la temperatura. Los componentes químicos se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Los componentes biológicos corresponden a plantas, metazoarios, protistas y virus. En la Tabla 2.1 se enlistan los constituyentes de cada una de estos componentes.

Todos estos componentes perjudican la calidad del agua y perturban el equilibrio ecológico; aunado a ello ocasionan preocupación en la salud pública, pues los



microorganismos patógenos, como parte de los componentes biológicos, son causantes de enfermedades y hacen al agua no apta para su consumo.

Tabla 2.1. Características físicas, químicas y biológicas del agua residual (Adaptado de Metcalf y Eddy, 1998)

Propiedades físicas	Componentes Químicos	Componentes biológicos
<ul style="list-style-type: none"> • Color • Olor • Sólidos • Temperatura 	<p><i>Constituyentes orgánicos</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Carbohidratos • Grasas y aceites • Pesticidas • Fenoles • Proteínas • Contaminantes prioritarios • Agentes tensoactivos • Compuestos Orgánicos Volátiles <p><i>Constituyentes inorgánicos</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Alcalinidad • Cloruros • Metales pesados • Nitrógeno • pH • Fósforo • Contaminantes prioritarios • Gases <ul style="list-style-type: none"> - Azufre - Metano - Oxígeno 	<ul style="list-style-type: none"> • Protistas <ul style="list-style-type: none"> - Eubacterias - Arqueobacterias • Protozoarios • Metazoarios • Plantas • Virus

Los componentes inorgánicos son sustancias inertes que no son biodegradables como es el caso de las arenas, aceites y algunas sales minerales. Estos compuestos son tóxicos y algunos de ellos presentan una demanda de oxígeno, por ejemplo, los sulfitos y nitritos que toman oxígeno para oxidarse.

La materia orgánica también es un componente que tiene gran impacto, pues su presencia en los cuerpos de agua acelera la actividad metabólica de las bacterias que requieren oxígeno, ello reduce considerablemente el contenido normal de oxígeno disuelto en un cuerpo de agua, lo que ocasiona que la fauna y flora acuáticas sean incapaces de sobrevivir al presentarse condiciones sépticas y malos olores.



2.3. Caracterización típica de las ARM.

La caracterización de las aguas residuales se realiza para vigilar su calidad y realizar un diseño adecuado de tecnologías de tratamiento, de manera que la normativa que regula la eficiencia de los tratamientos biológicos del agua residual se basa en las tasas de eliminación de ciertos parámetros indicadores de contaminación. La regulación de los parámetros de calidad está en función del destino que seguirá el ARM tratada.

Los primeros parámetros que fueron considerados para la vigilancia de la calidad del agua residual son: la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), la Demanda Química de Oxígeno (DQO), los Sólidos en Suspensión (SS) y los Patógenos presentes en el agua residual (Asano *et al.*, 1990). Otros parámetros tales como los nutrientes (N y P) y los contaminantes prioritarios fueron considerados posteriormente. Cuando se pretende reutilizar el agua residual, se consideran también la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y sólidos inorgánicos disueltos (Metcalf y Eddy, 1998).

En la Tabla 2.2 se presentan de forma resumida los parámetros de calidad que son generalmente de interés en el tratamiento del ARM. Posteriormente se profundizará en la descripción de algunos de ellos que se consideran importantes de acuerdo al tema tratado en esta tesis: sólidos, nutrientes, microorganismos y materia orgánica.

2.3.1. Sólidos

El contenido total de sólidos de un agua residual incluye a la materia en suspensión, la sedimentable y la disuelta (Metcalf y Eddy, 1998). Estos sólidos son capaces de formar depósitos y sedimentos de lodo olorosos y de aspecto desagradable. Así mismo, reducen la penetración de la luz solar en el agua afectando el ecosistema acuático y los efluentes, en el caso de agua residual tratada.

El análisis de los sólidos no sólo es importante para controlar y mejorar la calidad de los efluentes de acuerdo con los límites establecidos por las agencias reguladoras (APHA, 1998), si no también porque su determinación es un parámetro de diseño de los procesos de tratamiento.



Tabla 2.2. Componentes de interés en el tratamiento del agua residual (adaptado de Asano et al., 1990).

Componente	Parámetro de calidad	Razones de interés
Materia suspendida	Materia suspendida, incluyendo la porción volátil y la inorgánica	La materia suspendida puede dar lugar al desarrollo de depósitos de lodo y de condiciones anaerobias.
Materia orgánica biodegradable	DBO, DQO	Por su composición biológica pueden dar lugar al agotamiento del oxígeno disuelto en las aguas receptoras y a la aparición de condiciones anaerobias.
Patógenos	Coliformes totales y fecales.	Las bacterias, virus y parásitos pueden producir enfermedades.
Sustancias orgánicas estables o refractarias al proceso de tratamiento	Compuestos específicos como fenoles, pesticidas e hidrocarburos clorados.	Sustancias que ofrecen gran resistencia a los métodos tradicionales de tratamiento de agua residual. Son tóxicas al ambiente.
Actividad del ión hidronio	pH	Afecta la solubilidad de los metales así como la alcalinidad del suelo. El pH normal del ARM está entre 6.5 y 8.5.
Metales pesados	Cd, Zn, Ni y Hg	Se acumulan en el ambiente y son tóxicos para animales y plantas.
Sustancias inorgánicas disueltas	Materia disuelta total, conductividad eléctrica, elementos como Na, Ca, Mg, Cl y B.	Los iones como cloruros, el sodio y el boro son tóxicos para algunas plantas. El sodio puede causar permeabilidad en los suelos.
Cloro residual	Cloro libre y combinado	El exceso de cloro ocasiona quemaduras en las plantas. La preocupación mayor se da por el efecto tóxico de compuestos organoclorados que pueden llegar a las aguas subterráneas.



En la Figura 2.1 se presenta la clasificación del contenido de sólidos de un ARM. En esta clasificación se muestra un valor promedio de sólidos totales de 600 mg/L. Además, se presentan los valores promedio en los que se encontrarán los demás constituyentes de los sólidos. Los sólidos totales se dividen en suspendidos (SST) y mayormente en disueltos (SDT). A su vez, los SST se dividen en sedimentables (en mayor cantidad) y coloidales. Los SDT tienen también una pequeña parte de materia coloidal.

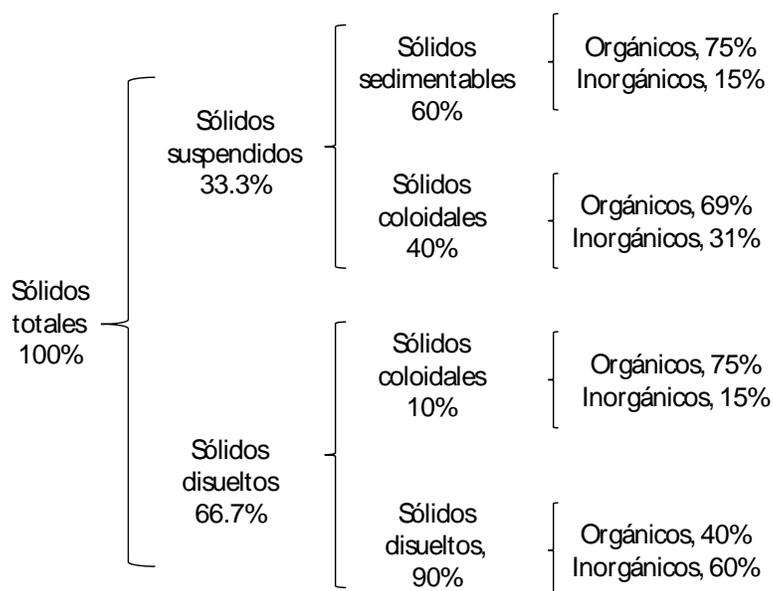


Figura 2.1. Condición física y composición de los sólidos contenidos en un agua residual doméstica media medidos en mg/L. (Adaptado de: Hilleboe, 1993).

Sólidos totales.- Se refiere al total de los constituyentes sólidos del agua residual, tanto orgánicos como inorgánicos, disueltos y suspendidos. Para casos prácticos el término se aplica a la materia residual que queda en un crisol después de la evaporación de una muestra y su subsecuente secado en estufa a una temperatura definida (APHA, 1998).

Sólidos suspendidos.- Son aquellos que están en suspensión y que se pueden ver a simple vista en el agua. Pueden separarse del agua por métodos físicos o mecánicos, como son la sedimentación y la filtración.

Incluyen todas las partículas flotantes mayores como arenas, polvos, arcillas, sólidos fecales, papel, astillas de madera, partículas de alimentos y basura, entre otros (Hilleboe,



1993). Pero en general se definen como la porción de sólidos que quedan retenidos en un filtro de tamaño de poro definido (APHA, 1998), y a su vez se dividen en:

- **Sólidos coloidales suspendidos.**- Constituyen una fracción de los sólidos suspendidos totales que no pueden ser eliminados fácilmente por medios físicos o mecánicos. Parte de ellos sedimentan si el periodo de reposo es mayor a una hora, pero la mayoría permanecerán suspendidos incluso por días, están compuestos por dos terceras partes de materia orgánica y el resto de inorgánica (Hilleboe, 1993).

- **Sólidos sedimentables.**- Son la porción de sólidos cuyo tamaño y peso es suficiente para que sedimenten en un tiempo determinado. Están constituidos por tres cuartas partes de sólidos orgánicos y el resto de inorgánicos.

Sólidos disueltos.- En realidad, no se trata de los sólidos que están completamente disueltos, aproximadamente un 10% de estos sólidos se encuentra en estado coloidal. Están constituidos en un 40% de sólidos orgánicos y un 60% de inorgánicos (Hilleboe, 1993).

En general se habla de sólidos disueltos totales, como la porción de sólidos que pasa a través de un filtro de 2.0 μm de tamaño nominal de poro (o más pequeño). Es importante hacer mención en este apartado, que los factores principales que afectan la separación entre los sólidos suspendidos y disueltos (APHA, 1998) son: el tipo de filtro, el tamaño de poro, la porosidad, área y grosor del filtro y, la naturaleza física, tamaño de partícula y cantidad de materia depositada en el filtro.

Finalmente, en todos los casos se llega a una clasificación final en sólidos orgánicos e inorgánicos.

Sólidos orgánicos.- Son sustancias que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, y que pueden estar combinados con nitrógeno, azufre o fósforo. En general son proteínas, carbohidratos y grasas, junto con sus productos de descomposición. Por lo que son sustancias de origen animal o vegetal que incluyen materia animal muerta, organismos o tejidos (Hilleboe, 1993).



Estos sólidos están sujetos a la degradación o descomposición por la acción de bacterias y otros organismos, además de que pueden ser quemados.

Sólidos inorgánicos.- Son sustancias inertes que no están sujetas a la degradación. Se les conoce como sustancias minerales: arena, grava y sales minerales que dan dureza y contenido mineral al agua, que en general no son combustibles (Hilleboe, 1993).

En ARM de composición media cerca del 50% del contenido de los sólidos son orgánicos y el otro cincuenta son inorgánicos, y dos terceras partes son disueltos y una tercera parte son suspendidos. En general, la concentración de estos sólidos en el agua residual se calcula a partir de la filtración sencilla de la muestra, utilizando membranas y filtros de fibra de vidrio. De manera que estos dispositivos son ampliamente utilizados en los laboratorios de análisis del agua residual.

Sin embargo, algunos de estos filtros liberan componentes orgánicos, los cuales pueden interferir con los análisis, especialmente en lo que se refiere a la determinación de los componentes orgánicos, entre ellos la DQO (Khan y Subramania-Pillai, 2006). La DQO obtenida de agua destilada de lavado o remojo de diversos filtros (incluyendo los de 0.8 y 0.45 micras Whatman WCN y de fibra de vidrio, que son los que se utilizan en el LITAR), no representa mayor problema, pues de acuerdo con el Standard Methods (APHA, 1998), la concentración es mucho más baja del nivel cuantitativo establecido.

El estudio de Khan y Subramania-Pillai (2006), probó que la DQO sólo se ve afectada con dos tipos de filtros (Gelman FP-Vericel y Gelman HT-Tuffryn) y establece que el método de limpieza sugerido para los filtros que tienen poca filtración de componentes orgánicos y que no tienen diferencia estadística con el total de la concentración de carbono total (Whatman WCN 1.4 ± 0.16 mg/L de DBO y COD 0.66 ± 0.08 mg/L con 24 h de remojo), consiste en eliminar los volúmenes iniciales de la filtración.

Aunque para los propósitos de esta tesis y debido a que se trabaja con concentraciones muy bajas de DQO, lo más conveniente es el previo lavado con agua destilada y secado de los filtros.



2.3.2. Nutrientes

Los principales nutrientes que contiene el ARM son el nitrógeno (N) y el fósforo (P). Las fuentes de N en las aguas superficiales y subterráneas son principalmente: vertido de aguas residuales provenientes de núcleos urbanos y vertidos industriales, agua de escorrentía con compuestos nitrogenados (abonos), lixiviados de fosas sépticas, residuos de animales y de granjas, uso de combustibles fósiles y la actividad volcánica (EPA, 1993).

Por otra parte, las fuentes de P también provienen de productos utilizados en terrenos agrícolas, de residuos de zonas urbanas ricos en detergentes y pastas dentales. Los fosfatos provenientes del desgaste, escorrentía y lixiviación de las rocas ricas en este mineral también tienen una aportación importante (EPA, 1993).

La principal razón para implementar la eliminación de N y P en el tratamiento del ARM es el control de la eutrofización en los ecosistemas acuáticos, debido a que el exceso de nutrientes provoca cambios negativos en la calidad de estos ecosistemas y en sus cadenas alimenticias. A continuación se explicará más detalladamente en que consisten estos cambios.

2.3.2.1. Eutrofización

La eutrofización es un proceso natural de envejecimiento de los lagos, es decir, se da y progresa aún sin la contribución del hombre.

La eutrofización natural en un lago se produce por el arrastre de materiales superficiales del terreno por lluvia, nieve o viento y por las aguas que fluyen por el subsuelo. A lo largo del tiempo, hay una acumulación de materiales en el fondo, que mantiene un equilibrio con el crecimiento de algas y plantas acuáticas. Sin embargo, la contaminación y el aporte de nutrientes (principalmente nitrógeno y fósforo), mediante descargas de aguas residuales aceleran el envejecimiento natural y se acorta considerablemente la vida del receptor acuático (Margalef, 1998).

Los lagos constituyen la zona de recepción de todo lo que el agua de escorrentía arrastra de las partes altas de la cuenca, hacia el fondo de los mismos. Cuando un lago es geológicamente reciente, se cataloga como oligotrófico; sin embargo, en forma paulatina (eutrofización natural) o acelerada (eutrofización cultural), el lago se va enriqueciendo con



nutrimentos o materia orgánica y suelo disuelto, con lo que incrementa la población de fitoplancton y el lago se torna turbio (Odum, 1999).

El incremento de fitoplancton disminuye el OD y aumenta la DBO, lo que provoca la muerte de plantas acuáticas sumergidas y de peces. En consecuencia se tiene un lago eutrófico con una DBO muy elevada.

Lo anterior, claramente puede observarse en la Figura 2.2, la cual compara dos lagos uno eutrófico y uno oligotrófico, y la respuesta de la temperatura y el oxígeno disuelto según sea el contenido de materia orgánica. El lago oligotrófico contiene bajas concentraciones de nutrientes y se caracteriza por tener aguas transparentes con poco plancton y por estar bien oxigenadas a lo largo de todo el año; por el contrario, el lago eutrófico es rico en materia orgánica y nutrientes, tiene aguas verdosas y ricas en plancton y con problemas de falta de oxígeno (Margalef, 1998).

Lo anterior se debe a que la materia orgánica depositada sedimentos acumulados en el fondo del cuerpo de agua provocan una gran demanda de oxígeno, lo que finalmente resulta en condiciones anaeróbicas.

Aunque la eutrofización se da lagos y aguas estancadas, si éstos reciben el aporte de un río contaminado, también se dará lugar a la eutrofización. Si bien la eutrofización es una condición que no debe eliminarse; pero sí contrarrestarse o controlarse, la misma actividad humana condiciona a que esto no suceda.

De manera que la eutrofización de tipo cultural se convierte en un serio problema ambiental, pues no sólo altera la calidad del agua, sino que afecta la vida acuática generando la muerte por asfixia de flora y fauna; aunado a ello, la proliferación de algas tiene numerosos efectos negativos en un cuerpo de agua, entre algunos se pueden mencionar: efecto antiestético, toxicidad para el ganado, perjudican el sabor del agua, impide el uso recreativo de embalses y lagos, la circulación del agua en ríos y canales, y obstruyen los filtros y rejillas de las plantas de tratamiento del agua (Henry y Heinke, 1999).

Para prevenir la eutrofización, la concentración de DQOFB del afluente juega un papel predominante en el proceso de eliminación de nutrientes, pues es un factor limitante en la remoción de nitrógeno y fósforo (Bernardes y Klapwijk, 1996).

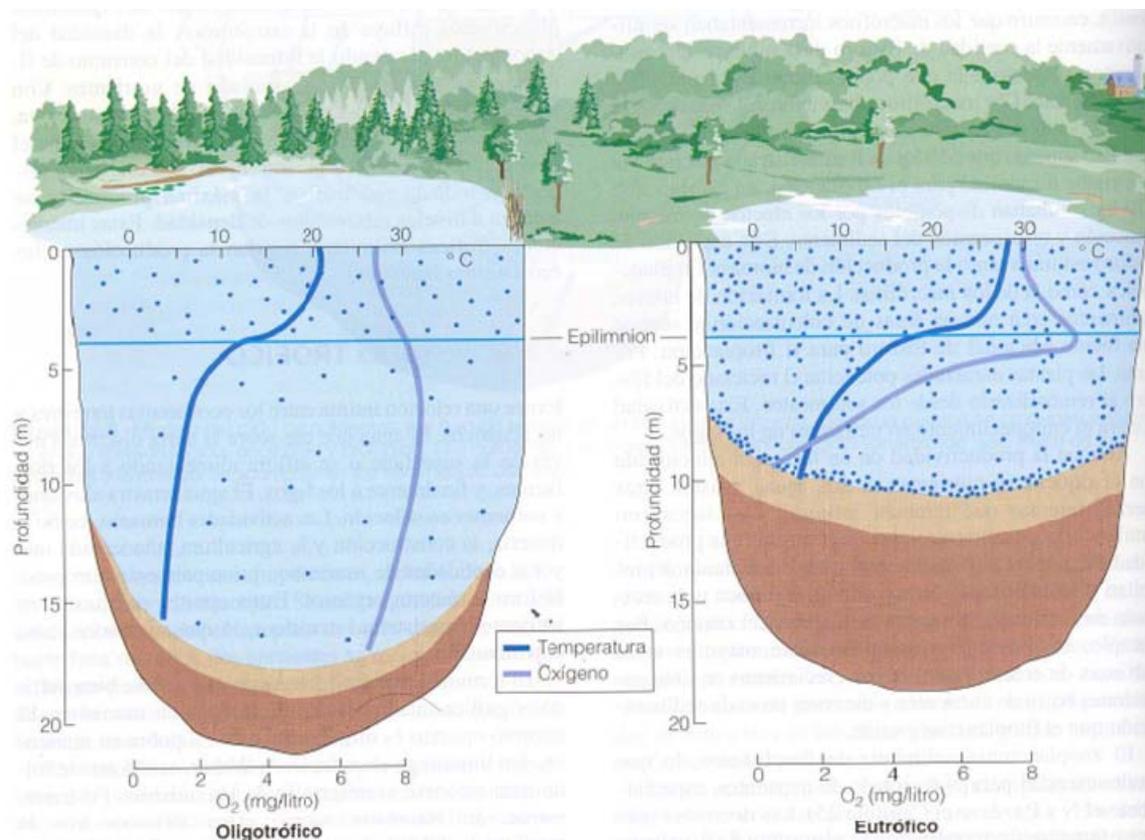


Figura 2.2. Lago oligotrófico y eutrófico (Smith y Smith, 2001)

Ya que la DQOFB se utiliza como fuente de carbono en la desnitrificación¹, la DQO soluble (especialmente ácidos grasos volátiles) se requieren en las etapas anaeróbicas de la eliminación biológica de fósforo y además, la DQOLB se hidroliza y fermenta para producir DQO soluble (Barajas, 2002).

¹ La desnitrificación consiste en la reducción de nitrato a nitrito y posteriormente de nitrito a nitrógeno gaseoso por la acción de bacterias desnitrificantes. Sin este proceso, el nitrógeno se acumularía en el medio acuático.



Aunque en México el principal destino que se le da al agua residual tratada es su reutilización para riego de zonas agrícolas y recreacionales, también existe el vertido del agua residual tratada en las aguas subterráneas (recarga de acuíferos) y en las aguas superficiales (como lagos y ríos). Por tanto, para este último destino sí es importante controlar la concentración de nutrientes con los que se estará vertiendo el AR en los ecosistemas acuáticos y, esa concentración, tendrá que cumplir con las exigencias de la normativa en materia de nutrientes. La NOM-001-SEMARNAT-1996, establece como límites de descarga para N y P, 40 y 20 mg/L respectivamente; sin embargo en otras partes del mundo estos valores son mucho más estrictos.

2.3.3. Microorganismos

Las aguas residuales proporcionan un medio idóneo para la proliferación de microorganismos como bacterias, virus y protozoarios; debido principalmente a que proveen a los mismos de alimento adecuado, suficiente humedad y la temperatura ideal.

Los microorganismos son la parte viva de la materia orgánica que se encuentra en las aguas residuales y su presencia es de suma importancia porque son uno de los motivos para el tratamiento de las aguas, y su éxito, incluyendo la degradación y descomposición depende de sus actividades.

La mayor parte de los microorganismos de las aguas residuales son inofensivos y se pueden emplear para transformar la materia orgánica en compuestos estables en los procesos biológicos de tratamiento.

Sin embargo también contienen microorganismos patógenos que causan enfermedades bacterianas como cólera, tifoidea y tuberculosis; y virales como la hepatitis, y la disentería que es causada por protozoarios. Aunque en la actualidad en la mayoría de los países, este tipo de enfermedades ya no representa un problema, sí representan una amenaza en sitios donde el agua no es tratada adecuadamente.

Los organismos patógenos en el agua, procedentes de desechos humanos infectados, son difíciles de identificar y aislar, por lo que se emplean a los coliformes fecales como indicadores debido a que son más numerosos (100,000-400,000 millones de coliformes/día/evacuación) en los géneros *Escherichia* y *Aerobacter* (Barajas, 2002).



No obstante, para el caso de estudio de esta investigación, la presencia de los microorganismos también es importante por el hecho de que generan productos residuales, que son tanto solubles como particulados, lo cual contribuye principalmente a aumentar las concentraciones de las fracciones inertes de la DQO (Orhon *et al.*, 1999).

2.3.4. Materia orgánica

La materia orgánica es esencial para analizar el desempeño de los procesos de tratamiento así como los efectos que tienen en los cuerpos receptores de agua. Para su caracterización se pueden emplear los siguientes parámetros:

- Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días (DBO_5).
- Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- Carbono Orgánico Total (COT).

La **Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)**, se define como la cantidad de oxígeno requerida para la respiración de los microorganismos responsables de la oxidación de la materia orgánica a través de su actividad metabólica en un medio aerobio. En la prueba estándar de DBO se vierte una pequeña muestra de agua residual en una botella y se completa el volumen usando agua saturada con oxígeno y con nutrientes necesarios para el crecimiento biológico. Antes de tapar la botella se mide la concentración de oxígeno. La botella se incuba durante 5 días a 20° C pasado este tiempo se vuelve a medir la concentración de oxígeno disuelto (mg/L), dividido por la fracción decimal del volumen de muestra usada (Metcalf y Eddy, 1998).

La **Demanda Química de Oxígeno (DQO)**, se define como la cantidad que se requiere de oxígeno para que se oxiden químicamente los componentes tanto orgánicos como inorgánicos presentes en el agua, mediante el uso de un oxidante fuerte como el dicromato de potasio (Metcalf y Eddy, 1998).

La DQO es ampliamente utilizada para medir la carga contaminante en el agua residual; ya que permite evaluar la cantidad de oxígeno total requerido para la oxidación de la materia orgánica en CO_2 y agua; sin tener en cuenta la asimilación biológica de la muestra.



La DQO se basa en el hecho de que todos los compuestos orgánicos (con pocas excepciones) se pueden oxidar por la acción de un agente oxidante. Una de las limitaciones de la DQO es que no hace diferenciación entre materia orgánica oxidable biológicamente y la inerte a la oxidación biológica. Sin embargo su mayor ventaja es el corto tiempo de análisis, mientras que la DBO tarda días, la DQO puede hacerse en 3 horas (Bermeo, 2005).

El **carbono orgánico total (COT)** nos indica la cantidad de materia orgánica global que esta presente en el agua residual luego de analizar la cantidad de CO_2 que se desprende en la combustión de dicha materia orgánica. Puede utilizarse como indicador del grado de contaminación del agua en un agua residual. En los métodos para la determinación del COT se emplea oxígeno y calor, radiación ultravioleta, oxidantes químicos o alguna combinación de ellos, con el propósito de convertir el carbono orgánico en dióxido de carbono, el cual es medido con un analizador infrarrojo. Esta prueba tarda 5 a 10 minutos en completarse. (Metcalf y Eddy, 1998)

Sin embargo, por sí solos, ninguno de estos métodos da información definida sobre la composición detallada de la biodegradabilidad del agua residual.

La biodegradabilidad se puede evaluar de manera sencilla mediante la comparación entre diferentes mediciones de la DBO y la DQO, la cual, si es una relación pequeña indica que el agua residual es lentamente biodegradable. (Vollertsen y Hvitved-Jacobsen, 2002). Una caracterización detallada de la materia orgánica en el agua residual se puede conseguir dividiendo la DQO total en fracciones con diferentes propiedades microbiológicas (Henze, 1992).

2.4. Caracterización específica del ARM.

En el pasado, el tratamiento de las ARM estaba básicamente confinado a la remoción de carbono orgánico, eliminación de sólidos y patógenos (Orhon *et al.*, 1997).

Posteriormente, el aumento de la contaminación en los cuerpos de agua y limitaciones más estrictas de los efluentes para descarga, han sido la fuerza motora para desarrollar e implementar nuevas técnicas de tratamiento para controlar además del carbono, otros parámetros significativos como el nitrógeno, el fósforo y otros contaminantes prioritarios.



Esta nueva aproximación para el manejo del agua residual ha ampliado el concepto de la caracterización del agua residual (Orhon *et al.* 1997).

Una caracterización detallada del agua residual es ahora indispensable para la modelación y el diseño de los procesos biológicos de tratamiento del AR. Un lugar importante dentro de esta caracterización lo tiene la determinación de las diferentes fracciones de la materia orgánica expresada como DQO (fraccionamiento de la DQO).

De acuerdo con Orhon *et al.* (1997), a partir de la caracterización detallada de las ARM se puede conseguir:

1. La selección y diseño de tecnologías de tratamiento más apropiadas.
2. La optimización de los procesos de eliminación biológica de nutrientes.
3. La evaluación de la eliminación de diferentes componentes del agua residual por procesos físicos, químicos o biológicos.
4. Un mejor modelado matemático de los procesos biológicos de tratamiento. Por ejemplo, los modelos biológicos establecidos por la International Water Association (IWA) requieren los datos de diferentes fracciones de la DQO, definidas por su carácter soluble o particulado, y por su velocidad de biodegradación rápida, lenta o nula.
5. La determinación de constantes cinéticas de carácter específico.

2.4.1. Fraccionamiento de la materia orgánica de un ARM: DQO fraccionada.

El fraccionamiento de la DQO significa dividir en porciones a los componentes de la DQO, teniendo en consideración que existen diferentes velocidades de biodegradación entre ellas (Barajas, 2002). Así, el fraccionamiento de la DQO incluye la identificación de las fracciones inertes y biodegradables junto con la fácil y lentamente biodegradable. Adicionalmente, la caracterización se ha convertido en una herramienta muy importante en el tratamiento de las aguas residuales, no sólo por que ha sido el punto de partida para muchos estudios en la materia, si no porque la calidad del agua residual es específica de cada sitio y varía de una localidad a otra.

El fraccionamiento de la DQO tiene varias aplicaciones en la ciencia e ingeniería de aguas residuales, básicamente: a) el modelado matemático de plantas de tratamiento según los modelos de la International Water Association (ASM1, ASM2d, ASM3), ya que algunas de



las variables de estado manejadas por estos modelos son fracciones de la DQO, y (b) caracterizar la aptitud de un agua residual para la remoción biológica de nitrógeno y fósforo.

En un primer modelo de fraccionamiento (Figura 2.3), la DQO queda dividida en DQO biodegradable total (DQOBT) y DQO no biodegradable total (DQONBT). La DQOBT se divide a su vez en DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) y DQO lentamente biodegradable (DQOLB) (Dold *et al.*, 1980). Finalmente, la fracción inerte (DQONBT) se divide en DQO no biodegradable soluble (DQONBS) y DQO no biodegradable particulada (DQONBP).

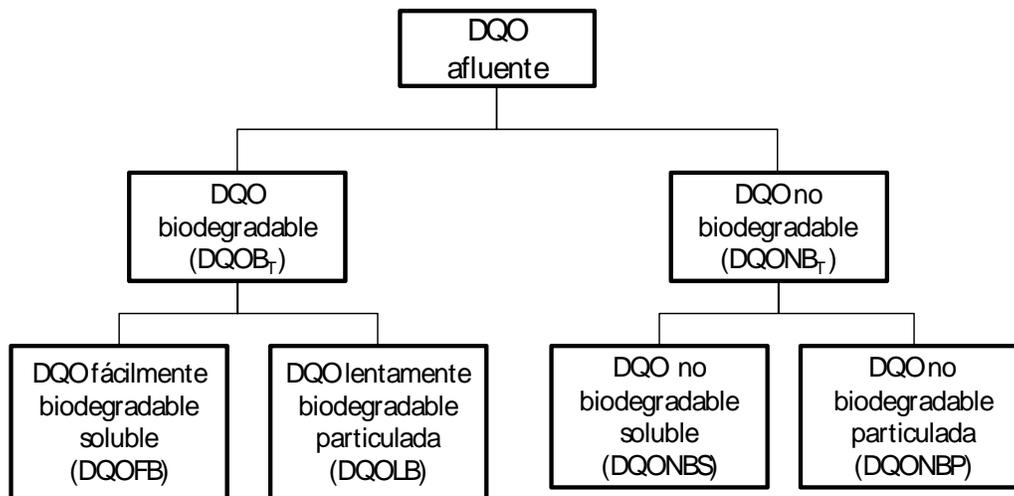


Figura 2.3. Distribución de las principales fracciones de la DQO (adaptado de Ekama *et al.*, 1986).

La parte más importante para el diseño, control y modelación de los procesos biológicos con eliminación biológica de nutrientes ha sido tradicionalmente la DQOBT. La subdivisión de la DQOBT se basó en observaciones experimentales que mostraban una significativa diferencia, de aproximadamente un orden de magnitud, entre las velocidades de biodegradación de sus fracciones.



Estudios más avanzados han demostrado que la DQOLB puede subdividirse aun más basándose también en diferentes velocidades de biodegradabilidad. Por tanto, la DQOLB queda finalmente dividida en DQO fácilmente hidrolizable (DQORH) y DQO lentamente hidrolizable (DQOLH) (Orhon y Artan, 1994). Esta subdivisión cubre partículas solubles, coloidales y de estructura molecular compleja. Por tanto, la velocidad de hidrólisis de cada componente de la DQOLB es paso limitante en su utilización.

En la Figura 2.4 se presentan los porcentajes promedio para cada fracción de la DQO, encontrados en el ARM de Sudáfrica (Rössle y Pretorius, 2001). Como se puede observar en esta Figura, la DQOFB representa el 8-25% de la DQO total de un agua residual bruta (DQOT) y del 10-35% de un agua residual sedimentada. La DQOLB representa entre el 40-60% de la DQOT (Ekama *et al.*, 1986). La fracción fácilmente hidrolizable de la DQOLB, representan entre un 15-25% de la DQOT en el agua residual bruta. Estos compuestos tardan 5 horas en hidrolizarse aeróbicamente. Esta fracción es la que puede convertirse en una importante fuente de aportación de DQOFB.

La fracción soluble total del efluente incluye: la DQO no biodegradable orgánica originada del agua residual y que pasó a través del reactor, una pequeña porción restante de la DQO biodegradable después de la oxidación biológica y la DQO soluble residual generada como productos metabólicos. A partir de esto, se puede determinar que el efluente generalmente contiene más DQO soluble residual inerte que el agua residual, debido a que incluye todos los productos solubles residuales aparte de la DQO soluble inerte del agua residual que pasó por el reactor (Orhon y Cokgör, 1997).

El licor mezclado y el efluente muestran una estructura diferente de DQO que el agua residual. La calidad del efluente se acepta como el mismo que la del licor mezclado, desde que el proceso de modelación generalmente incluye la acepción de que no hay actividad biológica en la fase de sedimentación; y el licor mezclado contiene DQO particulada inerte del agua residual original que esta enredado en el lodo y se acumula en el reactor (Orhon y Cokgör, 1997).

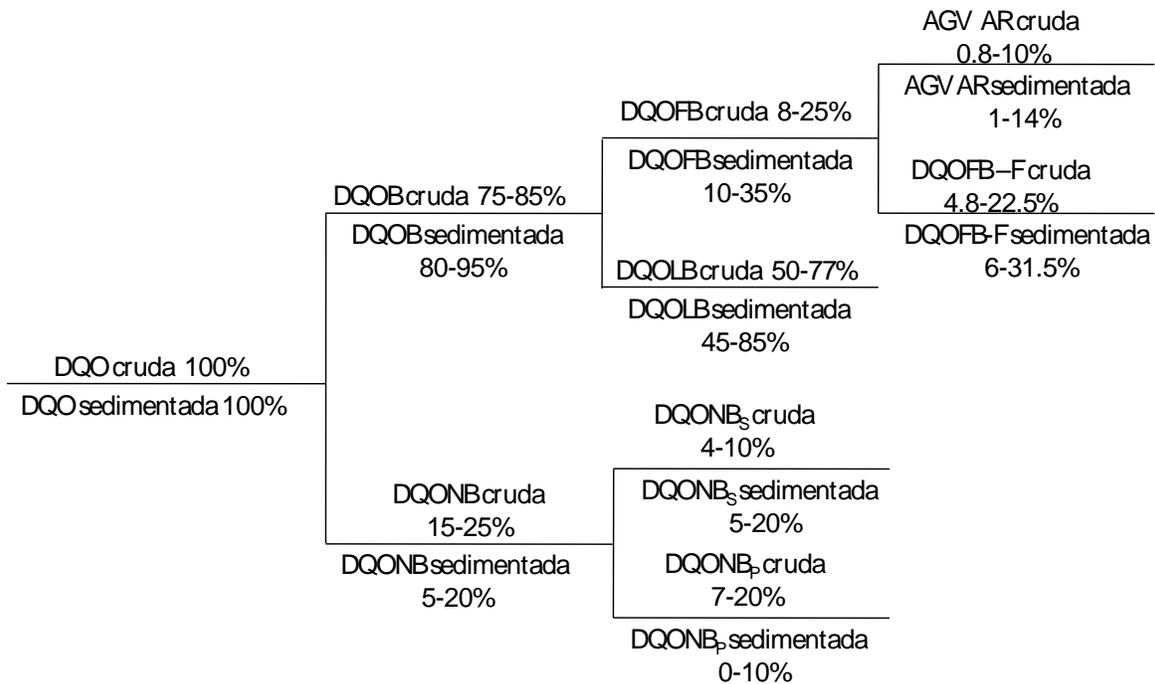


Figura 2.4. Representación esquemática de las fracciones de la DQO en un agua residual típica cruda y sedimentada, como porcentaje de la DQO total (Rössle y Pretorius, 2001).

Dado que se pueden estudiar gran variedad de fracciones de la DQO, el grado requerido de caracterización del agua residual depende del tipo de sistema de lodo activado que se va a diseñar/simular (Wentzel *et al.*, 1999). A continuación se presentan algunas sugerencias:

- Sí la nitrificación está incluida, no se requiere información adicional de la DQO, pero sí información adicional sobre nitrógeno.
- Con la eliminación biológica de nitrógeno (desnitrificación), se requiere información de la DQOFB y DQOLB, debido a que estas dos fracciones producen diferentes velocidades de desnitrificación (Van Haandel *et al.*, 1981).
- Con EBPR (eliminación biológica de fósforo) se necesita información de las sub-fracciones de DQOFB (DQO de ácidos grasos de cadena corta y DQOFB fermentable); debido a que estas dos sub-fracciones inducen diferentes respuestas en el reactor anaerobio de un sistema EBPR. También se requiere información sobre los materiales de fósforo (Wentzel *et al.*, 1990).



2.4.1.1. DQOFB y DQOLB

La fracción lentamente biodegradable cubre un amplio rango de partículas de diferentes tamaños desde solubles hasta coloidales. La característica común de esta fracción, es que sus partículas no pueden pasar a través de la pared celular y necesitan de un proceso extracelular antes de poder ser absorbidas, conocido como hidrólisis.

Como ya se había mencionado la DQOFB puede ser directamente absorbida por síntesis y esta compuesta por componentes solubles como ácidos grasos volátiles, carbohidratos simples, alcoholes, aminoácidos, etc., que pueden ser directamente absorbidos por síntesis (Barajas, 2002). Recientemente la DQO fácilmente biodegradable se ha subdividido en DQO fácilmente biodegradable fermentable y en productos de fermentación como el acetato. Sin embargo, esta nueva subdivisión fue principalmente propuesta para la modelación matemática para la eliminación biológica de fósforo, por lo que no se tocara a fondo en esta investigación, sin embargo en la Figura 2.3 se muestra la proporción en la que esta DQO esta presente en una agua residual típica.

La correcta evaluación de la concentración de la DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) es importante porque esta fracción es concebida como el componente de sustrato limitante para el crecimiento heterotrófico y porque ciertamente la DQOFB es la fracción más inestable de la materia orgánica. Sin embargo, dicha evaluación puede verse afectada debido a que la mayoría de los análisis en las aguas residuales no pueden llevarse a cabo inmediatamente después de que las muestras han sido recolectadas.

Muchos investigadores, para preservar las muestras, optan por acidificar las muestras o almacenarlas a 4°C, lo cual puede utilizarse para detener la actividad microbiana; lo cual no es conveniente cuando se busca caracterizar la fracción heterotrófica de la biomasa a partir de una respirometría.

Sin embargo, se ha estudiado que aún a 4°C en condiciones aerobias la biomasa heterotrófica inicialmente presente en una muestra de agua residual es lo suficientemente rápida para consumir la DQOFB, en el caso contrario; en las muestras almacenadas en a 4°C en recipientes herméticos sin burbujas de aire, se observó un aumento de la DQOFB debida probablemente a hidrólisis de la DQOLB; lo que lleva a criticar ampliamente los métodos de almacenamiento y a considerar que es obvio que las pruebas en las muestras



de agua residual deben realizarse lo más pronto posible después de su recolección (Spérandio *et al.*, 2001).

En la Tabla 2.3, se resume la producción de DQOFB tanto en recipientes herméticos como en muestreadores automáticos.

Tabla 2.3. Evolución de la DQOFB en muestras de agua residual después de un periodo de almacenaje.

Condiciones de almacenaje	DQO inicial mg/L	Tiempo	Amento de DQOFB mg/L
Recipiente cerrado sin aire a 4°C	310	24 h	+ 7
	310	60 h	+ 7.5
	558	96 h	+ 5
Muestreador automático a 4°C	477	24 h	+18
	485	24 h	+ 23

2.4.1.2. DQONB o inerte

La fracción soluble inerte de la DQO afluyente pasa a través de un sistema de tratamiento sin ser procesada bioquímicamente en el reactor, mientras que la particulada inerte es atrapada y acumulada en el lodo activado y deja el sistema a través de la purga de lodo.

Sin embargo, esta fracción inerte, en el agua residual es importante debido a que es un indicador indirecto de la fracción biodegradable como sucede en métodos de determinación fisicoquímica de la DQOFB (Mamais *et al.*, 1993). Los componentes de la DQO inerte pueden ser originarios del afluyente o se pueden generar como productos microbianos residuales por medio del crecimiento o asociado a procesos de decaimiento (Orhon *et al.*, 1989).

2.5. Metodologías para la determinación de la DQOFB

La fracción fácilmente biodegradable puede ser metabolizada rápidamente en condiciones aerobias y anóxicas (Henze, 1992). Ha sido considerada de importancia fundamental en el diseño y operación de sistemas de eliminación de N y P (Siebritz *et al.*, 1983; Wentzel *et al.*, 1990; Pitman, 1991; Tasli *et al.*, 1999). La DQOFB, como ya se había mencionado,



esta caracterizada por compuestos específicamente solubles tales como ácidos grasos volátiles, carbohidratos simples, alcoholes y aminoácidos.

Los métodos de estimación de esta fracción se pueden dividir en dos grupos, los métodos fisicoquímicos y los métodos biológicos, o una combinación de los dos.

Los métodos bioquímicos requieren de mucho tiempo y comúnmente están basados en el consumo estequiométrico de los aceptores del electrón terminal que acompaña la oxidación de la DQO verdaderamente soluble; mientras que los métodos físicos son fáciles y relativamente más rápidos (Zhiqiang *et al.*, 2002).

Los métodos más utilizados para la determinación de algunas fracciones de la DQO, se basan en respirometrías conducidas bajo condiciones aerobias o anóxicas, en reactores continuos o discontinuos (Orhon y Cokgör, 1997).

Los métodos físicos se han desarrollado principalmente para cuantificar la DQOFB; en los que hipotéticamente las diferencias observadas en la respuesta biocinética del lodo activado a DQOFB y DQOLB se debe a diferencias en el tamaño de partícula de la DQOFB (Dold *et al.*, 1980, Dold y Marais, 1986).

Para la separación física se han desarrollado los métodos de filtración utilizando filtros con diferentes tamaños de poro (Mamais *et al.*, 1993; Roeleveld y van Loosdrecht, 2002; Dulekgurgen *et al.*, 2006). El éxito de los métodos de filtración esta muy relacionado con el tamaño de poro del filtro utilizado, mientras más grande sea el poro del filtro más material particulado pasa a través del filtro y menos precisión en la separación entre DQOFB y DQOLB.

2.5.1. Métodos físicos

Se basan en considerar el tamaño de las moléculas. Se tiene en cuenta que la DQOFB está formada por moléculas fácilmente asimilables por la membrana celular de los microorganismos. Mientras que la DQOLB contiene moléculas que necesitan hidrolizarse primero antes de intentar pasar a través de las membranas celulares (Wentzel *et al.*, 1999). Debido a lo anterior se ha propuesto el uso de filtros con diferente tamaño de poro (Dold y Marais, 1986; Lesouef *et al.*, 1992; Mamais *et al.*, 1993; Bortone *et al.*, 1993).



Generalmente, los componentes solubles del agua residual se definen como partículas de dimensión menor a 1nm, mientras que las partículas coloidales tienen característicamente dimensiones entre 1nm y 1 μ m. La literatura ha reportado que el agua residual se compone de materia disuelta (< 1nm), coloidal (1nm-1 μ m), supracoloidal (1-100 μ m) y sedimentable (> 100 μ m) (Zhiqiang *et al.*, 2002).

En la evaluación que hizo Dold *et al.* (1980) sobre el uso de distintos tamaños de poro, encontró que los filtros de 0,45 μ m dejan pasar una porción de material coloidal, ocasionando una sobreestimación de la concentración de DQOFB en el ARU estudiada. Para solucionar este problema, Mamais *et al.* (1993) investigó la floculación del material coloidal de la DQOLB, antes de filtrar el agua residual a través de los filtros de 0,45 μ m. Este método es el que se describe a continuación.

Método de Mamais

El método de floculación ha sido desarrollado para la determinación de la fracción fácilmente biodegradable de la DQO soluble en el afluente. Este método está basado en dos premisas:

- 1) La DQO verdaderamente soluble total del afluente consiste en una fracción fácilmente biodegradable y una fracción no biodegradable y,
- 2) la DQO no fácilmente biodegradable soluble del afluente es igual a la DQO verdaderamente soluble del efluente proveniente de un lodo activado de una planta que trata un efluente con edad de lodo mayor a 3 días (Mamais *et al.*, 1993).

En sí el método de Mamais está basado en la filtración en membranas de fibra de vidrio de una muestra de AR que ha sido previamente floculada, y donde el filtrado contenga solamente la materia orgánica soluble. Esto se logra porque las partículas coloidales que estén presentes en un agua residual filtrada serán removidas con el uso de una membrana de 0.45 μ m. Las condiciones de experimentación requieren que la floculación se realice con la adición de Sulfato de Zinc ($ZnSO_4$) manteniendo un pH de 10.5, y con la determinación de la DQO mediante el método del dicromato de potasio establecido en el Standard Methods (APHA, 1998).



2.5.2. Métodos biológicos

Los métodos biológicos se basan en las mediciones de la velocidad de utilización de oxígeno (OUR) y de la velocidad de utilización de nitrato (NUR). A través de ellos se puede estimar la DQOFB y, en algunos, la velocidad específica de crecimiento heterótrofo (μH). Los métodos que han servido de base para el desarrollo de técnicas más simplificadas son los descritos por Nicholls *et al.* (1985) y Ekama *et al.* (1986). Estos métodos miden la OUR y la NUR en sistemas continuos y discontinuos ideados para este fin.

Los sistemas aeróbicos de flujo continuo están considerados como métodos que producen buenas estimaciones de la DQOFB y han sido desarrollados por varios autores (Ekama *et al.*, 1986; Henze, 1992; Sollfrank y Gujer, 1991; Wentzel *et al.*, 1995; Vanrolleghem *et al.*, 1999; Spérandio y Paul, 2000). Pero también han sido criticados por su coste de construcción y tedioso mantenimiento. Respecto a los experimentos de flujo discontinuo, aerobios y anóxicos, la dificultad se centra en la obtención de un fango activado adecuado a los requerimientos de la determinación (Wentzel *et al.*, 1995).

Las diferentes fuentes de procedencia del lodo activado presentan diversos inconvenientes de operación y mantenimiento de las plantas piloto construidas expresamente para aclimatar el fango (Nicholls *et al.*, 1985; Xu y Hasselblad, 1996, Goel *et al.*, 1998) o generarlo (Mino *et al.*, 1995).

Además, el fango obtenido de una planta a escala real (Nicholls *et al.*, 1985; Kappeler y Gujer, 1992; Sanpedro, *et al.*, 1994; Spanjers y Vanrolleghem, 1994) tiene el inconveniente de que necesita una evaluación extensiva con el fin de saber que tipo de aclimatación necesita en cuanto al tipo de alimentación, el TRS, la carga másica utilizada y los patrones de configuración de la planta de procedencia.

Debido a todos los inconvenientes que plantea el uso del líquido mezcla proveniente de una planta de tratamiento (real o piloto), otros investigadores han ideado soluciones para prescindir del uso de lodo activado aclimatado en la prueba OUR. Se han ideado métodos en donde los sólidos en suspensión de la propia agua residual bruta sirven de inóculo para llevar a cabo las funciones de asimilación de oxígeno (Wentzel *et al.*, 1995). Otros autores han publicado la medida directa de las velocidades de respiración en planta real (Witteborg *et al.*, 1996).



Adicionalmente, los bioensayos son conocidos por ser los métodos más representativos del modelado biológico en tanto que permiten determinar las cinéticas, fracciones orgánicas y los estados metabólicos de la biomasa. Sin embargo, debido a la dificultad de encontrar condiciones estándares para estas pruebas y por la subjetividad de su interpretación, su aplicación frecuentemente se ha limitado a propósitos de laboratorio (Spérandio *et al.*, 2001).

Aunque varios autores consideran que los métodos físicos y biológicos pueden arrojar resultados prácticamente iguales (Mamais *et al.*, 1993; Roeleveld y van Loosdrecht 2002; Ziglio *et al.*, 2001; Zhiqiang *et al.*, 2002); algunos otros como Anderson *et al.* 2001, consideran que los métodos biológicos de fraccionamiento, basados en respirometrías no son sólo mucho más exactos, si no que conducen a una caracterización más representativa del agua residual, que los métodos físico-químicos.

Métodos de Ekama

Ekama *et al.* 1986, describen tres métodos principales para determinar la concentración de la DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) en el efluente de un agua residual de tipo municipal, basados principalmente en la respuesta biológica de esta fracción de la DQO. Los tres métodos se enlistan a continuación:

- 1. Método aerobio en reactor secuencial.** Este es uno de los métodos más empleados por los investigadores; se basa en mezclar volúmenes conocidos de un agua residual urbana y licor mezclado con concentraciones de DQO y de SSVLM conocidas. Esta mezcla se hace en un reactor discontinuo con agitación y aireación continuas. Cuando el sistema este operando se deben hacer registros de OUR cada 5 a 10 minutos durante 4-5 horas; tiempo que se ha estimado para que la DQO fácilmente biodegradable se consuma.
- 2. Método anóxico en reactor secuencial.** Este método es muy similar experimentalmente hablando, con el método aerobio; solo que en éste no se registra la OUR. Sino que más bien se agrega una concentración conocida de nitrato y se evalúa la NUR (velocidad de consumo del nitrato), por un periodo de 4-5 horas, sin aireación pues lo que se busca es que el nitrato haga las veces de aceptor de electrones.



Con el tiempo la concentración de nitrato ira disminuyendo a una velocidad constante, lo cual significa que se esta asimilando la DQO fácilmente biodegradable. Este proceso, conocido como desnitrificación, ocurre a tres velocidades distintas; la primera esta relacionada con la DQO fácilmente biodegradable, la segunda con la DQO lentamente biodegradable y la tercera con la DQO generada por respiración endógena.

3. Método de flujo a través en un proceso de lodos activados. Este método se basa en el monitoreo de la OUR en un reactor de lodos activados de mezcla completa y con recirculación de lodos, operando con edades de lodo cortas y en condiciones cíclicas. Los cambios en la OUR durante la aplicación de éste método se pueden explicar en términos del modelo general de lodos activados de Dold y Marais, 1986.

Es importante destacar que en este método se debe controlar la carga de DQO de manera que la OUR sea mayor a 25 mg de O₂/ (L·h) antes de que termine la alimentación, exista o no nitrificación en el reactor.

Aunque generalmente la nitrificación no afecta la determinación de la DQO fácilmente biodegradable, sí debe controlarse pues si la concentración de amoníaco es menor a 5 mg de N/L pueden existir algunos errores en la determinación de la DQO fácilmente biodegradable del afluente, debido a cambios en la OUR debido a nitrificación.

Cuando se mide la cantidad de materia orgánica en las aguas residuales, se puede analizar el consumo de oxígeno debido al proceso de degradación de la materia orgánica en general. Una forma muy práctica de hacerlo, consiste en medir la DQO.

2.6. Problemática de las aguas residuales en San Luis Potosí.

2.6.1. Situación Actual: Plan Integral de Saneamiento y Reuso de las Aguas Tratadas, Saneamiento Integral y Reuso Industrial y en la Agricultura en San Luis Potosí, 2006.

La Comisión Estatal del Agua (CEA, 2006) estableció que para el año 2006, la ciudad de San Luis Potosí y su zona conurbada de Soledad de Graciano Sánchez contaba con aproximadamente 1'060,000 habitantes, los cuales de acuerdo con el organismo operador (Interapas) tenían 256,000 tomas de agua potable.



La principal fuente de abastecimiento de agua potable para la ciudad son las aguas subterráneas que extraen del acuífero del valle de San Luis Potosí. Actualmente extraer agua del acuífero representa la sobreexplotación del mismo y una dificultad cada día más grande para abastecer la demanda de agua potable de la población.

Al mismo tiempo, en la ciudad de San Luis Potosí y su zona conurbada se generan 2,572 L/s de aguas residuales que son utilizadas en el riego agrícola de terrenos particulares y ejidales, en condiciones precarias de saneamiento. Lo que trae como consecuencias sobre todo problemas de salud y de tipo ambiental, como la contaminación de ríos y la eutrofización de estanques y lagunas.

Bajo esta situación se el Gobierno del Estado elabora el Plan Integral de Saneamiento y Reuso de las Aguas Residuales Tratadas, que tiene como objetivos principales:

- Mejorar la salud de los habitantes.
- Disminuir la contaminación de los cuerpos de agua superficiales y del aire.
- Sustituir aguas residuales tratadas por agua limpia que actualmente utiliza la industria y el riego.

En este sentido el reutilización del agua se ha considerado como la mejor opción, principalmente porque en la medida en la que el plan se lleve cabo:

1. Garantiza un recurso alternativo en acuíferos sobreexplotados.
2. Permite preservar el entorno ecológico.
3. Mejorar los recursos naturales.
4. Optimizar el agua.

Los integrantes clave del Plan Integral de Saneamiento a la fecha, son principalmente tres plantas de tratamiento: Tangamanga I, Planta Norte y Tanque Tenorio; y próximamente se incluirá la planta de El Morro. La relación de los componentes del plan, están enlistados en la Tabla 2.4. A continuación se presenta la información más relevante de cada una de estas tres plantas.

Planta Tangamanga I. Esta ubicada dentro del parque Tangamanga I, en el municipio de San Luis Potosí. Este parque originalmente se regaba con agua potable, sin embargo al



entrar en operación la PTAR se recuperó el caudal de agua potable y se le inyectó a la red de distribución para uso público urbano.

DESCRIPCIÓN GENERAL

Sistema: Lodos activados en reactores secuenciales por lotes (SBR)

Gasto medio = 110 L/s

Gasto medio de la planta existente= 40 L/s

REUSO: sistema de riego

Superficie de riego por sistema automático 116 Ha y 104 Ha sistema portátil.

Lo que en total da 220 hectáreas.

Planta Norte. Esta planta se encuentra ubicada al Norte de la ciudad de San Luis Potosí, en la comunidad de San José del Barro, del municipio de Soledad de Graciano Sánchez. Antes de entrar en operación la PTAR, las aguas residuales eran conducidas por canales a cielo abierto en la zona urbana, con los consecuentes problemas de salud y contaminación en el entorno.

Aunado a ello, las aguas residuales crudas eran utilizadas en riego sin ningún tipo de tratamiento. Hoy en día, el riego se realiza con agua tratada y conducción por canales cerrados, con lo cual, se saneó la parte Norte de la ciudad, en beneficio de toda la población.

DESCRIPCIÓN GENERAL

Sistema: Lagunas Aireadas Facultativas

Gasto medio: 400 L/s.

REUSO: riego agrícola

Superficie total de riego agrícola: 430 Hectáreas

315 Ha regadas por gravedad

115 Ha regadas por bombeo

Planta Tanque Tenorio. El proyecto Tenorio trataba el agua residual proveniente de siete colectores de la zona conurbada con un caudal actual promedio de 1,050 L/s. La finalidad de este proyecto, es contribuir a solucionar de manera integral, la problemática de saneamiento en la zona conurbada de San Luis Potosí y Soledad de Graciano Sánchez, al proporcionar agua de mejor calidad para el riego de cultivos en la zona agrícola y



también para ser utilizada en el sistema de enfriamiento de la central Termoeléctrica de la C.F.E. en Villa de Reyes, S.L.P.

GASTO DEL DISEÑO:

Tratamiento primario avanzado (Proceso Físico - Químico): 1,050 L/s.

Tratamiento secundario avanzado (Proceso Biológico – Físico-químico): 450 L/s.

REUSO DE AGUA TRATADA:

600 L/s para riego agrícola.

450 L/s para uso industrial en las torres de enfriamiento de la Termoeléctrica de la CFE en Villa de Reyes.

Planta El Morro. Esta planta de tratamiento estará ubicada en el municipio de Soledad de Graciano Sánchez; debido a que las aguas negras en la zona, actualmente corren a cielo abierto y son utilizadas sin ningún tratamiento en la agricultura. Con esta obra, tanto en la zona urbana como en la rural, las aguas residuales serán conducidas en colectores y emisores cerrados y serán tratadas para posteriormente poder utilizarlas en riego agrícola.

Tabla 2.4. Componentes del plan integral de saneamiento de aguas residuales (CEA, 2006).

Planta	Fecha de inicio de operación	Caudal L.P.S.	% Acumulado de cobertura	Situación
Club de golf	1998	40	1.55	En operación
Agua Tratada del Potosí	1998	35	2.91	En operación
Tangamanga I	1999	110	7.18	En operación
Tangamanga I (rehabilitada)	1999	15	7.76	En operación
Norte	2002	280	18.64	En operación
CIMA	2006	80	21.75	En operación
Tanque Tenorio	2006	1,050	62.57	En operación
El morro		922	98.41	En proyecto
IMMSA		40	100	En planeación
Caudal total		2,572		



En conclusión, la ciudad de San Luis Potosí y su zona conurbada genera 81.1 millones de m³/año de agua residual. Las aguas residuales tratadas son del orden de 50.7 millones de m³/año, de las cuales se reutilizan:

- 9.12 m³/año para recreación,
- 14.83 m³/año en la industria y,
- 26.8 m³/año en la agricultura.

Lo que da un total de 30.4 millones de m³/año de las aguas residuales que no reciben ningún tipo de tratamiento. Sin embargo se espera que la Planta de Tratamiento El Morro entre en operación a finales del año 2007, lo que disminuirá el caudal de aguas residuales sin tratamiento.

2.6.2. Legislación en materia de aguas residuales.

En general, las normas de calidad de las aguas están principalmente basadas en dos criterios: calidad del agua superficial y normas de limitación de descargas.

2.6.2.1. En San Luis Potosí

Ley de Aguas para el Estado de San Luis Potosí (12-enero-2006). Esta ley es de observancia general en el Estado de San Luis Potosí y tiene por objeto, regular la coordinación del Estado con los municipios, la Federación y los usuarios, para la investigación, planeación, distribución y aprovechamiento del agua de manera racional y eficiente.

Se encarga de regular la prestación del servicio de agua potable y drenaje, alcantarillado y, tratamiento y disposición de aguas residuales por los municipios, según el artículo 115 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos (ver Anexo 1.1).

Esta ley esta estructurada en ocho títulos y dedica parte del título 5 a normar el tratamiento y disposición de agua residuales.

Ley de agua potable y alcantarillado, tratamiento y disposición de aguas residuales para el estado y municipios de San Luis Potosí (29-Diciembre-2001). Las disposiciones de esta ley son de orden público e interés social, y tiene conformidad con el artículo 115 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos.



Esta ley tiene por objeto prestar servicios públicos de agua, drenaje, alcantarillado, y tratamiento y disposición de aguas residuales en los municipios y el Estado.

Ley Ambiental del Estado de San Luis Potosí (15-Diciembre-1999). Esta ley es reglamentaria del artículo 15 de la Constitución Política del Estado (ver Anexo 2.1). Tiene por objeto propiciar el desarrollo sustentable de la entidad; y entre otras disposiciones considera de utilidad pública las acciones en materia de prevención de la contaminación de mantos freáticos y cuerpos de agua del territorio municipal y estatal; y establece que corresponde al poder ejecutivo del Estado regular el aprovechamiento sustentable, prevención y control de la contaminación de las aguas de jurisdicción estatal.

Así mismo, dedica el capítulo 2 del Título Sexto a la contaminación del agua.

2.6.2.2. En México

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la legislación mexicana en materia de contaminación y protección ambiental parte originalmente de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, de ahí derivan todas las demás leyes y reglamentos en la materia, la principal es la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA). En el país, la legislación en materia de aguas residuales prácticamente está depositada en las Normas Oficiales Mexicanas, que son las que a continuación se enlistan:

NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta Norma Oficial Mexicana no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes pluviales independientes.

Además, establece que la concentración de contaminantes básicos, metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo en esta norma. Los metales pesados que, en concentraciones elevadas producen efectos negativos en la salud humana, flora o fauna, considerados en esta Norma Oficial Mexicana son: cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc, además de arsénico y cianuros.



Los límites máximos establecidos por la norma aparecen en las Tablas 2.1 y 2.2 del Anexo 2.2.

NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta norma no se aplica a la descarga de las aguas residuales domésticas, pluviales, ni a las generadas por la industria, que sean distintas a las aguas residuales de proceso y conducidas por drenaje separado.

Los límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no deben ser superiores a los indicados en la Tabla 2.3 del Anexo 2.2.

NOM-003-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las descargas de aguas residuales tratadas que se reusen en servicio público, con el objeto de proteger el ambiente y la salud de la población, y es de observancia obligatoria para las entidades públicas responsables de su tratamiento y reuso. Los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas, son los que aparecen en la Tabla 2.4 del anexo 2.2.

2.6.2.3. Otros países: Comunidad Europea.

Directiva 91/271/CEE. Se refiere a la recogida, tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas, así como el tratamiento y vertido de las aguas residuales de algunos sectores industriales. Su finalidad es proteger al ambiente contra todo deterioro debido al vertido de esas aguas.

La directiva europea establece sus criterios de tratamiento y calidad teniendo en cuenta dos conceptos, el número de habitantes equivalentes que se tenga que tratar y la sensibilidad de la zona de vertido. Basándose en esto, establece fechas límite para que los estados miembros de la Comunidad sometan sus aguas residuales urbanas, antes de ser vertidas a un tratamiento secundario o un proceso similar, según el número de habitantes equivalentes a tratar. En el Anexo 2.2, en la Tabla 2.5, se presentan los



requisitos que establece la directiva para los vertidos en zonas sensibles procedentes de plantas de tratamiento.

Esta directiva considera que los vertidos procedentes de aglomeraciones urbanas pequeñas (menores de 10 000 hab-eq), tienen poca importancia, así sólo habla de tratamiento riguroso para grandes aglomeraciones.

Directiva 98/15/CE. El objetivo de esta directiva es establecer los requisitos sobre los vertidos de las depuradoras de aguas residuales urbanas con el fin de acabar con las diferencias de interpretación de los estados miembros.

Directiva 91/676/CEE. Esta directiva es relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. Además establece que los países miembros deben elaborar y aplicar programas de acción para las zonas vulnerables, en los que han de figurar las medidas establecidas en los códigos de buenas prácticas, medidas destinadas a limitar el esparcimiento de los abonos que contengan nitrógeno y fijar límites para el esparcimiento de efluentes de origen ganadero.



Capítulo 3

Materiales y métodos

En este capítulo se presenta de manera general la metodología empleada para el desarrollo de la tesis, y se describen los materiales y métodos experimentales a partir de los cuales se obtuvieron los datos para el análisis del fraccionamiento de la DQO.

3.1. Metodología general

En esta tesis el método fisicoquímico de Mamais *et al.* (1993) es analizado detalladamente, planteándose varios cuestionamientos o inconvenientes, la mayoría de los cuales giran en torno a la fiabilidad en la determinación de la $DQONBS_{Af}$ en el método original. En función de estos planteamientos se proponen varias modificaciones al método. Las modificaciones experimentales propuestas dieron pie a la elaboración de varios protocolos experimentales.

En el presente capítulo se realiza una descripción de la metodología general de esta tesis con la finalidad de presentar el esquema básico del proceso seguido. Los protocolos experimentales propuestos para cada modificación planteada al método, se presentan de manera detallada en los capítulos 4 y 5 correspondientes a los resultados de los experimentos realizados.

La Figura 3.1 muestra un esquema básico del proceso seguido en la parte experimental de esta tesis. En primer lugar, se procedió a validar el método estandarizado de la DQO (Método de Reflujo Cerrado 5220-D; APHA, 1998); para posteriormente implementarlo de manera rutinaria a muestras de agua residual afluyente y efluente.

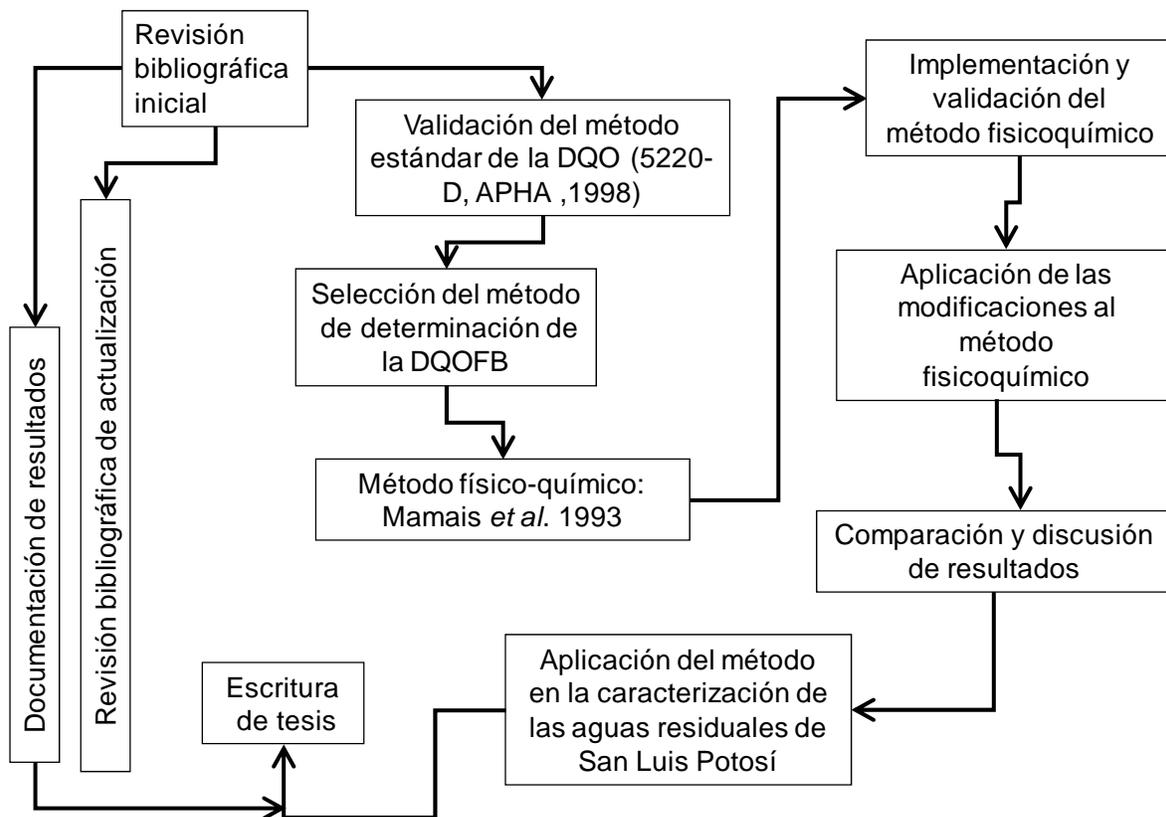


Figura 3.1. Metodología general de este proyecto.

La validación del método estándar de la DQO se hizo aplicando varios parámetros como la linealidad y la repetibilidad, mismos que se describen más detalladamente en el capítulo 4. Dicha validación se aplicó al método estándar por alta y baja carga de DQO.

Posteriormente, se hizo una revisión bibliográfica para seleccionar un método de determinación de la DQOFB. El método seleccionado fue el método físico-químico de Mamais *et al.*, 1993.

Después que se puso a punto el método de Mamais se procedió a validarlo a partir de la aplicación del método de adición estándar con acetato de sodio (NaAc), reactivo empleado como fuente de DQOFB.



Se desarrollaron diversos protocolos para llevar a cabo las modificaciones al método de Mamais *et al.*, 1993, las cuales incluían el montaje de reactores discontinuos a escala y el lavado de la biomasa. Las primeras modificaciones al método se hicieron con las aguas residuales de la planta del Parque Tangamanga en series de seis reactores en paralelo y probando diferentes cargas másicas. Después se hicieron dos series más de experimentos montando doce reactores.

Para la aplicación de las modificaciones al método se hizo un diseño de experimentos a partir del cual se planificaron dos campañas de muestreo intensivo en dos diferentes plantas de tratamiento.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos de la aplicación de las modificaciones al método de Mamais se pudo hacer la caracterización de las aguas residuales que se generan en la ciudad de San Luis Potosí y que son recogidas en dos plantas de tratamiento, la planta del Parque Tangamanga y la planta del Tanque Tenorio.

3.2. Instalaciones utilizadas en este estudio

3.2.1. Laboratorio

Este trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Investigación en Aguas Residuales (LITAR) (ver Figura 3.2). Este laboratorio pertenece al Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería (CIEP-FI) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP). Para los trabajos de investigación se contó con el apoyo y colaboración del personal de la Planta de Tratamiento del Parque Tangamanga I.

En la Figura 3.3 se muestra una fotografía del reactor biológico secuencial (RBS) a escala con que cuenta el Laboratorio de Investigación en el Tratamiento de las Aguas Residuales (LITAR), a partir del cual se tomaron las primeras muestras de agua residual afluente y efluente para hacer las estimaciones iniciales de DQOFB.



Figura 3.2. Fotografía panorámica del LITAR.



Figura 3.3. Fotografía del RBS a escala del LITAR.

3.2.2. Reactores discontinuos a escala utilizados

Los reactores discontinuos a escala en el LITAR, fueron montados utilizando vasos de precipitados de 600 y 1000 mL, y fueron aireados mediante bombas de aire de baja potencia (Elite 800 y 802, de 2.0 y 3.5 W respectivamente), conectadas mediante manguera flexible a difusores porosos. El difusor fue introducido al fondo del vaso de precipitados y la aireación fue puesta en marcha (ver Figura 3.4).



Figura 3.4. Reactores discontinuos a escala utilizados para llevar a cabo el método de Mamais modificado.

3.2.3. Plantas de tratamiento a escala real

Las dos plantas de tratamiento estudiadas, fueron la Planta de Tratamiento de tipo biológico secuencial (RBS) del Parque Tangamanga y la Planta del Tanque Tenorio, se describen en el capítulo 5, apartados 5.4.5 y 5.4.6.



3.3. Métodos de muestreo y análisis

El muestreo del agua residual y su transporte se hizo siguiendo los lineamientos establecidos en la norma mexicana NMX – AA – 003 – 1980, y todos los análisis se llevaron a cabo como se define en el Standard Methods (APHA, 1998).

3.3.1. Muestreo

La mayoría de las muestras de agua residual fueron tomadas por personal capacitado de las plantas de tratamiento donde se realizaron los muestreos.

Sin embargo, con el fin de determinar correctamente las características físicas y químicas del agua residual, se deben tener en cuenta ciertas consideraciones a la hora de tomar la muestra. Una de ellas fue recolectar todas las muestras en recipientes con tapa hermética para evitar derrames, previamente lavados y enjuagados con agua tridestilada. Los recipientes que se utilizaron para la recolección de muestras fueron de diferentes volúmenes 0.5, 1.0, 3.0 y 4.0 L.

Todas las muestras fueron identificadas mediante un código anotado en el recipiente, el cual incluía fecha, hora de muestra, sitio de muestreo y tipo de muestra (generalmente afluente, efluente o licor mezclado).

Se tuvo especial cuidado en que las muestras fueran representativas de las condiciones del sitio y hora de muestreo, así como contar con el volumen suficiente para posteriormente llevar a cabo los análisis correspondientes.

En los sitios de muestreo donde se contó con llaves o tomas en conductos, inicialmente se dejó fluir el chorro del agua residual por espacio de unos cinco minutos y enseguida se llenó el recipiente. En los casos donde la muestra no podía tomarse de esa manera, si no que, debía tomarse de un tanque a profundidad, se tomó un recipiente abierto sujeto a una cuerda y se bajó hasta alcanzar un nivel debajo de la superficie del agua en sitios del tanque donde el flujo del agua fuera un poco turbulento a fin de asegurar un buen mezclado.



Todas las muestras se preservaron en refrigeración hasta un máximo de 12 h antes de su análisis y/o su transporte al LITAR, y generalmente se transportaron en recipientes especiales para su traslado en hielo.

3.3.2. Calibración de pipetas

La pipeta empleada en el LITAR para medir volúmenes tanto de muestras como de reactivos, es la Finnpiquette FOCUS de Thermo Electron que mide en un rango de 1 a 10 mL. El funcionamiento de esta pipeta se basa en el principio de desplazamiento de aire y utiliza puntas desechables de polipropileno.

Normalmente este tipo de pipetas el distribuidor las entrega calibradas; sin embargo, con el uso diario los volúmenes medidos pueden ir variando; de manera que se recomienda una calibración cada 6 meses.

La calibración es un procedimiento sencillo que si se ha combinado con actividades previas de mantenimiento da mejores resultados. El mantenimiento básico consiste únicamente en comprobar antes de usar la pipeta que no tiene restos de polvo o suciedad en su superficie, checar los dispositivos de expulsión de puntas y lubricar las partes móviles y limpiar la pipeta con etanol al 70%.

Debe prestarse atención de que las puntas no estén obstruidas y no extraer bruscamente las sustancias, especialmente las viscosas pues pueden introducirse hasta la parte interna de la pipeta y dañarla.

La calibración se hizo empleando material volumétrico, agua destilada y balanza analítica, y se recomienda llevarla a cabo en un sitio donde no existan corrientes de aire.

La calibración inicia determinando la pérdida por evaporación que puede haber en el ambiente. Esto se hace pesando un matraz aforado de 10 mL lleno hasta el tope con agua destilada, y durante los siguientes 30 segundos se registran las variaciones de peso. Para este cálculo se debe hacer una corrección por 10 segundos que puede tardar el pipeteo.

Enseguida se pesa otro matraz aforado de 10 mL, cuando el peso se estabiliza se tara la balanza. Se toma un volumen de 1 mL con la pipeta tres veces antes de vaciarlo en el



matraz, el cuarto volumen tomado se vacía en el matraz y se registra el peso. Este procedimiento se repite 10 veces para los volúmenes máximo y mínimo de la pipeta, de manera que se hace el pesado 20 veces. Con los datos obtenidos se calcula la exactitud (A) y precisión (CV) de cada serie, y se comparan los resultados con los de la Tabla 3.2. Las fórmulas utilizadas son las que aparecen en la Tabla 3.1.

Cuando los resultados de exactitud y precisión rebasan los valores de la tabla, se debe ajustar la pipeta con la herramienta de servicio (pequeña palanca). Este ajuste se hace insertando la herramienta en las aberturas que tiene la pipeta en la parte superior del mango y se gira en el sentido de las manecillas del reloj cuando se desea aumentar el volumen y al contrario si se desea disminuirlo. Una vez ajustado, se debe comprobar la calibración, repitiendo el procedimiento anterior.

Tabla 3.1. Fórmulas empleadas en el cálculo de la precisión y exactitud

Fórmula	Variables
$V = (w + e) \cdot Z$	V = volumen (μl), w = peso (mg), e = pérdida por evaporación (mg), Z = factor de conversión (mg/ μl).
$A = V - V_0$	A = exactitud, V = volumen medio, V_0 = volumen nominal
$CV = \frac{S \cdot 100\%}{\bar{V}}$	CV = precisión, S = desviación estándar, V = volumen medio

El factor Z se utiliza para convertir el peso del agua en volumen a la temperatura y presión del sitio. De acuerdo con la tabla de conversiones del manual de la pipeta, para San Luis Potosí que tiene una presión barométrica de aproximadamente 820 mb, Z es igual a 1.0023.

Tabla 3.2. Valores establecidos de exactitud y precisión para pipeta de precisión de 1 a 10 mL

Rango	Volumen (μl)	Exactitud		Precisión	
		μl	%	Desv. Est. μl	CV %
1-10 mL	10000	± 60.0	± 0.6	30.0	0.3
	1000	± 60.0	± 6.0	30.0	3.0



3.3.3. Sólidos suspendidos totales (SST)

Los SST de las muestras afluente, efluente y LM se determinaron haciendo pasar un volumen conocido de la muestra por un filtro de fibra de vidrio (Whatman GF/C de 47 mm de diámetro y 0.8 μm de poro).

Los filtros fueron previamente lavados con agua destilada, secados en estufa (Fisher Scientific Isotemp Standard Oven 600 series), a 110°C por 24 h, y después pesados en balanza analítica. Una vez que se tenía registrado el peso del filtro, éste se colocaba en un dispositivo de filtración con bomba al vacío (General Electric, $\frac{3}{4}$ Hp); se filtraba un volumen conocido de la muestra previamente agitado para homogeneizar, nuevamente se introducía el filtro en la estufa a 105°C y después de un mínimo de 8 h se sacaba y se colocaba en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente y se pesaba nuevamente. De acuerdo con el Standard Methods (APHA, 1998), el filtro debe contener un mínimo de 2.5 mg/L de sólidos para hacer más confiable el cálculo de la concentración de sólidos en una muestra de agua residual.

3.3.4. Sólidos suspendidos volátiles (SSV)

Los sólidos volátiles se definen como el contenido de materia orgánica en los sólidos totales y son una medida que se utiliza para estimar la cantidad de microorganismos presentes en el LM de un lodo activado. Se calcula a partir de la determinación de los SST. Una vez que se han calculado los sólidos totales, el filtro se introduce en mufla (Barnstead Thermolyne, tipo 47900, serie 1284); a 550°C por un tiempo de entre 20-30 minutos; de manera que únicamente se retienen en el filtro los sólidos fijos, pues todos los orgánicos se volatilizan a esa temperatura. Se saca el filtro de la mufla se mete a un desecador y posteriormente se pesa. Así, la cantidad de SSV se calcula a partir de la diferencia de peso entre los fijos y los totales (APHA, 1998).

3.3.5. Potencial de Hidrógeno (pH)

El pH fue medido en todas las muestras a las que se les aplicó el método de Mamais, como una de las condiciones previas para realizar la determinación de la DQOVS. El aparato empleado para medir el pH es Thermo Orion 410A+ con electrodo Thermo Orion 9165BN. Todas las mediciones de pH se hicieron después de haber calibrado el aparato



con soluciones buffer de pH de 4, 7 y 10 unidades (Thermo Orion 910204, 910107 y 910110 respectivamente) (APHA, 1998).

3.3.6. Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto se midió en cada experimento y en cada reactor discontinuo, cada hora durante el tiempo que duraba la prueba. La medición se hizo utilizando un oxímetro de mesa (Thermo Orion 3 Star DO Benchtop) con electrodo (Thermo Orion 081010MD) previamente calibrado. La calibración del aparato se hizo usando aire saturado con agua, como una de las formas de calibración señaladas en el manual del usuario.

3.3.7. Demanda Química de Oxígeno

Para calcular la concentración de DQO en las aguas residuales, las muestras fueron analizadas utilizando el método colorimétrico de reflujo cerrado (APHA, 1998) utilizando un espectrofotómetro (Hach, DR/4000, modelo 48000) y la digestión se llevo a cabo en tubos viales Hach en reactores de DQO automático (Hach DRB200 para 15 viales) y manual (Bioscience 949201 para 30 viales). El cálculo de la concentración de DQO se trabajo en bajo y alto rango, 5 a 90 mg/L y de 100 a 600 mg/L, respectivamente (ver Anexo 3.1 Protocolo de la DQO).

3.3.8. DQO verdaderamente soluble y DQO fácilmente biodegradable (método de Mamais)

El método de Mamais *et al.* (1993) se basa en tomar una muestra de 100 mL de agua residual afluyente, favoreciendo la floculación de la misma mediante la adición de 1 mL de sulfato de Zinc ($ZnSO_4$) y manteniendo el pH en 10.5 utilizando soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 2 y 6 M. Después de unos minutos de reposo el volumen sobrenadante de la muestra (aproximadamente 25-30 mL), es filtrada en membranas de fibra de vidrio de 0.45 μm (filtros de nitrato de celulosa Whatman, 47 mm de diámetro). Con ello se asegura que el filtrado contiene solamente la materia orgánica verdaderamente soluble, gracias a que las partículas coloidales que están presentes en la muestra floculada quedarán retenidas en el filtro. Finalmente se determina la concentración de DQO de la muestra floculada y filtrada mediante el método del dicromato de potasio establecido en el Standard Methods (APHA, 1998).



De acuerdo con el método, para calcular la DQOFB afluente debe hacerse un estimado de la DQONBS del afluente; esto se hace calculando la DQOVS de una muestra de efluente ya que la DQONBS del afluente se considera como igual a la DQOVS del efluente.

Así, la DQOFB de una muestra afluente se puede calcular de acuerdo a la Ecuación 3.1:

$$DQOFB = DQOVS_{Af} - DQOVS_{Ef} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

DQOFB DQO fácilmente biodegradable soluble en el afluente.

$DQOVS_{Af}$ DQO verdaderamente soluble total del afluente.

$DQOVS_{Ef}$ DQO verdaderamente soluble del efluente o DQO lentamente biodegradable del afluente.

Una descripción más detallada del método se encuentra en el Anexo 3.2.

3.3.9. Modificaciones al método de Mamais

Las modificaciones propuestas y ensayadas se presentan detalladamente en los capítulos 4 y 5.



Capítulo 4

Establecimiento de un protocolo para la determinación de la DQOVS de Mamais mediante el método de adición estándar

En este capítulo se presentan tanto la metodología empleada como los resultados de la determinación de la DQOVS mediante el método de adición estándar, así como los obtenidos previamente en la validación del método estándar de la DQO.

4.1. Planteamiento y justificación

El método de la DQOVS de Mamais se basa en las hipótesis que la DQOVS del agua residual no es precipitada ni adsorbida con el hidróxido de zinc formado, que toda la DQOVS pasa a través del filtro de 0.45 μm , y que las partículas no disueltas no pasan a través de dicho filtro, no se ha verificado que estas hipótesis se cumplan siempre, por lo que, en principio no puede descartarse que una parte de la DQO soluble precipite o se adsorba con el hidróxido de zinc. Además, como el agua residual es una matriz muy compleja, y no existen estándares certificados de agua residual de DQOVS conocida, no actualmente no hay un procedimiento para validar los resultados obtenidos de DQOVS por el método Mamais, lo que genera una incertidumbre sobre los resultados obtenidos por este método.

Por otro lado, como la DQOVS de Mamais es un paso previo necesario en la determinación de la DQOFB por el método de Mamais, la incertidumbre mencionada anteriormente puede extenderse a la DQOFB de Mamais. En general, se considera que el método de referencia para la DQOFB es el método respirométrico de Ekama *et al.*, 1986, o alguna de sus modificaciones, por lo que la DQOFB de Mamais sólo intenta obtener una estimación del valor obtenido respirométricamente. En este aspecto hay que remarcar que tampoco hay patrones de referencia para el método respirométrico.



Por lo mencionado anteriormente, se consideró que un método de adición estándar aplicado a la DQOVS de Mamais iba a permitir validar este método. Para ello se requería un patrón de DQOVS que además fuera una sustancia fácilmente biodegradable, ello debido el uso típico del método de Mamais en la determinación de la DQOVB.

El acetato de sodio tiene masa molecular reducida (82.4 g/mol) y una solubilidad en agua de 119 g/ 100 mL a 0°C y 170.15 g/ 100 mL a 100°C mg/L (NLM, 2006); lo que equivale a concentraciones de DQO de 0.752 mg/L, de acuerdo a la equivalencia de Ziglio *et al.* (2001). Ello permite adicionar un amplio intervalo de concentraciones de acetato de sodio al agua residual, asegurándose de su solubilidad y de su paso a través de la membrana de 0.45 μm . Por otro lado, el ion acetato es una especie fácilmente biodegradable: el componente S_S (DQOVB) del modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987) se desdobló en S_A (ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, a los que pertenece el ácido acético) y S_F (material fermentable) en modelo ASM2d (Henze *et al.*, 1999), lo que indica que se puede considerar el ion acetato como fácilmente biodegradable. Por ello, el acetato de sodio se emplea en algunos estudios como fuente de carbono fácilmente biodegradable (Dircks *et al.*, 1999). Además, se encuentra acetato de sodio de elevada pureza y razonable estabilidad (HSDB, 2006), por lo que se consideró adecuado emplear esta sustancia como patrón de DQOVS y DQOVB para las pruebas de adición estándar en el método de Mamais.

Por todo ello, se decidió aplicar el método de la adición estándar a la determinación de la DQOVS de Mamais, empleando acetato de sodio como patrón de DQOVS para la adición.

4.2. Metodología

A continuación en la Figura 4.1 se muestra de manera esquemática la metodología general que se siguió al llevar a cabo todos los experimentos incluidos dentro de este capítulo.

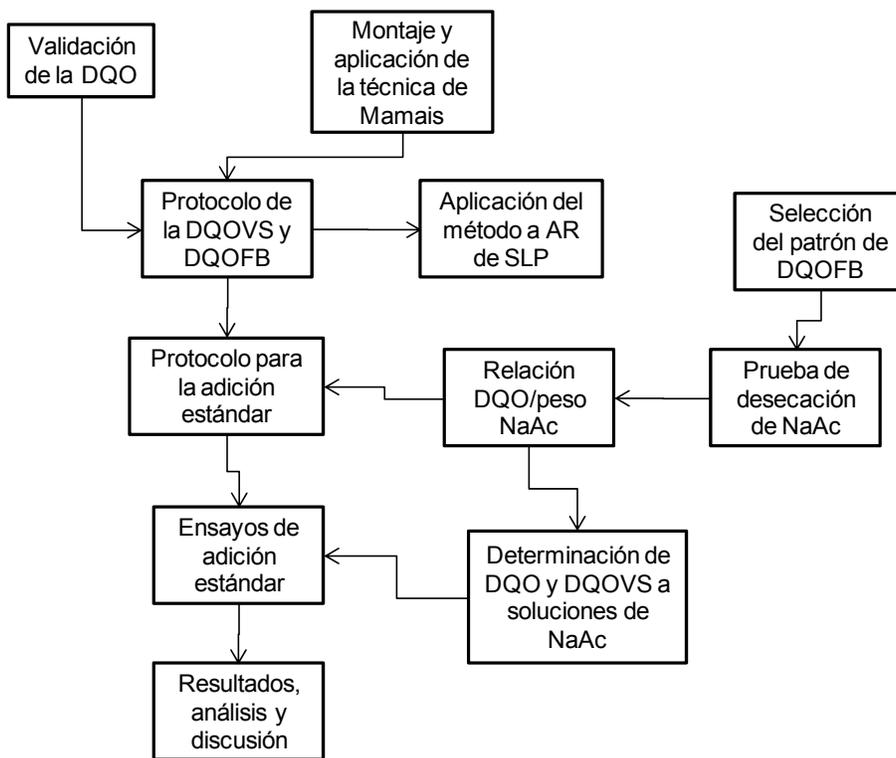


Figura 4.1. Esquema de la metodología general del capítulo.

Como puede observarse en la Figura 4.1, se inició con los trabajos de validación del método estándar de reflujo cerrado para la determinación de la DQO (5520 D, APHA, 1998) y con el montaje en el LITAR del método fisicoquímico de Mamais. A partir de ello, se trabajó en la elaboración de los protocolos para determinar la DQOVS y la DQOFB, y para la aplicación del método de Mamais empleando la adición estándar. Una vez que se contó con un protocolo como guía para la experimentación, se aplicó el método de Mamais a diferentes aguas residuales de la ciudad de San Luis Potosí.

Para la realización del protocolo de adiciones estándar, se hizo una revisión bibliográfica sobre los reactivos que se pueden emplear como fuente de materia orgánica fácilmente biodegradable; y se determinó que el acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), es un buen patrón. Dado que la bibliografía maneja diferentes valores para la relación DQO/peso del acetato de sodio, se consideró necesario determinar experimentalmente esa relación, previo a ello el reactivo se sometió a pruebas de desecación, para determinar la pérdida de peso del reactivo.



A partir de aquí y para efectos prácticos, se empleará el símbolo NaAc al referirse al acetato de sodio; dado que este símbolo se ha venido empleando comúnmente en algunos libros de texto y artículos científicos.

Finalmente, se realizaron varios ensayos en los cuales se aplicó el método fisicoquímico de Mamais con la adición estándar, en principio a soluciones de acetato de sodio con concentración conocida y posteriormente a muestras de agua residual afluyente adicionadas con acetato de sodio.

4.3. Validación del método de la demanda química de oxígeno (DQO)

La validación de un método analítico es un proceso de evaluación sistemático que se adoptó para demostrar que el método de la DQO cumple con los requisitos necesarios para incorporarlo a la rutina del laboratorio y comprobar que se está desarrollando de manera adecuada en la aplicación de nueva una técnica (método de Mamais), en el LITAR.

Para la validación analítica del método de reflujo cerrado de la DQO se empleó como patrón primario el biftalato ácido de potasio ($\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOK}$) para preparar la solución patrón (indicada en el Capítulo 3 de Materiales y métodos), y se estudiaron los siguientes parámetros de desempeño analítico del método: linealidad, límite de detección y límite de cuantificación, repetibilidad y exactitud como porcentaje de recuperación.

La linealidad de las curvas de calibración tanto para alto como para bajo rango se evaluó mediante el coeficiente de correlación (Miller y Miller, 2002). Dicha evaluación se confirmó haciendo el análisis de regresión para ambas curvas, empleando fórmulas estadísticas y con la herramienta Excel. Con este análisis se obtuvieron los límites de confianza al 95% para la pendiente y para la ordenada de cada curva.

Los límites de detección (3s) y cuantificación (6s), se calcularon llevando a digestión 10 blancos tanto por alto como por bajo rango; la repetibilidad se evaluó como el promedio de la desviación estándar relativa (%RSD), preparando 3 curvas de calibración para ambos rangos en un día (Eurachem Guide, 1998). Así mismo, durante el tiempo de análisis se prepararon diferentes curvas de calibración, lo que nos permitió hacer una evaluación de la precisión del método como reproducibilidad o precisión intermedia.



La precisión se pudo evaluar como porcentaje de recuperación preparando soluciones problema con concentraciones conocidas de DQO a partir de una solución patrón de biftalato de potasio a las cuales se les determinaron intervalos de confianza.

Los resultados de la validación se muestran resumidamente en la Tabla 4.1, y en el Anexo 4.1 se pueden observar las tablas de resultados y las gráficas obtenidas.

Tabla 4.1. Resultados de la validación del método estándar de la DQO.

Parámetro	Alto rango	Bajo rango
Linealidad	R= 0.999	R= 0.999
Limite de detección	4.6 mg/L	3.0 mg/L
Limite de cuantificación 6s	9.3 mg/L	5.9 mg/L
Repetibilidad (%RSD)	1.2	6.6
% de recuperación		
100 mg/L	101	
200 mg/L	99.5	
20 mg/L		107
Intervalos de confianza		
100 mg/L	99.5 - 102.7	
200 mg/L	197.4 - 200.6	
20 mg/L		20.8 - 22.2

Como puede observarse, la linealidad de ambas curvas es excelente; y los límites de detección y cuantificación del método de AR son excelentes, muy por debajo del intervalo de trabajo de este método, 100 a 600 mg/L. Para el método de BR se obtienen límites de cuantificación algo más bajos (2.96 y 5.93 mg/L), que permiten cuantificar prácticamente todas las muestras de agua residual, licor mezclado y efluente.

La precisión como repetibilidad evalúa la dispersión que tienen los datos, y como puede observarse es muy baja la dispersión en el alto rango, por lo que se considera que técnica es mucho más robusta. De acuerdo con la literatura, para métodos cromatográficos el nivel de aceptación para la precisión es de $\leq 2\%$ (Eurachem Guide, 1998); lo cual es importante pues el método estándar de la DQO por alto rango cumple con esta condición.



Sin embargo, se observa que el %RSD es más alto en el bajo rango, esto se debe principalmente a que la precisión es más baja cuando se trabaja con concentraciones bajas de un analito, y esto no depende del analista, el equipo o los reactivos, sino más bien de la misma baja concentración (Horwitz, 1982). Y de acuerdo con esto, el máximo aceptado entre laboratorios, es de 16% de RSD para un contenido de 1 ppm.

Finalmente, puede observarse en la Tabla 4.1, que el porcentaje de recuperación a diferentes concentraciones varía entre 99 y 107% aproximadamente. Esta determinación también puede hacerse rutinariamente como control de calidad y a su vez puede evaluarse más adelante con las pruebas de adición estándar.

4.4. Implementación del método de Mamais

El método de Mamais se empezó a aplicar rutinariamente a partir del mes de agosto de 2006 en el afluente y efluente del RBS a escala con que cuenta el LITAR. Este método se aplicó siguiendo los lineamientos que se establecen en el protocolo de laboratorio para el método fisicoquímico de Mamais (ver Anexo 3.2 del capítulo de materiales y métodos).

Sin embargo, de las pruebas realizadas fueron pocos los datos que se pudieron obtener de la concentración estimada de DQOFB para el afluente, debido principalmente a que inicialmente en las pruebas de laboratorio no se contaba con el protocolo para realizar determinaciones de DQO por el bajo rango.

Los resultados obtenidos a partir de la aplicación del método se muestran en la Tabla 4.2. Para el afluente se encontró que la variabilidad de la DQOVS es muy grande, con concentraciones desde 62.7 hasta 196 mg/L, misma variabilidad que nos hace tener intervalos de confianza muy amplios y prueba que las aguas residuales que se están analizando presentan características muy diferentes a lo largo del día.

Para el efluente el intervalo de concentraciones no es tan amplio, va de aproximadamente 20 a 46 mg/L, con una media de 29, una desviación de 10 y un intervalo de confianza al 95% de 6 a 52 mg/L. Con estos datos, se obtuvieron algunos resultados preliminares de DQOFB del afluente de la planta, la cual varía en un intervalo de concentraciones que va desde 87 hasta 163 mg/L.



Tabla 4.2. Resultados de la implementación previa del método de Mamais.

	DQOVS afluente	DQOVS efluente	DQOFB
	73.5	-	-
	77.6	-	-
	62.7	-	-
	114	-	-
	93.1	-	-
	78.1	-	-
	70.2	-	-
	185	22.2	163
	165	26.8	138
	169	45.8	123
	157	22.1	130
	107	20.3	87.0
	196	34.1	162
Media	119	28.5	135
s	48.4	9.80	28.12

Los datos de absorbancia y cantidad de oxígeno en las muestras analizadas para determinar la DQOFB de este apartado se pueden ver en el Anexo 4.2.

4.5. Ensayos de la adición estándar con el método de Mamais para la DQOVS y la DQOFB

4.5.1. Caracterización del NaAc para adición estándar

El acetato de sodio, por sus características, ha sido empleado desde hace algún tiempo como fuente principal de carbono para estudiar la respuesta del lodo activado a la adición de un sustrato orgánico simple (Dircks *et al.*, 1999).

Las principales ventajas en el uso del acetato de sodio es que es una sustancia que se degrada fácil y completamente (NLM, 2006), por lo cual el aporte de DQOVS y DQOFB que representa puede conocerse fácilmente, además de que es un reactivo barato y fácil de conseguir.



Una de las propiedades del acetato de sodio es que es higroscópico, por lo que en su manejo debe tenerse especial cuidado en no dejar el recipiente abierto para que no capte humedad, cerrar bien el frasco y guardarlo en un lugar seco, así como determinar periódicamente la pérdida de agua por desecación.

Inicialmente la prueba se hizo para determinar la relación DQO/peso del acetato de sodio se hizo con acetato de sodio trihidratado, sin embargo los resultados obtenidos fueron variables y poco reproducibles, por lo tanto se decidió realizar la prueba a partir de NaAc anhidro, y evitar de esa manera hacer correcciones y cálculos que pueden acumular más porcentaje de error en las determinaciones.

4.5.1.1. Procedimiento de desecación del NaAc

Las pruebas de desecación del NaAc anhidro se hicieron con la finalidad de descartar la presencia significativa de agua en el reactivo, que pudiera afectar la determinación de los equivalentes de DQO.

El ensayo de desecación se llevo a cabo en estufa (Fisher Scientific Isotemp Standard Oven 600 series), en el LITAR, y se realizó de la siguiente manera:

1. Pesar un vaso de precipitados en la balanza y registrar el peso.
2. Añadir aproximadamente 1.0 g de acetato de sodio anhidro y registrar el peso.
3. Secar en estufa a 105°C durante una hora.
4. Al cabo de la hora, sacar el reactivo y llevarlo al desecador por espacio de 5 a 10 minutos.
5. Nuevamente pesar y registrar el peso.
6. Repetir los pasos 1 a 5.
7. Determinar la variación de peso.

Todas las pruebas de desecación se hicieron siguiendo el procedimiento antes descrito. En el primer ensayo las pesadas se hicieron en cazoletas de aluminio, sin embargo, en los ensayos posteriores se decidió emplear vasos de precipitados para minimizar la posible pérdida de partículas durante el traslado de muestras entre la balanza, la estufa y el desecador.



Además se variaron las temperaturas de desecación, los ensayos se hicieron a 105°C y a 120°C, para determinar si a esta última temperatura pudiera existir más pérdida de peso por descomposición del acetato de sodio (NLM, 2006).

4.5.1.2. Resultados de las pruebas de desecación del NaAc

La Tabla 4.3 recoge los resultados de las pruebas de desecación. En la desecación 1, durante la primera hora la pérdida de peso fue de 2.4%, un porcentaje muy elevado, tomando en consideración que en las especificaciones del reactivo se indica una pérdida de 0.25% a 120°C, mientras que este experimento se llevo a cabo a 105°C, para alejarse de la temperatura de descomposición del acetato, que se produce a 120°C (NLM, 2006). La pérdida en las siguientes dos horas fue constante y muy baja, de apenas 0.03%.

Tabla 4.3. Tabla comparativa de las pérdidas porcentuales por hora durante los experimentos de desecación del acetato de sodio anhidro.

Desecación	Pérdida en la hora 1	Pérdida en la hora 2	Pérdida en la hora 3	Pérdida acumulada
No. 1 a 105°C	2.42%	0.03%	0.03%	2.48%
No. 2 a 105°C	1.76%	0.02%	0.01%	1.79%
No. 3 a 105°C	2.16%	0.03%	0.01%	2.20%
No. 4 a 105°C	1.85%	0.02%	0.03%	1.90%
No. 5 a 120°C	2.00%	0.07%	0.04%	2.11%
No. 6 a 120°C	2.21%	0.06%	0.06%	2.33%
No. 7 a 120°C	1.84%	0.05%	0.02%	1.91%

Como puede observarse en la Tabla 4.3, tanto las desecaciones a 105° C como a 120° C siguen un patrón de pérdida de peso similar. Durante la primera hora la pérdida es grande y en las siguientes horas es muy baja y prácticamente tiende a permanecer constante. En el Anexo 4.3 se presentan las tablas con los resultados de las desecaciones.

Por tanto, la pérdida por desecación a 105° C fue de 1.8-2.5%, 2.15% en promedio; y para la desecación a 120° C fue de 2.0 a 2.4 % aproximadamente, 2.2% en promedio. Por lo que no se observa una diferencia, el hacer la desecación por una u otra temperatura.



Sin embargo, dichas pérdidas resultan demasiado elevadas para las especificaciones del producto anhidro utilizado. No se puede descartar que una parte de las pérdidas pudieran ser vapores de ácido acético u alguna otra impureza orgánica, por lo que la prueba de desecación podría dar lugar a pérdidas de DQO por volatilización. Por este motivo, no se consideró conveniente considerar la prueba de desecación como una referencia del contenido exacto de acetato sódico del reactivo. Por ello, se decidió determinar la relación DQO/peso del reactivo acetato sódico directamente sobre la muestra de reactivo “anhidro” del frasco. La relación así obtenida se empleó para la preparación de soluciones de DQOFB conocida. Aún así, se realizó el cálculo de la relación DQO/peso del reactivo desecado, como se describe más adelante, sólo a efectos de comparar con los valores encontrados en la bibliografía.

4.5.1.3. Determinación de la relación DQO/peso del acetato de sodio

Procedimiento

Para obtener la relación DQO/peso de acetato de sodio se prepararon soluciones de acetato de sodio con diferente concentración de DQO a partir de diluciones de una solución patrón de acetato de sodio con una concentración de 665 mg/L de NaAc que según la relación de Ziglio *et al.*, 2001 equivale a 500 mg/L. Se prepararon soluciones de acetato de sodio de concentraciones entre 5.0 y 300 mg/L, correspondientes a concentraciones aproximadas de DQO entre 7.0 y 399 mg/L.

De cada una de las diluciones preparadas se tomaron muestras de 2.5 mL y se determinó su DQO por el método estándar 5520 D (APHA, 1998), empleando las curvas de calibración de bajo o alto rango, según la concentración de cada solución.

La determinación de la relación DQO/peso se llevó a cabo dos veces en días diferentes, por el procedimiento indicado, y para calcular la relación DQO/peso del acetato de sodio, se analizaron las curvas de DQO (mg/L) frente a acetato de sodio (mg/L), y para cada curva se realizó un análisis de regresión.



La relación DQO/peso debe ser constante. Para ello, la curva de regresión de la DQO frente a la concentración de acetato debe dar una buena linealidad y una ordenada en el origen nula; cuando se cumplen estas dos condiciones la pendiente indica fielmente el valor constante de la relación DQO/peso. Se verificaron ambos extremos, mediante el valor de R^2 (para la linealidad) y mediante el intervalo de confianza al 95% para la ordenada en el origen. Cuando este intervalo abarca al cero, se toma la ordenada en el origen igual a cero para un nivel de significación del 5%. Una vez verificados los dos extremos, se tomaron las pendientes obtenidas en las dos determinaciones como dos valores de la relación DQO/peso del acetato de sodio.

Con el fin de contrastar si los dos valores obtenidos eran estadísticamente iguales, se llevó a cabo un análisis de regresión de la DQO obtenida en la primera determinación frente a la DQO obtenida en la segunda. Una ordenada en el origen estadísticamente nula, una buena linealidad (R^2) y una pendiente igual a la unidad indicarían igualdad de resultados.

Resultados

Como ya se había mencionado, para obtener la relación DQO/peso de NaAc, se prepararon soluciones de acetato de sodio de diferente concentración, tanto de alto como de bajo rango. Las concentraciones obtenidas para cada rango en ambas determinaciones se graficaron individualmente (ver Figura 4.2). Todas las curvas presentaron muy buena linealidad, con R^2 entre 0.997 y 0.999. En cada determinación las pendientes para AR y BR se revelan algo diferentes. Sin embargo, mediante pruebas t de comparación de medias se comprobó que eran estadísticamente iguales, lo que se verificó para cada una de las determinaciones. Ello permitió agrupar los datos de AR y BR en cada determinación, obteniéndose las curvas de la Figura 4.3.

Para estas curvas, las ordenadas en el origen fueron estadísticamente nulas, para un nivel de significación del 5%, y se obtuvieron R^2 de 0.999 en los dos casos, lo que se considera un buen indicador de muy buena linealidad. Esta linealidad, así como los parámetros de las regresiones se muestran en la Figura 4.3. Así los dos valores obtenidos para la relación DQO/peso de NaAc, fueron de 0.716 y 0.709, correspondientes a las pendientes de las rectas.

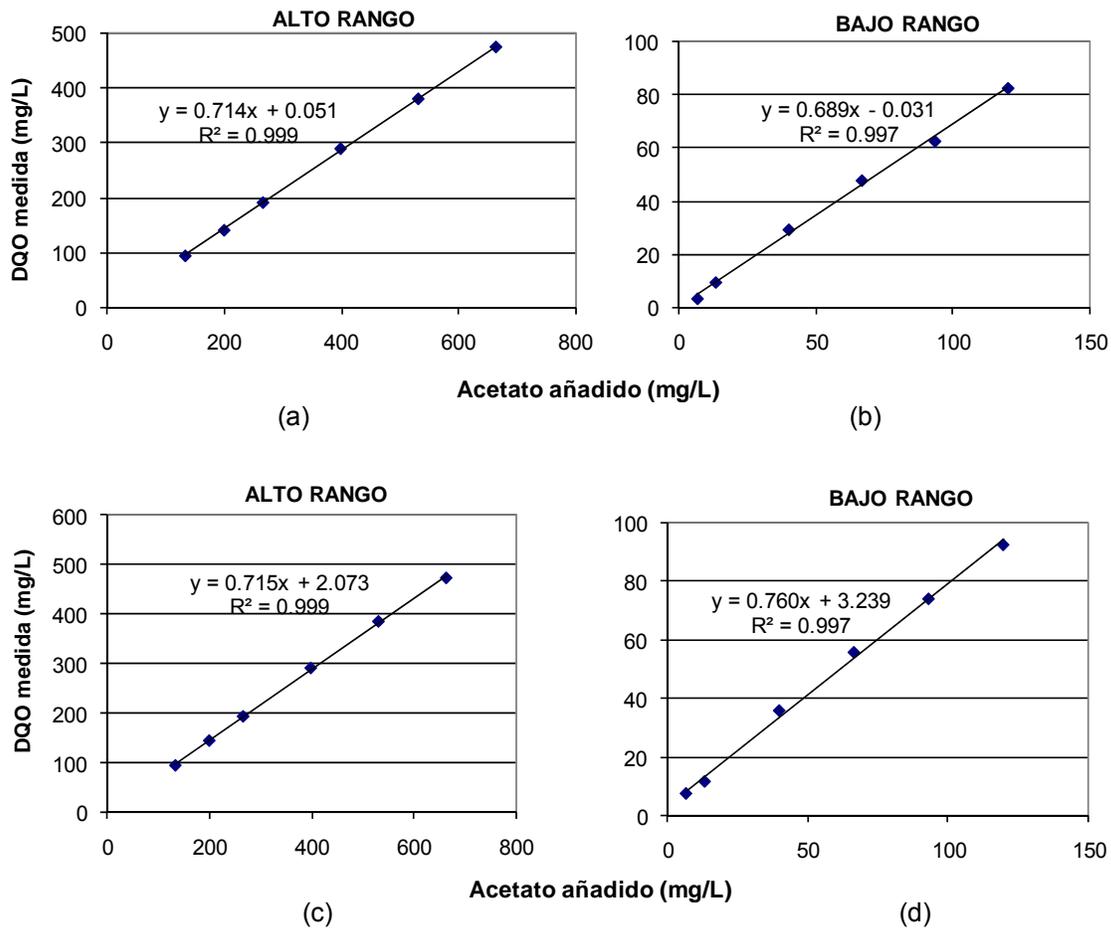


Figura 4.2. Gráficas individuales de alto y bajo rango para la determinación de la relación DQO/peso de acetato. Las gráficas (a) y (b) corresponden a la primera determinación, y las gráficas (c) y (d) a la segunda.

En la Figura 4.4 se representa el análisis de regresión para comparar los resultados de las dos determinaciones, y como puede observarse la R^2 es de 0.997 y 0.999, por lo que la curva presenta una linealidad excelente. Además la pendiente y la ordenada al origen son prácticamente igual a la unidad y nula respectivamente. Con ello se comprueba que no existe diferencia entre la relación DQO/peso de NaAc determinada en los dos experimentos llevados a cabo. Así se puede establecer que la relación DQO/peso de NaAc determinada en el LITAR es de 0.713 mg/L de NaAc, con un intervalo de confianza al 95% de 0.706 a 0.719. Este fue el valor que se tomó para los cálculos de la adición estándar.

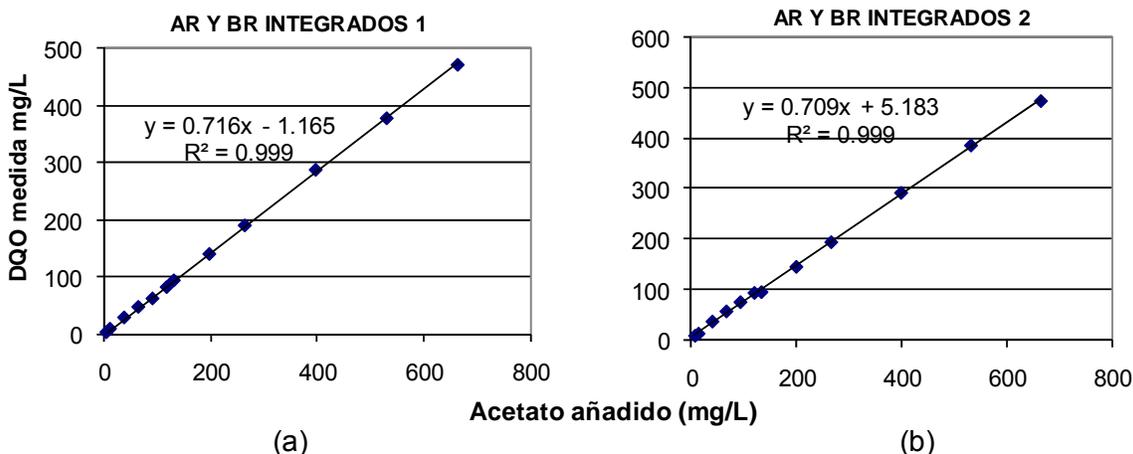


Figura 4.3. Gráficas integradas de la concentración de DQO del NaAc obtenida contra el NaAc añadido en miligramos, obtenidos por alto y bajo rango.

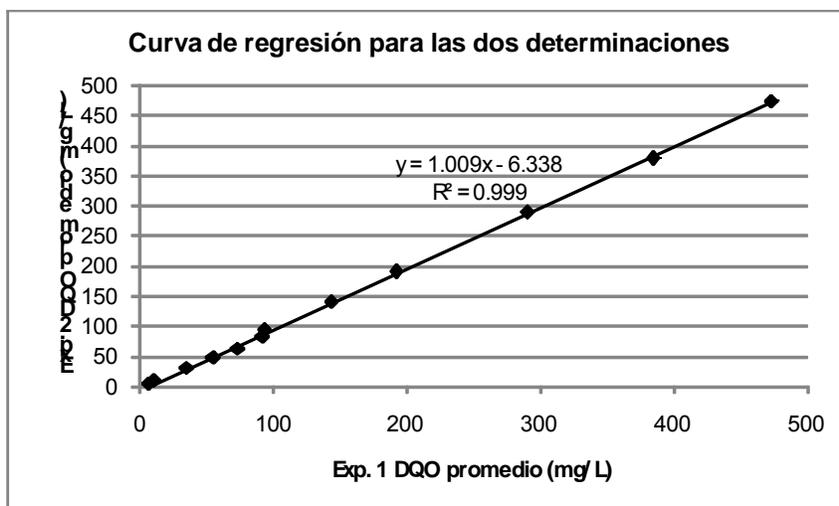


Figura 4.4. Gráfica del análisis de regresión para las dos determinaciones de la relación DQO/peso de NaAc.

Resultados considerando 98% de riqueza del acetato de sodio

Debido a que las pruebas de desecación indicaron que existe una pérdida promedio de peso en el acetato de sodio de un 2%, se consideró prudente hacer la determinación de la relación DQO/peso de NaAc tomando en cuenta un 98% de riqueza del reactivo.



En esta prueba se obtuvo un equivalente de 0.730 (ver Figura 4.5). Para probar que no hay una diferencia estadística entre los valores de los equivalentes obtenidos tanto considerando la pérdida de peso como sin considerarla, se realizó una regresión de los datos y una prueba t.

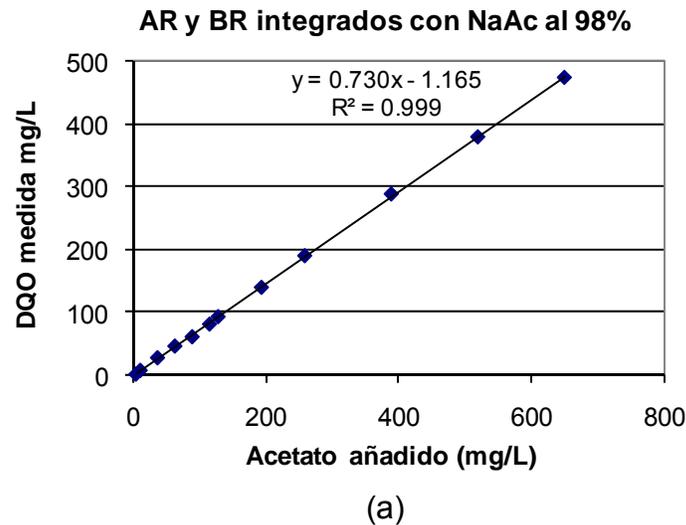


Figura 4.5. Equivalentes de DQO obtenidos con el acetato de sodio considerando el 2% de pérdida de peso por desecación.

En la Tabla 4.4 se muestran algunos datos de varios autores que reportan relaciones de DQO/peso de acetato de sodio; y como puede observarse, los equivalentes obtenidos en los ensayos realizados en el LITAR coinciden notablemente con la mayoría de los resultados reportados en la literatura. Aunque es considerablemente menor al valor de Ziglio *et al.* (2001) que inicialmente fue tomado como referencia para hacer cálculos previos de DQO.

Todas las tablas de resultados del apartado 4.5.1.3, para la determinación de la concentración de DQO de soluciones estándar de acetato de sodio empleadas para bajo y alto rango, se presentan en el Anexo 4.4.



Tabla 4.4. Equivalentes de DQO, expresados como g de DQO/g de NaAc, a excepción del dato de Xu y Hasselblad (1996); que se refiere a ácido acético.

Autor(es)	Equivalentes de DQO (g biomasa DQO/g sustrato DQO – acetato de Sodio)
Ziglio <i>et al.</i> (2001)	0.752
Chudoba <i>et al.</i> (1985) para un sistema selector.	0.650
Chudoba <i>et al.</i> (1985) para un sistema de mezcla completa	0.600
Xu y Hasselblad (1996)	0.710
Van Niel <i>et al.</i> (1995)	0.710
Dircks <i>et al.</i> (1999)	0.710
Este estudio (2007) ¹	0.713 ± 0.006
Este estudio, considerando riqueza 98%	0.730 ± 0.007

¹ Valor promedio empleado para las pruebas de adición estándar.

4.5.2. Determinación de DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio

Antes de aplicar el método de adición estándar a aguas residuales municipales, se estudió si la concentración de acetato de sodio se mantiene a través del proceso de coagulación-filtración del método de Mamais. Esto, con la finalidad de descartar que pueda haber procesos de adsorción o precipitación del ión acetato que estuvieran interfiriendo con el método.

Para ello, se prepararon una serie de soluciones estándar de NaAc de diferente concentración y se determinó su DQO y su DQOVS. Dado que el NaAc es soluble, ambas determinaciones deberían dar el mismo resultado.



4.5.2.1. Procedimiento para determinar la DQO y DQOVS de soluciones de NaAc.

Se prepararon soluciones de NaAc con concentración teórica de 5 a 300 mg DQO/L, las cuales incluyen los rangos alto y bajo; según se detalla en la Tabla A-4.5 del Anexo 4.5. Las concentraciones reales de las soluciones fueron de 4.7 a 284 mg DQO/L y se determinaron posteriormente. De cada una de ellas se determinó la DQO por el método estándar de la DQO 5520 D (APHA, 1998), y la DQOVS por el método de Mamais.

Inicialmente, el cálculo de los volúmenes de solución patrón de NaAc, necesarios para preparar diluciones de concentración conocida; se hizo tomando en cuenta que los equivalentes de DQO en gramos de acetato de sodio es de 0.752 g DQO/g NaAc, experimentalmente evaluado por Ziglio *et al.* (2001). Posterior a ello, se decidió hacer una corrección de los datos empleando la relación determinada en el LITAR. De manera que la solución patrón de acetato de sodio tenía una concentración teórica de 500 mg DQO/L, según la relación de Ziglio *et al.* (2001), siendo la concentración de 474 mg/L, según la relación encontrada en este estudio.

A partir de la solución patrón se añadieron los volúmenes calculados de acetato de sodio a matraces volumétricos y se aforaron a 250 mL. De cada disolución se tomaron 2.5 mL para determinar la concentración de DQO total, y 100 mL para llevar a cabo el método de Mamais de acuerdo con los protocolos previamente establecidos.

4.5.2.2. Resultados y discusión de la determinación de DQO y DQOVS de soluciones de NaAc.

Para obtener resultados a partir de esta prueba, se analizaron los datos mediante la comparación de la DQOVS contra la DQO en un análisis de regresión, para cada uno de los dos experimentos que se llevaron a cabo. Los gráficos, resultado de regresión de las dos pruebas que se realizaron, se muestran en la Figura 4.6 (a) y (b); y como puede observarse, ambas regresiones tienen una linealidad excelente (R^2 0.999 y 0.998). Además, mediante pruebas de hipótesis se ha comprobado que en ambos casos la ordenada al origen es cero y la pendiente es uno.

Esto demuestra que las concentraciones de DQO y DQOVS son estadísticamente idénticas, por lo cual se comprueba que no existen pruebas evidentes que el ion acetato se este adsorbiendo en las partículas de hidróxido de zinc que se forman durante el proceso de coagulación-floculación, ni que se esté precipitando durante el mismo proceso.

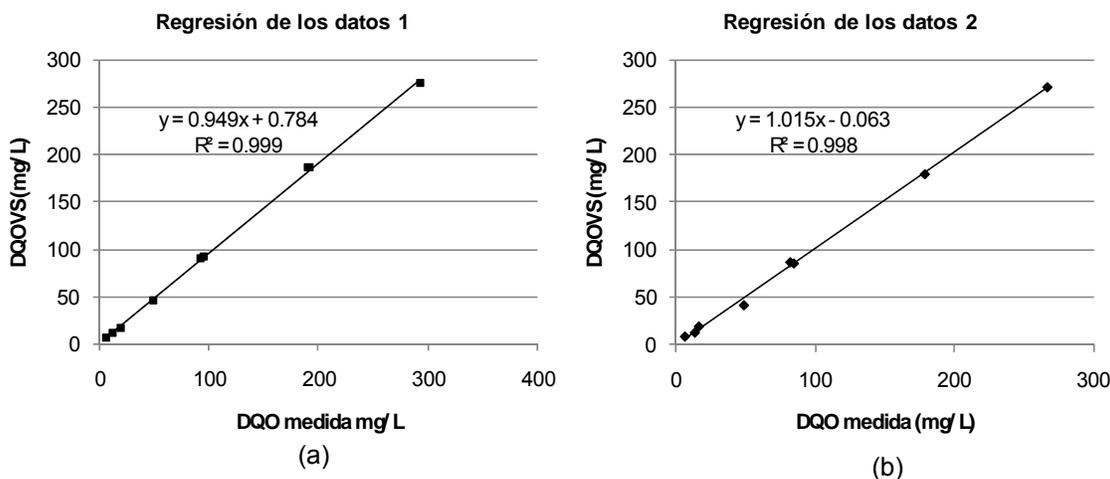


Figura 4.6. (a) y (b) Gráficas del análisis de regresión de la DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio.

Del mismo modo se hecho el análisis individual de las gráficas de DQO y DQOVS, y también presentan una correlación muy alta y su ordenada al origen estadísticamente es cero. Los datos y resultados se presentan en las Tablas B a G del Anexo 4.5; así como en las Figuras A-4.5 y B-4.5 del mismo anexo muestran la diferencia gráfica entre la DQO y la DQOVS de ambos ensayos.

4.5.3. Ensayos de adición estándar

El método de adición estándar se basa en la medida del incremento de una señal provocada por la adición de cantidades conocidas de un analito a un volumen de muestra también conocido (Harris, 2001). De acuerdo con la literatura, esta alternativa es útil para hacer mediciones espectrofotométricas, por lo cual puede emplearse con el método de reflujos cerrado de la DQO. El método de adición estándar consiste básicamente en añadir diferentes cantidades de solución patrón a una serie de alícuotas idénticas de una muestra, que se diluyen hasta un volumen determinado, con lo que las disoluciones únicamente diferirán en la concentración del analito (Harvey, 2002).



Los volúmenes añadidos de solución de acetato de sodio variaron entre 1 y 5 mL, para no modificar sustancialmente la prueba de Mamais, que utiliza un volumen de 100 mL. En este sentido, el tamaño de la adición influye notablemente, mientras más pequeño sea el volumen de la adición que el volumen de muestra utilizado, el efecto de la adición del patrón a la matriz de la muestra será insignificante y las matrices de la muestra original y de la muestra a la que se le ha agregado la disolución patrón podrán ser consideradas idénticas, siendo la concentración del analito la única diferencia (Rubinson & Rubinson, 2000)

En función de las concentraciones que se obtuvieron previamente de DQOVS de varias soluciones de NaAc, se decidió añadir el mismo a muestras de agua residual en un intervalo de concentraciones entre 25 y 250 mg/L. Estas dosis se determinaron considerando que proporcionarían una respuesta significativa en el aumento de la concentración de la DQO y a su vez, teniendo en cuenta que no salieran de los límites de detección de la curva de calibración; de manera que no fueran tan bajas como para no proporcionar una respuesta significativa, ni tan grandes que pudieran resultar excesivas y salirse de rango dado que las concentraciones de DQO afluente son muy variables. Sin embargo, teniendo en cuenta, que el volumen que se trató fue de 100 mL, el acetato de sodio añadido varió en cantidades de 2.5 a 25 mg de DQO.

Las primeras pruebas de adición estándar se hicieron con un reactivo trihidratado. Sin embargo, se decidió utilizar el reactivo anhidro en los experimentos posteriores.

4.5.3.1. Procedimiento de adición estándar

Pruebas de adición con NaAc trihidratado

Se hicieron 3 ensayos de Mamais con adición estándar, utilizando acetato trihidratado. En cada ensayo se hicieron 4 adiciones de 1 a 4 mL para no afectar de manera considerable el volumen final de muestra a tratar por el método de Mamais. Las concentraciones de las soluciones de acetato de sodio fueron de 60.3, 120.6, 180.9 y 241.2 mg/L y se adicionaron a muestras de agua residual afluente, de la planta RBS a escala del LITAR.

Las adiciones se hicieron de una solución patrón de NaAc con concentración de 6,030 mg/L. Los cálculos y resultados de la adición con NaAc trihidratado aparecen en las Tablas A-4.6 y B-4.6 del Anexo 4.6.



Pruebas de adición con NaAc anhidro

Se preparó una solución madre de 5000 mg DQO/L de NaAc anhidro, de la cual se añadieron volúmenes crecientes a cinco muestras de una misma agua residual. Los volúmenes añadidos fueron de 0.5 a 5 mL, correspondiendo a adiciones de 2.5 a 25 mg de DQO, según se detalla en las Tablas C-4.6 y D-4.6 del Anexo 4.6. Además, para cada serie de adición, se determinó también la DQOVS aplicando el método de Mamais al agua residual sin adicionar.

Se hicieron 2 ensayos de adición empleando acetato de sodio anhidro. El procedimiento que se siguió y el fundamento de las adiciones estándar se explican más detalladamente en el Anexo 4.7 (Protocolo para el método de las adiciones estándar).

Los resultados se representaron gráficamente mostrando la DQOVS medida (mg) frente a la adicionada. Se comprobó visualmente la linealidad, y se realizó un análisis de regresión. Se obtuvo la ecuación de la recta y se determinaron la pendiente, la ordenada al origen y el punto de corte con el eje X. De esta manera, la cantidad de DQO (mg) contenida en la muestra de 100 mL se calculó con el corte con el eje X.

4.5.3.2. Resultados de los ensayos de adición estándar

La Tabla 4.5 muestra en resumen el resultado de las adiciones con solución preparada a partir de acetato de sodio trihidratado.

Tabla 4.5. Resumen de las adiciones en los tres ensayos empleando acetato de sodio trihidratado.

Volumen de adición (mL)	DQO adicionada		DQOVS determinada en 100 mL de muestra adicionada Ensayo 1		DQOVS determinada en 100 mL de muestra adicionada Ensayo 2		DQOVS determinada en 100 mL de muestra adicionada Ensayo 3	
	mg	mg/L	Mg	mg/L	mg	mg/L	mg	mg/L
1	6.3	63	7.0	70	9.0	90	8.9	89
2	12.1	121	12.0	120	17.7	177	19.3	193
3	18.1	181	17.9	179	20.3	203	25.5	255
4	24.1	241	24.3	243	26.1	261	31.5	315



En la Figura 4.7, se observa gráficamente el resultado de las tres adiciones preparadas con acetato de sodio trihidratado. La mejor correlación, la presenta el primer ensayo, sin embargo el análisis estadístico de las tres adiciones prueba que la ordenada al origen es cero y la pendiente uno.

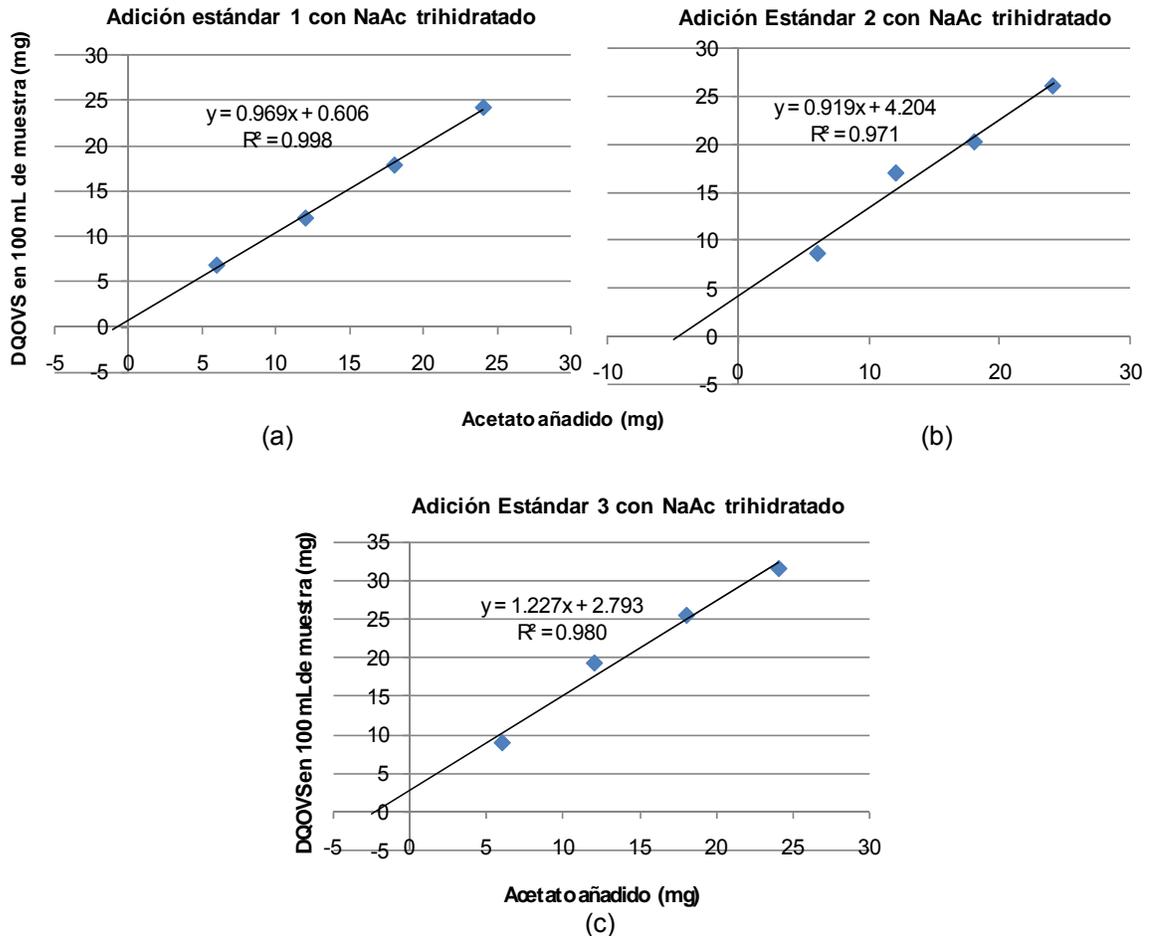


Figura 4.7. Resultado gráfico del método de Mamais con adiciones estándar empleando acetato de sodio trihidratado.

Las DQOVS de los tres ensayos con acetato trihidratado, calculadas con corte X, la obtenida en la muestra sin adicionar y la obtenida con la ordenada al origen se muestran en la Tabla 4.6.



Tabla 4.6. Cantidades y concentraciones de DQO de las adiciones en los tres ensayos empleando acetato de sodio trihidratado.

Ensayo	DQO Corte al eje X		DQO muestra sin adicionar		DQO ordenada al origen	
	mg	mg/L	mg	mg/L	mg	mg/L
1	0.6	6.3	0.5	5.0	0.6	6.0
2	4.6	45.7	4.9	48.7	4.2	42.0
3	2.3	22.8	5.8	57.9	2.8	27.9

Los resultados obtenidos de los tres primeros ensayos de adición estándar se consideran satisfactorios, salvo por la DQOVS obtenida en la muestra sin adicionar en el ensayo 3, que es muy diferente de la obtenida del corte del eje X y de la ordenada al origen. Mediante pruebas estadísticas de comparación de dos medias con varianzas iguales y comparando una media con un valor, se probó que sólo los resultados de los ensayos 1 y 2, son estadísticamente iguales (ver Tabla E-4.6 del Anexo 4.6).

La Tabla 4.7 muestra en resumen el resultado de las adiciones con solución preparada a partir de acetato de sodio anhidro.

Tabla 4.7. Resumen de las adiciones en los tres ensayos empleando acetato de sodio anhidro.

Volumen de adición (mL)	DQO adicionada		DQOVS determinada en 100 mL de muestra adicionada Ensayo 1		DQOVS determinada en 100 mL de muestra adicionada Ensayo 2	
	mg	mg/L	mg	mg/L	mg	mg/L
0.5	2.5	25	13.6	136	13.0	130
1	5	50	16.2	162	14.7	147
2	10	100	20.4	204	20.0	200
3	15	150	25.0	250	24.3	243
4	20	200	28.5	285	28.3	283
5	25	250	33.0	330	33.0	330

En la Figura 4.8, las gráficas (a) y (b) representan los datos obtenidos de las dos adiciones estándar hechas con acetato de sodio anhidro (ensayo 1 y 2, respectivamente), para dos muestras diferentes de afluente; en la misma figura, la gráfica c representa los



datos de una adición con acetato anhidro a una muestra de efluente, correspondiente al mismo ciclo de tratamiento del afluente del ensayo 2.

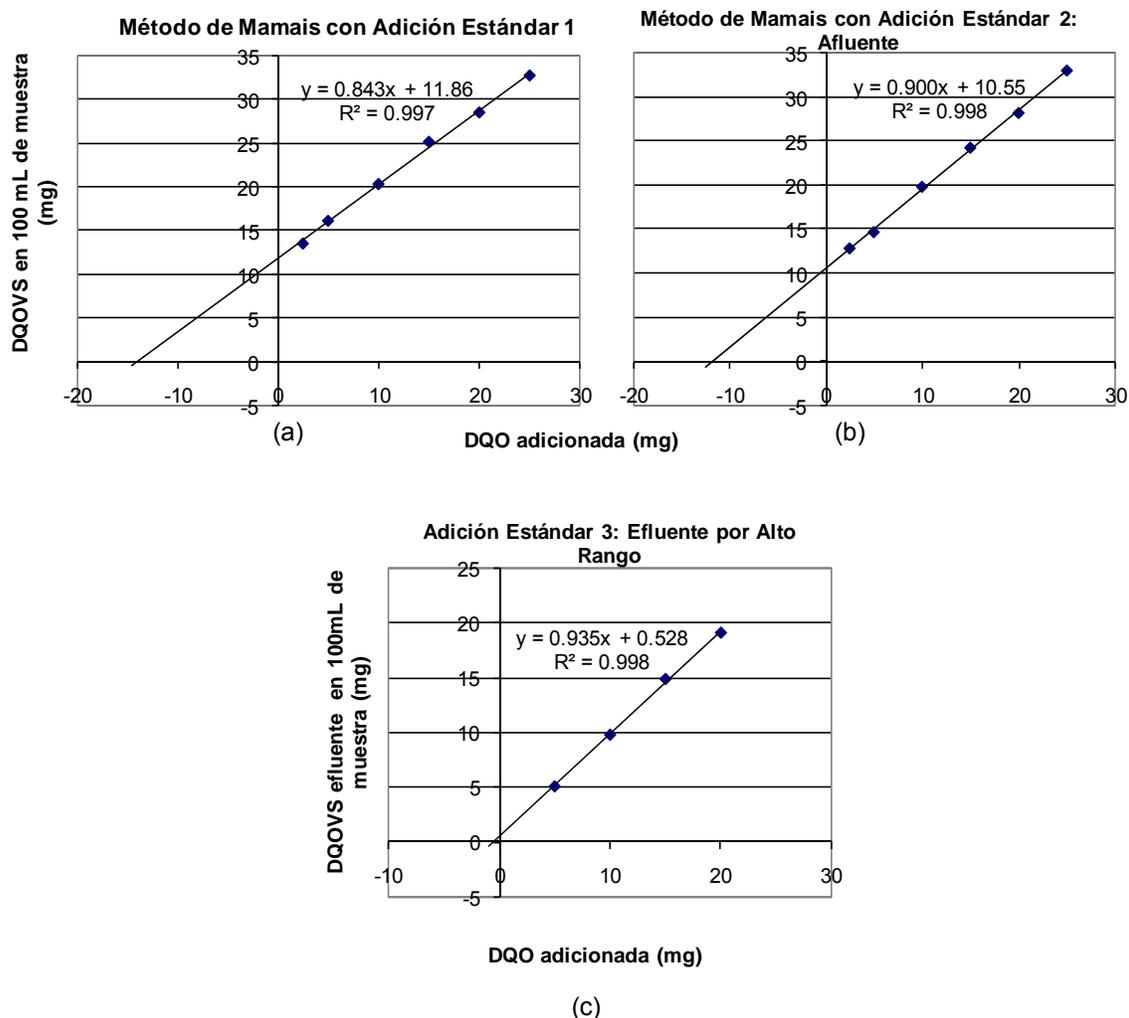


Figura 4.8. Resultado gráfico del método de Mamais con adiciones estándar empleando acetato de sodio anhidro, en afluente y efluente.

Como puede observarse en la Figura 4.8, las correlaciones de las tres gráficas son muy buenas, en promedio tienen un coeficiente de determinación de 0.998, por lo que se prueba que tienen una buena linealidad. Se comprobó mediante pruebas de hipótesis que estadísticamente las pendientes son igual a uno. En este experimento cabe destacar que las ordenadas al origen mediante de los ensayos 1 y 2 para el afluente, no son iguales a cero, esto se debe quizá a que la concentración de la muestra sin adicionar era muy elevada y el error típico de la ordenada en la gráfica es muy bajo.



En la Tabla 4.8 se muestran las cantidades de DQOVS (mg) de los ensayos con NaAc anhidro, calculadas con corte X, la obtenida en la muestra sin adicionar y la obtenida con la ordenada al origen.

Tabla 4.8. Cantidades y concentraciones de DQO de las adiciones en los ensayos empleando acetato de sodio anhidro.

Ensayo	DQO Corte al eje X		DQO muestra sin adicionar		DQO ordenada al origen	
	mg	mg/L	mg	mg/L	mg	mg/L
1	14.1	141	10.5	105.2	11.9	118.6
2	11.7	117.1	11.5	115.0	10.6	105.5
2-Ef	0.6	5.6	3.4	33.8	0.5	5.3

Esta tabla comparativa demuestra que las cantidades en los dos ensayos realizados con afluente son prácticamente iguales, salvo la cantidad de DQOVS obtenida con el corte X, pero aunque la diferencia es únicamente de 3.5 y 2.2 mg respecto de la muestra sin adicionar y la ordenada al origen respectivamente; éstas pueden ser diferencias significativas.

En el caso de la adición en el efluente, las cantidades de DQOVS calculadas por ordenada al origen y por corte en el eje X son prácticamente idénticas, pero difieren en gran medida de la cantidad de DQOVS calculada en la muestra sin adicionar.

Como conclusiones, se observó que se obtienen buenas linealidades en la adición estándar de NaAc a muestras de agua residual. Se observó también que existe cierta variabilidad en las pendientes obtenidas, lo cual podría indicar un comportamiento desigual según las muestras. En las pruebas con NaAc anhidro se obtienen pendientes menores a la unidad, lo que indica que una parte del NaAc anhidro no aparece en la muestra filtrada. Esto contradice las pruebas realizadas con soluciones de NaAc (apartado 4.5.2) y podría deberse a la adición de NaAc en los SST del agua residual.

Estas pruebas preliminares indican que este punto merece ser analizado con más detenimiento. Pendientes menores a la unidad indican que el corte al eje Y es menor que el corte al eje X. Sin embargo no se puede afirmar que la DQOVS de la muestra sin adicionar se aproxima más a un valor u otro. En todo caso, se han observado tendencias que deben ser estudiadas con más detalle.



Capítulo 5

Modificaciones al método de Mamais en reactor discontinuo para la determinación fisicoquímica de la DQO fácilmente biodegradable

En este capítulo se presentan tanto la metodología como los resultados obtenidos con las modificaciones aplicadas al método convencional de Mamais, mediante la implementación de reactores discontinuos.

5.1. Planteamiento y justificación.

El método original de Mamais *et al.* (1993) es un método sencillo y relativamente rápido para determinar la DQONBS mediante dos técnicas propuestas:

- (a) Suponer que la $DQONBS_{Af} = DQONBS_{Ef}$, para ello se determina la DQOVS del afluente y efluente de una planta de tratamiento ya existente que trate el agua residual problema.
- (b) Montar un reactor de laboratorio de carga y descarga una vez cada 24 horas, que trate el agua residual problema; entonces se supone que: $DQONBS_{Af} = DQOVS_{L_{Mair24h}}$.

La primera técnica es sencilla y rápida pero puede aplicarse sólo cuando ya existe una planta que trata el agua residual. La técnica (b) puede aplicarse a cualquier agua residual y se hace imprescindible cuando se va a determinar la DQONBS de aguas residuales que no son tratadas en un proceso de lodos activados. Estas técnicas tienen algunos inconvenientes:

- 1) El efluente puede contener DQONBS además de DQOFB. Lo que subestimaría el valor de la DQOFB del agua residual que se quiere caracterizar. Este inconveniente se puede resolver en la técnica (b).
- 2) La DQONBS del afluente y el efluente no son necesariamente iguales, ya que la $DQONBS_{Ef}$ es función de la $DQONBS_{Af}$ de los últimos días y horas.



- 3) Utilizar un reactor discontinuo de laboratorio (técnica b) hace más loable que la DQOFB del efluente sea igual a cero, sin embargo, se puede cuestionar que aunque el licor mezclado esté aclimatado puede contribuir con DQONBS que no es igual a la del agua residual introducida en el reactor.
- 4) La técnica (b) además tiene otros inconvenientes, como son el periodo de arranque y aclimatación del lodo y la necesidad de mantener el reactor en marcha durante un tiempo considerable.

Para superar estos inconvenientes se propone realizar pruebas discontinuas de biodegradación en las que la DQONBS del lodo activado empleado sea conocida. Las alternativas son tres:

- **Que el lodo activado utilizado tenga la misma DQONBS que el agua residual.** Esto se consigue lavando el lodo activado varias veces con el agua residual a analizar, previamente sedimentada (ARS) para minimizar la hidrólisis de sólidos primarios en el licor mezclado. Con este método, la DQVS de la mezcla AR y licor mezclado al final de un proceso de aireación de 24 h, sería igual a la DQONBS del agua residual problema.
- **Que el licor mezclado tenga DQONBS y DQOFB iguales a cero.** Esto se consigue, teóricamente, lavando el lodo activado con agua de la llave, como han hecho ya algunos autores (Dirkcs *et al.*, 1999).
- **Determinar la DQONBS del licor mezclado que se emplea en la prueba discontinua de biodegradación y corregir numéricamente la DQONBS del licor mezclado obtenida al final de la prueba de biodegradación de 24 h.** Si se airea el licor mezclado en ausencia de sustrato adicional, se elimina la DQOFB y se obtiene un lodo activado con una $DQOVS = DQONBS_{L_{Morig}}$.

Los principales problemas del método de Mamais *et al.* (1993), residen, por tanto, en la fiabilidad de cómo se determina en este método la DQONBS del afluente, tanto para la aplicación del método utilizando el efluente de una planta real, como para la aplicación del método utilizando un reactor discontinuo de 24hrs. Así mismo, Mamais *et al.*, no recomienda ninguna F/M en especial a la cual se deba llevar a cabo el montaje del sistema llenado-vaciado de 24h.



Por lo anterior, en este estudio se realiza un exhaustivo diseño experimental con la finalidad de comprobar la fiabilidad o la no fiabilidad de la propuesta de Mamais *et al.*, (1993) para determinar la DQONBS del ARM en cuestión. Se pretende también, a partir de esta comprobación, proponer modificaciones al método con la finalidad de obtener una medida fiable de la DQONBS del afluente y, por tanto, de la DQOFB. Aunado a esto, se considero necesario evaluar la influencia de la carga másica en la prueba con reactor discontinuo.

5.2. Metodología general

En la Figura 5.1 se presenta la metodología general que se siguió en el desarrollo de la experimentación que se incluye en este capítulo.

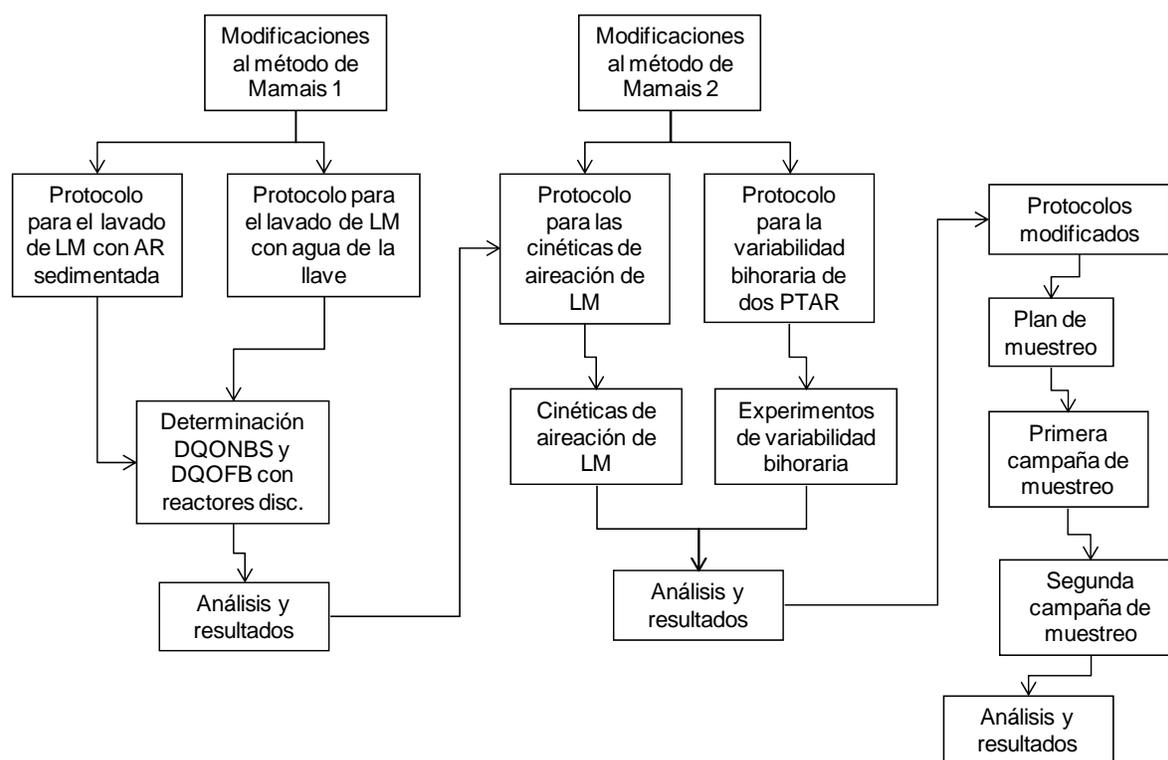


Figura 5.1. Metodología general del presente capítulo



Tal como se observa en la Figura 5.1, en esta parte del estudio se presentan las modificaciones al método de Mamais y su evaluación, además de la caracterización de las aguas residuales de dos plantas de tratamiento de San Luis Potosí empleando el método convencional de Mamais.

En una primera fase se intentó utilizar un LM que tuviera la misma DQONBS que el agua residual que se quería caracterizar, por lo cual se empleó el lavado del LM con agua residual sedimentada. A la par se realizó un experimento en el cual se buscaba que el licor mezclado tuviera una DQONBS nula, lavado previamente con agua de la llave. Ambos métodos se compararon.

A partir de los resultados obtenidos durante la primera fase, en una segunda fase se decidió implementar la aireación del LM durante varias horas, con el objetivo de eliminar su DQONBS remanente y determinar el tiempo óptimo de aireación. Para ello, se generó un protocolo para determinar el comportamiento del LM a lo largo de la aireación.

Posteriormente se desarrolló un nuevo protocolo para el muestreo intensivo en las dos plantas de tratamiento estudiadas, que nos serviría para caracterizar las diferentes regiones de carga contaminante a lo largo de un día.

De lo anterior se hicieron algunos cambios a los protocolos ya mencionados y se desarrollaron para continuar con las demás modificaciones propuestas al método de Mamais. Para ello, se desarrolló un plan de muestreo en las dos plantas de tratamiento estudiadas y se llevó a cabo una primera campaña de muestreo y un primer conjunto de experimentos. Sin embargo dado que se observaron algunas tendencias durante el desarrollo de los mismos, se decidió incluir una segunda campaña de muestreo sólo en una de las dos plantas.

5.3. Determinación de la DQONBS y la DQOFB de un agua residual con el apoyo de un reactor discontinuo de laboratorio con lavado previo de la biomasa.

En los siguientes apartados se hace la descripción completa de los procedimientos seguidos para determinar la DQONBS y la DQOFB de un agua residual mediante el empleo de reactores discontinuos tal como lo establecen Mamais *et al.* (1993) en su técnica (b), y haciendo algunas modificaciones a dicha técnica (lavado de la biomasa).



5.3.1. Metodología para la determinación de la DQONBS y DQOFB con reactor discontinuo (MRD).

Este método es una de las opciones de Mamais para obtener la DQONBS del AR. La determinación se basa en tratar el agua residual afluyente durante 24 h en un reactor discontinuo aireado de laboratorio.

Dicho reactor se prepara al momento de iniciar la prueba, y contiene biomasa de la planta a escala real que recibe y trata continuamente el agua residual, por lo que dicha biomasa esta aclimatada al afluyente. Ello evita la necesidad de construir y operar una planta de laboratorio para obtener una biomasa aclimatada, pero también restringe la aplicación del método a aguas residuales que ya reciben tratamiento.

Después de 24 h de aireación se espera que la degradación de la DQOFB afluyente, sea total; por lo tanto la DQOVS contiene únicamente DQO no biodegradable soluble del agua residual. Con ello, se obtiene un efluente propio y un estimado de la DQOFB para el afluyente. Sin embargo, se evita la aclimatación de la biomasa en el laboratorio al emplear biomasa de la planta a escala real.

Adicionalmente a este método se introdujeron dos modificaciones, el lavado previo de la biomasa para eliminar la DQONBS del LM de la planta a escala real. Ello se lleva cabo por dos métodos:

- a) Lavado de la biomasa con agua residual sedimentada: se persigue que el LM introducido al reactor tenga la misma DQOVS que el AR.
- b) Lavado de la biomasa con agua de la llave: se persigue que el LM introducido al reactor no tenga DQOVS.

Los métodos con lavado previo de la biomasa se describen en el siguiente apartado.

5.3.2. Metodología para la determinación de la DQONBS y DQOFB con reactor discontinuo, empleando licor mezclado previamente lavado

Lavado del LM con agua residual sedimentada

En tres muestras de agua residual afluyente de la planta RBS del Parque Tangamanga (PPT) se determinó la DQONBS y la DQOFB obtenidas por una variante del método de Mamais en reactor de laboratorio, consistente en una prueba de biodegradación del AR



en un reactor discontinuo aireado conteniendo licor mezclado de la planta de tratamiento, previamente lavado con agua residual sedimentada (ARS).

El procedimiento se muestra esquemáticamente en la Figura 5.2. Para cada muestra se probaron tres cargas másicas (F/M) diferentes, (0.025, 0.05 y 0.1 d⁻¹), correspondientes al 25%, 50% y 100% de la carga másica de la PPT. Cada prueba de biodegradación de 24 h se llevó a cabo por duplicado. Fueron tres condiciones experimentales, aplicadas por duplicado a tres muestras de agua residual, sumando un total de 3 F/M x 3 muestras x 2 réplicas = 18 pruebas de biodegradación de 24 h en reactor discontinuo de laboratorio, realizándose 6 pruebas en paralelo por cada muestra de AR. El procedimiento detallado se expone en el apartado 5.3.2.1.

La DQONBS y la DQOFB obtenidas por este método se compararon, respectivamente, con la DQONBS y la DQOFB obtenidas estimando la DQONBS_{AR} mediante la DQOVSE_f de la planta a escala real, que es el método más sencillo propuesto por Mamais *et al.* (1993). Los resultados y su discusión se presentan en 5.4.7 y 5.4.8.

Lavado con agua de la llave comparado con lavado con agua residual sedimentada

Para dos muestras de agua residual afluyente de la planta RBS del Parque Tangamanga (PPT) se compararon la DQONBS y la DQOFB obtenidas por dos variantes del método de Mamais en reactor discontinuo de laboratorio. Se determinó, en cada muestra de AR, la DQONBS en reactor discontinuo aireado 24 h, empleando LM de la PPT previamente lavado con dos tipos de agua: a) agua residual sedimentada (ARS) y b) agua de la llave (AL).

El esquema para cada muestra de AR y tipo de lavado es el mismo de la Figura 5.2. Se probaron tres cargas másicas (F/M) diferentes, (0.025, 0.05 y 0.1 d⁻¹). Cada prueba de biodegradación de 24 h se llevó a cabo por duplicado. Fueron 2 lavados x 3 F/M = 6 condiciones experimentales, aplicadas por duplicado a dos muestras de la misma agua residual, sumando un total de 6 condiciones x 2 muestras x 2 réplicas = 24 pruebas de biodegradación de 24 h en reactor discontinuo de laboratorio, realizándose 12 pruebas en paralelo por cada muestra de AR. El procedimiento detallado se presenta en 5.3.2.2.

La DQONBS y la DQOFB obtenidas por estos dos métodos se compararon entre sí y con la DQONBS y la DQOFB obtenidas estimando la DQONBS_{AR} mediante la DQOVSE_f de la planta a escala real, que es el método más sencillo propuesto por Mamais *et al.* (1993).



Procedimiento para cada muestra de agua residual

Para los dos tipos de lavado ensayados, en todas las pruebas mencionadas se realizaron los siguientes análisis previos de AR y LM:

- SST, SSV y DQO y DQOVS del agua residual
- SST y SSV del licor mezclado original

Se procedió al lavado del LM original: los dos procedimientos de lavado se describen en 5.3.2.1 (con ARS) y 5.3.2.2 (con AL). A continuación se introdujeron en los reactores biológicos los volúmenes de AR y LM lavado requeridos en cada condición experimental. Se partió de un volumen determinado LM original, y el volumen requerido de AR se calculó mediante las Ec. 5.1 y 5.1 (modif).

Como reactores biológicos se emplearon vasos de precipitados de 0.6, 1 ó 2 L, dependiendo del volumen de LM y de AR empleado en cada reactor. En cada reactor, un difusor poroso limpio proporcionó aireación y agitación. Cada par de reactores correspondientes a réplicas de la misma condición experimental y muestra fueron aireados mediante una misma bomba de aire de 2.0 W, a través de un tubo de silicón bifurcado en una T con salida a tubos que alimentaban los difusores individuales de cada reactor. A los 5 min de iniciar la prueba aireada, se midió y registró el OD en cada reactor, para verificar las condiciones aerobias. Por lo mismo, se hizo un seguimiento horario del OD durante las primeras 6 h de la prueba (las horas de mayor concentración de sustrato), y también una comprobación horaria del OD hasta el final de la prueba.

La Figura 5.2 presenta las pruebas de biodegradación realizadas sobre cada muestra de agua residual, en contacto con LM lavado por uno cualquiera de los dos métodos indicados. Se observan tres pares de reactores biológicos, correspondientes a las tres F/M aplicadas y a las dos réplicas utilizadas por cada F/M, muestra de agua residual y tipo de lavado del LM. Este procedimiento se duplicó en paralelo, ya que se aplicaron dos tipos de lavado de LM a cada muestra de agua residual.

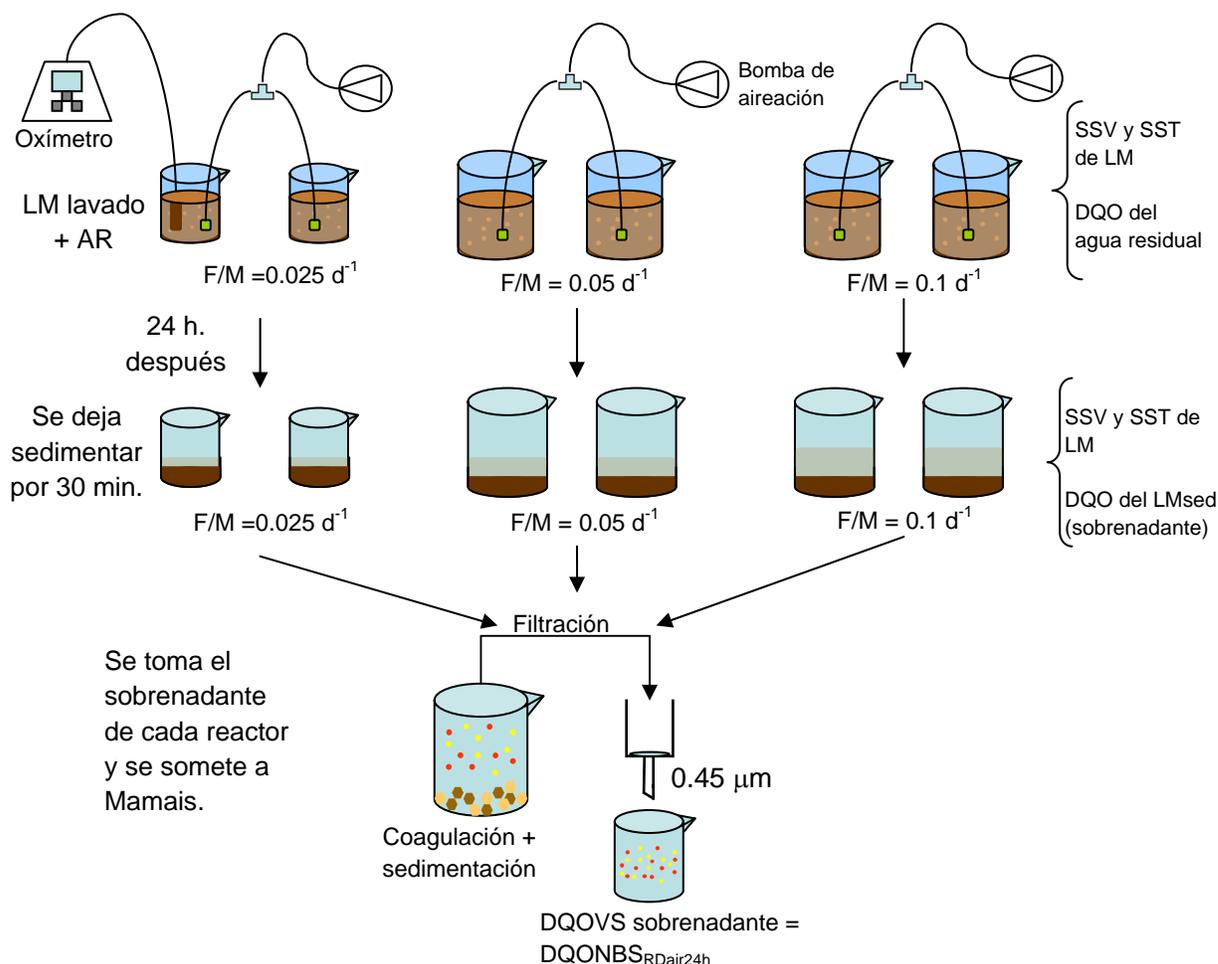


Figura 5.2. Esquema general del procedimiento para la determinación de la DQONBS mediante reactores discontinuos con lavado de LM con agua de la llave y agua residual sedimentada.

Se realizaron las siguientes determinaciones sobre el licor mezclado final de los reactores biológicos:

- SST y SSV del licor mezclado final,
- DQO total del sobrenadante una vez que se sedimentaba el LM por espacio de 30 minutos, y
- DQOVS del sobrenadante.

A continuación, se describen los procedimientos detallados de las pruebas (apartados 5.3.2.1. y 5.3.2.2.).



5.3.2.1. Prueba discontinua con lavado de la biomasa con AR sedimentada

Este procedimiento se empleó para determinar la DQOVS y la DQOFB mediante una prueba discontinua en reactor aireado en la que se procedió al lavado previo de la biomasa con agua residual sedimentada, con el objeto de que la DQOBNS del licor mezclado empleado en la prueba fuera la misma que la del agua residual analizada.

Sedimentación del agua residual

La sedimentación del agua residual se llevó a cabo llenando una cubeta de 3.8 L con agua residual, y dejándola reposar durante 1 h. Con una manguera de plástico se provocó un sifón y se decantó la mayor parte del líquido sobrenadante (agua residual sedimentada ARS), que se recogió en otro recipiente de 3.8 L de capacidad, todo ello evitando aspirar sólidos del fondo.

Lavado de la biomasa con AR sedimentada

Posteriormente se tomó 1 L de licor mezclado de uno de los reactores RBS de la planta del Parque Tangamanga, tomado al final de la fase de reacción aireada del ciclo con el objeto de minimizar su contenido de DQO biodegradable. Dicho volumen de LM se introdujo en una probeta de 1 L y se dejó sedimentar durante 20 minutos. Al cabo de ese tiempo se decantó el sobrenadante sin aspirar lodo del fondo de la probeta; el sobrenadante obtenido se descartó. Se anotó el volumen de líquido residual en la probeta y se completó el volumen a 1 L con agua residual sedimentada y se repitió el procedimiento tres veces más. Al final de este proceso se obtuvo un volumen V_L de un residuo acuoso (aproximadamente 200 mL), que contenía casi toda la biomasa del volumen inicial (1 L) de LM, pero que a su vez contenía menos de una centésima parte de la DQOVS contenida en el LM original. La DQOVS y la DQONBS de este licor mezclado lavado y concentrado eran prácticamente iguales a las del AR.

Este procedimiento de lavado se aplicó al licor mezclado introducido en cada uno de los seis reactores empleados en la prueba discontinua.

Prueba de biodegradación de 24 horas en reactor discontinuo aireado

El agua residual fue sometida a un proceso de degradación aerobia de 24 horas en contacto con el LM previamente lavado con la misma agua residual sedimentada.



Cada reactor consistió en un vaso de precipitados de 600, 1000 o 2000 mL, aireado mediante una bomba de aire para pecera de 2.0 o 3.5 W de potencia, que suministraba aire a dos difusores porosos de pequeño tamaño, un difusor por reactor. En cada experimento se probaron en paralelo tres relaciones de carga másica (0.025, 0.05 y 0.1 d⁻¹, correspondientes al 100%, 50% y 25% de la carga másica de DQO de la planta a escala real).

La prueba de aireación se hizo por duplicado por cada F/M, de manera que se montaron 2 reactores por carga másica, por un total de 6 reactores, como se muestra en la Figura 5.2. Para cada prueba individual de biodegradación se requirieron entre 500 mL y 2 L de agua, según la carga másica empleada. El volumen total de agua residual a utilizar en todo el experimento, se calculó previamente a partir de la suma de volúmenes requeridos para cada prueba discontinua, obtenidos con la Ec. (5.1), que se obtiene de la expresión de la carga másica de DQO en el reactor discontinuo, considerando, que en este caso, el LM aporta carga másica al contener una concentración de DQO no sedimentable igual a la del AR.

$$V_{AR} = \frac{F / M * (V_{LMorig} * SSVLM) - V_{LM} * DQO_{ARS}}{DQO_{AR}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde:

F/M	Carga másica de diseño para la prueba de biodegradación, mg DQO/ (mg SSV · d). Para la prueba múltiple con tres cargas másicas diferentes, se tomaron los tres valores siguientes: a) 0.1 d ⁻¹ , b) 0.05 d ⁻¹ , y c) 0.025 d ⁻¹ .
V _{LMorig}	Volumen de licor mezclado de la planta real utilizado en la prueba de biodegradación (1 L, según este procedimiento), L
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado de la planta real utilizado en la prueba, mg/L
V _{LM}	Volumen de licor mezclado sedimentado empleado en la prueba, L.
DQO _{AR}	DQO del agua residual, mg/L
DQO _{ARS}	DQO del agua residual sedimentada, mg/L. Se determina en el laboratorio.

Básicamente la metodología que se siguió es la que se establece en la Figura 5.2.



Después de la prueba de biodegradación de 24 h se dejó sedimentar el contenido de los reactores durante 30 min, y se realizaron las siguientes determinaciones:

- SST y SSV del licor mezclado final
- DQO total del sobrenadante una vez que se sedimentaba el LM por espacio de 30 minutos, y
- DQOVS del sobrenadante.

La DQONBS del AR se asumió que era igual a la DQOVS del contenido del reactor, es decir, la DQOVS calculada por el método convencional de Mamais después de 24 horas de biodegradación y una vez que el LM se había sedimentado por 20 minutos.

La DQOFB se estimó de diferentes maneras, a continuación se describen cada una de ellas:

1. Cálculo 1.- Por diferencia directa entre la DQOVS del afluente y la DQOVS del efluente de la planta de tratamiento, como en el método más sencillo de Mamais *et al.* (1993). El símbolo empleado es: $DQOFB_{MEF}$.

$$DQOFB_{MEF} = DQOVS_{Af} - DQONBS_{MEF} \quad \text{Ec. 5.2-1}$$

Donde:

- $DQOVS_{Af}$ DQO verdaderamente soluble del afluente (mg/L).
- $DQONBS_{MEF}$ DQONBS del afluente, estimada como la DQOVS del efluente de la planta de tratamiento, según el método más sencillo de Mamais *et al.* (1993).

2. Cálculo 2.- Empleando un reactor discontinuo con LM previamente lavado con ARS. El símbolo empleado es: $DQOFB_{LAR}$.

$$DQOFB_{LAR} = DQOVS_{Af} - DQONBS_{LAR} \quad \text{Ec. 5.2-2.}$$

Donde:

- $DQONBS_{LAR}$ DQONBS del AR calculada como la DQOVS del sobrenadante del reactor discontinuo después de 24 h de aireación, habiendo empleado licor mezclado lavado con AR.



Se realizaron tres pruebas de biodegradación, aplicando en cada una de ellas las tres cargas másicas diferentes (0.025, 0.05 y 0.1 d⁻¹). Cada carga másica se aplicó por duplicado, por un total de 6 reactores discontinuos en cada prueba. Dichas pruebas se realizaron en días diferentes, empleando siempre licor mezclado y agua residual afluyente de la planta RBS del Parque Tangamanga.

Tabla 5.1. Datos de día, hora y lugar de toma de muestras de AR, efluente y LM, para la determinación de la DQONBS y DQOFB del agua residual en reactor discontinuo con lavado con ARS y AL. Todas son muestras del año 2007 de la PTT.

	Agua residual afluyente			Efluente			Licor Mezclado		
Día	17/02	23/02	28/02	17/02	23/02	28/02	16 y 17/02	22 y 23/02	28/02
Hora	12:00	9:00	8:45	15:00	12:30	13:05	13:40	11:20	11:15
Lugar de muestra	Entrada RBS 1	Entrada RBS 2	Entrada RBS 2	Salida RBS 1	Salida RBS 2	Salida RBS 2	RBS 1	RBS 2	RBS 2

5.3.2.2. Prueba discontinua con licor mezclado lavado con agua de la llave para la comparación con el lavado con agua residual sedimentada.

Este es el procedimiento empleado para determinar la DQOVS y la DQOFB mediante una prueba discontinua en reactor aireado en la que se procedió al lavado previo de la biomasa con agua de la llave, con el objeto de que la DQOVS y la DQOBNS del licor mezclado empleado en la prueba fueran prácticamente nulas.

Lavado de la biomasa con agua de llave

Se utilizó también LM de uno de los reactores RBS de la planta del Parque Tangamanga, tomado al final de la fase de reacción aireada del ciclo. Se utilizaron 0.5 L de licor mezclado por cada uno de los seis reactores discontinuos de la prueba. Se llenaron 6 probetas de 500 mL con licor mezclado y se dejaron sedimentar durante 20 minutos.

Pasados los 20 minutos, se decantó el sobrenadante de cada probeta sin aspirar el lodo del fondo, se llenaron otra vez las probetas hasta la marca de 500 mL con agua de la llave, y nuevamente se dejaron sedimentar por 20 minutos. Se repitió este procedimiento tres veces más.



Después del último lavado no se decantaron los sobrenadantes, y se vaciaron los 0.5 L de LM lavado de cada una de las probetas a los seis reactores discontinuos. El volumen de agua residual afluyente que debía añadirse a cada reactor con LM lavado se calculó a partir de la Ec. 5.1 (modif.).

$$V_{AR} = \frac{(F / M * V_{LMorig} * SSVLM_{orig})}{DQO_{ARtotal}} \quad \text{Ec. 5.1 (modif.)}$$

Donde:

F/M	Carga másica de diseño para la prueba de biodegradación (0.025, 0.05 y 0.1 d ⁻¹); mg DQO/(mg SSV · d).
V _{LMorig}	Volumen de licor mezclado de la planta real utilizado en la prueba de biodegradación (1 L y 0.5 L, según este procedimiento), L.
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado de la planta real utilizado en la prueba, mg/L.
V _{LM}	Volumen de licor mezclado sedimentado empleado en la prueba, L.
DQO _{AR}	DQO del agua residual, mg/L

Después de la prueba de biodegradación de 24 h se dejó sedimentar el contenido de los reactores durante 30 min, y se realizaron las siguientes determinaciones:

- SST y SSV del licor mezclado final,
- DQO total del sobrenadante una vez que se sedimentaba el LM por espacio de 30 minutos, y
- DQOVS del sobrenadante.

En esta prueba para obtener la DQOFB no se hace por diferencia directa, dado que la DQOVS obtenida no es la que corresponde al agua residual pues tiene efecto la dilución con el agua de la llave del lavado. Así, que se debió calcular la DQONBS del agua residual empleada a partir de la siguiente formula:

$$DQONBS_{AR} = \frac{(0.5 + V_{AR})}{V_{AR}} DQONBS_{RDair24h} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde:

DQONBS _{AR}	DQO no biodegradable soluble del agua residual (mg/L).
----------------------	--



V_{AR} Volumen de agua residual, L.

$DQONBS_{RDair24h}$ DQO del sobrenadante del reactor discontinuo aireado 24 horas.

Para este apartado, la DQOFB se calculó de dos maneras, a continuación se describen cada una de ellas:

1. Cálculo 1.- Por diferencia directa entre la DQOVS del afluente y la DQOVS del efluente. Se asume que la DQONBS del agua residual = DQOVS del efluente. El símbolo empleado es: $DQOFB_{MEF}$ (ver ecuación 5.2-1).
2. Cálculo 3.- Empleando reactores discontinuos con LM previamente lavado con agua de llave. El símbolo empleado es: $DQOFB_{LAL}$.

$$DQOFB_{LAL} = DQOVS_{Af} - DQONBS_{LAL} \quad \text{Ec. 5.2-3}$$

Donde:

$DQONBS_{LAL}$ DQO no biodegradable soluble del agua residual calculada según la Ec. 5.3, en la cual únicamente se sustituye $DQONBS_{AR}$ por $DQONBS_{LAL}$ (mg/L).

5.3.3. Resultados de la determinación de la DQOFB mediante reactor discontinuo, lavando previamente la biomasa con AR sedimentada

La Tabla 5.2 muestra los resultados de los tres experimentos de determinación de la DQOFB mediante la DQOVS del afluente y la DQOVS del sobrenadante del reactor discontinuo tras una prueba de 24 h de aireación del agua residual con licor mezclado lavado con agua residual sedimentada. Se presentan la DQO y la DQOVS del agua residual (afluente de la planta) y del efluente de la planta a escala real, y la $DQOFB_{MEF}$ (calculada con la DQOVS del afluente y la DQOVS del efluente).

Se presentan también para cada experimento en reactor de laboratorio la DQOVS al final del proceso de aireación de 24 h ($DQONBS_{LAR}$), y la $DQOFB_{LAR}$ (calculada con la DQOVS del afluente y la DQONBS determinada en el experimento). En este experimento se considera que la DQOVS de los reactores discontinuos es igual a la $DQONBS_{LAR}$.



Tabla 5.2. Resultados de los 3 experimentos de lavado de LM con agua residual sedimentada.

Exp.	Parámetro	Af.	Ef.	Sobrenadante del reactor aireado 24 h			Media
				F/M (d ⁻¹)			
				0.025	0.05	0.1	
			R-1 y R2	R-3 y R4	R-5 y R6		
1	DQO total (mg/L)	176	36.9	47.1	40.1	32.8	40.0
2		256	47.1	57.0	44.4	43.9	48.4
3		358	45.9	87.3	58.7	60.5	68.7
1	DQOVS (mg/L)	56.3	26.2	19.8	16.7	16.6	17.7
2		68.0	25.2	39.4	28.9	29.4	32.6
3		66.7	35.9	36.0	27.8	26.2	30.0
1	DQOFB (mg/L)	30.1		36.5	39.6	39.7	38.6
2		42.8		28.6	39.1	38.7	35.5
3		30.9		30.8	39.1	40.6	36.8

Comportamiento de la DQO_{LMs-RD}

Se analiza en primer lugar el comportamiento de la DQO total del sobrenadante del reactor discontinuo aireado 24 h (DQO_{LMs-RD}) frente a la DQO del efluente de la PTT (DQO_{Ef}), que también es el LM sedimentado. En promedio la DQO_{LMs-RD} fue más alta (52.4 mg/L) que la DQO_{Ef} (36.9 mg/L), un incremento medio de 15.5 mg/L. Se observa que esta tendencia se acentuó al disminuir la F/M de la prueba, especialmente a 0.025 d⁻¹, como muestra la Figura 5.3.

Esta tendencia se muestra en cada uno de los tres experimentos realizados y puede interpretarse como una mayor presencia de SSV o de DQO soluble en el sobrenadante, especialmente al trabajar a baja F/M (0.025 d⁻¹).

Como se discute más abajo, la DQOVS_{LMs-RD} no aumenta, en promedio, respecto a la DQO_{Ef}, por lo que hay que atribuir el incremento en la DQOVS_{LMs-RD} respecto a la DQO_{Ef} a una mayor presencia de SSV en el LMs-RD, lo que sólo puede atribuirse a un empeoramiento moderado de la sedimentabilidad de la biomasa tras 24 h de aireación, compatible con un aumento de la turbidez del sobrenadante especialmente a una F/M tan baja como (0.025 d⁻¹).

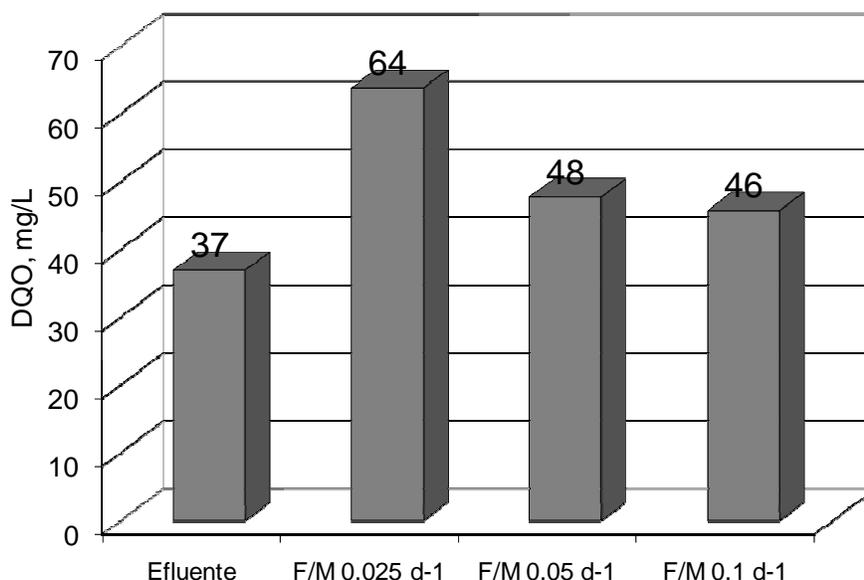


Figura 5.3. Valores medios de la DQO total efluente de la PTT y del sobrenadante del reactor discontinuo sedimentado para cada una de las tres F/M ensayadas en las pruebas en reactor discontinuo con lavado con ARS.

El que un lodo no clarifique bien y deje una turbidez en el efluente, se debe probablemente a la aireación de una fracción de masa muy pequeña (Hu *et al.*, 2000).

Comportamiento de la $DQONBS_{LAR}$

Se analiza a continuación la evolución de $DQONBS$ del AR calculada como la $DQOVS$ de LMS-RD ($DQONBS_{LAR}$) (Ec. 5.2-2), en función de la F/M aplicada en la prueba, y frente a la $DQOVS$ del efluente de la PTT ($DQONBS_{MEF}$).

La Figura 5.4 muestra los valores de $DQONBS$ obtenidos en las tres muestras de AR. Como se observa, las tendencias no son homogéneas en todos los experimentos, mostrando los experimentos 1 y 2 un comportamiento similar, y diferente del experimento 3.

Se observa una tendencia general: en cada experimento las $DQONBS_{LAR}$ obtenidas a F/M de 0.05 y 0.1 d^{-1} son muy similares y más bajas que la obtenidas a F/M=0.025 d^{-1} . En promedio, la $DQONBS_{LAR}$ a las dos F/M más altas es de 24.2 mg/L.

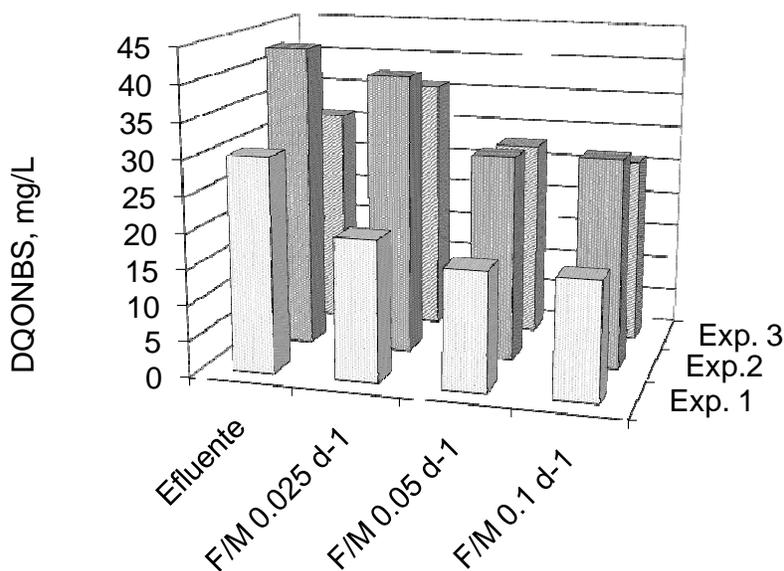


Figura 5.4. Valores de DQONBS obtenidos en los tres experimentos con LM lavado con agua residual sedimentada.

A baja F/M, el consumo de sustrato debería ser más completo, por lo que la $DQONBS_{LAR}$ obtenida debería ser igual o inferior a la obtenida a cargas másicas superiores. Sin embargo ocurre al revés. Una explicación es que una vez la biomasa ha consumido el sustrato, un tiempo excesivo de fase endógena provoca producción de DQONBS por hidrólisis de las células muertas. Aunque según el modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987) la hidrólisis sólo produce DQOFB, sí puede producir DQONBS según el ASM2d (Henze *et al.*, 1999).

Ello conduce a recomendar el empleo de F/M no tan bajas. Para las condiciones estudiadas, las cargas másicas de 0.05 y 0.1 d-1 presentan un comportamiento más estable, por lo que para pruebas posteriores se recomienda trabajar en ese intervalo.

El comportamiento de la $DQONBS_{LAR}$ frente a la $DQONBS_{MEF}$ no es homogéneo en todos los experimentos, como se observa en la misma figura. Sin embargo, si se descartan los datos de $F/M=0.025\text{ d}^{-1}$, que son poco fiables, se observa que la $DQONBS_{LAR}$ es en las tres muestras algo o bastante menor que la $DQONBS_{MEF}$: en promedio, la $DQONBS_{LAR}$ es 10.4 mg/L más baja que la $DQONBS_{MEF}$, con diferencias de 4 a 14 mg/L. Estas diferencias son moderadas, en comparación a los valores de $DQOVS_{Af}$ obtenidas (56-68 g/L).



Este comportamiento es compatible con la hipótesis (a), formulada en el Capítulo 1, que supone que una parte de la DQOVS del efluente de la planta es biodegradable y debería ser consumida en una prueba de aireación de 24 h, resultando en una $DQONBS_{LAR}$ más baja que la $DQONBS_{MEF}=DQOVS_{Ef}$. Por lo tanto la hipótesis (a) no puede descartarse.

También existe la posibilidad de que las muestras de efluente tuvieran $DQONBS$ altas y las de afluente las tuvieran, en cambio, bajas. Los valores de $DQOVS_{Ef}$ son, efectivamente, altos (25-36 mg/L, compárese con la Figura 5.10 (a)). Sin embargo, los valores de $DQOVS_{Af}$ son también relativamente altos (56-68 mg/L, por lo que no se puede asegurar que se dé esa situación, que sería compatible con la hipótesis (b), aunque tampoco se puede descartar.

Por tanto, se ha observado que la F/M de 0.025 d^{-1} produce resultados inconsistentes, posiblemente relacionados con la degradación de la biomasa por falta de alimento, por lo que se recomienda trabajar en el intervalo de 0.05 a 0.1 d^{-1} , que se corresponde con 50-100% de la F/M de la PPT. Además, se concluye que las hipótesis (a) y (b) de la tesis no se pueden descartar, aunque no se han podido confirmar por el momento, ya que el comportamiento de la $DQONBS_{LAR}$ frente a la $DQONBS_{MEF}$ es compatible con ellas. Las diferencias de $DQONBS$ obtenidas por los dos métodos son moderadas o bajas.

Comportamiento de la DQOFB

Consecuentemente con el comportamiento de la $DQONBS$, la $DQOFB_{MEF}$ es en promedio mayor que la $DQONBS_{LAR}$. Sin embargo la diferencia es, sólo, de 4.9 mg/L, que es pequeña, y poco significativa, y no se puede afirmar que las $DQOFB$ obtenidas por los dos métodos sean diferentes.

Oxígeno disuelto y sólidos suspendidos en el RD

En el caso de la aireación, cada uno de los reactores siguió un patrón más o menos regular; se mantuvieron las condiciones aerobias, con un OD que se osciló entre 1.3 y 8.8 mg/L. Algunas de las gráficas de la evolución del OD se pueden observar en el Anexo 5.1.

Las concentraciones de SSVLM y SSTLM son en general, más elevadas y variables que las concentraciones que se obtuvieron de la planta real. Ello se debe al uso de LM sedimentado y sin sedimentar, y a las diferentes F/M utilizadas. Estas concentraciones varían en un intervalo de 3500 a 9400 mg/L para los totales y de 2300 a 7000 mg/L para los volátiles. Ello se debe principalmente a que, por las diferentes F/M utilizadas en las



pruebas de laboratorio, la relación volumétrica AR/LM varía en un intervalo mucho más amplio, obteniéndose a bajas F/M un efecto de dilución de la biomasa.

Inconvenientes prácticos del lavado del LM con AR sedimentada.

El procedimiento de Mamais en reactor discontinuo, al ser modificado para lavar el LM con AR sedimentada

1. Se alarga considerablemente el proceso de preparación del reactor discontinuo de laboratorio, ya que se necesitan 140 min para el proceso de lavado de una muestra de 1 L de licor mezclado, divididos en: sedimentación del AR (60 min), sedimentación inicial del LM (20 min), y tres lavados sucesivos (60 min en total, 20 min cada lavado).
2. Se multiplica el volumen de AR requerido. Mientras sin lavado se necesitan aproximadamente entre 200 y 500 mL de AR para un prueba con 1 L de LM, en una prueba con lavado se necesitan de 900 a 1300 mL de AR, es decir, de 4.5 a 2.5 veces el volumen de la prueba original. Para realizar 6 ó 12 múltiples pruebas de laboratorio en paralelo, el volumen total de agua residual requerido puede ascender hasta 20 L, lo que sin duda representa un inconveniente práctico.
3. El AR sedimentada empleada en el lavado contribuye a la DQO y a la F/M del reactor discontinuo. Cuando el AR está bastante concentrada ($DQO \geq 400$ mg/L), se requieren volúmenes tan bajos de AR que no se alcanzan a obtener los 100 mL de sobrenadante del RD necesarios para la determinación de la DQONBS.
4. Además, si a la condición de elevada concentración de DQO, se suma una baja concentración de SSVLM, hace necesario el lavado de 2 o 3 LM en lugar de uno que convencionalmente se emplea. Haciendo impráctico el lavado por cuestión de tiempo y disponibilidad de material de vidrio.

Para resolver los tres últimos inconvenientes, se decidió probar el lavado del AR con agua de la llave: se reduce considerablemente en volumen requerido de AR y, como el agua de lavado no contribuye a la F/M de la prueba, se pueden emplear LM sin reconcentrar, y mayores volúmenes de AR, a fin de obtener un volumen mayor de sobrenadante.



5.3.4. Comparación del lavado con AR sedimentada y con agua de la llave

Por lo mencionado en el párrafo final del apartado 5.2.2, se probó el lavado del LM con agua de la llave, en la prueba discontinua de Mamais modificada empleando LM de la planta a escala real. Sin embargo, como el lavado con AR sedimentada daba buenos resultados para un intervalo amplio de condiciones, se decidió comparar los dos métodos de lavado: con AR sedimentada y con agua de la llave.

Se diseñó un experimento para determinar la DQONBS del AR en reactores discontinuos empleando las tres F/M utilizadas en 5.2.2, manejando en cada caso LM lavado con AR sedimentada y agua de la llave. Cada condición experimental se probó por duplicado, por lo que el experimento implicaba $3 \times 2^2 = 12$ reactores discontinuos. Este diseño experimental se ejecutó dos veces en días diferentes, como puede observarse en la Tabla 5.3. Los protocolos para las pruebas con lavado del LM con AR sedimentada y agua de la llave se han descrito en los apartados 5.3.1.1 y 5.3.1.2. Con los experimentos realizados, se buscó obtener resultados para comparar la concentración de DQONBS (DQOVS, del filtrado de Mamais) y DQOFB con la finalidad de demostrar si es que existen variaciones significativas en el lavado de licor mezclado con agua de la llave y sin lavar.

Tabla 5.3. Datos de día, hora y lugar de toma de muestras de AR, efluente y LM, para la comparación del lavado con ARS y con agua de la llave

	Afluente		Efluente		Licor Mezclado	
Día	20/03/07	10/04/07	20/03/07	10/04/07	20/03/07	10/04/07
Hora	18:20 h	8:00 h	20:20 h	9:50 h	19:10 h	9:10 h
Lugar de muestra	SBR 1	SBR 2	Salida SBR 1	Salida SBR 2	Fase de reacción SBR 1	Fase de reacción SBR 2

Los resultados obtenidos de estos dos experimentos, se muestran en la Tabla 5.4. De dicha tabla se puede concluir que para las tres F/M, las $DQOFB_{LAR}$ del experimento 2 fueron significativamente más bajas (hasta un 86%) en comparación con la $DQOFB_{LAR}$ del experimento 1, debido principalmente a que la $DQOVSEf$ fue elevada. La $DQONBS_{MEF}$ es mucho menor que la $DQONBS_{LAR}$ para cada F/M, aproximadamente entre un 25 y 40%.



La tendencia más clara es que con el lavado con agua de la llave, la DQONBS es mucho mayor que la obtenida por el método convencional de Mamais, diferencia que es bastante significativa, la DQONBS_{MEF} es hasta 80% mas baja que la DQONBS_{LAL} para una F/M de 0.025. La menor diferencia de DQONBS_{EF} respecto a la DQONBS_{LAL} es de aproximadamente 55% para la F/M de 0.1.

La comparación entre la DQOFB_{LAR} y DQOFB_{LAL}, es difícil, pues ni entre medias ni entre valores individuales para cada una de las F/M se da una coincidencia. Sólo una de las concentraciones de la DQOFB_{LAL} dio positivo (20.3 mg/L, experimento 1, F/M 0.1). La DQOFB_{LAR} para el experimento 1 en cada una de las tres F/M son muy similares variando únicamente entre 1.4 y 7 mg/L. Sin embargo en el caso del experimento 2 la mayor DQOFB_{LAR} se presenta para la F/M de 0.1, para las otras dos F/M la concentración calculada es muy pequeña.

Tabla 5.4. Resultados del lavado con agua de la llave y del lavado con agua residual sedimentada.

Exp.	Parámetro	Af.	Ef.	F/M (d ⁻¹)							
				0.025 (R1 y R2)		0.05 (R3 y R4)		0.1 (R5 y R6)		Media LAL	Media LAR
1	DQO total ⁽¹⁾	428	40.2	16.2	43.2	15.6	41.5	20.0	40.8	17.3	41.8
2	(mg/L)	492	32.9	17.4	63.8	30.9	64.2	21.4	67.3	23.2	65.1
1	DQOVS ⁽¹⁾	71.9	28.5	25.5	44.4	25.1	45.9	26.0	38.8	25.5	43.0
2	(mg/L)	75.8	41.5	14.8	72.0	18.2	70.9	27.4	58.8	20.1	67.2
1	DQONBS ⁽²⁾		28.5	148	44.4	97.0	45.9	63.2	38.8	102.7	43.0
2	(mg/L)		41.5	138	72.0	94.4	70.9	84.7	58.8	106	67.2
1	DQOFB ⁽²⁾	43.4		-31.4	27.5	-30.1	26.1	20.3	33.1	-13.7	28.9
2	(mg/L)	34.3		-62.4	3.8	-18.6	5.0	-8.9	17.0	-30.0	8.6

(1) Del AR o del LM_{RDair24h}, según corresponda.

(2) Del AR.

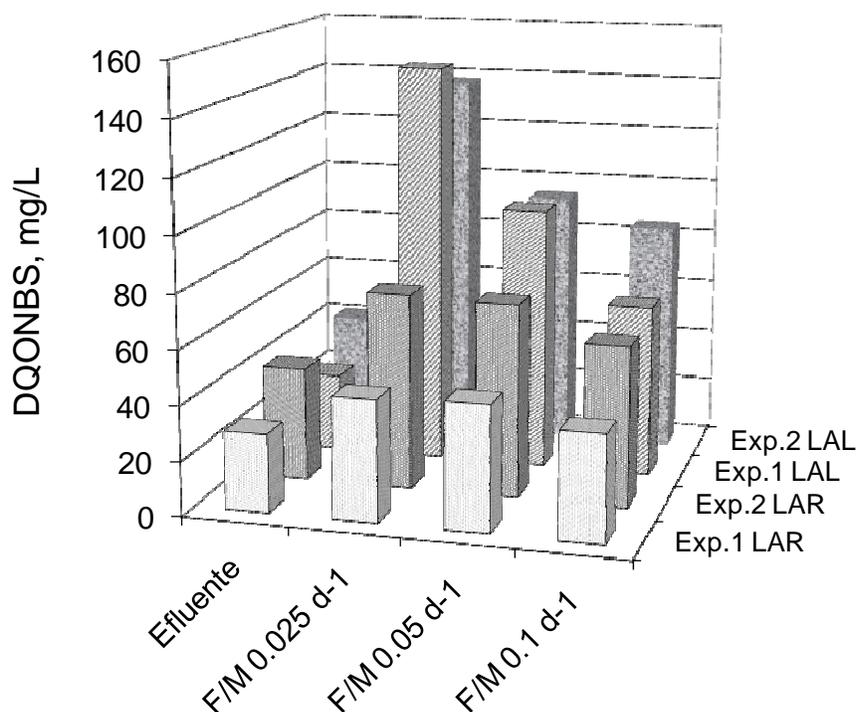


Figura 5.5 Valores de DQONBS obtenidos en los experimentos con LM lavado con agua de la llave y con agua residual sedimentada.

En la Figura 5.5 se muestran los valores de DQONBS obtenidos en los experimentos con LM lavado con agua de la llave y con agua residual sedimentada, aunque las hileras de columnas de $DQONBS_{LAR}$ siguen aproximadamente la tendencia de la Figura 5.4, en este caso los valores de $DQONBS_{LAR}$ para F/M de 0.05 y 0.1 no son tan parecidos, y no se produce un aumento tan claro de la $DQONBS_{LAR}$ para la F/M=0.025.

El promedio de todos los LAR a F/M=0.05 y 0.1 es de 53.1 mg/L, y se observa que es mayor comparado con el promedio de las dos $DQONBS_{MEF}$, que es 35 mg/L, a diferencia de lo que pasaba en los experimentos anteriores cuando sólo se hacía el LAR. Sin embargo, esta discrepancia probablemente se deba a la variabilidad de la DQO del AR, que en el primer experimento fue más baja (263 mg/L en promedio) que en el segundo (460 mg/L en promedio), dicha variabilidad afecta tanto la DQOVS del afluente como la del efluente.

En la misma Figura 5.5 se observa claramente que la $DQONBS_{LAL}$ aumenta muy marcadamente al disminuir la F/M, 47 y 69 mg/L más respecto de las F/M mayores.

Para hacer una mejor evaluación del efecto que tiene el lavado con agua de la llave sobre la biomasa, se calculó la cantidad de DQONBS contenida en el RD al final de la prueba discontinua, y se representaron frente al volumen de agua residual añadido a cada reactor discontinuo. El resultado fueron las gráficas (a) y (b) de la Figura 5.6. La forma que deben tener estas curvas, es una recta que pase por el origen; ya que si no se añade AR, no hay DQOVS al final (0,0), porque el LM se lavó con agua de la llave. Sin embargo, como se observa en la Figura 5.6 la recta no pasa por el origen. Esto significa que hay otra fuente de DQONBS en el reactor, y no puede ser otra que el mismo LM.

En conclusión, con el lavado con agua de la llave el LM libera DQONBS equivalente a 12.1 mg y 3.77 mg calculados por extrapolación al origen en la curva (esto se ha calculado así ya que los tres puntos se ajustan bien a una recta). Esta cantidad de DQONBS genera una perturbación relacionada con el volumen de agua residual añadida; cuanto menor es el V_{AR} , mayor es la perturbación, como puede observarse en la Tabla 5.5.

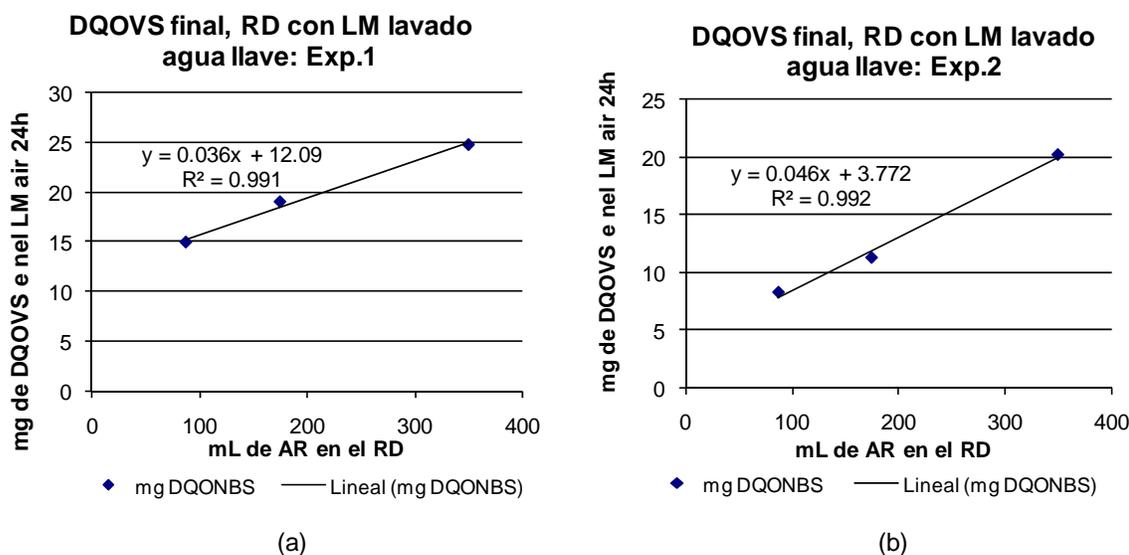


Figura 5.6. Cantidad de DQONBS en los reactores discontinuos al final de la prueba de lavado con agua de la llave.



Tabla 5.5. Perturbación generada en la $DQONBS_{LAL}$ por la cantidad de $DQONBS$ liberada por el LM relacionada con el volumen de agua residual añadida

Volumen añadido (L)	$DQONBS$ liberada (mg/L)	Perturbación (mg/L)
0.0875	12.1	138
0.175	12.1	69.1
0.35	12.1	34.6
0.0597	3.77	63.1
0.12	3.77	31.4
0.239	3.77	15.8

La fuerte dependencia de la $DQONBS$ del AR obtenida por este método respecto a la relación V_{AR}/V_{LM} se debe a la liberación de $DQONBS$ por la biomasa al ser aireada a bajas cargas másicas y en un medio acuoso mucho más diluido que el licor mezclado o el agua residual. Eso puede deberse a la combinación de descomposición endógena por falta de alimento y fenómenos osmóticos o de desorción. El hecho de que al lavar con ARS no se aprecie dependencia con la carga másica, apunta a que los fenómenos osmóticos o la desorción puedan tener un papel más determinante en las tendencias observadas en el lavado con agua de la llave.

Sin embargo, no se midió la presión osmótica ni la conductividad eléctrica del agua de la llave ni del agua residual, por lo que no se pudieron comparar ni evaluar su posible efecto. En consecuencia el método de lavado con agua de la llave no resultó apropiado para el agua residual y la biomasa empleados.

Las tablas de resultados con los cálculos de la $DQONBS$ del agua residual cuando se ha empleado el lavado con agua de la llave se presentan en el Anexo 5.2.

Debido a la sobreestimación de la $DQONBS_{LAL}$ se obtienen 5 valores negativos de la $DQOFB_{LAL}$ de un total de 6. Estos valores negativos no tienen ningún sentido, y responden al problema con el LAL, que ya se ha discutido.

Como resultado de los elevados valores de $DQONBS_{LAR}$ (comparados con los de $DQONBS_{MEF}$) se obtienen valores bajos de $DQOFB_{LAR}$. Los promedios de $DQOFB_{MEF}$ y de $DQOFB_{LAR}$ para F/M de 0.05 y 0.1, fueron 38.9 mg/L y 20.3 mg/L respectivamente. Lo que hace una diferencia de 18.6 mg/L entre los métodos, diferencia que puede deberse a



que las muestras del experimento 1 son de alta carga y las del experimento 2 de baja, como puede observarse en la Tabla 5.3.

Por los valores obtenidos de $DQOBNS_{LAL}$, el método de LAL no parece ser viable para estimar correctamente la $DQONBS$ y la $DQOFB$ de un agua residual. Aún así, se decidió probar el lavado de licor mezclado con agua de la llave en otra serie de 16 experimentos, que se presenta más adelante en el apartado 5.4.7.

Estos experimentos con 12 reactores revelaron también problemas con los lavados del LM con agua residual sedimentada. Dada la elevada concentración de DQO afluente, se tenía que hacer el lavado no solo de un litro de LM si no de 2 o 3 L, lo que atrasaba considerablemente el inicio de los experimentos. Esto confirma lo indicado al final del apartado 5.3.3.

Aunado a ello, la cantidad de agua residual que tenía que añadirse al reactor era muy pequeña de manera que al final del periodo de aireación el volumen de sobrenadante era a veces insuficiente para realizar el método de Mamais. Como consecuencia de lo anterior, la coagulación-floculación de las muestras se hacía o con menor volumen al indicado en el protocolo de Mamais o con gran cantidad de sólidos suspendidos.

Por todo ello, se descartó definitivamente el lavado con ARS. En consecuencia, los dos métodos ensayados de lavado de LM no permiten mejorar el método de Mamais *et al.* (1993) para determinar la $DQONBS$ del afluente en un reactor de laboratorio. Ello debido a que el método de LAL parece claramente erróneo (se confirmó claramente en esta serie de experimentos), y por que el método LAR es poco práctico.

Por ello, se decidió ensayar otra corrección al mencionado método original, consistente en corregir la $DQONBS_{MRD}$ mediante la $DQONBS$ del LM original, aireando éste sin sustrato.

5.4. Método de Mamais modificado con determinación de la $DQONBS$ del licor mezclado original

5.4.1. Planteamiento y justificación

Las modificaciones introducidas en la determinación de la $DQONBS$ en el subcapítulo 5.3 tenían por objetivo resolver algunas incertidumbres y eliminar algunas posibles fuentes de error en la determinación de la $DQONBS$ y la $DQOFB$ de Mamais. Sin embargo, los dos



métodos probados presentaron inconvenientes sustanciales, como se detalló en dicho subcapítulo.

Como consecuencia del análisis anterior, se ideó otro procedimiento para conocer mejor la DQONBS del AR: determinar la DQONBS del LM empleado en la prueba discontinua, determinar la DQONBS de la mezcla de LM y AR contenida en el reactor discontinuo, y, a partir de dichos resultados, calcular mediante un balance la DQONBS del AR. Esta modificación presenta, a priori, la ventaja de evitar el procedimiento de lavado, y permite, además, realizar en paralelo la prueba de 24 h de biodegradación del agua residual y la prueba de aireación del LM original para determinar su DQONBS. Estas consideraciones derivan de las hipótesis (c) y (d) de esta tesis.

Sin embargo, la aireación del LM original presentaba un inconveniente: puesto que tiene una baja concentración de DQOFB, una aireación de 24 h podía conducir a que la biomasa entrara en fase de descomposición endógena, liberando material soluble intracelular y dando resultados de DQONBS alterados. Esto se resolvió estudiando el tiempo óptimo de aireación del licor mezclado original.

Por otro lado, se quiso aprovechar el muestreo de aguas residuales de diferente procedencia y concentración para confirmar o descartar las tendencias observadas en el apartado 5.3.3, referentes al lavado de la biomasa con agua de la llave, por lo que junto a la nueva variante desarrollada del protocolo se probó en paralelo el lavado de la biomasa con agua de la llave.

Para obtener 16 muestras de origen y concentración diversas, se decidió muestrear dos PTAR municipales de San Luis Potosí, asegurándose que cada uno se muestreaba con horas de alta y baja concentración. Para ello, se requirió determinar previamente el régimen de carga orgánica (DQO y DQOVS) en el afluente y efluente de cada una de estas plantas (apartado 5.4.5.).

5.4.2. Metodología para determinar la DQONBS del LMorig

Se estudió (apartado 5.4.3) la cinética de DQOVS en la aireación del LM original, con el fin de determinar el tiempo óptimo de aireación para asegurar que se consuma la DQOFB residual contenida en el LM original, sin entrar en fase de liberación de DQO soluble por fenómenos de descomposición endógena o, tal vez, por hidrólisis de partículas primarias.



Se estableció el protocolo de la prueba completa para la determinación de la DQONBS del AR, incluyendo la variante con y sin lavado de la biomasa (con agua de la llave) y se valoró aplicándolo a diferentes muestras de aguas residuales de dos plantas de tratamiento de San Luis Potosí: la planta del Tanque Tenorio (carga mixta doméstica e industrial, flujo continuo, tratamiento fisicoquímico y lodos activados,) y la planta RBS del Parque Tangamanga (carga mixta doméstica y comercial, reactores biológicos secuenciales).

Con el fin de disponer de muestras de AR suficientemente variadas y representativas de las variaciones de carga orgánica de las dos PTAR, se caracterizó la variación bihoraria de la DQO y la DQOVS en el afluente de la planta y de los reactores biológicos en las dos PTAR.

Las diferentes técnicas aplicadas permitieron estimar la DQOFB por cuatro variantes del método, que se comparan más adelante.

5.4.3. Cinéticas de la DQOVS en la aireación del licor mezclado original

La finalidad de estos ensayos fue determinar si la aireación de licor mezclado sin lavar, y sin adición de sustrato, provocaba al cabo de unas horas, descenso constante de la DQOVSLM, lo cual sería indicativo de que una parte de la $DQOVS_{LMorig}$ es biodegradable, lo que permitiría determinar la $DQONBS_{LMorig}$.

5.4.3.1. Metodología para realizar las cinéticas de aireación de $LMorig$

El experimento consistió en airear 2 L de licor mezclado con una bomba de aireación conectada a un tubo con difusores porosos sumergidos en dos vasos de precipitados, ya que la prueba se hizo por duplicado. Al poner en marcha la aireación se anotó la hora exacta de inicio de la prueba. Se tomaron muestras de aproximadamente 300 mL a tiempos diferentes, con la finalidad de determinar la evolución de la DQOVS; la cual se esperaba que descendiera ligeramente (consumo de la DQOFB residual) y se mantuviera más o menos constante después un cierto tiempo de aireación, tiempo que también se determinaría en este estudio.

Se llevaron a cabo los siguientes análisis previos: SST y SSV del licor mezclado original, DQO del licor mezclado sedimentado original y DQOVS del licor mezclado sedimentado original (prueba de Mamais).



Para dos de las cinéticas se tomaron muestras sin detener la aireación, a las 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 y 24 horas de iniciada la prueba. Para las otras dos cinéticas se tomaron muestras a las 2, 4, 6, 8, 10 y 24 horas. A cada una de las muestras extraídas de LM aireado se les determinó lo siguiente:

- SST y SSV del licor mezclado final
- DQO total del sobrenadante una vez que se ha sedimentado el LM.
- DQOVS del sobrenadante = $DQONBS_{LMair}$.

La metodología para la aireación de LM se muestra esquemáticamente en la Figura 5.7.

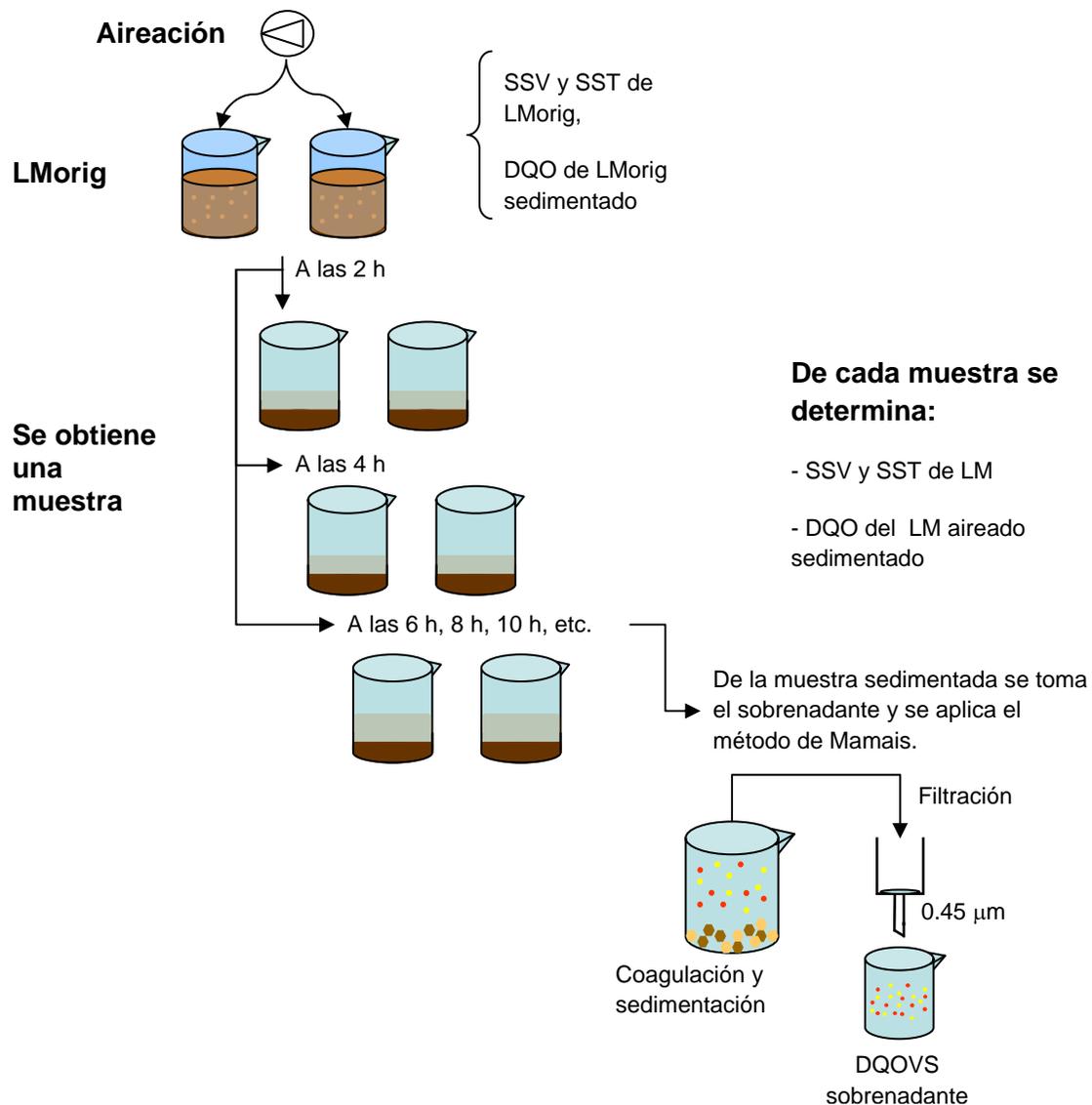


Figura 5.7. Procedimiento esquemático para la aireación de licor mezclado.



5.4.3.2 Resultados y discusión de las cinéticas de aireación de LMorig

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de las dos primeras cinéticas de aireación del LM original. Como se observa en la tabla, la DQOVS del LM es similar a la del efluente de la planta real (véanse las Tablas 5.2 y 5.4). Con el paso de las horas, como era de esperar, la DQO va disminuyendo; sin embargo después de un cierto número de horas de aireación (4 en el primer experimento, 12 en el segundo) la DQO tiende a aumentar, manteniéndose en valores superiores al mínimo hasta el final de la aireación, con pocas excepciones.

Tabla 5.6. Resultados de las cinéticas de aireación de LM 1 y 2.

		Prueba 1		Prueba 2	
		Promedio DQO LMsed (mg/L)	Promedio DQOVS (mg/L)	Promedio DQO LMsed (mg/L)	Promedio DQOVS (mg/L)
0 horas	LMorig	31.8	16.8	82.9	43.2
2 horas	R1-2h	23.0	3.89	34.5	27.1
	R2-2h				
4 horas	R1-4h	4.70	3.41	29.0	22.3
	R2-4h				
6 horas	R1-6h	11.4	7.95	27.5	21.7
	R2-6h				
8 horas	R1-2h	13.1	11.8	29.6	19.4
	R2-2h				
10 horas	R1-2h	19.0	13.9	13.0	10.1
	R2-2h				
12 horas	R1-2h	30.3	7.38	8.43	8.43
	R2-2h				
16 horas	R1-2h	15.6	11.7	22.1	12.7
	R2-2h				
20 horas	R1-2h	18.3	16.7	18.4	18.3
	R2-2h				
24 horas	R1-2h	20.8	15.1	14.8	5.84
	R2-2h				

Dados los resultados que se obtuvieron de las cinéticas anteriores, se montaron cuatro reactores más con unas horas menos de muestreo. Estas cinéticas (3 y 4, Tabla 5.7), también presentan un comportamiento fluctuante en la concentración de la DQO y DQOVS con el paso de las horas; muy similar a las anteriores.



Tabla 5.7. Resultados de las cinéticas de aireación de LM 3 y 4.

		Prueba 3		Prueba 4	
		Promedio DQO LMsed (mg/L)	Promedio DQOVS (mg/L)	Promedio DQO LMsed (mg/L)	Promedio DQOVS (mg/L)
0 horas	LMorig	30.0	23.3	24.4	20.2
2 horas	R1-2h	28.7	21.2	21.4	17.0
	R2-2h				
4 horas	R1-4h	23.6	18.6	25.1	16.9
	R2-4h				
6 horas	R1-6h	24.0	22.6	14.5	12.3
	R2-6h				
8 horas	R1-2h	25.0	16.3	19.9	15.8
	R2-2h				
10 horas	R1-2h	26.8	22.3	22.7	20.5
	R2-2h				
24 horas	R1-2h	23.7	19.5	22.4	19.5
	R2-2h				

Estos resultados tan fluctuantes a lo largo del tiempo, llevaron a determinar que sólo entre las 0 y las 4 h se mantiene una tendencia a la baja de la DQO, después de las 4 h en algunas cinéticas sigue la baja de DQO y en algunas otras se tiene un aumento significativo. Esto lleva a concluir que después de las 4 horas es difícil predecir un comportamiento del LM, por lo tanto se determina que este tiempo es el óptimo de aireación para el consumo de toda o al menos una parte de la DQO lentamente biodegradable que aún contenga el LM recolectado al final de la fase de reacción de una planta de tratamiento. En el Anexo 5.3 se presentan las gráficas del comportamiento de la DQO y DQOVS del licor mezclado.

Una constante en la mayoría de los experimentos de aireación del LM, es que la DQO aumenta considerablemente a las 20 y 24 h de aireación. Esto es una clara indicación de que el LM es inestable y se interpreta como que la biomasa entra en descomposición endógena, liberando material intracelular soluble que no es completamente biodegradable y se acumula al final de la aireación.



5.4.4. Protocolo para la determinación de la DQONBS del agua residual mediante prueba de 24 h en reactor discontinuo aireado, determinando en paralelo la DQONBS del LM original

La prueba consistió en montar, para cada muestra 4 reactores discontinuos para biodegradar el AR en contacto con LM de la planta real en condiciones aerobias, dos de ellos con LM lavado con agua de la llave, y dos más empleando el LM sin lavar, sometidos todos a 24 horas de aireación continua. En la Figura 5.8 se muestra de manera general el diseño de experimentos del lavado y no lavado del LM. En ambos casos se empleó una $F/M=0.075 \text{ d}^{-1}$. Se escogió este valor, ya que en las pruebas anteriores se comprobó que los resultados eran más fiables a F/M entre 0.05 y 0.1 d^{-1} . Al ser una F/M algo menor a la de la planta real, se pretende asegurar también una degradación más completa de la DQOFB del afluente.

Antes de iniciar las pruebas se determinó la DQO del AR afluente para calcular los volúmenes de AR que debía añadirse a cada reactor, así mismo, se determinó la DQO total y verdaderamente soluble del efluente para poder calcular la $DQOFB_{MEF}$. Posteriormente se procedió a medir en probetas previamente etiquetadas, 0.5 L de LM original, se dejó sedimentar por 20 minutos y se decantó el sobrenadante para sustituirlo con agua de la llave. Después de 20 minutos se repetía el proceso.

Una vez que se terminó con el lavado del licor mezclado, se calcularon los volúmenes de agua residual afluente a añadir a cada reactor y se procedió a montar los reactores discontinuos cada uno con difusores porosos conectados a bombas de aireación. Paralelamente, dos reactores más se montaron para someter a aireación LM por el periodo de tiempo determinado como el óptimo para remover la DQOFB. Antes de iniciar la aireación se determinó: la DQO del LM original previamente sedimentado, SSVLM y SSTLM, así como la DQOVS. Al final de la aireación del LM, se determinaron los mismos parámetros.

Para el método con lavado con agua de la llave, la $DQONBS_{AR}$ se calculó mediante la Ec. 5.3.

Para el método sin lavar el licor mezclado, se determinó la $DQONBS_{AR}$ aplicando la corrección por la $DQONBS_{LMair4h}$ mediante la Ec. 5.4., obtenida mediante un balance de DQONBS:



$$DQONBS_{AR} = \frac{(V_{AR} + V_{LMorig})(DQONBS_{LMair4h}) - (V_{LMorig})(DQONBS_{LMorig})}{V_{AR}} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde:

- $DQONBS_{AR}$ DQO no biodegradable soluble del agua residual (mg/L)
- V_{AR} Volumen de agua residual, empleado al inicio del experimento (L)
- $DQONBS_{LM}$ DQO no biodegradable soluble de licor mezclado (se asume es la DQOVS), después de 4 h de aireación (mg/L).
- V_{LMorig} Volumen de licor mezclado original, empleado al inicio del experimento (L)
- $DQONBS_{LMorig}$ DQO no biodegradable soluble de licor mezclado original (mg/L)

Cálculo 4.- Empleando reactores discontinuos. Se asume que la DQOVS del licor mezclado alimentado con agua residual y después de 24 h de biodegradación es igual a la $DQONBS$ del agua residual. El símbolo empleado es: $DQOFB_{MRD}$.

$$DQOFB_{MRD} = DQOVS_{Af} - DQONBS_{MRD} \quad \text{Ec. 5.2-4}$$

Donde:

- $DQONBS_{MRD}$ $DQONBS$ del AR, calculada como DQOVS del efluente de un reactor discontinuo de laboratorio llenado y vaciado cada 24 h, según la técnica b de Mamais *et al.* (1993).

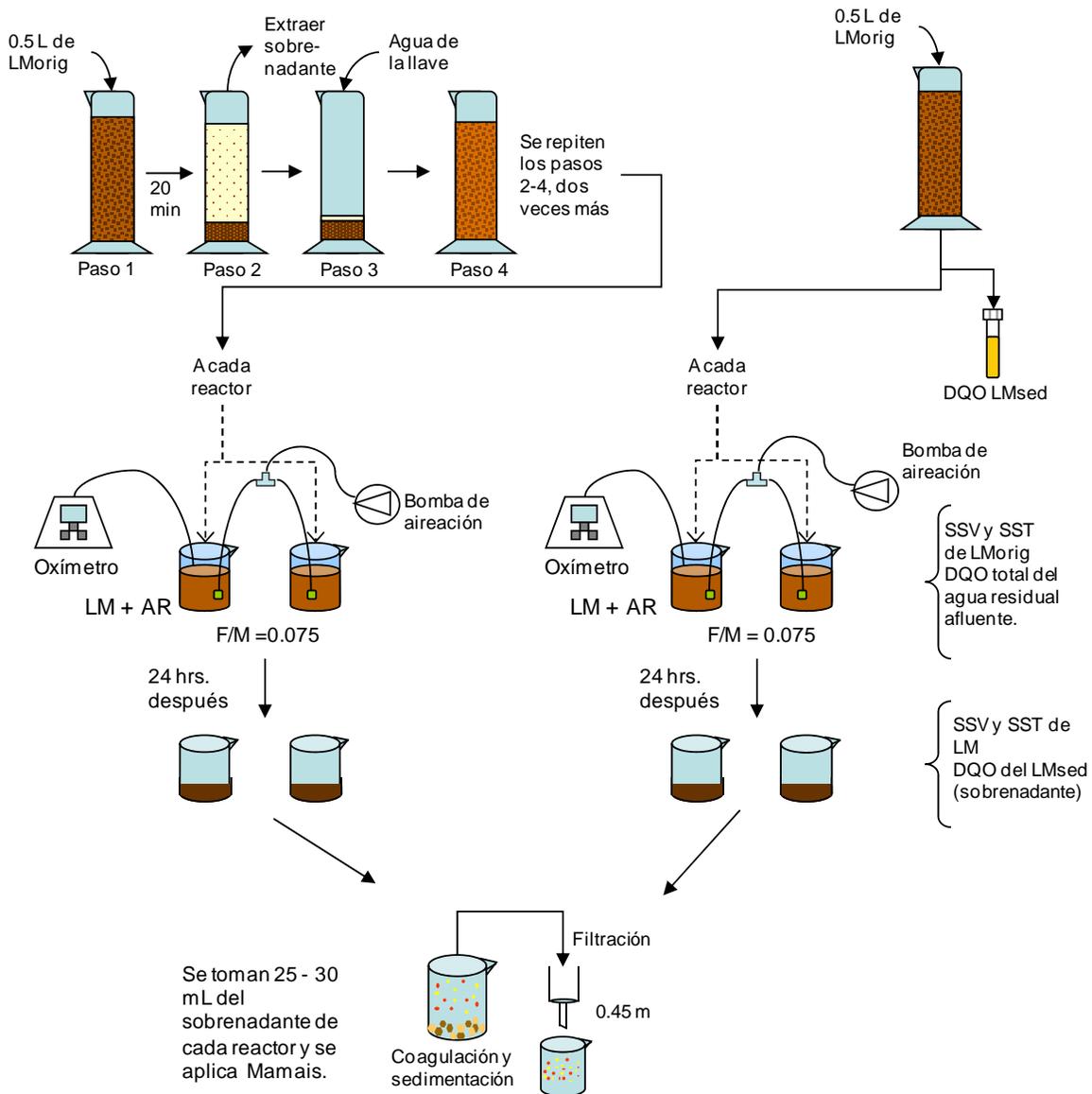


Figura 5.8. Esquema general del procedimiento para la determinación de la DQONBS mediante reactores discontinuos sin lavado de LM y con lavado de LM con agua de la llave.

5.4.5. Caracterización de la evolución bihoraria de la DQO, DQOVS y DQOFB en el afluente de las plantas de tratamiento

Para las muestras y análisis presentados en 5.4.6 y 5.4.7 se necesitaba disponer de muestras de alta y baja concentración de dos plantas diferentes. Para ello, se requirió conocer previamente la evolución a lo largo de un día de la concentración de DQO, DQOVS y DQOFB en el afluente y efluente de la planta, con el fin de establecer las



franjas horarias de alta y baja carga en cada PTAR. A tal efecto se diseñó y se llevó a cabo la caracterización de la evolución bihoraria de DQO, DQOVS y DQOFB que se presenta en este subcapítulo.

La determinación se basa en realizar un muestreo cada 2 horas durante 24 horas en cada una de las plantas de tratamiento. La recolección de las muestras de noche y madrugada se hizo el apoyo de los operadores de ambas plantas mismos que mantenían en refrigeración los recipientes con las muestras hasta que eran recogidas. El muestreo realizado para ambas plantas fue un poco diferente, debido principalmente a que el sistema de tratamiento de una es continuo (de lodos activados) y para la otra es discontinuo (de reactores biológicos secuenciales).

Las plantas muestreadas fueron la Planta RBS del Parque Tangamanga y la Planta Tanque Tenorio- Villa de Reyes. Estas PTAR municipales fueron seleccionadas por tener diferente caudal, tipo de agua residual y proceso de tratamiento.

5.4.5.1. Planta RBS del Parque Tangamanga (PPT)

La Planta RBS del Parque Tangamanga de San Luis Potosí, S.L.P., trata 110 L/s de AR municipales de una zona residencial y comercial del sur-poniente de la ciudad. El sistema de tratamiento consiste en 2 reactores biológicos secuenciales que operan alternativamente, realizando cada uno de ellos un promedio de 4.5 ciclos por día. El efluente de cada ciclo descarga en un tanque de posthomogeneización, desde donde se bombea a un canal de cloración, que descarga en un tanque de reserva para el riego del Parque Tangamanga. La Figura 5.14 muestra el diagrama de flujo de la PPT.

Se tomó una muestra puntual de afluente cada 2 h, empezando el 29/07/2007 a las 20 h, y terminando el 20/05/2007 a las 18 h, por un total de 12 muestras. Las muestras de afluente se tomaron a la entrada del RBS que se encontraba en fase de llenado en el momento del muestreo.

Se tomaron 8 muestras puntuales de efluente, todas al final de la fase de decantación de los 8 ciclos muestreados. La primera muestra se tomó el 29/07/2007 a las 23:15 h, y las siguientes, a las horas 01:50, 04:30, 07:15, 09:50, 12:30, 15:15 y 17:45, terminando el muestro el 30/05/2007. Los puntos de muestreo de afluente y efluente se pueden ver en la Figura 5.14.



Las muestras de afluente y efluente se almacenaron en la PTAR y fueron transportadas al laboratorio en dos grupos: el primero incluyó las muestras recolectadas de 20:00 a 06:00 h (6 muestras de afluente y 4 d efluente), y el segundo grupo las muestras recolectadas de 08:00 a 18:00 h (otras 6 de afluente y 4 de efluente).

El volumen de muestra fue de 1 L, tanto de afluente como de efluente. Para todas las muestras se determinó la DQO, y la DQOVS por el método de Mamais *et al.* (1993). Se estimó la DQOFB del afluente según la misma referencia, estimando $DQONBS_{Af}=DQOVS_{Ef}$.

5.4.5.2. Planta del Tanque Tenorio (PTT)

La Planta Tanque Tenorio Villa de Reyes (en adelante, Planta del Tanque Tenorio) de San Luis Potosí, S.L.P., trata 1050 L/s de AR municipales de composición mixta, doméstica e industrial, del sur de la ciudad. El sistema de tratamiento es de flujo continuo, y consta de pretratamientos, coagulación y floculación, sedimentación primaria, lodos activados y tratamiento terciario. La Figura 5.15 muestra el diagrama de flujo de la PTT.

En esta planta las muestras de afluente y efluente se pudieron tomar simultáneamente durante el muestreo, dado que la planta es continua. La muestra de afluente se tomo en el tanque que alimenta a los reactores biológicos y las muestras de efluente se tomaron de la caja derivadora que recibe el agua residual tratada de los tres clarificadores secundarios de la planta.

Se tomaron muestras puntuales de afluente y efluente cada 2 h, empezando el 29/07/2007 a las 20 h, y terminando el 20/05/2007 a las 18 h, por un total de 12 muestras de afluente y 12 de efluente. Las muestras de afluente se tomaron en el cárcamo de bombeo de cabeza de planta, y las de efluente se tomaron del efluente del proceso de lodos activados (ya que los procesos terciarios posteriores podrían interferir en la determinación de la $DQONBS_{Af}$), en la caja derivadora del efluente de la sedimentación secundaria. Todos los puntos de muestreo aparecen en la Figura 5.15.

5.4.5.3. Resultados de DQO total afluente y efluente de la PPT y PTT

En la Figura 5.9 se muestran las gráficas que describen la variabilidad horaria de la concentración de la DQO tanto afluente como efluente a lo largo de un período de 24 horas para ambas plantas.

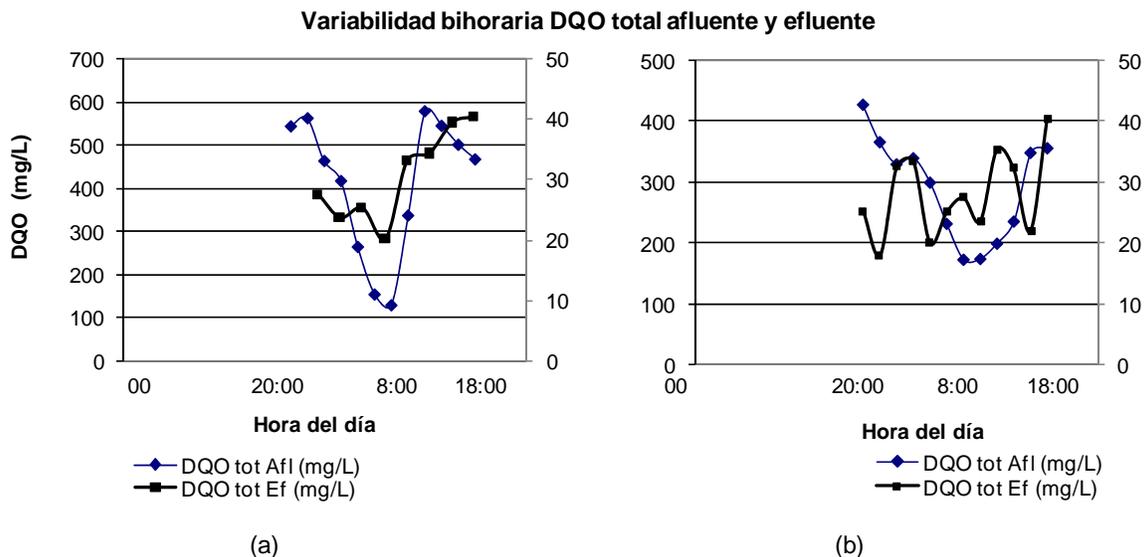


Figura 5.9. Variación de la concentración de DQO total afluente y efluente frente al tiempo, (a) Planta RBS del Parque Tangamanga, (b) Planta Tanque Tenorio. Todas las ordenadas son DQO (mg/L)

En la Figura 5.9 (a) claramente se pueden observar picos de concentración alta y baja muy marcados en el afluente, dos de alta a las 22:00 y a las 12:00 h, y uno de baja a las 8:00 h.

La DQO del efluente presenta también una curva en forma de “V”, aunque la curva no es muy marcada. Las oscilaciones del efluente pueden asociarse a las altas y bajas concentraciones en el afluente, debido a la sencillez del tren de tratamiento que permite transmitir con mayor facilidad al efluente las oscilaciones del afluente. El pico de alta concentración está alrededor de las 18:00 h (con retardo respecto al afluente) y el de baja concentración a las 7:15 h.

En el Tanque Tenorio, la variabilidad de la DQO en el efluente no parece seguir una pauta marcada por el afluente. Esto puede atribuirse al amortiguamiento de los picos a lo largo del tren de tratamiento. En la gráfica (b) se observa que el efluente presenta varios picos de máxima y mínima concentración, entre 18 y 40 mg/L, en horarios muy variados, que es difícil asociar a las altas y bajas concentraciones en el afluente al reactor.



5.4.5.4. DQOVS de PPT y PTT

La DQOVS afluente promedio de la PPT fue de 55.4 mg/L (33.5 - 71.8 mg/L), y para el efluente el promedio fue de 24.5 mg/L (15.2 - 34.7 mg/L). En el caso de la PTT el promedio de $DQOVS_{Af}$ fue de 75.4 mg/L, 20 mg/L más elevado que para la PPT. El intervalo de concentraciones de la $DQOVS_{Af}$ fue de 68.6 a 77.8 mg/L, que si bien el límite superior no difiere mucho del de la PPT, el intervalo es más estrecho; lo cual nos confirma que el pretratamiento y el tratamiento primario en la PTT proporcionan cierta estabilidad en la DQOVS del afluente. Para el efluente el promedio de DQOVS es de 19 mg/L (14.2 - 33.9 mg/L), este intervalo de concentración es muy parecido al intervalo de concentración $DQOVS_{Ef}$ en la PPT.

A partir de la aplicación del método de Mamais se obtuvo el perfil diario de DQOVS afluente, y se pudieron establecer franjas horarias de alta y baja carga a partir del promedio de la DQOVS (ver Figura 5.10 c y d). Para ello, se aplicó el siguiente método, aplicado previamente al carbono orgánico disuelto (Escalas, 2002): se calculó la DQOVS media del afluente y se comprobó si la curva de DQOVS quedaba dividida en dos segmentos: uno por arriba y otro por abajo de la media.

En la Figura 5.10, también puede observarse cual es la tendencia que tienen los efluentes en ambas plantas, en el caso de la PPT, es curioso como a mayores concentraciones de $DQOVS_{Af}$, la $DQOVS_{Ef}$ es menor; y a $DQOVS_{Af}$ menores la $DQOVS_{Ef}$ es mayor. Ello quizá se deba al retraso que sufre la entrada de agua residual al reactor discontinuo en la planta. En el caso del efluente de la PTT (Figura 5.10 b), se observa que la $DQOVS_{Ef}$, es alta cuando la $DQOVS_{Af}$ también lo es y viceversa. Aunque se pueden observar varias fluctuaciones del picos de más alta concentración de $DQOVS_{Ef}$ uno de los cuales claramente esta asociado a una elevada concentración de $DQOVS_{Af}$.



Variabilidad bihoraria DQOVS afluente y efluente

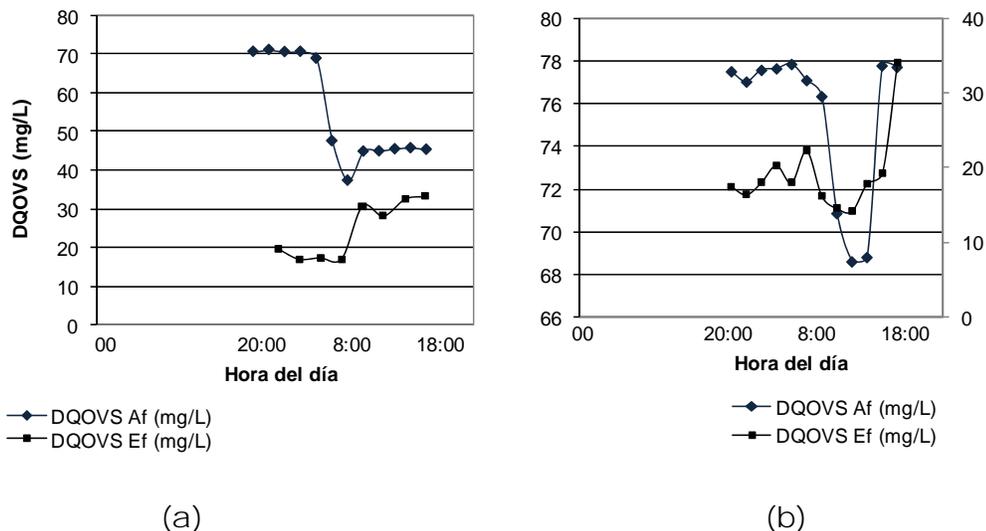


Figura 5.10. Variación bihoraria de la DQOVS del afluente y efluente para ambas plantas, (a) PPT y (b) PTT.

5.4.5.5. Franjas horarias de la PPT y PTT

De acuerdo con los datos obtenidos en el apartado anterior se pueden establecer las franjas horarias de alta carga y baja carga para la DQO total y DQOVS del afluente y del efluente de ambas plantas de tratamiento a partir del cálculo de la media. Los datos por encima de la media corresponden a la franja horaria de alta carga y los datos por debajo de la media corresponden a la franja horaria de baja carga. Estas franjas pueden observarse en la Tabla 5.8.

Las franjas horarias para la DQOVS afluente no necesariamente son coincidentes con las franjas horarias para la DQO total afluente. Sin embargo para el caso del efluente de la Planta Tangamanga las franjas horarias tanto para la DQO total como para la DQOVS son coincidentes y tienen un comportamiento prácticamente idéntico.



Tabla 5.8. Franjas horarias de afluente y efluente para ambas plantas.

Planta	Muestra	Parámetro	Franja horaria de alta carga	Franja horaria de baja carga
Planta Tangamanga	Afluente	DQO total	12:00 a 2:00 h	4:00 a 10:00 h
		DQOVS	20:00 a 4:00 h	6:00 a 18:00 h
	Efluente	DQO total	10:00 a 18:00 h	23:00 a 7:00 h.
		DQOVS	10:00 a 18:00 h	23:00 a 7:00 h
Planta Tanque Tenorio	Afluente	DQO total	16:00 a 4:00 h	6:00 a 14:00 h.
		DQOVS	16:00 y 8:00 h	10:00, 12:00 y 14:00 h;

Mediante el establecimiento de franjas horarias de alta y baja carga se obtiene información que permite planificar el muestreo para obtener una gama representativa y variada de muestras de agua residual. Para planificar el muestreo se tomaron en cuenta las franjas horarias de DQO total, porque están más definidas que las de DQOVS.

Dado que las franjas horarias se establecieron a partir de la media, la variabilidad horaria del afluente y efluente con sus medias, se muestran en la Figura 5.11 (a) y (b) para la Planta Tangamanga, (c) y (d) para la Planta del Tanque Tenorio.

Para la Planta Tangamanga, en la Figura 5.11 (a), se puede observar que una serie de 5 datos tienen concentraciones mayores a la media 55.4 mg/L y corresponden a datos con concentraciones de alta carga, y los 7 datos restantes están por debajo de la línea que indica la media y por lo tanto son de baja carga.

En el efluente de la planta del parque (ver Figura 5.11 (b)), también se observa que a partir del promedio general de los datos se pueden diferenciar los datos en dos franjas, se calculó el promedio para la zona de baja carga en 17.8 mg/L y para la de alta carga de 31.2 mg/L; dando una diferencia de medias de 13.5 mg/L, que es significativa. Este aspecto es importante para el cálculo de la DQOFB de Mamais, ya que en este método se calcula restando la DQOVS del efluente a la DQOVS del afluente. Como la primera presenta en esta PTAR oscilaciones medias de 13.5 mg/L, esto afecta, sin duda la determinación de la DQOFB.

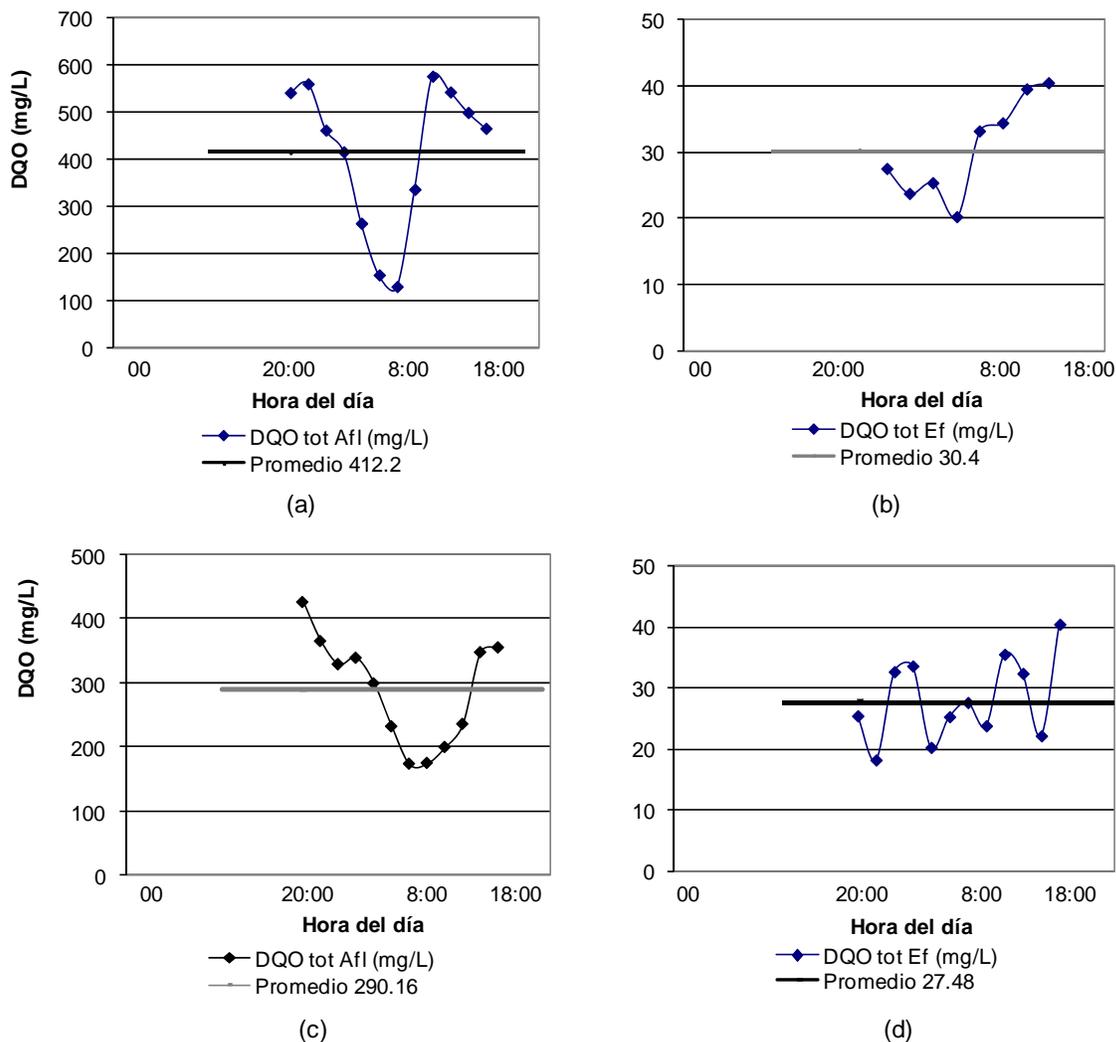


Figura 5.11. Variación bihoraria de DQO total del afluente y efluente con sus medias, (a) y (b) Planta Tangamanga y, (c) y (d) Planta Tanque Tenorio. Todas las ordenadas son DQO (mg/L).

En el análisis estadístico del cálculo de la DQOVS se obtuvo un error estándar estimado de 2.62, el cual no es muy grande y nos da la idea de que se tiene cierta precisión en la estimación de DQOVS, pues es muy inferior a la diferencia entre la DQOVS del efluente entre franjas horarias.

En el Tanque Tenorio, al aplicar el método de Mamais y graficar los datos de la concentración de DQO total se observa que se pueden distinguir claramente una serie de datos que están por encima de la línea de promedio y un pequeño grupo de datos que están por debajo (Figura 5.11 (c)) pudiéndose de esa manera determinar franjas horarias.



Por otro lado en el efluente de la Planta del Tanque Tenorio, existen fluctuaciones importantes alrededor de la media, de manera que resulta muy difícil establecer franjas horarias de alta y baja carga, como puede observarse en la Figura 5.11 (d). En dicha figura claramente se observan picos intermedios que impiden que se establezca una franja horaria continua tanto en el alto como en el bajo rango de concentración.

5.4.5.6. Cálculo de la DQOFB del afluente de la PPT y PTT

El criterio adoptado, en principio, para calcular la $DQOFB_{MEF}$ fue el siguiente: se toma muestra puntual del afluente y del efluente; se resta la DQOVS del efluente a la DQOVS del afluente para obtener la DQOFB del afluente. Si bien esto es factible en la planta del Tanque Tenorio (flujo continuo), no lo es en la planta RBS del Parque Tangamanga, ya que el efluente sólo se descarga de manera discontinua de los reactores biológicos. Entonces, para la Planta Tangamanga la DQOFB se calculó tomando en cuenta los promedios de las franjas horarias del efluente, debido principalmente a que las muestras de efluente en numero son menores que las de afluente.

A las primeras 6 muestras de afluente (tomadas de 20:00 a 6:00 h, baja carga) se les restó la DQOVS efluente promedio de la franja horaria de baja carga (que abarca de 23:00 a 7:00 h); y a las ultimas 6 muestras (tomadas de 8:00 a 18:00 h, alta carga) se les restó la DQOVS efluente promedio de la franja horaria de alta carga (que abarca de 10:00 a 18:00 h). Calculada de esta manera la DQOFB sigue un comportamiento similar a la DQO total afluente, la DQOFB sigue un perfil muy similar, pero más bajo que la DQOVS del afluente como se observa en la Figura 5.12 (a).

Sin embargo también se ha hecho el cálculo de la DQOFB considerando que las muestras de afluente y efluente fueron muestras puntuales tomadas simultáneamente. En este caso se hizo la diferencia de DQOVS afluente y efluente de manera que los horarios coincidieran, por ejemplo a la muestra afluente de las 22:00 h se le resto la DQOVS de la muestra efluente tomada a las 23:15 h. Los resultados obtenidos se vaciaron en la gráfica de la Figura 5.12 (b). En dicha figura se puede observar que los resultados, comparados con la DQOFB calculada según el método anterior (Figura 5.12 a); presentan la misma distribución y las diferencias son mínimas, unas del orden de 0.44 mg/L.

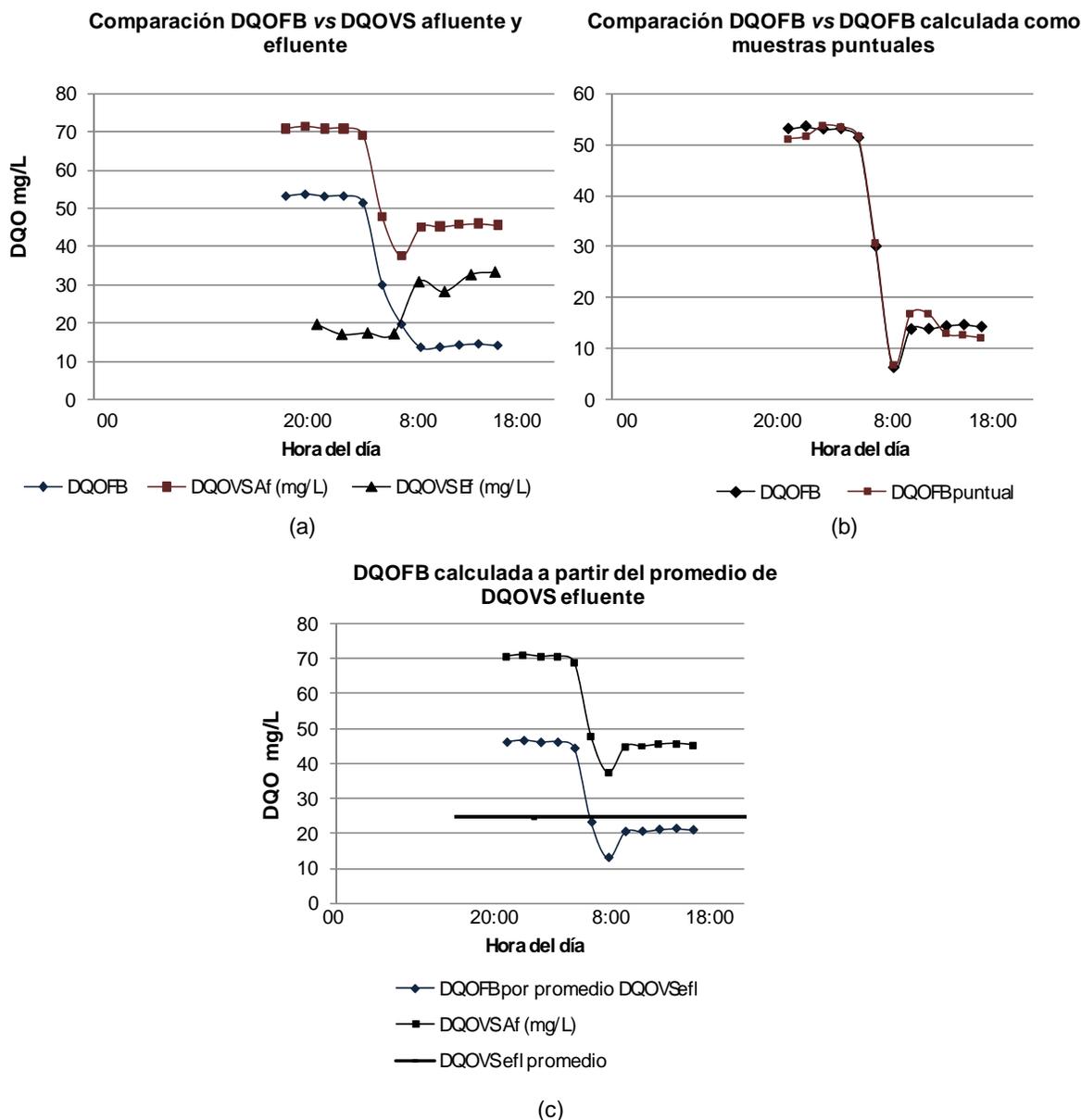


Figura 5.12. Gráficas que muestran la DQOFB calculada a partir de la diferencia entre la DQOVS afluyente y efluente para la Planta del Parque Tangamanga.

Las diferencias máximas calculadas fueron de 3 mg/L y se dieron con las muestras de las 10:00 y 12:00 h. Lo que estadísticamente es no significativo y en consecuencia los datos son prácticamente idénticos, comprobado por medio de una prueba t.

Si se recalcula la DQOFB con el promedio global de la DQOVS se obtiene un gráfico como el que se muestra en la Figura 5.12 (c).



El análisis estadístico de la DQOFB calculada a partir del promedio de la DQOVS del efluente, comparada con la calculada por franjas horarias y como si se tratara de muestras puntuales; nos conduce a resultados estadísticamente iguales. La diferencia hipotética de medias es cero comparando los tres casos, así como el valor de t es mucho menor que el valor crítico de t. De forma que el análisis por medio de una prueba t para muestras con varianzas diferentes, nos confirma que podemos utilizar los datos indistintamente por los tres métodos de cálculo para la DQOFB, pese a que los resultados obtenidos a partir de la diferencia con el promedio de la DQOVS del efluente son menores que en los otros dos casos. A este respecto cabe mencionar que si se dispone de valores medios de la DQOVS efluente se puede disminuir la incertidumbre la hora de calcular la DQOFB del afluente.

Para el caso de la Planta del Tanque Tenorio, la DQOFB se ha calculado directamente por diferencia de la DQOVS del afluente y del efluente como se muestra en la Figura 5.13. De acuerdo con lo que se observa, los puntos de caída de la DQOVS afluente (entre 10:00 y 14:00 h) y las concentraciones más altas de DQOVS efluente (las de las 6:00 y 18:00 h) se ven reflejados en una DQOFB más baja. Salvo esos puntos, las demás concentraciones tienen una tendencia más o menos similar a la que siguen las concentraciones de DQOVS.

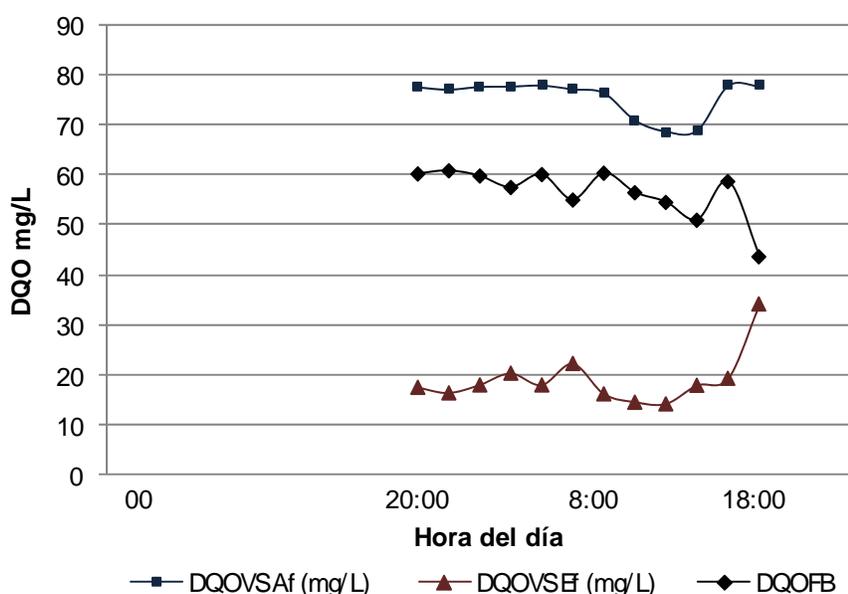


Figura 5.13. Evolución de la DQOVS_{Af}, DQOVS_{Ef} y DQOFB en el muestreo de 24 h en la PTT.



En este subcapítulo se obtuvo un perfil aproximado de DQO, DQOVS y DQOFB del afluente, y en parte, de la DQO y DQOVS del efluente para las dos plantas estudiadas, lo que permitió diseñar un plan de muestreo adecuado para las dos PTAR.

5.4.6. Plan de muestreo y análisis para estudiar el método de Mamais modificado con determinación de la DQONBS del LMorig

Se recuerda que en esta serie de experimentos se estudió el método enunciado en el título (cuyo protocolo se definió en 5.5.4.), y además se comparó con los resultados obtenidos al lavar la biomasa con agua de la llave (protocolo en 5.3.1.2.). Ambos procedimientos se aplicaron a todas las muestras de esta fase.

Se planificó hacer el análisis del método de Mamais en una serie de 16 muestras de agua residual y licor mezclado de dos diferentes plantas de tratamiento. Cada prueba consistió en montar en paralelo seis reactores discontinuos de laboratorio: dos reactores con licor mezclado lavado con agua de la llave, dos con licor mezclado sin lavar y con agua residual, y dos reactores más para la aireación de licor mezclado sin lavar y sin sustrato adicional. La carga másica en los reactores discontinuos con agua residual y LM fue de 0.075 d^{-1} en todos los casos.

Antes de iniciar la experimentación se hizo la programación del muestreo que consistió en un diseño factorial de experimentos a 2 niveles con 2 variables independientes. Las variables independientes fueron:

- X_1 La planta muestreada. Parque Tangamanga (PPT +) y Tanque Tenorio (PTT -).
- X_2 La franja horaria de alta o baja carga DQO total. Alta carga (AC +) y baja carga (BC -).

Se hicieron 4 réplicas de cada condición experimental, mediante 4 bloques de experimentos (es decir 4 diseños 2^2 aleatorizados por bloques) en orden secuencial en el tiempo, según se muestra en la Tabla 5.9.



Tabla 5.9. Planificación del muestreo en dos plantas de tratamiento.

			PTT - PPT +	BC - AC +	
Fechas en orden temporal			Nº Orden estándar	X ₁ PTT/PPT	X ₂ AC/BC
Día1	Lunes, 11 de Junio de 2007	Bloque C	12	+	+
Día2	Miércoles, 13 de Junio de 2007		9	-	-
Día3	Viernes, 15 de Junio de 2007		10	+	-
Día4	Lunes, 18 de Junio de 2007		11	-	+
Día5	Miércoles, 20 de Junio de 2007	Bloque D	13	-	-
Día6	Viernes, 22 de Junio de 2007		16	+	+
Día7	Lunes, 25 de Junio de 2007		15	-	+
Día8	Miércoles, 27 de Junio de 2007		14	+	-
Día9	Viernes, 29 de Junio de 2007	Bloque A	3	-	+
Día10	Lunes, 02 de Julio de 2007		4	+	+
Día11	Miércoles, 04 de Julio de 2007		1	-	-
Día12	Viernes, 06 de Julio de 2007		2	+	-
Día13	Lunes, 09 de Julio de 2007	Bloque B	7	-	+
Día14	Miércoles, 11 de Julio de 2007		5	-	-
Día15	Viernes, 13 de Julio de 2007		8	+	+
Día16	Lunes, 16 de Julio de 2007		6	+	-

Para cada prueba se utilizaron 5 L de licor mezclado, un volumen de 0.5 L de LM para los cuatro reactores y 1 L para los dos reactores para aireación de licor mezclado original. La muestra de licor mezclado de la planta Tangamanga se tomó del final de la fase de reacción, y de la planta Tanque Tenorio se tomó a la salida del reactor biológico.

El volumen de agua residual afluyente muestreado en los reactores biológicos fue de 3 L, que de la Planta Tangamanga se tomaron durante la etapa de llenado de alguno de los ciclos y de la Planta del Tanque Tenorio se tomaron de un tanque que distribuye el afluyente pretratado al reactor biológico. Sin embargo el volumen total de agua residual afluyente necesario por reactor osciló entre 100 y 500 mL dependiendo de la DQO total del agua residual y de la concentración de SSV, dicho volumen se calculó a partir de la Ec. 1 (modif), tanto para el volumen que se ocupa en el LM lavado con agua de la llave como para el que no se lava.

Los análisis previos que se realizaron a cada una de las muestras fueron:

- SST, SSV, DQO y DQOVS del agua residual afluyente al reactor biológico y del efluente de ambas plantas.
- SST y SSV del licor mezclado.



- DQO del licor mezclado sedimentado.
- SST, SSV, DQO y DQOVS del afluente a la planta del Tanque Tenorio.

En la planta del Parque Tangamanga sólo se tomaron tres muestras, las cuales correspondían al mismo reactor y al mismo ciclo de tratamiento, y fueron:

1. Afluente al reactor biológico (PT-Af); la muestra de aproximadamente 3 litros se tomó directamente en la entrada de uno de los reactores biológicos, durante la etapa de llenado.
2. Licor mezclado (PT-LM), se tomó una muestra de aprox. 7 L de uno de los RBS de la planta al final de la etapa de reacción.
3. Efluente (PT-Ef). La muestra de 1 L de efluente se tomaba a la salida del reactor al final del ciclo de tratamiento en la etapa de decantación y antes de que el efluente fuera transferido al tanque prehomogeneización y al tanque de contacto de cloro.

En la Figura 5.14 se muestra un diagrama de flujo de la planta del Parque Tangamanga en el que también a partir de recuadros con flechas se especifican los puntos en donde se tomaron las muestras empleadas para llevar a cabo el experimento.

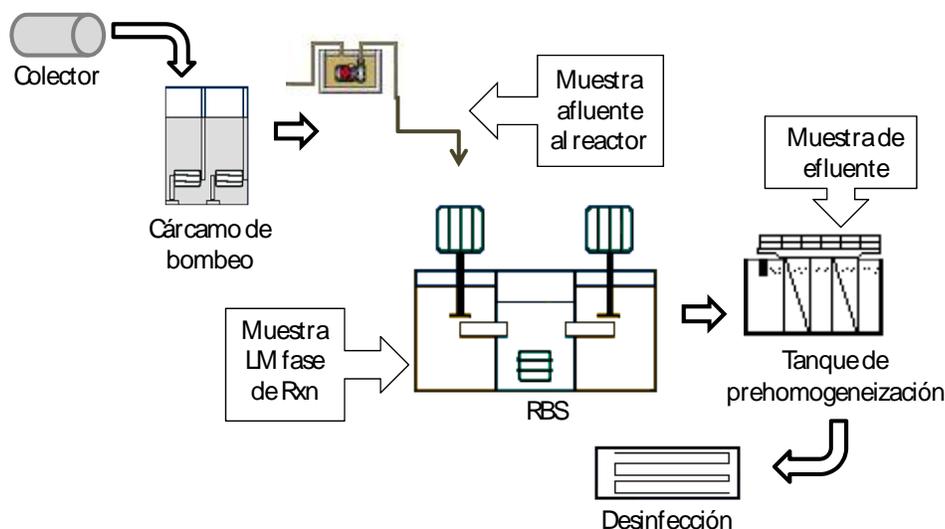


Figura 5.14. Diagrama de flujo de los puntos de muestreo de la planta Tangamanga.

En cada muestreo en el Tanque Tenorio se tomó muestra en cuatro puntos de muestreo que aparecen en la Figura 5.15 sobre un diagrama de flujo de la planta, y son:

1. Afluente a la planta (ARC o agua residual cruda, correspondiente al afluente sin haber recibido ningún tipo de tratamiento). Se muestreó del cárcamo de bombeo que recibe el agua residual del colector a su llegada a la planta. El volumen de muestra fue de 1 L.
2. Afluente al reactor biológico (etiquetada como TT-Af); la muestra de aproximadamente 3 litros se tomó de una llave colocada a la salida de un tanque que recibe el agua residual pretratada.
3. Licor mezclado (TT-LM), se tomó una muestra compuesta de los tres reactores biológicos de la planta. La muestra era de aproximadamente 7 L y se tomaba una tercera parte a la salida de cada reactor.
4. Efluente (TT-Ef). Una muestra de 1 L de efluente se tomaba de una caja derivadora que recibe el efluente de los tres clarificadores secundarios.

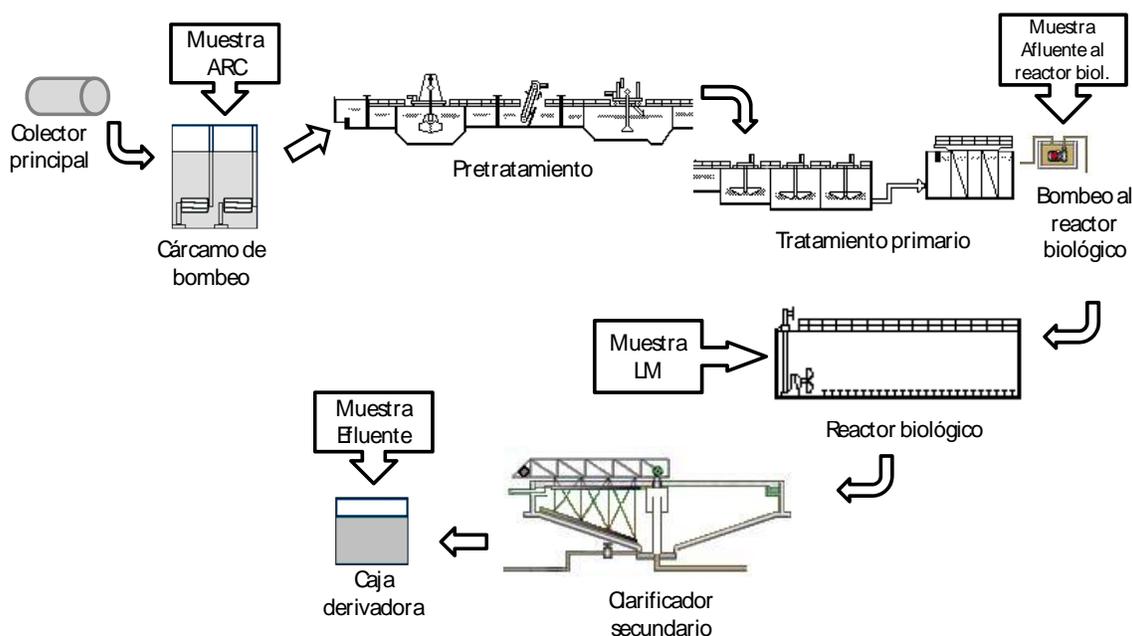


Figura 5.15. Diagrama de flujo de los puntos de muestreo de la planta del Tanque Tenorio.



5.4.7. Resultados de la campaña del Tanque Tenorio y Parque Tangamanga.

5.4.7.1. Comparación de la DQONBS y la DQOFB obtenidas por los métodos de MEF y MRD propuestos por Mamais *et al.* (1993)

A continuación, en la Tabla 5.10, se presentan los resultados de la DQOFB_{MEF} obtenida para el afluente mediante la aplicación del método de Mamais en su forma original (calculando la DQOVS del afluente y efluente de la planta), y también los resultados de DQOFB_{MRD} obtenida utilizando reactores biológicos a escala con LM sin lavar.

Tabla 5.10. Cálculo de la DQOFB del afluente aplicando el método original de Mamais y una de sus modificaciones (empleando reactores discontinuos).

Muestra	DQOVS Af planta (mg/L)	DQONBS _{MEF} (mg/L)	DQONBS _{MRD} (mg/L)	DQOFB _{MEF} (mg/L)	DQOFB _{MRD} (mg/L)
1	102	6.0	18.5	95.8	83.2
2	104	14.0	10.0	90.3	94.3
3	192	6.7	5.3	185	186
4	119	22.4	15.5	96.2	103
5	103	21.1	14.7	81.9	88.3
6	92.4	22.5	9.7	69.9	82.7
7	107	12.0	19.2	94.7	87.5
8	140	13.4	25.2	126	115
9	88.5	21.1	12.8	67.4	75.8
10	156	9.6	19.1	146	137
11	106	7.6	5.7	98.6	100
12	129	24.8	31.8	104	97.0
13	54.7	12.5	24.9	42.3	29.8
14	129	13.9	13.8	115	115
15	209	21.1	15.3	188	194
16	152	18.6	10.3	133	141
Media		15.5	15.7	108.5	108.2

Se observa en la Tabla 5.10 que las medias de DQONBS obtenidas por los dos métodos (MEF y MRD) son muy próximas (15.5 y 15.7 mg/L). Mediante una prueba *t* de Student de comparación de medias, se comprobó que eran estadísticamente iguales, para un nivel de significancia del 5%. Lo mismo ocurre con la DQOFB (108.5 y 108.2 mg/L), y también se verificó por comparación de medias con una prueba *t* al 5% de significancia (ver Tabla 5.4 A y B, Anexo 5.4).



Se corroboró que las medias de DQOFB eran iguales para los métodos MEF y MRD, estimando el error estándar y el intervalo de confianza (ver Tabla 5.11). Sin embargo, en los datos analizados individualmente (Anexo 5.4 Tabla 5.4-C), se puede observar que las desviaciones estándar en algunos casos pueden ser muy grandes. El mismo procedimiento se siguió para la DQONBS calculada en los mismos experimentos, y como puede observarse en la Tabla 5.11, tanto la DQONBS como la DQOFB tienen desviaciones y errores estándar iguales, sin embargo, el coeficiente de variación es muy elevado para la DQONBS, mostrando que existe gran variación entre los datos. Para completar la comparación entre la $DQONBS_{MEF}$ y la $DQONBS_{MRD}$ se realizó un análisis de regresión de la segunda frente a la primera. Para confirmar una equivalencia entre los dos métodos, la ordenada en el origen debería ser estadísticamente nula, la pendiente igual a la unidad, y obtener una buena linealidad (R^2 próximo a 1). Los resultados de la regresión (Figura 5.16. (a)) indican todo lo contrario: pendiente baja (0.24), ordenada en el origen elevada (12 mg/L) y R^2 muy bajo (0.043), indicando claramente que no existe correlación entre los datos obtenidos para la DQONBS de MEF y MRD. Este resultado es novedoso, y pone en cuestión la propuesta de Mamais *et al.* (1993) de emplear indistintamente un método u otro para determinar la DQONBS. Igualmente, al no disponer de un método de validación de la DQONBS, no se puede afirmar qué método da en cada caso la mejor medida de la DQONBS, lo que sugiere el interés de desarrollar un método de validación para esta técnica.

Tabla 5.11. Comparación global de los parámetros estadísticos para MEF y MRD.

$DQONBS_{MEF}$ vs $DQONBS_{MRD}$	Media	Desv. Est.	$DQOFB_{MEF}$ vs $DQOFB_{MRD}$	Media	Desv. Est.
Promedio	15.6	5.14	Promedio	108	5.14
Coeficiente de variación		33%	Coeficiente de variación		5%
Error estándar estimado		1.29	Error estándar estimado		1.29
Intervalo confianza 95%		18.1 a 13.1	Intervalo confianza 95%		111 a 106

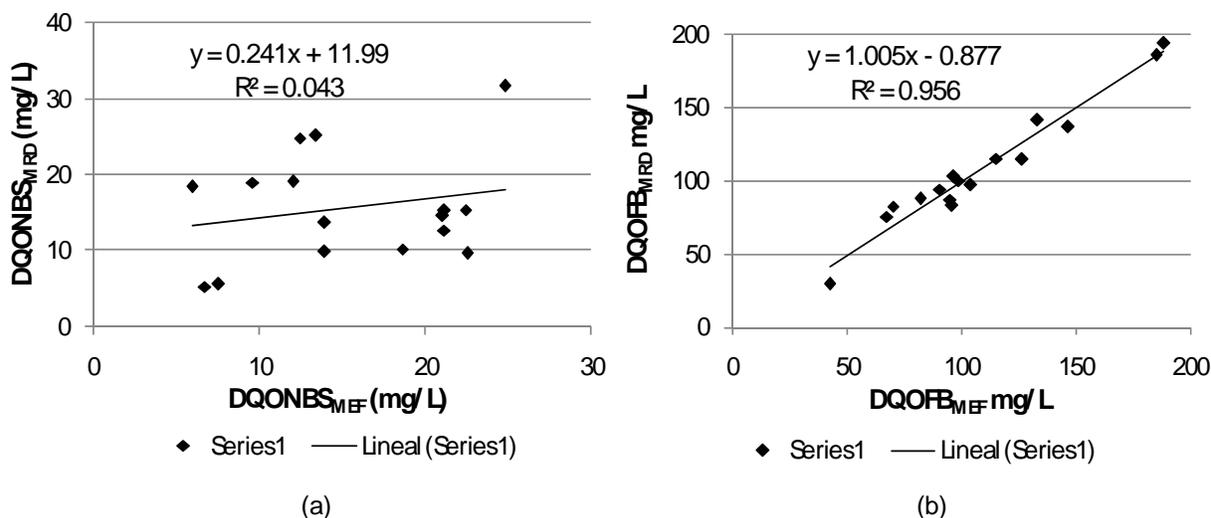


Figura 5.16. Graficas de correlación (a) DQONBS_{MRD} contra DQONBS_{MEF}, y (b) DQOFB_{MRD} contra DQOFB_{MEF}, obtenidos de la primera campaña de muestreo.

La gráfica de correlación DQOFB_{MRD} contra DQOFB_{MEF} en la Figura 5.16 (b), muestra que a diferencia de la DQONBS, los datos tienen una buena correlación y mediante pruebas de análisis estadístico t se determinó que la pendiente es igual a 1, la ordenada al origen es estadísticamente nula y la linealidad es buena ($R^2=0.956$), lo que indica que no hay sesgo. El error estándar de la estimación es de 8.81 mg/L, algo mayor que el obtenido en la regresión de las DQONBS (7.32 mg/L). Sin embargo, este error se presenta sobre unos valores promedios de DQOFB mucho más elevados que los de DQONBS, por lo que los parámetros de la regresión son mucho mejores.

En conclusión, la DQONBS media obtenida en un número apreciable de muestras (16) es la misma por los dos métodos. Sin embargo, los valores individuales pueden ser muy diferentes y, en conjunto, no hay prácticamente correlación entre los dos métodos, por lo que no se puede afirmar que sean equivalentes. Aplicados los dos métodos a la DQOFB, se obtiene una buena correlación, aunque la dispersión es considerable (error estándar de la estimación de 8.81 mg/L). Se puede afirmar que aunque existe una gran incertidumbre sobre la DQONBS, ésta no afecta radicalmente a la obtención de la DQOFB, ya que el intervalo de DQONBS es, en general, mucho menor que los valores de DQOVS a los que se debe restar para obtener la DQOFB.



5.4.7.2. Comparación de la DQONBS y la DQOFB obtenidas en reactor discontinuo empleando lavado de la biomasa con agua de la llave (LAL), frente a los métodos MEF y MRD

Para determinar la DQOFB a partir de la prueba discontinua lavando el LM con agua de la llave (LAL), primero se estimó la DQONBS mediante la ecuación 5.3 y los resultados completos se muestran en la Tabla 5.4-D del Anexo 5.4. En la Tabla 5.12 se presenta un cuadro comparativo de los resultados de DQONBS y DQOFB obtenidos a partir de tres variantes utilizadas en esta campaña (MEF, MRD y LAL).

Tabla 5.12. Cuadro comparativo de la DQOFB y DQONBS obtenidas por tres métodos

$DQOFB_{MEF}$ (mg/L)	$DQONBS_{MEF}$ (mg/L)	$DQOFB_{MRD}$ (mg/L)	$DQONBS_{MRD}$ (mg/L)	$DQOFB_{LAL}$ (mg/L)	$DQONBS_{LAL}$ (mg/L)
95.8	6.0	83.2	18.5	67.2	34.6
90.3	14.0	94.3	10.0	73.2	31.1
81.9	21.1	88.3	14.7	90.9	12.2
69.9	22.5	82.7	9.7	82.7	9.7
67.4	21.1	75.8	12.8	73.6	14.9
146	9.6	137	19.1	127	29.3
42.3	12.5	29.8	24.9	11.3	43.4
115	13.9	115	13.8	109	20.5
185	6.7	186	5.3	180	11.8
96.2	22.4	103.2	15.4	68.5	50.1
94.7	12.0	87.5	19.2	79.9	26.8
126	13.4	115	25.2	70.7	69.1
98.6	7.5	100	5.7	83.2	22.9
104	24.8	97.0	31.8	45.3	83.5
188	21.1	194	15.3	166	43.0
133	18.6	141	10.3	136	15.7
108.5	15.5	108.2	15.7	91.5	32.4

Comparando la media de la $DQONBS_{LAL}$ (32.4 mg/L) frente al promedio de la $DQONBS_{MEF}$ y $DQONBS_{MRD}$ (15.6 mg/L), en la Tabla 5.12 se observa que la primera es claramente mayor, más del doble, que la segunda, lo que se verificó con una prueba t de comparación de medias al 5% de significancia. Estudiando cada una de las muestras, en 13 de 16 casos, la $DQONBS_{LAL}$ fue mayor que el promedio de la $DQONBS_{MEF}$ y MRD . Por tanto, vuelve a ocurrir en estos experimentos que con el lavado del LM con agua de la llave la $DQONBS$ es mayor que la $DQONBS_{MEF}$ y la $DQONBS_{MRD}$, tanto si se hace la



comparación entre medias, como considerando la mayoría de muestras individuales. En el apartado 5.3.3 este incremento se atribuyó a la liberación de DQOVS o DQONBS por parte de la biomasa lavada con agua de la llave, por procesos de descomposición endógena o por fenómenos osmóticos o de desorción. La Figura 5.17 muestra la regresión de la $DQONBS_{LAL}$ frente al promedio de las $DQONBS$ MEF y MRD. Se observa una pobre correlación ($R^2=0.475$), con una pendiente de 2.78, que confirma la tendencia de la $DQONBS_{LAL}$ a dar valores más altos. Por todo ello, se concluye, por tanto, que el método LAL no es fiable para la determinación de la $DQONBS$.

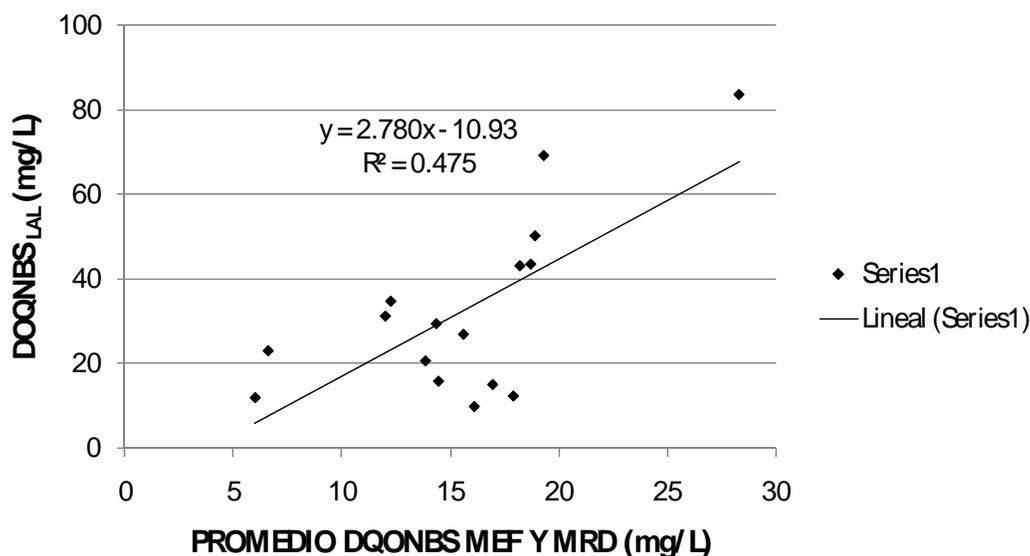


Figura 5.17. Gráfica de regresión lineal de la $DQONBS_{LAL}$ frente al promedio de la $DQONBS$ de los métodos MEF y MRD.

Al hacer la misma comparación con la $DQOFB$, queda claro que el lavado del lodo con agua de la llave da una $DQOFB$ promedio más baja, de aproximadamente 16 mg/L menos (promedio 91.5 mg/L), comparada con los dos métodos anteriores. Esto se corresponde con la diferencia observada en la $DQONBS$, que es promedio 15.6 mg/L más alta con el método LAL.

Se llevó a cabo un estudio de regresión de la $DQOFB_{LAL}$ frente al promedio de las $DQOFB$ MEF y MRD (Figura 5.18). Aunque la pendiente fue prácticamente uno, 0.978, la ordenada en el origen dio -14.35 mg/L, en consonancia con la diferencia observada entre las medias. Además, la correlación fue menor que entre MRD y MEF ($R^2=0.826$) y un error estándar de la estimación de 18.63 mg/L.

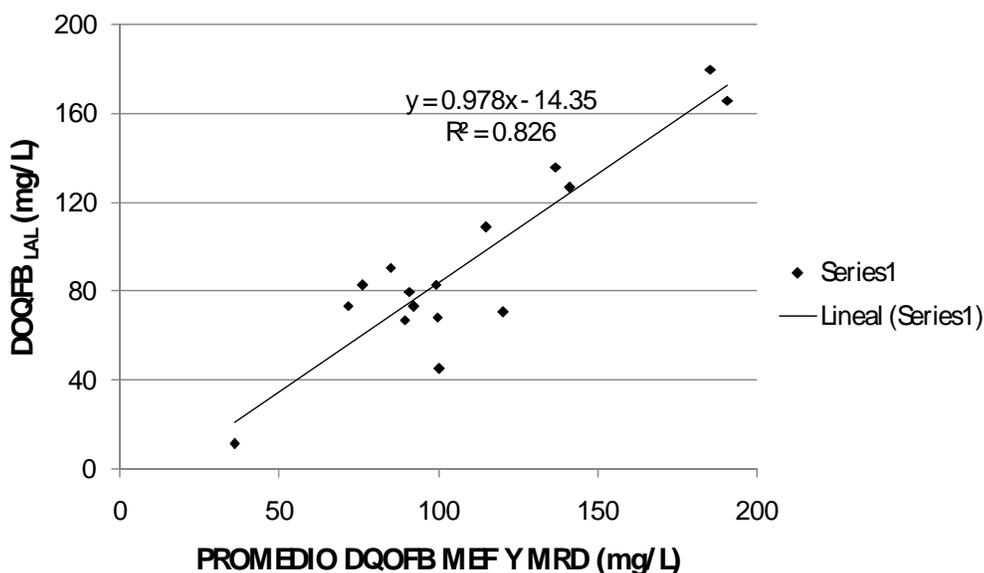


Figura 5.18. Gráfica de regresión lineal de la DQOFB_{LAL} frente al promedio de la DQOFB de los métodos MEF y MRD.

La sobrestimación observada en la DQONBS_{LAL} provoca una subestimación de la DQOFB por el método LAL. La baja correlación ($R^2=0.475$) y elevada dispersión (intervalo 16.1-83.5 mg/L) observada en la DQONBS_{LAL} frente al promedio de la DQONBS MEF y MRD provoca la menor correlación y más elevada dispersión observada en la Figura 5.18 (DQOFB frente al promedio de la DQONBS MEF y MRD), en comparación con la Figura 5.16 (b) (DQOFB MRD vs MEF). Por todo ello, no se recomienda el empleo de la técnica de reactor discontinuo empleando lavado con agua de la llave para la determinación de la DQOFB.

Así mismo, la DQONBS_{LAL} comparada con la obtenida en experimentos anteriores a F/M de 0.05 y 0.1 d⁻¹ (apartado 5.3.3) sigue siendo elevada pero no tanto como en dichos experimentos, condición que generaba DQOFB absurdas. En este caso, la DQONBS_{LAL} es 52% mayor que la DQONBS_{MEF} y DQONBS_{MRD}, lo que hace obtener DQOFB bajas pero sólo en un 16% comparadas con los otros métodos. El análisis estadístico, revela que, si se comparan los resultados de la pruebas de lavado y discontinuo, y de lavado con efluente de la planta; los errores, desviaciones estándar y coeficientes de variación son bastante altos para ambos casos (2.97 y 3.67, 11.87 y 14.72, 12% y 15% respectivamente), a diferencia de la comparación hecha entre las pruebas discontinuas y efluente de la planta. Aunado a ello, los datos son estadísticamente diferentes, pues el



estadístico es muy alto y rebasa los valores críticos de la t para un nivel de significancia de 5% (ver Tablas 5.4 E y F, Anexo 5.4).

Aunque el comportamiento gráfico de los tres métodos es bastante parecido (Figura 5.19.), claramente se observa que la $DQOFB_{LAL}$ se diferencia claramente de los otros dos, como ya se había mencionado, tendiendo dar valores más bajos. Por lo tanto, se confirma que el método de lavado con agua de la llave no es confiable, pues la $DQONBS$ obtenida es bastante más alta, y se obtienen diferencias medias de $DQOFB$ de 1.0 mg/L y hasta de 55.2 mg/L en comparación con el promedio de las dos variantes del método de Mamais.

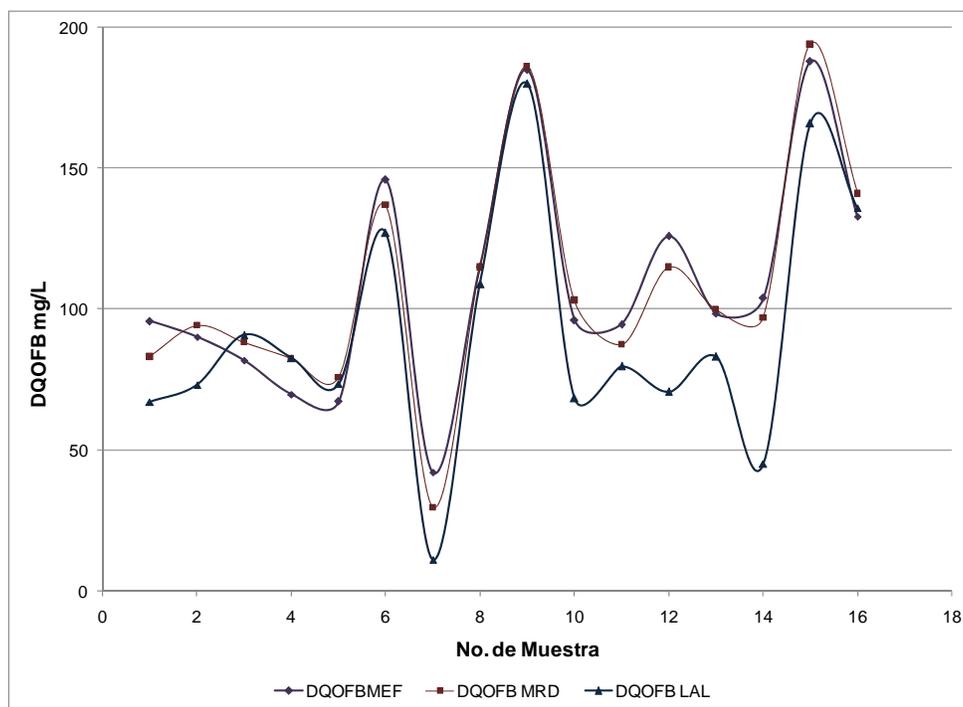


Figura 5.19. Gráfica comparativa de los tres métodos por los cuales se obtuvo la $DQOFB$ del agua residual.

5.4.7.3. Resultados de la corrección de la $DQONBS_{MRD}$ mediante aireación del LM.

Esta corrección se hizo considerando que la $DQOVS$ de licor mezclado aireado es igual a la $DQONBS$ del agua residual, de acuerdo a como se describe en el apartado 5.3.1 y la ecuación 5.2.4.

En la cinética de aireación de licor mezclado se determinó que el tiempo aireación óptimo fue de 4 h, por lo tanto el LM se aireó durante 4 horas antes de iniciar el experimento y se



empleó el promedio de DQOVS del LM_{orig} aireado por 4 h para corregir el promedio de la concentración de DQOVS obtenida de los reactores R1-LM y R2-LM, para así calcular la DQONBS del agua residual (que se ha llamado DQONBS_{ALM}).

Los resultados de esta corrección, aplicando la ecuación 5.4 (en la cual la DQONBS_{ALM} corresponde a la DQONBS_{AR}), se presentan en la columna 5 de la Tabla 5.13. En esa misma Tabla en la última columna se presentan los resultados de la DQOFB calculada con la corrección (DQOFB_{ALM}).

Tabla 5.13. Calculo de la DQOFB a partir de la DQOVS corregida por la concentración de DQONBS del licor mezclado aireado por 4 h.

V_{AR} (mL)	DQOVS LM _{orig} (DQOVS = DQONBS) (mg/L)	DQOVS (mg/L) R1-LM y R2-LM	DQOVS LM _{orig} aireado por 4 horas (mg/L)	DQONBS _{ALM} (mg/L)	DQOVS Af. (mg/L)	DQOFB _{ALM} (mg/L)
286	6.65	18.5	22.0	12.4	102	89.4
201	5.82	10.0	5.13	22.0	104	82.3
450	18.2	14.7	1.96	28.9	103	74.1
196	18.4	9.69	17.0	-8.98	92.4	101
573	19.5	12.8	18.4	7.81	88.5	80.7
125	5.58	19.1	10.8	52.2	156	104
323	15.4	24.9	3.87	57.4	54.7	-2.66
159	18.6	13.8	11.2	22.0	129	107
129	9.16	5.3	3.48	12.5	192	179
136	23.9	15.5	18.8	3.28	119	115
315	18.2	19.2	21.1	16.1	107	90.6
144	6.58	25.2	4.03	98.6	140	41.3
277	5.86	5.71	12.2	-5.91	106	112
150	18.1	31.8	23.1	60.8	129	68.0
125	19.8	15.3	15.2	15.6	209	194
132	11.6	10.3	15.8	-10.9	152	163
Promedios	13.8	15.7	12.8	24.0		99.9

Es importante mencionar que en promedio casi no hay disminución en la DQOVS al airear el LM_{orig} durante 4 h, que era uno de los objetivos principales de la modificación ALM al método de Mamais *et al.*, 1993. La disminución promedio de DQOVS después de 4 h fue de 1.0 mg/L, dado en parte a que el intervalo de concentración de disminución de DQOVS fue muy amplio (de 0.7 mg/L a 16.2 mg/L) y principalmente porque de los 16 valores 6 presentaron aumentos de DQOVS (de 3 mg/L a 15 mg/L). Estadísticamente el promedio de los datos de DQOVS tienen una correlación muy baja ($R^2 = 0.137$) con un error



estándar de 6.1 mg/L, lo que indica que al parecer no se ha conseguido un comportamiento reproducible del LM al airearlo 4 h que asegure que la DQOVS final sea menor o igual que la inicial. En general la concentración de $DQOVS_{LM}$ no baja mucho con la aireación por lo que lo anterior pone en cuestión la fiabilidad del método.

Al hacer el cálculo de la concentración de $DQONBS_{ALM}$, se nota que de 16 valores se obtienen 3 valores negativos, esto no era posible en otros métodos de determinación de DQONBS, pero al haber una diferencia en la ecuación 5.4, es posible que esto ocurra, si se presentan errores o desviaciones en la determinación de alguno de los términos. Se obtiene incluso un valor negativo de $DQOFB_{ALM}$, debido probablemente a una DQONBS obtenida demasiado elevada.

Como se observa en las Tablas 5.13 y 5.14, la media de $DQONBS_{ALM}$, 24.0 mg/L comparada con las medias de DQONBS MEF y MRD (15.5 y 15.7 mg/L), es más alta por aproximadamente 8.4 mg/L. Esto concuerda con lo esperado, pero la aireación de LM no da valores más bajos en la totalidad de las muestras.

De la comparación sencilla de la $DQOFB_{MRD}$ con su versión corregida $DQOFB_{ALM}$, se puede observar (Tabla 5.14) que la DQOFB es más baja en el caso de la $DQOFB_{ALM}$ (aunque no es tan baja como en el caso del lavado con el agua de la llave), lo cual podría atribuirse a la aireación de LM dado que la DQOFB remanente en el LM pudo consumirse durante el tiempo de aireación.

En la Figura 5.20 (a) se muestra la correlación entre la $DQONBS_{ALM}$ y el promedio de la DQONBS MEF y MRD. Igual que al comparar las medias, se observa que la $DQONBS_{ALM}$ tiende a ser más alta que el promedio MEF y MRD (Figura 5.20 (a)). Sin embargo la pobre correlación y elevada dispersión obtenidas, no permiten afirmar que mediante la aireación del LM 4 h se obtengan unos resultados de DQONBS más fiables que los de los métodos originales. En el caso de la DQOFB, pese a que la correlación es pobre ($R^2 = 0.688$), el análisis estadístico empleando pruebas t de comparación de medias demuestra que la pendiente y la ordenada al origen son uno y cero respectivamente, pero el error estándar es de 28.3 mg/L, lo que demuestra que los resultados de DQOFB tampoco son muy fiables comparados con los obtenidos en las pruebas originales.



Tabla 5.14. Comparación de los cuatro métodos por los cuales se estimó la DQOFB.

DQOFB	DQONBS	DQOFB	DQONBS	DQOFB	DQONBS	DQOFB	DQONBS
MEF (mg/L)	MEF (mg/L)	MRD (mg/L)	MRD (mg/L)	LAL (mg/L)	LAL (mg/L)	ALM (mg/L)	ALM (mg/L)
95.8	6.0	83.2	18.5	67.2	34.6	89.4	12.4
90.3	14.0	94.3	10.0	73.2	31.1	82.3	22
81.9	21.1	88.3	14.7	90.9	12.2	74.1	28.9
69.9	22.5	82.7	9.7	82.7	9.7	101	-8.98
67.4	21.1	75.8	12.8	73.6	14.9	80.7	7.81
146	9.6	137	19.1	127	29.3	104	52.2
42.3	12.5	29.8	24.9	11.3	43.4	-2.66	57.4
115	13.9	115	13.8	109	20.5	107	22
185	6.7	186	5.3	180	11.8	179	12.5
96.2	22.4	103.2	15.4	68.5	50.1	115	3.28
94.7	12.0	87.5	19.2	79.9	26.8	90.6	16.1
126	13.4	115	25.2	70.7	69.1	41.3	98.6
98.6	7.5	100	5.7	83.2	22.9	112	-5.91
104	24.8	97.0	31.8	45.3	83.5	68	60.8
188	21.1	194	15.3	166	43.0	194	15.6
133	18.6	141	10.3	136	15.7	163	-10.9
108.5	15.5	108.2	15.7	91.5	32.4	99.9	24

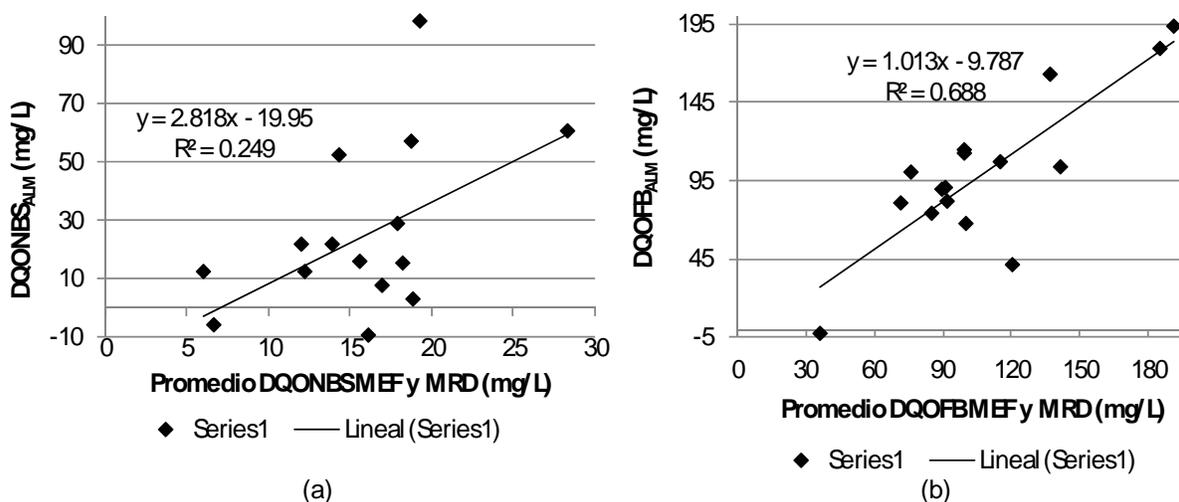


Figura 5.20. Gráficas de regresión lineal (a) DQONBS_{ALM} contra el promedio de DQONBS_{MEF} y DQONBS_{MRD}, y (b) DQOFB_{ALM} contra el promedio de DQONBS_{MEF} y DQONBS_{MRD}, obtenidos de la primera campaña de muestreo y la aireación de LM.



La comparación de las cuatro modificaciones al método de Mamais estudiadas, se presenta en la Tabla de resultados 5.13 y en la Figura 5.21.

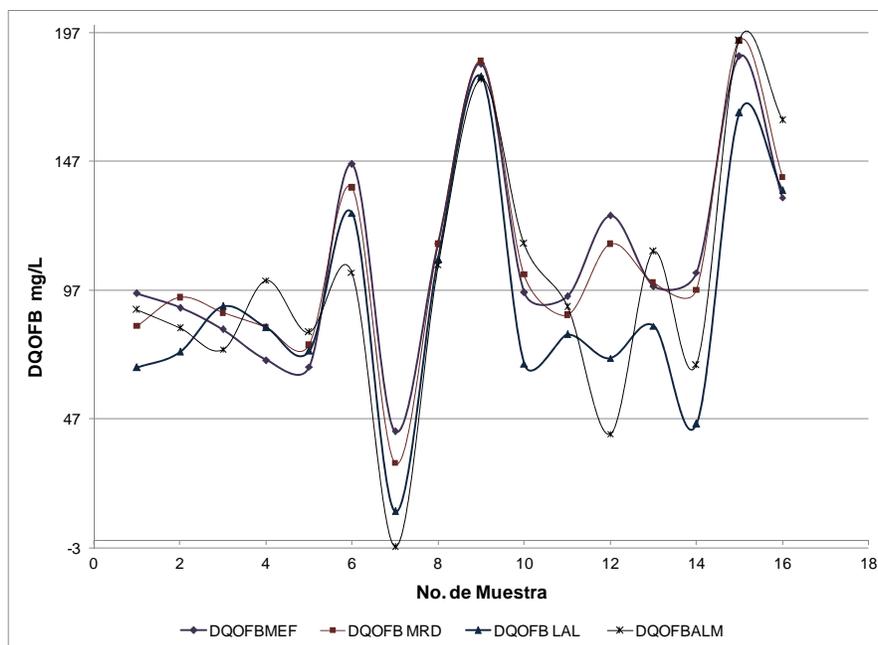


Figura 5.21 Gráfica comparativa de los cuatro métodos por los cuales se obtuvo la DQOFB del agua residual en la primera campaña de muestreo.

Como conclusión de la evaluación de los métodos para la DQONBS y DQOFB, se ha observado que los métodos MEF y MRD para la DQONBS dieron iguales valores medios iguales pero tuvieron una correlación prácticamente nula, por lo que no pueden ser considerados equivalentes. Debido al bajo valor de la DQONBS frente a la DQOFB, ésta tuvo un mejor comportamiento con los dos métodos anteriores: además de medias estadísticamente iguales se observó una buena correlación, aunque el error estándar es considerable. Los métodos de DQOFB pueden considerarse razonablemente equivalentes. La DQONBS_{LAL} tendió a dar valores excesivamente altos, debido probablemente a la solubilización de DQO desde la biomasa, por lo que no se recomienda el LAL ni para la DQONBS ni para la DQOFB. La corrección del método MRD con aireación del licor mezclado dio una DQONBS más elevada y una DQOFB más baja. Sin embargo, la excesiva dispersión obtenida en la DQONBS, así como varios valores negativos no permiten adoptar este método como equivalente ni como alternativa a los de Mamais *et al.* (1993).

Por todo ello, para las pruebas sucesivas se decidió adoptar el método de Mamais *et al.* (1993), en su versión MEF, que es la más sencilla de aplicar.



5.4.7.4. Caracterización de las PTAR

La campaña de muestreo y análisis de las plantas del Tanque Tenorio y del Parque Tangamanga presentadas hasta ahora en este capítulo permitió, además, caracterizar el régimen de carga orgánica y los valores típicos de DQOVS y DQOFB de las aguas residuales de estas plantas. La Tabla 5.15 (a) y (b) muestra la caracterización de las plantas por alta y baja carga de DQOFB.

Tabla 5.15. Caracterización de las plantas de tratamiento estudiadas en base al método elegido. (a) PPT y (b) PTT.

(a)PPT	Prueba	Fecha	Hora	DQO afluente planta (mg/L)	DQOVS afluente (mg/L)	DQOFB _{MEF}
Baja carga	2	Jul-06	02:00	256	104	90.3
	6	Jul-16	10:00	333	92.4	104
	10	Jun-15	04:00	634	156	146
	14	Jun-27	06:00	278	129	115
	Promedio				375	120
Alta carga	4	Jul-02	14:00	396	119	126
	8	Jul-13	18:00	451	140	96.2
	12	Jun-11	12:00	578	129	69.9
	16	Jul-18	22:00	523	152	133.1
	Promedio				487	135

(b) PTT	Prueba	Fecha	Hora	DQO afluente de proceso biológico (mg/L)	DQOVS afluente (mg/L)	DQOFB _{MEF}
Baja carga	1	Jul-04	10:00	213	102	95.8
	5	Jul-11	02:00	217	103	81.9
	9	Jun-13	08:30	161	88.5	67.4
	13	Jun-20	06:00	155	54.7	42.3
	Promedio				187	87
Alta carga	3	Jun-29	20:00	386	192	185
	7	Jul-09	12:00	202	107	94.7
	11	Jun-18	14:00	325	106	98.6
	15	Jun-25	16:00	376	209	188
Promedio				322	153	142



Como puede observarse en la Tabla 5.15, las franjas de alta y baja carga en cada planta se definieron de acuerdo al diseño de experimentos que se realizó (Tabla 5.9) y tomando como criterios los horarios de alta y baja carga que se definieron en el apartado 5.4.5, cuando se establecieron las franjas de evolución bihoraria del afluente para cada planta. De acuerdo con los datos de la Tabla 5.15, la DQO del afluente es muy variable y se pueden encontrar elevadas concentraciones de la misma en muestras de baja carga y viceversa. Además, pese a que la DQOVS y la DQOFB se encuentran en cierta proporción en relación con la DQO sus concentraciones pueden ser muy variables y no necesariamente coinciden las franjas de alta y baja carga de DQO, por ejemplo, las muestras 8 y 12 de la PPT son de AC y tienen una DQOFB más baja que la de cualquier muestra de baja carga.

En la PPT, en promedio, la DQOVS representa un 32.1 % y la DQOFB un 30.4 % de la DQO total en la BC, y un 27.7 % y 21.8 % para la AC respectivamente.

En la PTT (Tabla 5.15- b) se presenta la situación antes mencionada, algunas de las muestras de AC tienen DQOVS y DQOFB con baja concentración, tal es el caso de las muestras 7 y 11 que tienen concentraciones similares a las de las muestras de B.C. En promedio, para esta planta la DQOVS y la DQOFB representan respectivamente el 46.6% y 38.5 % para la BC y, 47.6 % y 43.9 % para la AC.

En general, las DQO para AC y BC son mayores en un 50.3 % y 33.8 % en la PPT que en la PTT, esto debido posiblemente a que en la PTT el afluente se muestreó después de haber recibido el tratamiento físicoquímico y que hay una cierta homogeneización previa, además no es lo mismo un AR cruda que un AR coagulada, floculada y sedimentada. Dado que se trata de plantas de tratamiento con características diferentes, la diferencia entre la DQOVS y DQOFB es muy grande en BC, 33.5 y 42.2 mg/L respectivamente, siendo mayor en la PPT. Sin embargo, la concentración de DQOVS y DQOFB de AC es mayor en la PTT por 19 y 35 mg/L respectivamente, pese a que la DQO promedio del afluente en AC es menor que en la PPT.

Las diferencias entre cada uno de los parámetros es más visible en la Figura 5.22.

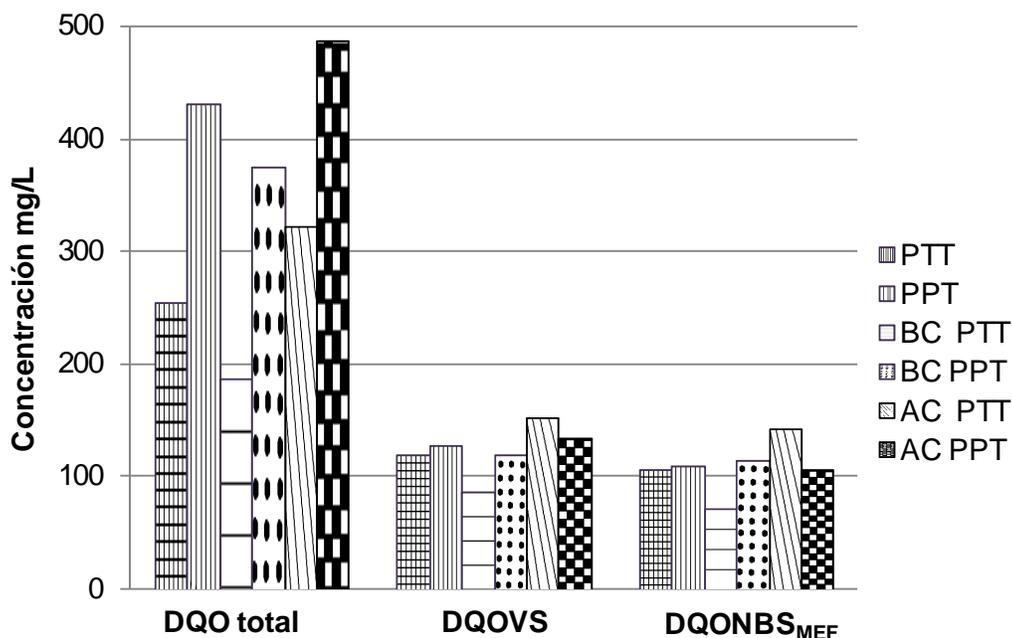


Figura 5.22. Gráfica de barras de la variabilidad de los parámetros comparativos de las dos plantas de tratamiento.

5.4.8. Resultados de la segunda campaña de muestreo en la planta del Parque Tangamanga.

Esta segunda campaña de muestreo se orientó a obtener una caracterización más completa de las aguas residuales de la planta RBS del Parque Tangamanga. Además, se aprovechó para determinar otra vez la DQONBS y la DQOFB del agua residual por los dos métodos establecidos por Mamais y por el método en reactor discontinuo con corrección por la DQONBS del LM original.

Los resultados completos de esta segunda campaña de muestreo aparecen en las Tablas 5.5-A y B del Anexo 5.5.

En la Tabla 5.16 se presentan los datos empleados para el cálculo de la DQONBS empleando la corrección por la aireación de LM por 4 horas, tiempo determinado durante las cinéticas de aireación.



Tabla 5.16. Datos empleados para el cálculo de la DQONBS empleando la corrección por aireación de LM en las muestras de la segunda campaña de muestreo.

Prueba	V_{AR} (mL)	V LM_{orig} (mL)	DQONBS- LM_{orig} aireado por 4 h (mg/L)	DQONBS de LM R1-LM y R2-LM (mg/L)	DQONBS _{ALM} (mg/L)
1	127	500	13.9	19.6	41.8
2	353	500	14.9	14.2	13.4
3	92.0	500	16.7	12.6	-9.7
4	126	500	11.6	10.9	8.20
5	371	500	17.4	20.1	23.7
6	111	500	18.6	20.4	28.2
7	191	500	10.2	17.1	34.9
8	142	500	8.8	28.0	95.3
Media			14.0	17.8	29.5

El cálculo de la DQONBS es un paso necesario para determinar la DQOFB_{ALM}. La Tabla 5.17, es una tabla comparativa de resultados de la DQOFB que se calculó a partir de los tres métodos que se pudieron hacer a partir de esta segunda campaña de muestreo.

Tabla 5.17. Calculo de la DQOFB por los tres métodos probados en la segunda campaña de muestreo.

Muestra	DQONBS _{MRD} (mg/L)	DQONBS _{ALM} (mg/L)	DQONBS _{MEF} (mg/L)	DQOVS Af. (mg/L)	DQOFB _{MRD} (mg/L)	DQOFB _{ALM} (mg/L)	DQOFB _{MEF} (mg/L)
1	19.6	41.8	22.4	141	122	99.1	119
2	14.2	13.4	18.0	48.9	34.6	35.5	30.8
3	12.6	-9.7	18.0	215	202.8	225	197
4	10.9	8.20	13.3	36.0	25.1	27.8	22.7
5	20.1	23.7	19.6	59.5	39.4	35.8	39.9
6	20.4	28.2	17.7	179	159	151	162
7	17.1	34.9	6.36	85.5	68.5	50.7	79.2
8	28.0	95.3	17.2	201	173	106	184
Media	17.8	29.5	16.6		103	91.3	104

Estadísticamente los valores promedio para la DQOFB por los tres métodos probados (empleando el efluente de la planta, corrigiendo con la DQONBS del licor mezclado aireado y de la prueba discontinua) son iguales dado que el estadístico t es menor que la t crítica a un intervalo de confianza del 95% a una y dos colas, y tienen una diferencia hipotética de medias igual a cero (ver resultados en las Tablas 5.5-C, D y E del Anexo 5.5).

Nuevamente las medias obtenidas del cálculo de la $DQOFB_{MEF}$ y $DQOFB_{MRD}$ son estadísticamente iguales, y la $DQOFB_{ALM}$ media es aproximadamente 13 mg/L menor. Una variación un poco mayor a la que se presentó en la primera campaña de muestreo. En la Figura 5.23 se presenta una gráfica con el comportamiento de la DQOFB por los tres métodos.

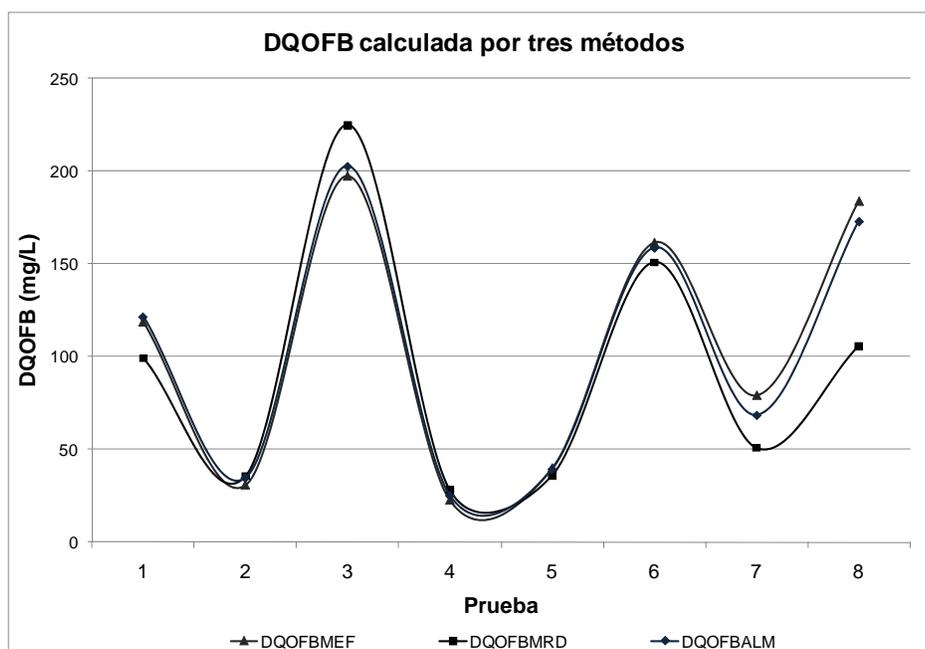


Figura 5.23. Gráfica comparativa de los tres métodos por los cuales se obtuvo la DQOFB del agua residual de la segunda campaña de muestreo

Tal como se observa en la Figura 5.23 la DQOFB tiene un comportamiento parecido entre MEF y MRD, y bastante similar entre ALM y los dos anteriores, excepto por unos pocos puntos. La tendencia es más clara que en la primera campaña de muestreo.

Nuevamente puede observarse en la Figura 5.24 (a), que no existe correlación entre los datos de la DQONBS MRD y MEF, confirmando lo observado en las 16 muestras de la campaña anterior, con un error estándar de 5.7 mg/L.



La regresión de la DQOFB obtenida a partir de las pruebas discontinua y la prueba estándar de Mamais, se muestra en la Figura 5.24 (b). A partir de pruebas de hipótesis se probó que estadísticamente la pendiente es igual a uno y la ordenada al origen es nula. Se obtuvo una correlación mejor que en las 16 muestras de la campaña anterior.

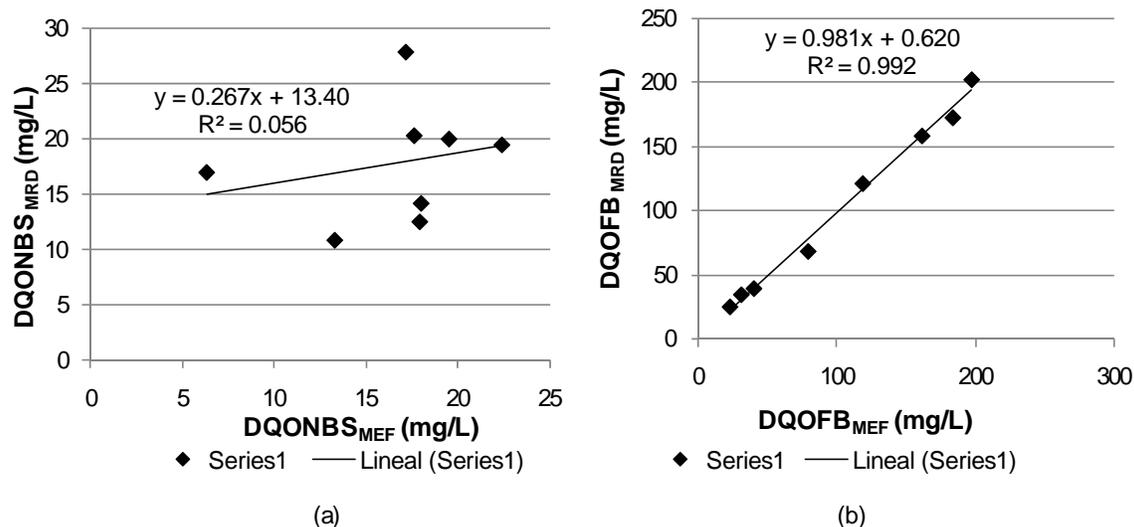


Figura 5.24. Gráficas de correlación entre: (a) DQONBS_{MRD} contra DQONBS_{MEF}, y (b) DQOFB_{MRD} contra DQOFB_{MEF}, obtenidos en la segunda campaña de muestreo.

A partir de los datos de la primera y segunda campaña de muestreo, se hizo un análisis conjunto para caracterizar la planta del parque Tangamanga en alta y baja carga. Estos datos pueden observarse en la Tabla 5.18.

La DQO total disminuyó en promedio 24 mg/L, una vez que se reunieron todos los resultados de las dos campañas de muestreo para la PPT. Los promedios de baja y alta carga fueron de 87 y 76 mg/L y de 141 y 121 mg/L para la DQOVS_{Af} y DQOFB_{MEF} respectivamente. La diferencia entre los promedios de baja y alta carga con respecto a las muestras de la primera campaña son menores para la BC (22 y 27 mg/L para DQOVS y DQOFB_{MEF} respectivamente), y por muy poco, mayores para la AC (2.0 y 7.0 mg/L para DQOVS_{Af} y DQOFB_{MEF} respectivamente).

Como puede observarse son pocas las muestras que presentan baja carga durante un día típico, lo cual atiende a la diversidad de actividades en una ciudad como San Luis Potosí y a la demanda de diferentes servicios a toda hora lo que como consecuencia trae la generación excesiva de residuos que en su mayoría son vertidos al sistema de drenaje y alcantarillado de la ciudad.



Tabla 5.18. Caracterización de la planta Tangamanga en alta y baja carga con las muestras de la primera y segunda campañas de muestreo.

PPT	Prueba	Fecha	Hora	DQO afluente planta (mg/L)	DQOVS afluente (mg/L)	DQOFB _{MEF} (mg/L)
Baja carga	2	Jul-06	02:00	256	104	90.3
	6	Jul-16	10:00	333	92.4	104
	14	Jun-27	06:00	278	129	115
	1	Oct-29	11:10	478	141	119
	2	Oct-29	08:30	151	48.9	30.8
	4	Oct-31	11:10	498	36.0	22.7
	5	Oct-23	13:45	184	59.5	39.9
	6	Oct-23	08:30	588	179	161
			Promedio	346	99	85
Alta carga	4	Jul-02	14:00	396	119	126
	8	Jul-13	18:00	451	140	96.2
	10	Jun-15	04:00	634	156	146
	12	Jun-11	12:00	578	129	69.9
	16	Jul-18	22:00	523	152	133
	3	Oct-31	16:30	693	215	197
	7	Oct-25	13:45	383	85.5	79.2
	8	Oct-25	16:30	471	201	184
			Promedio	516	150	129

En la Tabla 5.19, se recopilaron la DQO, DQOVS, DQONBS, DQOFB_{MEF} y las relaciones DQOVS/DQO, DQONBS/DQO y DQOFB_{MEF}/DQO para las 16 muestras de afluente de la Planta del Parque Tangamanga, así como las media de las 16 muestras y las medias de alta y baja carga para cada parámetro.

Como resumen de la caracterización del afluente de la Planta del Parque Tangamanga, la DQOVS varió entre 36 y 156 mg/L, con un promedio de 124 mg/L, representando un 30 % de la DQO (7.23 y 46.4%). La DQONBS_{MEF}, osciló entre 6.36 y 24.8 mg /L, con una media de 17 mg/L, con promedios de 16.5 y 18.1 mg/L para las franjas horarias de alta y baja carga, respectivamente.

La relación DQONBS_{MEF}/DQO en el afluente osciló entre 1.51% y 11.9%, con una media de 4.75% (3.15% y 6.36% por AC y BC respectivamente). La relación DQOFB_{MEF}/DQO en el afluente osciló entre 4.56% y 41.4%, con una media de 25.5% (25.2 % y 25.8% por AC



y BC respectivamente). Esta relación varió poco entre las franjas horarias, resultando en valores más altos durante horas de baja carga.

Tabla 5.19. Resumen de la DQO y sus fracciones analizadas en el afluente de la Planta RBS del Parque Tangamanga, en el conjunto de las dos campañas realizadas.

	DQO (mg/L)	DQOVS (mg/L)	DQONBS _{MEF} (mg/L)	DQOFB _{MEF} (mg/L)	Relación	Relación	Relación
					$\frac{DQOVS}{DQO}$ (%)	$\frac{DQONBS_{MEF}}{DQO}$ (%)	$\frac{DQOFB_{MEF}}{DQO}$ (%)
	256	104	14.0	90.3	40.6	5.47	35.3
	333	92.4	24.8	104	27.7	7.45	31.2
	278	129	13.9	115	46.4	5.00	41.4
	151	48.9	18.0	30.8	32.4	11.9	20.4
	184	59.5	19.6	39.9	32.3	10.7	21.7
	396	119	13.4	126	30.1	3.38	31.8
	451	140	22.4	96.2	31.0	4.97	21.3
	634	156	9.60	146	24.6	1.51	23.0
	578	129	22.5	69.9	22.3	3.89	12.1
	523	152	18.6	133	29.1	3.56	25.4
	478	141	22.4	119	29.5	4.69	24.9
	693	215	18.0	197	31.0	2.60	28.4
	498	36.0	13.3	22.7	7.23	2.67	4.56
	588	179	17.7	161	30.4	3.01	27.4
	383	85.5	6.36	79.2	22.3	1.66	20.7
	471	201	17.2	184	42.7	3.65	39.1
Media	431	124	17.0	107	30.0%	4.75%	25.5%
Media AC	516	150	16.5	120	29.1%	3.15%	25.2%
Media BC	346	99.0	18.1	85.0	30.8%	6.36%	25.8%

En la bibliografía se han reportado relaciones de DQOFB/DQO de $29 \pm 2\%$, $31 \pm 1\%$ y $28 \pm 2\%$ para aguas residuales municipales después de sedimentación primaria (Ziglio *et al.*, 2001), y para aguas residuales municipales 8.8% (Cokgör *et al.*, 1998), $9.1-68.2\%$ (Orhon y Cokgör, 1997), $4.6-17\%$ (Orhon *et al.*, 1997), $8-25\%$ (Rössle y Pretorius, 2001). En conclusión, las técnicas de fraccionamiento de la DQO aplicadas permitieron caracterizar más detalladamente la materia orgánica en el afluente de la Planta RBS del Parque Tangamanga, mostrando una composición de DQONBS y DQOVS que se corresponde bien con algunos de los valores de las aguas residuales municipales reportados en la bibliografía.



Conclusiones y recomendaciones

La evaluación y aplicación del método fisicoquímico de Mamais *et al.*, 1993, presentado en este documento como proyecto de investigación para la determinación de la fracción fácilmente biodegradable de la DQO de las aguas residuales municipales de la ciudad San Luis Potosí, logró obtener las siguientes conclusiones y recomendaciones:

1. Los resultados de la validación de la DQO permitieron comprobar que la técnica es muy robusta; se obtuvieron LD y LC que permiten cuantificar prácticamente todas las muestras de agua residual, licor mezclado y efluente, además de que la linealidad en las curvas preparadas por alto y bajo rango son excelentes ($r = 0.999$). Aunado a ello el error estándar de la técnica es considerablemente bajo (aprox. 0.002 mg/L).
2. Una vez que se validó el método estándar de la DQO en el LITAR, quedó resuelta la determinación confiable de la DQOVS por el método de Mamais, y se pudo aplicar a tantas muestras se requería.
3. Al aplicar el procedimiento de adición estándar en el método de Mamais no siempre se obtuvo una buena linealidad. La pendiente fue cercana a la unidad (aunque estadísticamente fue igual a uno); como consecuencia, la ordenada al origen y el corte con el eje X no daban el mismo valor. Una posible explicación es que, parte del acetato se adsorba en los SST del agua residual y/o en el precipitado de $Zn(OH)_2$. Sin embargo, la baja linealidad y las pocas muestras analizadas no permitieron comprobar esta hipótesis.
4. El lavado con AR sedimentada presentó varios inconvenientes prácticos, especialmente con valores altos de DQO y bajos de SSVLM: necesidad de manejar volúmenes excesivos de agua residual y lodo activado, además de los tiempos de lavado excesivos, al tener que sedimentar el agua residual; también, el AR sedimentada empleada en el lavado contribuye a la DQO y a la F/M del reactor discontinuo. Por lo anterior, se descartó este método de lavado como modificación al método de Mamais.



5. Los resultados obtenidos con esta modificación, indican que la DQONBS obtenida por este método (LAR) es parecida, aunque ligeramente mayor, a la del método MEF.
6. En el lavado de la biomasa con agua de la llave se obtuvieron valores estimados de DQONBS excesivamente altos, especialmente a cargas másicas bajas, lo que provoca una subestimación de la DQOFB. El análisis de los experimentos indica que la elevada DQONBS se produce por una liberación de DQO soluble de la biomasa, que podría deberse a la descomposición parcial de la misma, o a fenómenos osmóticos o de desorción, haciendo no confiable esta modificación.
7. La determinación de la DQONBS del LM original empleado en las pruebas en reactor discontinuo mostró que tras cuatro horas de aireación se produce una disminución desde 0.7 mg/L a 24.4 mg/L en la DQOVS del LM original (para el total de las muestras analizadas), lo que demuestra que una parte de la DQOVS del LM original es biodegradable. Sin embargo, este fenómeno no se reproduce a lo largo de toda la prueba de aireación, ya que en algunos casos se presentan aumentos en la DQOVS del LM, lo que pone en cuestión la fiabilidad del método ALM.
8. La DQONBS media obtenida por MEF y MRD en 16 muestras es la misma, aunque existe una gran incertidumbre sobre su determinación pues prácticamente no hay correlación entre los dos métodos lo que los hace no equivalentes. Aún así la DQONBS no afecta radicalmente la obtención de la DQOFB que demuestra tener una buena correlación por los dos métodos aplicados.
9. La concentración de $DQONBS_{ALM}$ es en promedio más alta (8.4 mg/L) y la $DQOFB_{ALM}$ más baja (10.5 mg/L) comparadas con las medias de los métodos MEF y MRD, sin embargo se obtuvieron valores negativos, lo cual no ocurrió con los otros métodos. También se obtuvo un negativo de $DQOFB_{ALM}$, debido probablemente a una DQONBS obtenida demasiado elevada, haciendo el método poco confiable.
10. En el conjunto de las muestras analizadas en la PTT y la PPT, existe una buena correlación entre la DQOFB determinada por los dos métodos propuestos por Mamais (MEF y MRD), dando una R^2 cercana la unidad, ordenada al origen nula y pendiente uno, lo que los hace métodos básicamente equivalentes, aunque un error estándar de 8.8 mg/L entre los dos métodos introduce algo de incertidumbre, especialmente a bajos valores de DQOFB.



11. La DQOFB en el afluente del proceso biológico de la PTT fue en promedio de 107 mg/L, con una relación DQOFB/DQO de 40.9%. En el afluente de la PPT se obtuvo una DQOFB promedio de 107 mg/L, para una relación DQOFB/DQO de 25.5%. La determinación de estos otros parámetros relacionados permitió caracterizar más detalladamente la materia orgánica en el afluente de la Planta RBS del Parque Tangamanga y en el afluente del proceso biológico de la Planta del Tanque Tenorio.

RECOMENDACIONES

El comportamiento de la biomasa lavada con agua de llave en la prueba de aireación de 24 h merece ser investigada con más detenimiento, para establecer la causa y el mecanismo por el que se produce la liberación de DQO y la naturaleza de esta materia orgánica soluble liberada. Para ello se sugiere un seguimiento detallado de la DQOVS en el LM y el agua de lavado, así como un seguimiento de la conductividad eléctrica del AR, el LM, el LM lavado y el contenido del reactor discontinuo.

La elevada variabilidad de resultados obtenida en la aireación del LM puede deberse a los tiempos de espera a que se somete antes de realizar las pruebas. Se requiere minimizar los tiempos de espera, y vigilar otras variables que pudieran causar dicha variabilidad, con el fin de poder estudiar con más detalle el proceso.

Referencias

- Anderson, E., Ginestet, P., Spérandio, M., Paul E. (2001). Influence of pre-treatments and recycled flows on the cod fractions of a wastewater: a case of study. *Water Sci. Technol.*, **43**, 11, 99-108.
- APHA (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th edition. American Public Health Association – American Water Works Association – Water Pollution Control Federation (APHA-AWWA-WEF). Washington D.C.
- Arreguín, C.F., Biswas, A.K., Talavera, R.A. (1996). Fortalecimiento de Capacidades Institucionales del Subsector Agua en México. Inst. Mex. Technol. Agua. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. Jiutepec.
- Asano, T., Smith, R.G., Tchobanoglous, G. (1990). Agua residual municipal: tratamiento y características del agua residual regenerada. En Mujeriego, R. (editor): Riego con agua residual municipal regenerada. Manual práctico. Universidad Politécnica de Cataluña y Generalitat de Cataluña. Barcelona (España).
- Barajas López, M.G. (2002). Eliminación biológica de nutrientes en un reactor biológico secuencial. Caracterización y estimulación de las fuentes de carbono del agua residual urbana. Tesis doctoral. Escola Técnica Superior d'Enginyers de Camins Canals i Ports de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Barajas, M.G., Knobelsdorf, J., Escalas, A., Mujeriego, R. (2003). Solubilization and fermentation in a modified VFA-Potential method. *Environ. Eng. Sci.*, **20**, 4, 329-336.
- Battistoni, P., Boccadoro, R., Bolzonella, D., Marinelli, M. (2003). An alternate oxic-anoxic process automatically controlled. Theory and practice in a real treatment plant network. *5th Specialized conference on small water and wastewater treatment systems*, 23-25 Septiembre 2002, Istanbul-Turkey. [En línea]. URL: <http://www.agsm.it/oggetti/Istnabul2002.PDF>

- Bernardes, R.S., Klapwijk, A. (1996). Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Sci. Technol.*, **33**, 3, 29-38.
- Bermeo Garay, M. (2005). Aguas Residuales: teoría de muestreo, análisis e interpretación de datos, Parte Experimental. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Ecuador.
- Bortone, G., Chech, J.S., Germirli, F., Bianchi, R., Tilche, A. (1993). Experimental approaches for the characterization of a nitrification/denitrification process on industrial wastewater. *Proc. 1st Int. Spec. Conf. on Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes*, Septiembre 27-28, París. 129-136.
- Carucci, A., Dionisi, D., Majone, M., Rolle, E., Smurra, P. (2001). Aerobic storage by activated sludge on real wastewater. *Water Res.*, **35**, 16, 3833-3844.
- CEA (2006). Plan Integral de Saneamiento y Reuso de las Aguas Tratadas, Saneamiento Integral y Reuso Industrial y en la Agricultura en San Luis Potosí. Comisión Estatal de Agua del Estado de San Luis Potosí.
- Chudoba J., Cech J.S., Farkac J., Grau P. (1985) Control of activated sludge filamentous bulking. Experimental verification of a kinetic selection theory. *Water Res.*, **19**, 2, 191-196.
- De Guardia, A., Brunet, S., Rougeau, D., Matejka, G. (2002). Fractionation and characterization of dissolved organic matter from composting green wastes. *Bioresource Technol.*, **83**, 181-187.
- Díaz de León Barroso U., Courjaret C. (2006). Saneamiento integral y reuso industrial y en la agricultura en San Luis Potosí. Comisión Estatal De Agua- Dégremont. *4th World Water Forum*. México.
- Dircks K., Pind P.F., Mosbæk H., Henze M. (1999). Yield determination by respirometry- The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. *Water SA*, **25**, 1, 69 – 74.

- Dold, P.L., Ekama, G.A., Marais, G.V.R. (1980) A general model for the activated sludge process. *Prog. Wat. Tech.* **12**, 47-77.
- Dold, P.L., Marais, G.A. (1986) Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC Task Group. *Water Sci. Technol.*, **18**, 6, 63-89.
- Dockhorn, T., Dichtl, N., Kayser, R. (2001). Comparative investigations on cod-removal in sequencing batch reactors and continuous flow plants. *Water Sci. Technol.*, **43**, 3, 45-52.
- Dulekgurgen E., Doğruel S., Karahan Ö., Orhon D. (2006). Size distribution of wastewater cod fractions as an index for biodegradability. *Water Res.* **40**, 273-282.
- Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, G.V.R. (1986) Procedures for determining influent cod fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Sci. Technol.*, **18**, 91-114.
- EPA (1993). Manual of nitrogen control. EPA/625/r-93/010. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA.
- Escalante, V., Cardoso, L., Ramírez, E., Moeller, G., Mantilla, G., Montecillos, J., Servín, C., Villavicencio, F. (2002). El reuso del agua residual tratada en México. *Seminario internacional sobre métodos naturales para el tratamiento de aguas residuales*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Escalas Cañellas, A. (2002). Estudi de compostos orgànics volàtils en una estació depuradora d'aigües residuals. Guadayol Cunill, Jose Maria (director). Josep Caixach Gamisans (director/a). Tesi doctoral. Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Eurachem Guide (1998). The fitness for purpose of analytical methods. [En línea]. URL: <http://www.eurachem.org/guides/valid.pdf>
- Ginestet, P., Maisonnier, A., Spérandio, M. (2002). Wastewater cod characterization: biodegradability of physico-chemical fractions. *Water Sci. Technol.*, **45**, 6, 89-97.

- Goel, R., Mino, T., Satoh, H., Matsuo, T. (1998). Intracellular Storage Compounds, oxygen uptake rates and biomass yield with readily and slowly degradable substrates. *Water Sci. Technol.*, **38**, 8-9, 85-93.
- Guellil, A., Thomas, F., Block, J.C., Bersillon, J.L., Ginestet, P. (2001). Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. *Water Res.* **35**, 1, 143-150.
- Harris, D.C. (2001) *Exploring Chemical Analysis*. Segunda Edición. W.H. Freeman and Company. USA.
- Harvey, D. (2002). *Química Analítica Moderna*. Editorial Mc Graw-Hill Interamericana. España.
- Henry, J.G., Heinke, G.W. (1999). *Ingeniería ambiental*. Prentice hall hispanoamericana, S.A.
- Henze, M., Grady, C., Gujer, W., Marais, G., Matsuo, T. (1987). Activated Sludge Model No. 1. Scientific and Technical Report No. 1, IAWPRC, London.
- Henze, M. (1992). Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. *Water Sci. Technol.* **25**, 6, 1-15.
- Henze, M., Grady, C., Gujer, W., Marais, G., Matsuo, T. (1999). Activated Sludge Model No. 2d (ASM2d). *Water Sci. Technol.*, **39**, 1, 165-182.
- Hilleboe, H.E. (1993). *Manual of instruction for sewage treatment plant operators*. New York State Department of Health. Albany N.Y., United States. Versión española, Editorial Limusa S.A. de C.V.
- Hu, Z., Wentzel, M.C., Ekama, G.A. (2000) External nitrification in biological nutrient removal activated sludge systems. *Water S.A.*, **26**, 2, 225- 238. [En línea] URL: <http://www.wrc.org.za/archives/watersa%20archive/2000/April/1218.pdf>
- Horwitz, W. (1982). Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Anal. Chem.* **54**, 67A-76A.

- Kappeler, J., Gujer W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling. *Water Sci. Technol.* **25**, 6, 125-140
- Khan, E., Subramania-Pillai S. (2006). Effect of leaching from filters on laboratory analyses of collective organic constituents. *Water Environmental Foundation.* 901- 918.
- Lagarde, F., Tusseau-Vuillemin, M., Lessard, P., Héduit, A., Dutrop, F., Mouchel J.M. (2005). Variability estimation of urban wastewater biodegradable fractions by respirometry. *Water Res.*, **35**, 4768-4778.
- Lesouef, A., Payraudeau, M., Rogalla, F., Kleiber, B. (1992). Optimizing nitrogen removal reactor configurations by on-site calibration of the IAWPRC Activated Sludge Model. *Water Sci. Technol.* **25**, 6, 105-124.
- Lubello, C., Gori, R. (2004) Membrane bio-reactor for advanced textile wastewater treatment and reuse. *Water Sci. Technol.*, 50, 2, 113-119.
- Mamais, D., Jenkins, D., Pitt, P. (1993) A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble cod in municipal wastewater. *Water Res.* **27**, 1, 195-197.
- Marani, D., Renzi, V., Ramadori, R., Brauguglia, C.M. (2004). Size fractionation of cod in urban wastewater from a combined sewer system. *Water Sci. Technol.*, **50**, 12, 79-86.
- Margalef, R. (1998) *Ecología*. Ediciones Omega.
- Metcalf, Eddy. (1998) *Ingeniería Sanitaria: redes de alcantarillado y bombeo de aguas residuales*. Editorial Mc Graw-Hill. Vol. 1.
- Miller J.N., Miller J.C. (2002) *Estadística y quimiometría para química analítica*. Prentice Hall.
- Mino, T., San Pedro C., Delfin, Matsuo, T. (1995). Estimation of the rate of slowly biodegradable COD (SBCOD) hydrolysis under anaerobic, anoxic and aerobic conditions by experiments using starch as model substrate. *Water Sci. Technol.* **31**, 2, 95-103.

- Nicholls, H.A., Pitman, A.R., Osborn, D.W. (1985). The readily biodegradable fraction of sewage: its influence on phosphorus removal and measurement. *Water Sci. Technol.* **17**, Paris, 73-87.
- NLM (2006). Toxnet Home – Hazardous Substances Database (HSDB) [En línea]. Página mantenida por la National Library of Medicine, de los EU. Consulta por web, URL: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>> [Consulta el 13 de Agosto de 2006].
- Odum, Eugene P. (1999). *Ecología*. México, Omega.
- Orhon, D., Artan, N., Cimsit, Y. (1989). Concept of soluble residual product formation in the modeling of activated sludge. *Water Sci. Technol.*, **21**, 4-5, 339-350.
- Orhon D., Artan, N. (1994) Modelling of activated sludge systems. Lancaster: Technomic.
- Orhon, D., Cokgör, E.U. (1997) COD fractionation in wastewater characterization- the state of the art. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **68**, 283-293.
- Orhon, D., Ateş, E., Sözen S., Cokgör E.U. (1997) Characterization and cod fractionation of domestic wastewaters. *Environ. Pollut.*, **95**, 2, 191-204.
- Orhon, D., Karahan, Ö., Sözen, S. (1999). The effect of residual microbial products on the experimental assessment of the particulate inert cod in wastewaters. *Water Res.* **33**, 14, 3191-3203.
- Orhon, D., Didem, O., Güclü, I. (2002). Characterization and biodegradation of settleable organic matter for domestic wastewater. *Water SA.* **28**, 3, 299-305. [en línea]. URL: <http://www.wrc.org.za>.
- Park, J.K., Wang J., Novotny, G. (1997). Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. Wisconsin department of natural resources. Research report 174.
- Pitman, A.R. (1991). Design considerations for nutrient removal activated sludge plants. *Water Sci. Technol.* **23**, 781-790.

- Real Academia de la Lengua (2006). Diccionario de la Lengua Española. 22^a edición [en línea]. URL: <http://rae.es/>
- Roeleveld, P.J., van Loosdrecht, M.C.M. (2002). Experience with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands. *Water Sci. Technol.* **45**, 6, 77-87.
- Rössle, W.H., Pretorius, W.A. (2001). Wastewater characterization. *Water S.A.*, **27**, 3, 405-412. [en línea]. URL: <http://www.wrc.org.za>
- Rubinson, J.F., Rubinson K.A. (2000). *Química Analítica Contemporánea*. Prentice Hall Hispanoamericana, México.
- Sanpedro, D.C., Mino, T., Matsuo, T. (1994). Evaluation of the rate of hydrolysis of slowly biodegradable COD (SBCOD) using as substrate under anaerobic, anoxic and aerobic conditions. *Water Sci. Technol.*, **30**, 11, 191-199.
- Siebritz, I.P., Ekama, G.A., Marais, G.v.R. (1983) A parametric model for biological excess phosphorus removal. *Water Sci. Technol.*, **15**, 127-152.
- Síntesis de la Legislación de la Unión Europea. [en línea]. URL: <http://europa.eu/scadplus/leg/es/s15000.htm>.
- Smith, R. , Smith T. (2001). *Ecología*. 4ta. Edición. Adisson-Wesley.
- Sollfrank, U., Gujer, W. (1991) Characterisation of domestic wastewater for mathematical modeling of the activated sludge process. *Water Sci. Technol.* **23** Kyoto, 1057-1066.
- Spanjers, H., Vanrolleghem, P. (1994). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Sci. Technol.* **31**, 2, 105-114.
- Spérandio, M., Paul, E. (2000). Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in varios S_o/X_o ratios. *Water Res.*, **4**, 1233-1246.

- Spérandio, M., Urbain, V., Ginestet, P., Audic, M.J., Paul, E. (2001). Application of COD fractionation by a new combined technique: comparison of various wastewaters and sources of variability. *Water Sci. Technol.*, **43**, 1, 181-190.
- Tasli, R., Orhon, D., Artan, N. (1999). The effect of substrate composition on the nutrient removal potential of sequencing batch reactors. *Water S.A.*, **25**, 3, 337-344.
- Van Haandel, A.C., Ekama, G.A. y Marais, G.V.R. (1981). The activated sludge process part 3- single sludge denitrification. *Water Res.* **15**, 1135-1152.
- van Niel, W.J., Robertson L.A., Kuenen J.G. (1995). Rapid short-term poly- β -hydroxybutyrate production by *Thiosphaera pantotropha* in the presence of excess acetate. *Enz. Microb. Tech.*, **17**, 11, 977-982.
- Vanrolleghem, P.A., Spanjers, H., Petersen, B., Ginestet, P., Takacs, I. (1999) Estimating (combinations of) activated sludge model no. 1 parameters and components by respirometry. *Water Sci. Technol.* **39**, 1, 195-214.
- Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T. (2002). Biodegradability of wastewater – a method for cod- fractionation. *Water Sci. Technol.* **45**, 3, 25-34.
- Wentzel, M.C., Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, R. (1990). Biological excess phosphorus removal- steady state process design-. *Water S.A.*, **16**, 1, 29-48.
- Wentzel, M.C., Mbewe A., Ekama, G.A. (1995). Batch test for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal waste waters. *Water S.A.*, **21**, 2, 177-183.
- Wentzel, M.C., Mbewe, M., Lakay, M.T. y Ekama, G.A. (1999) Batch test for characterization of the carbonaceous materials in municipal wastewaters. *Water S.A.*, **25**, 3, 327-334. [en línea]. URL: <http://www.wrc.org.za>.
- Witteborg, A., Last, A., Hamming, R., Hemmers, I. (1996). Respirometry for determination of the influent Ss-concentration. *Water Sci. Technol.*, **33**, 1, 311-323.



REFERENCIAS

-
- Xu, S., Hasselblad, S. (1996). A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater. *Water Res.*, **30**, 4,1023-1025.
- Ziglio, G., Andreottola, G., Foladori, P. y Ragazzi, M. (2001) Experimental validation of a single –our method for wastewater RBCOD characterization. *Water Sci. Technol.*, **43**, 11, 119-126.
- Zhiqiang, H., Kartik, C., Barth, F.S., Domenico, G. (2002). Evaluation of a rapid physical-chemical method for the determination of extant soluble COD. *Water Res.*, **36**, 617-624.



Anexo 2.2.

Tabla 2.1. Límites máximos permisibles de descarga de contaminantes a los cuerpos de agua.

Límites máximos permisibles para contaminantes básicos																				
Parámetros (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras						Suelo		HUMEDALES NATURALES (B)	
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola A)		S (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Temperatura °C (1)	N.A	N.A	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A.	N.A.	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Materia Flotante (3)	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A	N.A	1	2
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	100	175	75	125	75	125	N.A	N.A	75	125
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	100	200	75	150	75	150	N.A	N.A	75	150
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A	N.A	N.A.	N.A.	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A	N.A	N.A.	N.A.	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.



Tabla 2.2. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros

Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros																				
Parámetros (*)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras						Suelo			
	Uso en riego agrícola (a)		Uso público urbano (b)		Protección de vida acuática (c)		Uso en riego agrícola (b)		Uso público urbano (c)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (a)		Recreación (b)		Estuarios (b)		Uso en riego agrícola (a)			
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuro	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total.

P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual N.A. = No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.



Anexo 2.1.

CONSTITUCIÓN POLITICA DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS TITULO QUINTO DE LOS ESTADOS DE LA FEDERACION Y DEL DISTRITO FEDERAL

Artículo 115

Los estados adoptaran, para su régimen interior, la forma de gobierno republicano, representativo, popular, teniendo como base de su división territorial y de su organización política y administrativa el municipio libre. Conforme a esto establece en su apartado III inciso a lo siguiente:

III. Los municipios tendrán a su cargo las funciones y servicios públicos siguientes:
a) agua potable, drenaje, alcantarillado, tratamiento y disposición de sus aguas residuales;

CONSTITUCIÓN POLITICA DEL ESTADO DE SAN LUIS POTOSÍ TITULO PRIMERO DEL ESTADO, SU FORMA DE GOBIERNO, SOBERANIA Y TERRITORIO

Artículo 15

Todos los habitantes del Estado tienen derecho a gozar de un ambiente sano, por lo que, en la esfera de su competencia y concurrentemente con los Ayuntamientos, el Gobierno del Estado llevará a cabo programas para conservar, proteger y mejorar los recursos naturales de la entidad, así como para prevenir y combatir la contaminación ambiental. Las leyes que al efecto se expidan serán de orden público e interés social y fomentarán la cultura de protección a la naturaleza, el mejoramiento del ambiente, el aprovechamiento racional de los recursos naturales y la protección y propagación de la flora y fauna existentes en el territorio del Estado.



Tabla 2.3. Límites máximos permisibles de descarga a sistemas de alcantarillado.

Parámetros (mg/L, excepto cuando se especifique otra)	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mL/L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Niquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Tabla 2.4. Promedio mensual de microorganismos patógenos en el agua para su reuso.

Tipo de reuso	Coliformes fecales NMP/100 mL	Huevos de helminto (h/l)	Grasas y aceites (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	SST (mg/L)
Servicios al público con contacto directo	240	≤ 1	15	20	20
Servicios al público con contacto indirecto	1,000	≤ 5	15	20	30

Tabla 2.5. Concentraciones permitidas de descarga de fosforo y nitrógeno de acuerdo con la normatividad de la Comunidad Europea.

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción ⁽¹⁾
Fósforo total (de 10 000 a 100 000 hab-eq)	2 mg P/L	80
Fósforo total (> 100 000 hab-eq)	1 mg P/L	80
Nitrógeno total ⁽²⁾ (de 10 000 a 100 000 hab-eq)	15 mg N/L	70-80
Nitrógeno total ⁽²⁾ (>100 000 hab-eq)	10 mg N/L	70-80

(1) Reducción relacionada con la carga de caudal de entrada

(2) Nitrógeno total equivale a la suma de nitrógeno Kjeldahl total, nitrógeno en forma de nitrato y en forma de nitrito.



Anexo 3.1. Protocolo para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Índice

Introducción
Parte 1: Fundamento
Parte 2: Aparatos y Material
Parte 3: Reactivos y su preparación
Parte 4: Procedimiento
Parte 5: Cálculos
Referencias

Introducción

La demanda química de oxígeno (DQO) es una medida que generalmente se utiliza para determinar la cantidad de contaminantes en las aguas residuales y en las aguas naturales; y se define como la cantidad de materia orgánica e inorgánica que es susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte (Bermeo, 2005).

Existen algunas otras medidas analíticas que pueden utilizarse con este propósito como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (COT) y la demanda total de oxígeno (DTO). La DBO se refiere al consumo de oxígeno de los microorganismos en el agua bajo ciertas condiciones, el COT es una medida del carbono orgánico de una muestra y la DTO es una medida de la cantidad de oxígeno consumido por todos los elementos de una muestra cuando la oxidación completa se alcanza (Bermeo, 2005).

Todas estas medidas se pueden correlacionar con la DQO, sin embargo la DQO presenta algunas ventajas; entre las que se mencionan:

1. El ensayo de la DQO puede incluir la demanda de oxígeno ejercida por algunos compuestos inorgánicos que son susceptibles a la oxidación con dicromato. El ensayo del COT no incluye la demanda de oxígeno por algunos de esos compuestos inorgánicos como son ion ferroso, sulfuros, sulfitos y nitrógeno.
2. El ensayo de DBO puede verse afectado por la temperatura, pH, dilución, compuestos tóxicos y otros; mientras que la DQO no está sujeta a este tipo de variables.



3. La mayor ventaja de la técnica de la DQO es su corto tiempo de análisis, mientras que la DBO tarda días, la DQO puede hacerse en aproximadamente 3 horas.

Esta técnica permite evaluar la cantidad de oxígeno total requerido para la oxidación de la materia orgánica en CO_2 y agua; y es específica de un oxidante que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas (APHA, 1998).

Debido a sus propiedades químicas únicas, el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es el oxidante específico para tal propósito, gracias a su elevado potencial redox y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras.

El método a reflujo cerrado (Standard Methods, sección 5520 D APHA, 1998), que es el que a continuación se describe, es un método económico en cuanto al uso de reactivos y a la generación de pequeñas cantidades de residuos peligrosos, aunque para obtener resultados reproducibles requiere que las muestras tengan una muy buena homogeneización por su contenido de sólidos suspendidos.

Parte 1: Fundamento

Una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos son oxidados cuando una muestra se somete a digestión. Si la muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); el ion dicromato oxida el material orgánico en la misma. Esto resulta en el cambio de cromo del estado hexavalente al trivalente. Ambas especies de cromo son coloreadas y se absorben en la región visible del espectro. El ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorbe fuertemente en la región de 400 nm, mientras que el ion cromo (Cr^{3+}) se absorbe mucho menos en esa región; éste se absorbe más bien en la región de 600 nm, donde el ion dicromato no tiene absorción (APHA, 1998).

Cuando se tienen muestras con una concentración elevada de DQO, cuyas concentraciones estén entre 100 y 900 mg/L, aumenta la formación de ion cromo por lo tanto las muestras deben leerse a 600 nm. En el caso contrario, cuando las muestras contienen una DQO baja, es decir con concentraciones menores a 90 mg/L, la región del espectro para leer las muestras será la de 420 nm, debido a que la formación de Cr^{3+} es menor. Por la absorción que tienen las muestras en las dos diferentes longitudes de onda, se pueden definir dos rangos de trabajo, alto a 600 nm y bajo a 420 nm (APHA, 1998).

Después de la digestión, el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y el ion cromo (Cr^{3+}) se miden espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.



Todas las muestras con una DQO muy baja o con un contenido muy heterogéneo de sólidos deben analizarse por triplicado para obtener información más confiable.

Parte 2: Materiales y Equipos

El material y el equipo que se utilizan para la realización de esta prueba se enlistan en la Tabla 3.1-1. La lista de material dependerá completamente de la cantidad de muestras diferentes que se vayan a tratar o de las veces que se requiera hacer el experimento. En la lista se menciona el material básico para la preparación de reactivos, curvas de calibración de alto y bajo rango, medición de una muestra afluyente y una de efluente.

Tabla 3.1-1. Lista de Material y equipo utilizados

Material utilizado	Aparatos
3 Matraces aforados de 1 L	Pipeta de precisión 1-10 mL
Matraz aforado de 500 mL	Espectrofotómetro
4 Matraces aforados de 25 mL	Reactor para DQO
7 Matraces aforados de 100 mL	Balanza analítica
2 Vasos de precipitados de 600 mL	Placa de agitación
2 Vasos de precipitados de 250 mL	
11 Vasos de precipitados de 50 mL	
4 Vasos de precipitados de 100 mL	
Puntas para pipeta	
Vidrio de reloj	
Cazoletas de aluminio	
Agitadores magnéticos	
45 Tubos viales de 16 x100mm (aprox.)	
2 Frascos ámbar con tapa de seguridad	

Parte 3: Reactivos y su preparación

La lista general de los reactivos utilizados en esta prueba se encuentra en la Tabla 3.1-2. Esta lista de reactivos es la establecida en la determinación de la DQO de acuerdo al método del dicromato de potasio del Standard Methods (APHA, 1998).

Tabla 3.1-2. Lista de reactivos

Reactivo	Fórmula
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$
Sulfato de plata	Ag_2SO_4
Ácido sulfúrico concentrado	H_2SO_4
Sulfato de mercurio	$HgSO_4$
Biftalato de potasio	$HOOC-C_6H_4-COOK$
Agua destilada grado reactivo	H_2O



A partir de estos reactivos se preparan las soluciones que se listan en la Tabla 3.1-3. Dichas soluciones son las que se emplean directamente en la determinación de la DQO de una muestra. Su preparación se describe a continuación.

Tabla 3.1-3. Lista de soluciones que se emplean en la determinación de la DQO

Soluciones	Fórmula	Concentración
1. Solución de digestión de alto rango	$K_2Cr_2O_7-HgSO_4-$	-
2. Solución de digestión de bajo rango	H_2SO_4	
3. Reactivo ácido sulfúrico-sulfato de plata	$Ag_2SO_4-H_2SO_4$	5.5 g Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4
4. Solución patrón de biftalato de potasio	$HOOC-C_6H_4-COOK$	500 mg/ L

1. Solución de digestión de alto rango.- Antes de preparar la solución, el dicromato de potasio debe someterse a secado en estufa por espacio de 2 h a 150°C. Una vez que se ha secado el dicromato se pasa al desecador para evitar que absorba humedad. Cuando el dicromato se ha secado y ha estado en el desecador por un tiempo mínimo de 10 minutos, se toma una cazoleta de aluminio y se tara en la balanza analítica y se pesan **10.216 g** de dicromato que se disolverán en 500 mL de agua destilada. Enseguida se pesan 33.3 g de sulfato de mercurio y añaden a 167 mL de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de mercurio es conveniente pesarlo en vidrio de reloj, debido a que tiende a corroer las cazoletas de aluminio ocasionando la contaminación del reactivo. En el caso del ácido sulfúrico, se debe tener especial cuidado en su manejo, ya que es un reactivo sumamente peligroso y puede ocasionar serias lesiones y quemaduras sobre todo en la piel, por lo que debe utilizarse bata, lentes de seguridad, cubre bocas y guantes de látex.

El reactivo preparado con sulfato de mercurio y ácido sulfúrico tarda mucho en disolver, por lo que la mayor parte del tiempo se utiliza sin disolver completamente.

Cuando ya se ha disuelto el dicromato en el agua, se une con el reactivo de sulfato de mercurio y ácido sulfúrico en un matraz aforado de 1 L, con mucho cuidado pues hay gran desprendimiento de calor. Se debe tratar en la medida hacerlo pausadamente. Una vez que se ha logrado combinar ambas sustancias, se afora a 1 L, se deja enfriar y se traspasa a un frasco ámbar con tapa de seguridad.

2. Solución de digestión de bajo rango.- Esta solución se prepara exactamente igual que la anterior, sólo que en este caso sólo se pesan **1.022 g** de dicromato de potasio.



Las soluciones de digestión pueden utilizarse sin ningún problema durante un periodo de 3 meses, después de ese tiempo es conveniente realizar nuevas curvas de calibración para determinar la variación de la pendiente, cuando ésta no es mayor a un 5% pueden seguir empleándose las soluciones.

- 4. Sulfato de plata- ácido sulfúrico.-** Este reactivo se prepara midiendo 350 mL de ácido sulfúrico concentrado en una probeta de vidrio de 500 mL y se vacía en un matraz volumétrico de 500 mL. En una cazoleta de aluminio se pesan 3.542 g de sulfato de plata y se transfieren al matraz, cuidando que las partículas del reactivo no queden pegadas en el cuello del matraz.

Este reactivo se deja reposar de uno a dos días antes de utilizarse, para permitir la disolución del sulfato de plata. Por lo que es conveniente prepararlo uno o dos días antes de ser utilizado.

- 4. Solución de biftalato de potasio.-** Esta solución se emplea para la preparación de las curvas de calibración, debido a que esta probado que el biftalato tiene una DQO teórica de 1.176 mg O₂/mg. La solución se prepara pesando en una cazoleta de aluminio **0.425 g** de biftalato, se disuelve en un vaso de 600 mL utilizando agitadores magnéticos y placa de agitación. Una vez que se ha disuelto el biftalato se vierte a un matraz volumétrico de 1 L y se afora hasta la marca en el cuello del matraz, teniendo cuidado de que el menisco quede sobre la línea. Antes de terminar de aforar se recomienda hacer 2 o 3 lavados del vaso con agua destilada y verterlos también en el matraz. Esta solución tendrá una concentración de DQO de 500 mg/L, y podrá almacenarse en refrigeración por un periodo no mayor a una semana.

Parte 4: Procedimiento

A continuación se detalla el procedimiento a seguir durante la realización del método en el laboratorio, primero en la preparación de estándares de biftalato a partir de la solución patrón para la realización de curvas de calibración y posteriormente para su aplicación en muestras reales de agua residual afluyente y efluente.

4.1 Curvas de calibración

Las curvas de calibración se preparan cada que se preparen nuevas soluciones de digestión.



Se deben preparar al menos cinco estándares a partir de la solución patrón de biftalato de potasio con equivalentes de DQO que cubran cada rango de concentración. Se debe procurar hacer las mediciones con la misma pipeta y con el mismo procedimiento para evitar la acumulación de errores.

Antes de la preparación de los estándares se deben establecer las concentraciones de cada estándar y calcular el volumen de solución patrón que se va a utilizar en cada estándar.

En general se van a trabajar estándares con concentraciones de 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L para el alto rango preparados en matraces aforados de 25 mL; se pueden preparar estándares de concentración mayor a 500 mg/L, mediante el pesado directo de biftalato de potasio. Para el bajo rango, se preparan estándares de 5, 10, 15, 30, 50, 70 y 90 mg/L en matraces aforados de 100 mL.

A manera de ejemplo; se busca el volumen de solución patrón con concentración de 500 mg/L, que se requiere para obtener un estándar de 100 mg/L en un matraz aforado de 25 mL y un estándar de 10 mg/L en un matraz aforado de 100 mL, los cálculos serían los siguientes:

$$V_{100\text{mg/L}} = \frac{(100\text{ mg/L})(25\text{mL})}{500\text{ mg/L}} = 5\text{ mL}$$

$$V_{2-10\text{mg/L}} = \frac{(10\text{ mg/L})(100\text{mL})}{500\text{ mg/L}} = 2\text{ mL}$$

De manera que el volumen de solución patrón que se requiere para preparar un estándar de 100 mg/L de concentración, en un matraz aforado de 25 mL, es 5 mL; y el volumen que se requiere para preparar una solución estándar de 10 mg/L en un matraz aforado de 100 mL a partir de una solución patrón con concentración de 500 mg/L, es 2 mL.

Los volúmenes para las demás concentraciones se calculan de la misma manera.

Una vez que se han calculado los volúmenes se pueden preparar los estándares para cada concentración en cada rango. Se toman dichos volúmenes con la pipeta de precisión y se vacían en matraces aforados de 25 y 100 mL según sea el caso y se afora con agua destilada hasta la marca del cuello del matraz de manera que el menisco quede sobre la línea; para evitar acumulación de errores se pueden limpiar las gotas de agua que puedan quedar adheridas al cuello del matraz evitando tocar el menisco de la solución y sólo hasta después de aforado se agita el matraz.



En el caso de la preparación de los estándares del alto rango se manejan volúmenes mayores a 10 mL, si en el laboratorio se cuenta con pipetas volumétricas que midan cada uno de los volúmenes que se calculen se recomienda utilizarlas. Pero en el caso de que se cuente solo con una pipeta similar a la que se tiene en el LITAR que mide sólo de 1 a 10 mL, los volúmenes mayores a 10 mL se medirán primero el volumen mayor (10 mL) y de ahí se añadirá el volumen faltante ya sea 2, 4, 5, 6, 8 mL, etc.

4.2 Preparación de viales

Para determinar la DQO y leer la concentración de la misma en espectrofotómetro se utilizan tubos viales Hach de 16x100mm. Los viales deben ser completamente transparentes y no tener ralladuras en el interior o el exterior que puedan alterar la lectura de la absorbancia. Se lavan únicamente con el jabón común de laboratorio, sin tallar y deben enjuagarse muy bien con agua destilada. Cuando por algún motivo los tubos estén demasiado sucios se llenan con mezcla crómica y se dejan reposar por un día, después se pueden lavar como normalmente se lavan.

Cada vial debe llenarse con 1.5 mL de solución de digestión de alto o bajo rango según sea el caso, 3.5 mL de reactivo de $H_2SO_4-AgSO_4$ y 2.5 mL de muestra. La muestra será estándar de biftalato de potasio si se va a preparar una curva de calibración y afluente o efluente si se trabaja con muestras reales de agua residual.

Después de que se llenan los viales se agitan ligeramente para un buen mezclado de los reactivos con las muestras. Debe tenerse cuidado en la manipulación de los viales, ya que suelen alcanzar temperaturas elevadas cuando se mezclan los componentes.

Cuando se trata de efluentes o muestras de las cuales se tiene certeza que tendrán una DQO baja o que no rebasaran los límites de concentración de la curva de calibración, siempre deben utilizarse los 2.5 mL de muestra. En muchas ocasiones las muestras de afluente tienen una DQO muy elevada o una gran cantidad de sólidos, esto puede inferirse por observación sencilla de la muestra, cuando el agua residual afluente tiene un muy color muy oscuro; en tal caso se debe utilizar un volumen menor de muestra (0.5 o 1.0 mL por ejemplo) para evitar que la concentración tenga que calcularse por extrapolación de la curva de calibración y no es necesario hacer cálculos extras, pues en la ecuación 3.1 únicamente se sustituye el volumen de muestra utilizado.

En el caso de muestras con exceso de DQO, como el licor mezclado, se puede recurrir a dilución de la muestra para evitar la situación antes mencionada y la concentración obtenida solamente se multiplica por el factor de dilución empleado.



Todas las muestras que se leerán en alto rango se preparan por duplicado y todas las de bajo rango por triplicado, esto principalmente por que la curva de alto rango es mucho más robusta que la de bajo rango y trabajar con concentraciones bajas es más susceptible de error.

4.3 Lectura de viales

Antes de adicionar los viales con 2.5 mL de muestra o de estándares, se deben preparar blancos, que servirán como referencia para hacer una corrección por la posible DQO que pueda tener el agua destilada o los reactivos utilizados en la preparación de las soluciones de digestión.

Para la curva y las lecturas en bajo rango, se prepara un vial con los reactivos de digestión y en lugar de muestra se ponen 2.5 mL de agua destilada y se mete a digestión junto con los viales con muestra. La lectura en el espectrofotómetro se hace ajustando la longitud de onda en 420 nm y ajustando a cero el aparato con un vial que contiene únicamente agua destilada. Para la curva y las lecturas en alto rango, se preparan dos viales con sus respectivos reactivos de digestión y en lugar de muestra se añaden 2.5 mL de agua destilada. Uno de los viales se lleva a digestión (se etiqueta como blanco digerido) y el otro no. Cuando se hacen las lecturas a 600 nm, el aparato se ajusta a cero con el blanco que no se ha digerido y enseguida se lee el blanco digerido.

Es conveniente que cuando se van a hacer varias lecturas en el espectrofotómetro, se introduzca, cada 3 o 5 muestras que se leen, nuevamente el blanco para comprobar que no se ha desajustado el aparato y que no se están haciendo lecturas erróneas. En caso de que haya variado la lectura del blanco, se vuelve a ajustar a cero, se lee el blanco digerido de nuevo y se continúa con la lectura y registro de las absorbancias de la muestra.

Parte 5: Cálculos

Los primeros cálculos que deben hacerse para la curva de calibración, son determinar los miligramos de oxígeno en el volumen final de muestra. Este cálculo se hace, despejando la ecuación 3.1:

$$DQO(mgO_2 / L) = \frac{(mgO_2 \text{ volumen final}) \times 1000}{mL \text{ de muestra}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

En donde la DQO como mg de oxígeno por litro, se refiere a la concentración de DQO conocida que tiene el estándar y los mL de muestra siempre serán los 2.5 mL de estándar. Cuando se tiene este calculo, se grafica una curva con la absorbancia en el eje de las ordenadas y los miligramos de oxígeno en el eje de las abscisas, y se obtiene la ecuación

del gráfico. La gráfica debe ser lo más lineal posible, buscando obtener una R^2 (coeficiente de determinación) de 0.999.

La gráfica de alto rango se hace graficando los datos de absorbancia y miligramos de oxígeno para cada concentración, así como la absorbancia del blanco digerido, la cual debe ser pequeña (entre 0.001 y 0.005). En el caso de la curva de bajo rango, si los datos se grafican tal cual se leyeron se obtendrá una curva invertida (ver Figura 3.1-a). Por lo tanto se debe hacer una corrección con la DQO del blanco digerido, ya que éste siempre tendrá una lectura de absorbancia mayor a la de cualquier muestra y estándar. La corrección se hace restando al blanco cada una de las absorbancias obtenidas y entonces se podrá graficar contra los mg de oxígeno calculados (ver Figura 3.1-b).

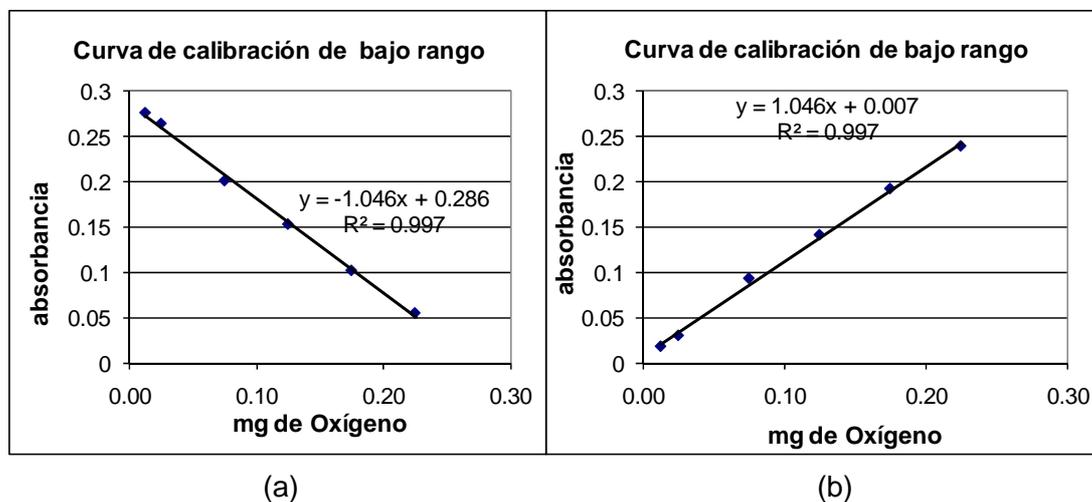


Figura 3.1. (a) Curva de calibración de bajo rango invertida, (b) Curva de calibración de bajo rango con la corrección por resta con el blanco digerido.

En la Tabla 3.1-4 se muestran los datos con los cuales se obtuvieron las curvas de calibración de la Figura 3.1 (a) y (b), y pueden observarse los datos promedio de absorbancias antes y después de hacer la corrección por diferencia de las absorbancias. Como ya se había mencionado antes los miligramos de oxígeno se obtienen despejando la ecuación 3.1.

En general la curva de calibración de alto rango tendrá la misma forma que la curva de calibración de bajo rango que se observa en la Figura 3.1 (b), sin necesidad de hacer alguna corrección, salvo la resta de la absorbancia del blanco digerido que puede generar interferencia en la concentración de DQO.



Tabla 3.1-4. Datos promedio obtenidos de la lectura de estándares con concentración creciente para curva de calibración de bajo rango.

Concentración	mg de O ₂	Absorbancia	Absorbancia corregida
Blanco con agua destilada		0.000	
Blanco digerido	0.00	0.294	0
5	0.01	0.276	0.018
10	0.03	0.264	0.03
30	0.08	0.201	0.093
50	0.13	0.153	0.141
70	0.18	0.102	0.192
90	0.23	0.055	0.239

La concentración de DQO de las muestras problema se calcula empleando la ecuación de la curva de calibración, a continuación en la Tabla 3.1-5 se especifica la manera de hacerlo, (a) para muestras que se leen por alto rango (afluente) y (b) para muestras que se leen por bajo rango (efluente).

Tabla 3.1-5. Cálculo de la concentración de DQO una vez que se cuenta con curvas de calibración por alto rango (a) y por bajo rango (b).

(a) Ecuación de la curva: $y=0.157x + 0.006$

Pendiente m = 0.157

Ordenada b = 0.006

	Absorbancia (Abs)	mg de O ₂	DQO (mg/L) (usar Ec. 3.1)	Promedio DQO (mg/L)
Blanco	0	0	0	
Blanco digerido	Abs1 =0.002	=(Abs1-b)/m = -0.02	=(0.002-0.006)/0.157 = -0.02	
1	Abs 2 =0.127	=(Abs2-0.006)/0.157 = 0.77	=(0.77*1000/2.5)-(-11.2)=318.3	320.8
2	Abs 3 =0.129	=(Abs3-0.006)/0.157= 0.78	=(0.78*1000/2.5)-(-11.2)=323.4	

(b) Ecuación de la curva: $y=1.002x + 2.0 \text{ E-}05$

Pendiente m = 1.002

Ordenada b = 2.0 E-05

	Absorbancia (Abs)	mg de O ₂	DQO (mg/L) (usar Ec. 3.1)	Promedio DQO (mg/L)
Blanco	0	0	0	
Blanco digerido	Abs1 =0.299	=(Abs1-Abs1) = 0	0	
1	Abs 2 =0.24	=(0.299-Abs2)-b/m = 0.059	=0.059*1000/2.5=23.5	22.1
2	Abs 3 =0.25	=(0.299-Abs3)-2 ⁻⁰⁵ /1.002= 0.052	=0.052*1000/2.5=20.7	



REFERENCIAS

- APHA (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th edition. American Public Health Association – American Water Works Association – Water Pollution Control Federation (APHA-AWWA-WEF). Washington D.C.
- Bermeo Garay, M. (2005). *Aguas Residuales: teoría de muestreo, análisis e interpretación de datos, Parte Experimental*. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Ecuador.



Anexo 3.2. Protocolo de laboratorio para el Método de Mamais.

Índice

Introducción
Parte 1: Fundamento
Parte 2: Aparatos y Material
Parte 3: Reactivos
Parte 4: Procedimiento
Parte 5: Cálculos
Referencias

Introducción

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) en el agua residual esta constituida por diferentes fracciones, pero en general se va a dividir en DQO biodegradable total (DQOBT) y DQO no biodegradable total (DQONBT). Es indispensable conocer dichas fracciones a la hora de modelar, diseñar u operar un sistema confiable para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo cuando un tratamiento incluye la eliminación eficiente de nutrientes, la fracción que más interesa es la “fácilmente biodegradable”.

La materia orgánica fácilmente biodegradable juega un papel muy importante en los procesos de eliminación biológica de nutrientes como el fósforo y el nitrógeno (Xu *et al.*, 1995). Esta fracción esta formada por moléculas orgánicas como los ácidos grasos volátiles y carbohidratos de bajo peso molecular que pueden pasar a través de una membrana celular y ser metabolizados en minutos (Henze *et al.*, 1987).

La DQO fácilmente biodegradable puede determinarse indirectamente por medio de la velocidad de utilización de oxígeno (OUR) tanto con pruebas continuas como discontinuas (Ekama y Marais, 1977; Sollfrank y Gujer, 1991; Kappeler y Gujer, 1992). Sin embargo dichos experimentos pueden tomar mucho tiempo; es por ello que se ha desarrollado un método que representa una alternativa para determinar la DQO fácilmente biodegradable con buenos resultados. Dicho método es el desarrollado por Mamais *et al.* (1993) y es conocido como el método físico-químico.

Este método esta basado en dos premisas:



- 1) La DQO verdaderamente soluble total del afluente consiste en una fracción fácilmente biodegradable y una fracción no biodegradable (IAWPRC, 1986) y,
- 2) La DQO no fácilmente biodegradable soluble del afluente es igual a la DQO verdaderamente soluble del efluente proveniente de un lodo activado de una planta que trata un efluente con edad de lodo mayor a 3 días. (Ekama *et al.*, 1984).

En este documento se dará una breve explicación sobre el fundamento de dicho método, así como una descripción general del mismo, material, reactivos y equipo utilizado.

Parte 1: Fundamento

El método de Mamais se basa principalmente en la filtración de una muestra de agua residual, previamente floculada, a través de membranas de fibra de vidrio de manera que el filtrado contenga solamente la materia orgánica verdaderamente soluble. Esto es posible porque las partículas coloidales (hasta 1.0 μm de tamaño) presentes en el agua residual filtrada serán removidas con el uso de la membrana.

Las condiciones de experimentación requieren que la floculación se realice con la adición de Sulfato de Zinc manteniendo un pH de 10.5, y con la determinación de la DQO mediante el método del dicromato de potasio establecido en el Standard Methods (APHA, 1995).

Para la validación de su método, Mamais, realizó mediciones paralelas de la DQO fácilmente biodegradable por medio del método biológico de Ekama *et al.* (1986), el cual es la técnica más aceptada. Mamais utilizó efluentes primarios de tres plantas de tratamiento, que contenían niveles de DQO fácilmente biodegradable en un rango de 0-200 mg/L.

Para llevar a cabo el método de Ekama a escala laboratorio, empleó un digestor anaerobio operado bajo las siguientes condiciones, con el objetivo de obtener un efluente con un contenido elevado de materia orgánica fácilmente biodegradable:

- 4 días de retención celular
- pH promedio de 5.8
- Temperatura de 37°C
- Alimentación de 40% de lodo primario y 60% de lodo activado
- Promedio de AGV y DQO soluble en el digestor de 2600 mg/L y 5900 mg/L respectivamente.



Los resultados que Mamais obtuvo de sus experimentos (tanto por el método físico-químico como por el biológico) fueron virtualmente idénticos. Para demostrar la equivalencia entre ambos métodos, se graficaron uno contra otro los valores de DQOFB de ambos métodos y se observó que presentaban una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0.965. A su vez, con una prueba de t, se demostró que ambos métodos son idénticos a un nivel de significancia del 95%.

Parte 2: Aparatos y Material

El material y el equipo que se utilizan para la realización de esta prueba se enlistan en la Tabla 1. La lista de material dependerá completamente de la cantidad de muestras diferentes que se vayan a tratar o de las veces que se requiera hacer el experimento. En la lista se menciona el material básico para una prueba de afluente y efluente.

Tabla 3.2-1. Lista de Material y equipo utilizados

Material utilizado	Aparatos
2 Frascos de plástico de 250 mL.	Bomba de vacío
2 Vasos de precipitados de 150 mL.	Medidor de pH
4 Vasos de precipitados de 25 ó 50 mL.	Reactor de DQO
2 Agitadores magnéticos	Espectrofotómetro
Pipeta de precisión y puntas para pipeta de precisión	
2 Pipetas de 25 o 30 mL	
2 probetas de 100 mL	
Matraz Kitazato	
Filtros de fibra de vidrio de 0.45 µm	
20 Tubos viales con tapa	

Parte 3: Reactivos

La lista de los reactivos utilizados en esta prueba se encuentra en la tabla 2; los dos primeros corresponden a la prueba físico-química de Mamais y los demás son los reactivos empleados en la determinación de la DQO según el método del dicromato de potasio del Standard Methods (APHA, 1995).

Tabla 3.2-2. Lista de Reactivos

Reactivo	Fórmula	Concentración
1. Sulfato de Zinc	ZnSO ₄	100 g / L
2. Hidróxido de Sodio	NaOH	2 y 6 M
3. Solución de digestión	K ₂ Cr ₂ O ₇ -HgSO ₄ -	-
4. Solución ácido sulfúrico-sulfato de plata	H ₂ SO ₄ Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄	5.5 g Ag ₂ SO ₄ / kg H ₂ SO ₄
5. Biftalato de potasio	HOOC-C ₆ H ₄ - COOK	500 mg/ L



Parte 4: Procedimiento

A continuación se detalla el procedimiento a seguir durante la realización del método físico-químico en el laboratorio utilizando muestras de agua residual afluyente y efluente de reactor.

- 1) Se toma una muestra de agua residual afluyente y una más de efluente en frascos de plástico de 250 mL (el volumen de muestra varía según el número de veces que se piense realizar la prueba).
- 2) Del afluyente se toma una pequeña muestra para hacer análisis previos de DQO total utilizando el método de reflujo cerrado descrito en el Standard Methods, sección 5520 D (APHA, 1995).
- 3) A continuación se miden 100 mL de agua residual afluyente y se vacía en un vaso de precipitados de 150 mL con un agitador magnético en su interior. Para cuando se este llevando a cabo este paso, el medidor de pH ya debe estar calibrado.
- 4) La muestra se coloca sobre una placa de agitación y se flocula añadiendo 1 mL de solución de Sulfato de Zinc. La muestra se mezcla y agita vigorosamente por aproximadamente 1 minuto.
- 5) Durante la agitación el pH de la muestra debe ajustarse a 10.5 utilizando las soluciones de Hidróxido de Sodio 2 y 6 molar.
- 6) Una vez que el pH se ha ajustado, el vaso se retira de la placa de agitación y se deja sedimentar por unos minutos.
- 7) Una vez que ha sedimentado la muestra podrá verse como en el fondo se han aglomerado los sólidos y en la parte superior el líquido es claro. Dicho líquido que conocemos como “sobrenadante” se va a retirar con una pipeta de 25 o 30 mL, procurando que la punta de la pipeta no toque el fondo del vaso ni tenga contacto con el material floculado.
- 8) El líquido sobrenadante se pasa a un vaso de precipitados de 25 o 50 mL. Este volumen se va a filtrar en un matraz kitazato conectado a una bomba de vacío, a través de un filtro de fibra de vidrio de 0.45 micras.



9) El líquido filtrado se vacía en otro vaso de precipitados (de 25 o 50 mL) y de ahí se toman volúmenes de 2.5 mL por duplicado o triplicado, para añadirlos a los viales; los cuales ya contienen los reactivos de digestión y de ácido sulfúrico.

10) Los tubos viales se cierran bien, se agitan y se llevan a digestión en un reactor de DQO por espacio de 2 horas.

11) Al término de la digestión se lee su absorbancia. La absorbancia registrada, mediante cálculos matemáticos será convertida en mg de DQO/L; dicha DQO corresponderá a la verdaderamente soluble de la muestra.

12) El efluente se va a tratar de la misma manera que el afluente.

Parte 5: Cálculos

Los primeros cálculos que deben hacerse son, obtener las concentraciones de DQO interpolando en las curvas de calibración preparadas previamente con estándares de biftalato de potasio, mediante la siguiente ecuación:

$$DQO(mgO_2 / L) = \frac{(mgO_2 \text{ volumen final}) \times 1000}{mL \text{ de muestra}}$$

Los cálculos para la determinación de la DQO fácilmente biodegradable se fundamentan en los estudios de Ekama *et al.* (1984) y el Task Group (1986). Su propuesta se basa en que la DQO fácilmente biodegradable del afluente esta relacionada con la DQO verdaderamente soluble del afluente por medio de la ecuación:

$$DQO_{FB} = DQOVS_{Af} - DQOVS_{Ef}$$

Donde:

DQO_{FB} DQO fácilmente biodegradable soluble en el afluente.

$DQOVS_{Af}$ DQO verdaderamente soluble total del afluente.

$DQOVS_{Ef}$ DQO lentamente biodegradable del afluente.

Para obtener la DQO_{FB}, se debe obtener un estimado de DQO_{NBS}. La DQO_{NBS} del afluente se considera como igual a la DQO_{VS} del efluente y se puede estimar por medio de la medición de la DQO_{VS} en el efluente.



Referencias

- Ekama, G.A.; Dold, P.L.; Marais, G.v.R. (1986). *Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activate sludge systems*. Water Science and Technology, Vol. **18**, pp. 91-114.
- Mamais, Daniel, Jenkins, David; Pitt, Paul. (1993). *A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater*. Water Research, Vol. **27**, No. 1, pp. 195- 197.
- Xu, Shulan; Hasselblad, Serena. (1996). *A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater*. Water Research, Vol. **30**, No. 4, pp. 1023-1025.

Anexo 4.6. Resultados de las adiciones estándar con NaAc trihidratado y anhidro

Tabla A-4.6. Resultados de las adiciones con NaAc trihidratado.

Ensayo	Adición (mL)	DQO adicionada (mg)	Concentración adicionada de DQO (mgDQO/L)	Absorbancia promedio	O ₂ promedio (mg)	DQOVS promedio (mg/L)
1	0	0	0	0.007	0.0000	5.13
	1	6.03	60.3	0.032	0.1571	67.95
	2	12.06	120.6	0.052	0.2885	120.51
	3	18.09	180.9	0.075	0.4359	179.49
	4	24.12	241.2	0.100	0.5962	243.59
2	0	0	0	0.010	0.0192	48.72
	1	6.03	60.3	0.013	0.0385	87.18
	2	12.06	120.6	0.020	0.0801	170.51
	3	18.09	180.9	0.022	0.0962	202.56
	4	24.12	241.2	0.027	0.1250	260.26
3	0	0	0	0.123	0.1447	57.89
	1	6.03	60.3	0.046	0.2229	89.18
	2	12.06	120.6	0.078	0.4551	192.31
	3	18.09	180.9	0.102	0.6090	253.85
	4	24.12	241.2	0.126	0.7596	314.10

Tabla B-4.6. Pruebas de hipótesis de los 3 ensayos de las adiciones con NaAc trihidratado, para comprobar que la pendiente es igual a 1 y la ordenada al origen igual a cero.

Para:

$t_{\alpha/2, n-2}$ $\alpha = 0.025$

$n-2 = 2$

Ensayo 1	Prueba de hipótesis	Ho: pendiente = 1	H1: pendiente \neq 1
	Estadístico de prueba To =	0.8905	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027		
Ensayo 1	Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
	Estadístico de prueba To =	-1.0984	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027		

Ensayo 2	Prueba de hipótesis	Ho: pendiente = 1	H1: pendiente \neq 1
	Estadístico de prueba To =	0.4346	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027		
	Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
	Estadístico de prueba To =	-1.6213	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027		
Ensayo 3	Prueba de hipótesis	Ho: pendiente = 1	H1: pendiente \neq 1
	Estadístico de prueba To =	-2.5418	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027		
	Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
	Estadístico de prueba To =	-1.0737	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027		

Tabla C-4.6. Resultados de las adiciones con NaAc anhidro.

Ensayo	Adición (mL)	DQO adicionada (mg)	Concentración adicionada de DQO (mgDQO/L)	Absorbancia promedio	O ₂ promedio (mg)	DQOVS promedio (mg/L)
1	0	0	0	0.046	0.2618	105.20
	0.5	2.5	25	0.059	0.3382	135.78
	1	5	50	0.069	0.4024	161.47
	2	10	100	0.086	0.5064	203.06
	3	15	150	0.106	0.6257	250.76
	4	20	200	0.119	0.7083	283.79
	5	25	250	0.136	0.8122	325.38
2	0	0	0	0.051	0.2924	114.98
	0.5	2.5	25	0.057	0.3260	128.44
	1	5	50	0.064	0.3719	146.79
	2	10	100	0.085	0.5003	198.17
	3	15	150	0.103	0.6104	242.20
	4	20	200	0.119	0.7083	281.35
	5	25	250	0.139	0.8275	329.05
2-Ef	0	0	0	0.232	0.0846	3.38

	1	5	50	0.180	0.1388	5.56
	2	10	100	0.044	0.2495	97.86
	3	15	150	0.065	0.3749	148.01
	4	20	200	0.082	0.4789	189.60

Tabla D-4.6. Pruebas de hipótesis de los 3 ensayos de las adiciones con NaAc anhidro.

Dado que:

$t_{\alpha/2, n-2}$ $\alpha = 0.025$

$n-2 = 4$

Ensayo 1	Prueba de hipótesis Ho: pendiente = 1 H1: pendiente \neq 1 Estadístico de prueba To = -0.1849 Se rechaza Ho si To es $>$ t = 2.7765
	Prueba de hipótesis Ho: ordenada = 0 H1: ordenada \neq 0 Estadístico de prueba To = 36.8923 Se rechaza Ho si To es $>$ t = 2.7765
Ensayo 2 Afluente	Prueba de hipótesis Ho: pendiente = 1 H1: pendiente \neq 1 Estadístico de prueba To = -2.7759 Se rechaza Ho si To es $>$ t = 2.7765
	Prueba de hipótesis Ho: ordenada = 0 H1: ordenada \neq 0 Estadístico de prueba To = 44.3023 Se rechaza Ho si To es $>$ t = 2.7765
Ensayo 2 Efluente $t_{\alpha/2, n-2}$ $\alpha = 0.025$ $n-2 = 2$	Prueba de hipótesis Ho: pendiente = 1 H1: pendiente \neq 1 Estadístico de prueba To = -2.8217 Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027
	Prueba de hipótesis Ho: ordenada = 0 H1: ordenada \neq 0 Estadístico de prueba To = 1.6825 Se rechaza Ho si To es $>$ t = 4.3027

Tabla E-4.6. Pruebas estadísticas de comparación de dos medias con varianzas iguales (ensayos 2 y 3 con NaAc trihidratado) y comparando una media con un valor (ensayo 1 con NaAc trihidratado).
Comparando la ordenada al origen con la muestra sin adicionar.

Ensayo	DQO Corte al eje X (mg)	$(x_i - x_{med})^2$	y_{med}	$s_{y/x}$	DQO (mg) ordenada al origen	s_{x_0} (s corte eje X)	DQO (mg) muestra sin adicionar	s_m muestra sin adicionar	s_b ordenada al origen
1	0.63	181.80	15.23	0.43	0.61	1.51	0.51	0	0.54
2	4.57	181.80	18.06	1.62	4.2	0.45	4.87	1.81	2.47
3	2.28	181.80	21.30	1.32	2.79	0.59	5.79	0.32	1.81

ENSAYO 1

t_0	0.1848
$t_{crít} = t(0.05; n-2 = 2)$	4.3027

Son estadísticamente iguales

ENSAYO 2

$s_{x_0}^2 / s_m^2$	16.269
$s_{común}$	1.3209
t_0	-0.1606
$t_{crítica} = t(0.05; 4)$	2.7764

Son estadísticamente iguales

ENSAYO 3

$s_{x_0}^2 / s_m^2$	3.4817
$s_{común}$	0.4762
t_0	-5.2118
$t_{crítica} = t(0.05; n-2+n-2=2n-4=2+2=4)$	2.7764

Son estadísticamente diferentes



Anexo 4.1. Resultados y gráficas de la validación de la DQO

Tabla 4.1-A. Datos para la curva de calibración de alto rango

Muestra	mg de O ₂	Absorbancia	Promedio Abs
Blanco		0	
Bco. digerido	0.00	0.002	0.002
100	0.25	0.045	0.045
100		0.045	
200	0.50	0.083	0.085
200		0.086	
300	0.75	0.126	0.127
300		0.128	
400	1.00	0.168	0.169
400		0.169	
500	1.25	0.205	0.206
500		0.206	

Curva de calibración de alto rango para la validación de DQO

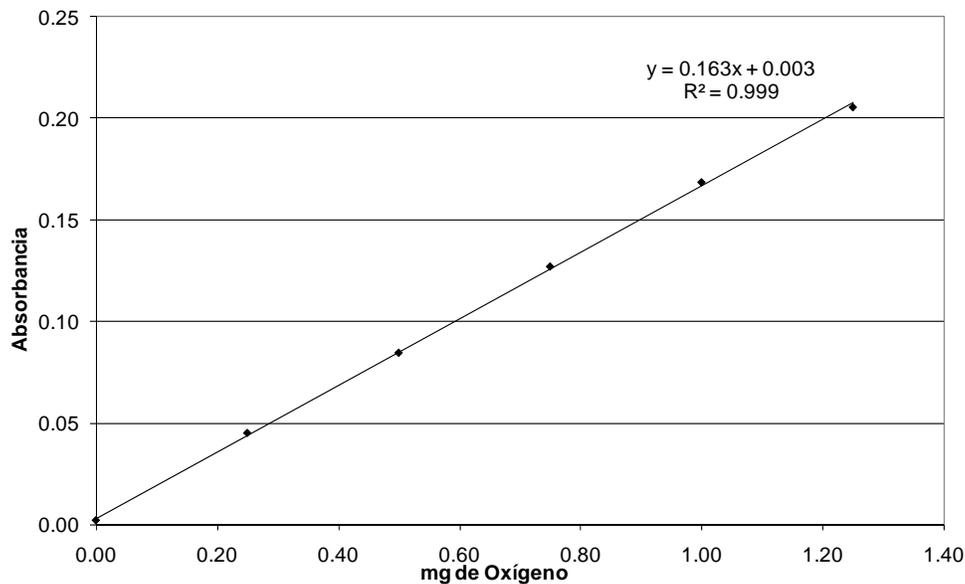


Figura 4.1-A. Curva de calibración de alto rango.

Tabla 4.1-B. Datos para la curva de calibración de bajo rango

Muestra	mg de O ₂	Absorbancia	Resta de absorbancia del blanco	Promedio Abs
Blanco		0		
Bco. digerido	0.00	0.278	0.000	0
5	0.01	0.27	0.008	0.0097
5		0.267	0.011	
5		0.268	0.010	
10	0.03	0.259	0.019	0.0207
10		0.256	0.022	
10		0.257	0.021	
30	0.08	0.215	0.063	0.0667
30		0.207	0.071	
30		0.212	0.066	
50	0.13	0.153	0.125	0.1203
50		0.164	0.114	
50		0.156	0.122	
70	0.18	0.108	0.170	0.1653
70		0.113	0.165	
70		0.117	0.161	
90	0.225	0.054	0.224	0.2157

90	0.06	0.218
90	0.073	0.205

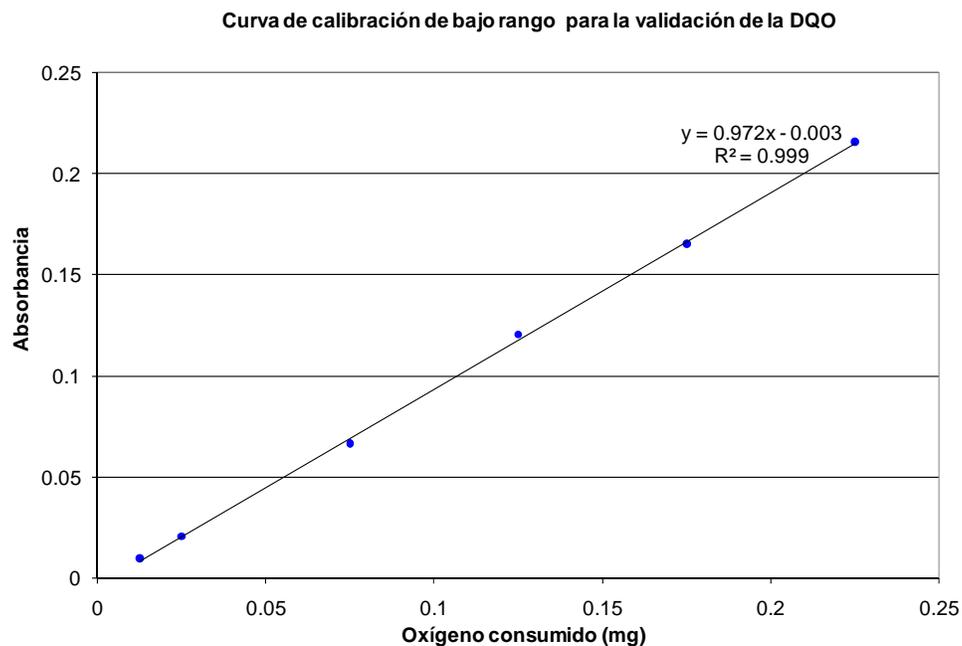


Figura 4.1-B Curva de calibración de bajo rango.

Tabla 4.1-C. Datos para el cálculo de los L.D. y L.C.

ALTO RANGO		BAJO RANGO	
Muestra	Absorbancia	Muestra	Absorbancia
1	0.001	1	0.289
2	0.000	2	0.296
3	0.001	3	0.293
4	0.001	4	0.296
5	0.002	5	0.292
6	0.001	6	0.290
7	0.001	7	0.292
8	0.001	8	0.291
9	0.002	9	0.289
10	0.002	10	0.289
Promedio	0.0012	Promedio	0.2917
Desv.Est.	0.000632	Desv. Est.	0.002669
3s	0.001897	3s	0.008006
6s	0.003795	6s	0.016012

Curva de calibración A.R.:		Curva de calibración B.R.	
Intercepción	0.003238	Intercepción	0.001729
Variable X 1	0.163486	Variable X 1	1.080760
LD x mg	LD DQO mg/L	LD x mg	LD DQO mg/L
-0.0070	-2.7992	0.0058	2.3233
LC (6s) x mg	LC (6s) DQO mg/L	LC (6s) x mg	LC (6s) DQO mg/L
0.0046	1.8419	0.0132	5.2865

Tabla 4.1-D. Datos para la evaluación de la repetibilidad en el alto rango.

Concentración	Curva 1 $y=0.1603x$ $+ 0.0049$	Curva 2 $y=0.1573x$ $+ 0.0049$	Curva 3 $y =0.1592x$ $+ 0.0038$	Promedio	Desviación Estándar	% RSD
100	102.308	100.445	99.246	100.666	1.543	1.533
200	205.864	199.619	198.492	201.325	3.971	1.972
300	301.934	298.792	297.739	299.488	2.183	0.729
400	402.994	396.694	405.779	401.822	4.654	1.158
500	500.312	502.225	496.231	499.589	3.062	0.613
PROMEDIO %RSD						1.201

Tabla 4.1-D. Datos para la evaluación de la repetibilidad en el bajo rango.

Concentración	Curva 1 $y=1.0205x$ $+ 0.0087$	Curva 2 $y=1.0041x$ $+ 0.0073$	Curva 3 $y =1.0167x$ $+ 0.0023$	Promedio	Desviación Estándar	% RSD
5	4.952	4.263	5.915	5.043	0.830	16.454
10	9.394	11.300	9.193	9.963	1.163	11.673
30	30.299	29.094	28.602	29.332	0.873	2.976
50	50.158	49.942	51.290	50.463	0.724	1.435
70	71.325	70.524	70.699	70.849	0.421	0.594
90	88.832	89.779	89.191	89.267	0.478	0.535
PROMEDIO %RSD						6.626

Anexo 4.2. Datos de la implementación del método de Mamais

Afluente 7 de agosto

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0		
Blanco digerido	0.001	0.012	4.73
1a	0.015	0.095	184.62
2a	0.014	0.089	172.78
3a	0.012	0.077	149.11
			506.51
			168.84

Efluente

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0		
Blanco digerido	0.001	0.012	4.73
1a	0.018	0.112	40.24
2a	0.024	0.148	54.44
3a	0.019	0.118	42.60
			137.28
			45.76

$$DQO_{FB} = 123.08$$

Afluente 8 de agosto

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0		
Blanco digerido	0.001	0.012	4.73
1b	0.015	0.095	184.62
2b	0.012	0.077	149.11
3b	0.013	0.083	160.95
			494.68
			164.89

Efluente

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0.000		
Blanco digerido	0.001	0.012	4.73
1b	0.011	0.071	23.67
2b	0.014	0.089	30.77
3b	0.012	0.077	26.04
			80.47
			26.82

$$DQO_{FB} = 138.07$$

Afluente 9 de agosto

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0		
Blanco digerido	0.001	0.012	4.73
1c	0.011	0.071	137.28
2c	0.016	0.101	196.45
3c	0.011	0.071	137.28
			471.01
			157.00

Efluente

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0.000		
Blanco digerido	0.001	0.012	4.73
1c	0.012	0.077	26.04
2c	0.010	0.065	21.30
3c	0.009	0.059	18.94
			66.27
			22.09

DQOFB = 134.91

Muestra 10 de Agosto (Afluente)

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0	0	0
Blanco digerido	0.009	0.0128	5.13
M 1	0.022	0.0922	179.24
M 2	0.023	0.0983	191.45
			Σ 370.69
			Promedio 185.35

Efluente

pH=10.47

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco	0		
Bco. no digerido	0.310		
Blanco digerido	0.288		
M1	0.229	0.0516	20.62
M2	0.225	0.0551	22.04
M3	0.220	0.0596	23.82
			Σ 66.48
			22.16

DQOFB = 163.19

Afluente 14 de agosto

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco			
Blanco digerido	0.002	0.0178	7.10
M 1	0.007	0.0473	87.57
M 2	0.01	0.0651	123.08
M 3	0.009	0.0592	111.24
		Σ	321.89
		Promedio	107.30

Efluente 14

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco			
Bco. sin digerir	0.320		
Blanco digerido	0.298		
M1	0.247	0.0427	17.067
M2	0.238	0.0507	20.267
M3	0.235	0.0533	21.33
			19.56

DQOFB = 87.74

Afluente 15 de agosto

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco			
Blanco digerido	0.003	0.0237	9.47
1a	0.013	0.083	156.21
2a	0.019	0.118	227.22
3a	0.017	0.016	203.55
			586.98
			195.66

Efluente 15

pH=10.53

	Abs.	mg de O ₂	DQOVS mg/L
Blanco			
Bco. sin digerir	0.322		
Blanco digerido	0.296		
M1	0.197	0.0871	34.84
M2	0.198	0.0862	34.49
M3	0.202	0.0827	33.07
			34.13

DQOFB = 161.53



CAP. 4 ESTABLECIMIENTO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQOVS DE MAMAS MEDIANTE EL MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR

Anexo 4.3. Resultados de las pruebas de desecación de NaAc

Desecación 1 a 105°C

Primer registro

Peso cazoleta	2.1498 g	
Peso cazoleta + NaAc anh.	3.0655 g	
Peso de acetato anhidro	0.9157 g	

Pérdida de peso

Segundo registro (después de una hora)

Peso cazoleta + NaAc anh	3.0433 g	
Peso de acetato anhidro	0.8935 g	2.42%
Pérdida de peso	0.0222 g	

Tercer registro (después de 2 horas)

Peso cazoleta + NaAc anh	3.043 g	
Peso de acetato anhidro	0.8932 g	0.03%
Pérdida de peso	0.0003 g	

Cuarto registro (después de 3 horas)

Peso cazoleta + NaAc anh	3.0427 g	
Peso de acetato anhidro	0.8929 g	0.03%
Pérdida de peso	0.0003 g	

Pérdida acumulada 2.49 %

Desecación 2 y 5 de acetato de sodio a 105°C y a 120°C respectivamente

Se emplearon vasos de 50 mL

VASO 1 a 105°C

Pérdida de peso

Primer registro

Peso vaso	30.6079 g	
Peso de acetato anhidro	1.0068 g	
Peso vaso + acetato	31.6147 g	

Segundo registro (después de una hora)

Peso vaso + NaAc anh	31.597 g	
Peso de acetato anhidro	0.9891 g	1.76%
Pérdida de peso	0.0177 g	

Tercer registro (después de 2 horas)

Peso vaso + NaAc anh	31.5968 g	
----------------------	-----------	--



CAP. 4 ESTABLECIMIENTO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQOVS DE MAMAIS MEDIANTE EL MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR

Peso de acetato anhidro	0.9889 g	0.02%
Pérdida de peso	0.0002 g	
Cuarto registro (después de 3 horas)		
Peso vaso + NaAc anh	31.5967 g	
Peso de acetato anhidro	0.9888 g	0.01%
Pérdida de peso	0.0001 g	
Pérdida acumulada (%)		1.79
VASO 2 a 120°C		
Primer registro		
Peso vaso	49.6796 g	
Peso de acetato anhidro	1.0087 g	
Peso vaso + acetato	50.6883 g	
Segundo registro (después de una hora)		
Peso vaso + NaAc anh	50.6681 g	
Peso de acetato anhidro	0.9885 g	2.00%
Pérdida de peso	0.0202 g	
Tercer registro (después de 2 horas)		
Peso vaso + NaAc anh	50.6674 g	
Peso de acetato anhidro	0.9878 g	0.07%
Pérdida de peso	0.0007 g	
Cuarto registro (después de 3 horas)		
Peso vaso + NaAc anh	50.667 g	
Peso de acetato anhidro	0.9874 g	0.04%
Pérdida de peso	0.0004 g	
Pérdida acumulada		2.11%
Desecación 3 y 6 de acetato de sodio a 105°C y 120°C respectivamente		
VASO 1 a 105°C		
Primer registro		Pérdida peso
Peso vaso	30.4868 g	
Peso de acetato anhidro	1.0008 g	
Peso vaso + acetato	31.4876 g	
Segundo registro (después de una hora)		
Peso vaso + NaAc anh	31.466 g	
Peso de acetato anhidro	0.9792 g	2.16%
Pérdida de peso	0.0216 g	
Tercer registro (después de 2 horas)		
Peso vaso + NaAc anh	31.4657 g	
Peso de acetato anhidro	0.9789 g	0.03%
Pérdida de peso	0.0003 g	

Cuarto registro (después de 3 horas)

Peso vaso + NaAc anh	31.4656 g	
Peso de acetato anhidro	0.9788 g	0.01%
Pérdida de peso	0.0001 g	

Pérdida acumulada 2.20%

VASO 2 a 120°C

Primer registro

Peso vaso	50.6485 g
Peso de acetato anhidro	1.0053 g
Peso vaso + acetato	51.6538 g

Pérdida de peso

Segundo registro (después de una hora)

Peso vaso + NaAc anh	51.6316 g
Peso de acetato anhidro	0.9831 g
Pérdida de peso	0.0222 g

2.21%

Tercer registro (después de 2 horas)

Peso vaso + NaAc anh	51.631 g
Peso de acetato anhidro	0.9825 g
Pérdida de peso	0.0006 g

0.06%

Cuarto registro (después de 3 horas)

Peso vaso + NaAc anh	51.6304 g
Peso de acetato anhidro	0.9819 g
Pérdida de peso	0.0006 g

0.06%

Pérdida acumulada

2.33%

Desecación 4 de acetato de sodio a 105°C

Primer registro

Peso vaso	29.6377 g
Peso de acetato anhidro	1.007 g
Peso vaso + acetato	30.6447 g

Pérdida de peso

Segundo registro (después de una hora)

Peso vaso + NaAc anh	30.6261 g
Peso de acetato anhidro	0.9884 g
Pérdida de peso	0.0186 g

1.85%

Tercer registro (después de 2 horas)

Peso vaso + NaAc anh	30.6259 g
Peso de acetato anhidro	0.9882 g
Pérdida de peso	0.0002 g

0.02%

Cuarto registro (después de 3 horas)

Peso vaso + NaAc anh	30.6256 g
Peso de acetato anhidro	0.9879 g
Pérdida de peso	0.0003 g

0.03%

Pérdida acumulada 1.90%

Desecación 7 de acetato de sodio a 120°C

Primer registro

Peso vaso	29.9249 g	
Peso de acetato anhidro	1.0031 g	
Peso vaso + acetato	30.928 g	

Segundo registro (después de una hora)

Peso vaso + NaAc anh	30.9095 g	
Peso de acetato anhidro	0.9846 g	1.84%
Pérdida de peso	0.0185 g	

Tercer registro (después de 2 horas)

Peso vaso + NaAc anh	30.909 g	
Peso de acetato anhidro	0.9841 g	0.05%
Pérdida de peso	0.0005 g	

Cuarto registro (después de 3 horas)

Peso vaso + NaAc anh	30.9088 g	
Peso de acetato anhidro	0.9839 g	0.02%
Pérdida de peso	0.0002 g	

Pérdida acumulada 1.91%

Pérdida de peso

Anexo 4.4. Tablas de resultados para la determinación de la relación DQO/peso del NaAc

En las Tablas A-4.4 y C-4.4 se presentan los datos, para alto y bajo rango respectivamente, utilizados para hacer la primera determinación de la relación DQO/peso de NaAc. En la Tabla B-4.4 y D-4.4 aparecen los resultados de las pruebas de hipótesis para determinar que las ordenadas al origen son cero.

Peso de NaAc	0.6649 g
Porcentaje NaAc	100.00%
Peso exacto de NaAc	0.6649 g
Peso exacto de NaAc	664.9 mg
Volumen aforado	1 L
Conc. soln patrón mgNaAc/L	664.90 mg/L
DQO de solución patrón según Ziglio et al (2001) 0.752	500.00 g DQO/L

Tabla A-4.3. Datos para la relación DQO/peso de NaAc por alto rango.

Volumen utilizado en la dilución a 25 mL	mg/L de NaAc	DQO calculada (Ziglio et al. 2001)	Absorbancia	DQO medida mg/L	Promedio DQO
		Blanco	0		
		Bco digerido	0.003	-0.49	
5	132.98	100.00	0.041	92.97	94.19
			0.042	95.41	
7.5	199.47	150.00	0.061	141.90	140.67
			0.06	139.45	
10	265.96	200.00	0.082	193.27	190.83
			0.08	188.38	
15	398.94	300.00	0.121	288.69	288.69
			0.121	288.69	
20	531.92	400.00	0.157	376.76	379.20
			0.159	381.65	
25	664.90	500.00	0.197	474.62	473.39
			0.196	472.17	
Pendiente (relación DQO/peso)=				0.7140	

Ordenada origen 0.0515

Tabla B-4.4. Prueba de hipótesis para la ordenada al origen de la curva de alto rango.

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
Estadístico de prueba	To = 0.0248	
	Se rechaza Ho si To es $>$ t = 2.7765	
Condiciones:		
t $\alpha/2$, n-2	$\alpha = 0.025$	
	n-2 = 4	

Tabla C-4.4. Datos para la relación DQO/peso de NaAc por bajo rango.

Volumen utilizado en la dilución a 100 mL	mg de NaAc/L	DQO calculada (mg/L) Ziglio et al. 2001	Absorbancia	DQO mg/L	DQO Promedio mg/L
		Blanco	0		
		Bco. digerido	0.279		
1	6.65	5.00	0.274	3.54	2.99
			0.276	2.71	
			0.276	2.71	
2	13.30	10.00	0.258	10.12	9.16
			0.259	9.71	
			0.264	7.65	
6	39.89	30.00	0.216	27.40	29.04
			0.214	28.22	
			0.206	31.51	
10	66.49	50.00	0.169	46.73	47.55
			0.171	45.91	
			0.161	50.02	
14	93.09	70.00	0.128	63.60	62.36
			0.131	62.36	
			0.134	61.13	
18	119.68	90.00	0.076	84.99	82.38
			0.085	81.28	
			0.086	80.87	
Pendiente (relación DQO/peso)=			0.6891		
Ordenada origen =			-0.0316		

Tabla D-4.4. Prueba de hipótesis para la ordenada al origen de la curva de bajo rango.

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
Estadístico de prueba $T_o =$	-0.0273	
	Se rechaza Ho si T_o es $> t = 2.7765$	
Condiciones:		
$t_{\alpha/2, n-2}$	$\alpha = 0.025$	
	$n-2 = 4$	

En las Tablas E-4.4 y G-4.4 se presentan los datos, para alto y bajo rango respectivamente, utilizados para hacer la segunda determinación de la relación DQO/peso de NaAc. En la Tabla F-4.4 y H-4.4 aparecen los resultados de las pruebas de hipótesis para determinar que las ordenadas al origen son cero; pues no es necesario tener una pendiente igual a 1, ya que es la pendiente la que determina la relación DQO/peso de acetato.

Los datos para el cálculo del peso de acetato de sodio para la preparación de la solución patrón, son los mismos que se emplearon en la primera determinación de la relación DQO/peso de acetato de sodio.

Tabla E-4.4. Datos para la relación DQO/peso de NaAc por alto rango.

Volumen utilizado en la dilución a 25 mL	mg/L de AcNa	DQO calculada (Ziglio et al. 2001)	Absorbancia	DQO medida mg/L	Promedio DQO mg/L
		Blanco	0		
		Bco digerido	0.001	-5.38	
5	132.98	100.00	0.039	92.97	94.19
			0.04	95.41	
7.5	199.47	150.00	0.06	144.34	144.34
			0.06	144.34	
10	265.96	200.00	0.08	193.27	193.27
			0.08	193.27	
15	398.94	300.00	0.121	293.58	291.13
			0.119	288.69	
20	531.92	400.00	0.159	386.54	385.32
			0.158	384.10	



CAP. 4 ESTABLECIMIENTO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQOVS DE MAMAIS MEDIANTE EL MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR

25	664.90	500.00	0.194	472.17	473.39
			0.195	474.62	
			Pendiente (relación DQO/peso)= 0.7152 Ordenada origen 2.0731		

Tabla F-4.4. Prueba de hipótesis para la ordenada al origen de la curva de alto rango.

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada ≠ 0
Estadístico de prueba To =	0.6558	
Se rechaza Ho si To es > t = 2.7765		
Condiciones:		
t α/2, n-2	α = 0.025	
	n-2 = 4	

Tabla G-4.4. Datos para la relación DQO/peso de NaAc por bajo rango.

Volumen utilizado en la dilución a 100 mL	mg de AcNa/L	DQO calculada (mg/L) Ziglio et al. 2001	Absorbancia	DQO mg/L	DQO Promedio mg/L
		Blanco	0		
		Bco digerido	0.304		
1	6.65	5.00	0.288	8.06	7.45
			0.291	6.83	
2	13.30	10.00	0.279	11.76	11.56
			0.28	11.35	
6	39.89	30.00	0.22	36.03	35.83
			0.221	35.62	
10	66.49	50.00	0.174	54.96	55.78
			0.17	56.60	
14	93.09	70.00	0.125	75.11	74.08
			0.13	73.06	
18	119.68	90.00	0.08	93.62	92.60
			0.085	91.57	
			Pendiente (relación DQO/peso)= 0.7604 Ordenada origen = 3.2393		

Tabla H-4.4. Prueba de hipótesis para la ordenada al origen de la curva de bajo rango.

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada ≠ 0
Estadístico de prueba To =	2.3522	

Se rechaza H_0 si T_0 es $> t = 2.7765$	
Condiciones:	
$t_{\alpha/2, n-2}$	$\alpha = 0.025$
	$n-2 = 4$

Los resultados del cálculo de la relación DQO/peso de NaAc considerando un 98% de pureza del acetato se muestran las Tablas I-4.4 y J-4.4 para alto y bajo rango respectivamente.

Peso de AcNa	0.6649 g
Porcentaje AcNa	98%
Peso exacto de AcNa	0.651602 g
Peso exacto de AcNa	651.602 mg
Volumen aforado	1 L
Concentración solución patrón	490.00 mg/L

Tabla I-4.4. Datos para la relación DQO/peso de NaAc por alto rango.

Volumen utilizado en la dilución	mg/L de NaAc	Muestras	Absorbancia	DQO medida mg/L	Promedio DQO mg/L
		Blanco	0		
		Bco digerido	0.003	-0.49	
5	130.32	98.00	0.041	92.97	94.19
			0.042	95.41	
7.5	195.48	147.00	0.061	141.90	140.67
			0.06	139.45	
10	260.64	196.00	0.082	193.27	190.83
			0.08	188.38	
15	390.96	294.00	0.121	288.69	288.69
			0.121	288.69	
20	521.28	392.00	0.157	376.76	379.20
			0.159	381.65	
-	651.60	490	0.197	474.62	473.39
			0.196	472.17	

Pendiente (relación DQO/peso)=	0.7286
Ordenada origen	0.0515

Tabla J-4.4. Datos para la relación DQO/peso de NaAc por bajo rango.

Volumen utilizado en la dilución a 100 mL	mg de NaAc/L	DQO calculada (mg/L) Ziglio et al. 2001	Absorbancia	DQO mg/L	Promedio DQO mg/L
		Blanco	0		
		Bco. digerido	0.304		
1	6.65	5.00	0.288 0.291	8.06 6.83	7.45
2	13.30	10.00	0.279 0.28	11.76 11.35	11.56
6	39.89	30.00	0.22 0.221	36.03 35.62	35.83
10	66.49	50.00	0.174 0.17	54.96 56.60	55.78
14	93.09	70.00	0.125 0.13	75.11 73.06	74.08
18	119.68	90.00	0.08 0.085	93.62 91.57	92.60
Pendiente (relación DQO/peso)=				0.7604	
Ordenada origen				3.2393	

Anexo 4.5. Cálculos para la determinación de la DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio

Consideraciones: Determinar los volúmenes necesarios de solución patrón de acetato de sodio de 500 mg DQO/L, para preparar diluciones en volumen final de 200 y 250 mL con diferentes concentraciones; tanto para alto como para bajo rango.

Tabla A-4.5 Cálculos para la preparación de soluciones de NaAc con diferentes concentraciones.

BAJO RANGO

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{200 \text{ mL}} \right) = 5 \text{ mg DQO/L}; \quad x = \left(\frac{5 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 200 \text{ mL} = 2 \text{ mL}$$

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{200 \text{ mL}} \right) = 10 \text{ mg DQO/L}; \quad x = \left(\frac{10 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 200 \text{ mL} = 4 \text{ mL}$$

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{200 \text{ mL}} \right) = 20 \text{ mg DQO/L}; \quad x = \left(\frac{20 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 200 \text{ mL} = 8 \text{ mL}$$

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{200 \text{ mL}} \right) = 50 \text{ mg DQO/L}; \quad x = \left(\frac{50 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 200 \text{ mL} = 20 \text{ mL}$$

ALTO RANGO

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{250 \text{ mL}} \right) = 100 \text{ mg DQO}; \quad x = \left(\frac{100 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 250 \text{ mL} = 50 \text{ mL}$$

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{250 \text{ mL}} \right) = 200 \text{ mg DQO}; \quad x = \left(\frac{200 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 250 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$$

$$500 \text{ mg DQO/L} \left(\frac{"x" \text{ mL}}{250 \text{ mL}} \right) = 300 \text{ mg DQO}; \quad x = \left(\frac{300 \text{ mg DQO/L}}{500 \text{ mg DQO/L}} \right) 250 \text{ mL} = 150 \text{ mL}$$

A continuación se presentan las tablas de resultados del ensayo 1 de DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio.

Tabla B-4.5. Resultados de DQO para soluciones de NaAc con concentraciones en bajo y alto.

Volumen utilizado en la dilución a 200 y 250 mL	mg de AcNa/L	Muestras conc. Teórica	Muestras conc. real (mgDQO/L)	Absorbancia	DQO medida mg/L	DQO Promedio mg/L
		Blanco	Blanco	0		
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.297		
2	6.65	5.00	4.74	0.283	0.014	6.28
				0.285	0.012	
				0.288	0.009	
4	13.30	10.00	9.48	0.27	0.027	11.76
				0.275	0.022	
				0.271	0.026	
8	26.60	20.00	18.96	0.252	0.045	20.27
				0.253	0.044	
				0.249	0.048	
20	66.49	50.00	47.41	0.181	0.116	49.47
				0.179	0.118	
				0.181	0.116	
50	132.98	100.00	94.81	0.07	0.227	95.82
				0.073	0.224	
				0.06	0.237	
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.004	1.96	
50	132.98	100.00	94.81	0.041	90.52	92.97
				0.043	95.41	
100	265.96	200.00	189.63	0.081	188.38	190.83
				0.083	193.27	
150	398.94	300.00	284.44	0.123	291.13	292.35
				0.124	293.58	

Tabla C-4.5. Resultados de DQOVS para soluciones de NaAc con concentraciones en bajo y alto.

Volumen utilizado en la dilución a 200 y 250 mL	mg de AcNa/L	Muestras conc. Teórica	Muestras conc. real (mgDQO/L)	Absorbancia	DQO medida mg/L	DQO Promedio mg/L
		Blanco	Blanco	0		
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.275		
2	6.65	5.00	4.74	0.26	7.65	7.10
				0.261	7.24	
				0.263	6.42	
4	13.30	10.00	9.48	0.253	10.53	11.76
				0.247	13.00	
				0.25	11.76	
8	26.60	20.00	18.96	0.233	18.76	17.25
				0.24	15.88	
				0.237	17.11	
20	66.49	50.00	47.41	0.165	46.73	47.00
				0.167	45.91	
				0.161	48.38	
50	132.98	100.00	94.81	0.056	91.57	92.66
				0.054	92.39	
				0.05	94.04	
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.005	4.40	
50	132.98	100.00	94.81	0.043	92.97	90.52
				0.041	88.07	
100	265.96	200.00	189.63	0.081	185.93	185.93
				0.081	185.93	
150	398.94	300.00	284.44	0.118	276.45	275.23
				0.117	274.01	

Tabla D-4.5. Prueba de hipótesis para determinar si ordenada al origen de la regresión de los datos de DQO vs DQOVS es cero.

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
Estadístico de prueba $T_0 =$	0.6285	
Se rechaza Ho si T_0 es $> t = 2.1448$		

$t_{\alpha/2, n-2}$	$\alpha = 0.025$
	$n-2 = 14$

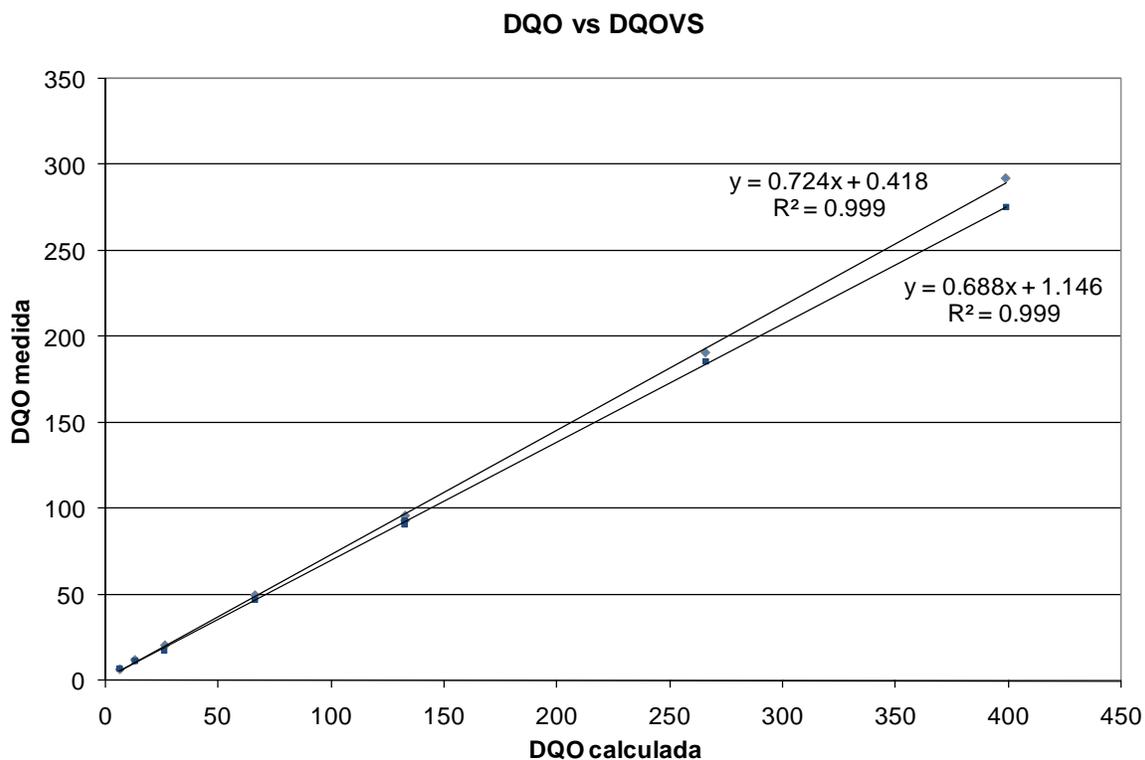


Figura A-4.5. Gráfica comparativa de los resultados obtenidos por alto y bajo rango de las concentraciones de DQO y DQOVS de diferentes soluciones de acetato de sodio.

A continuación se presentan las tablas de resultados del ensayo 2 de DQO y DQOVS de soluciones de acetato de sodio.

Tabla E-4.5. Resultados de DQO para soluciones de NaAc con concentraciones en bajo y alto.

Volumen utilizado en la dilución a 200 y 250 mL	mg de AcNa/L	Muestras conc. Teórica	Muestras conc. real (mgDQO/L)	Absorbancia	DQO medida mg/L	DQO Promedio mg/L
		Blanco	Blanco	0		
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.262		
2	6.65	5.00	4.74	0.242	9.71	8.47
				0.247	7.65	
				0.246	8.06	
4	13.30	10.00	9.48	0.233	13.41	12.59
				0.237	11.76	
				0.235	12.59	
8	26.60	20.00	18.96	0.22	18.76	19.03
				0.221	18.35	
				0.217	19.99	
20	66.49	50.00	47.41	0.165	41.38	41.52
				0.167	40.56	
				0.162	42.62	
50	132.98	100.00	94.81	0.051	88.28	86.91
				0.054	87.04	
				0.058	85.40	
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.002	-2.94	
50	132.98	100.00	94.81	0.036	83.18	85.63
				0.038	88.07	
100	265.96	200.00	189.63	0.076	181.04	179.82
				0.075	178.59	
150	398.94	300.00	284.44	0.114	274.01	271.56
				0.112	269.11	

Tabla F-4.5. Resultados de DQOVS para soluciones de NaAc con concentraciones en bajo y alto.

Volumen utilizado en la dilución a 200 y 250 mL	mg de AcNa/L	Muestras conc. Teórica	Muestras conc. real (mgDQO/L)	Absorbancia	DQO medida mg/L	DQO Promedio mg/L
		Blanco	Blanco	0		
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.241		
2	6.65	5.00	4.74	0.229	6.42	6.14
				0.229	6.42	
				0.231	5.59	
4	13.30	10.00	9.48	0.212	13.41	13.27
				0.212	13.41	
				0.213	13.00	
8	26.60	20.00	18.96	0.207	15.47	16.15
				0.205	16.29	
				0.204	16.70	
20	66.49	50.00	47.41	0.121	50.84	48.51
				0.12	51.25	
				0.139	43.44	
50	132.98	100.00	94.81	0.046	81.69	81.83
				0.046	81.69	
				0.045	82.11	
		Bco. digerido	Bco. digerido	0.005	4.40	
50	132.98	100.00	94.81	0.039	83.18	84.40
				0.04	85.63	
100	265.96	200.00	189.63	0.077	176.15	178.59
				0.079	181.04	
150	398.94	300.00	284.44	0.115	269.11	266.67

				0.113	264.22	
--	--	--	--	-------	--------	--

Tabla D-4.5. Prueba de hipótesis para determinar si ordenada al origen de la regresión de los datos de DQO vs DQOVS es cero.

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
Estadístico de prueba $T_o =$	-0.0328	
	Se rechaza Ho si T_o es $>$ $t = 2.1448$	
$t_{\alpha/2, n-2}$	$\alpha = 0.025$	
	$n-2 = 14$	

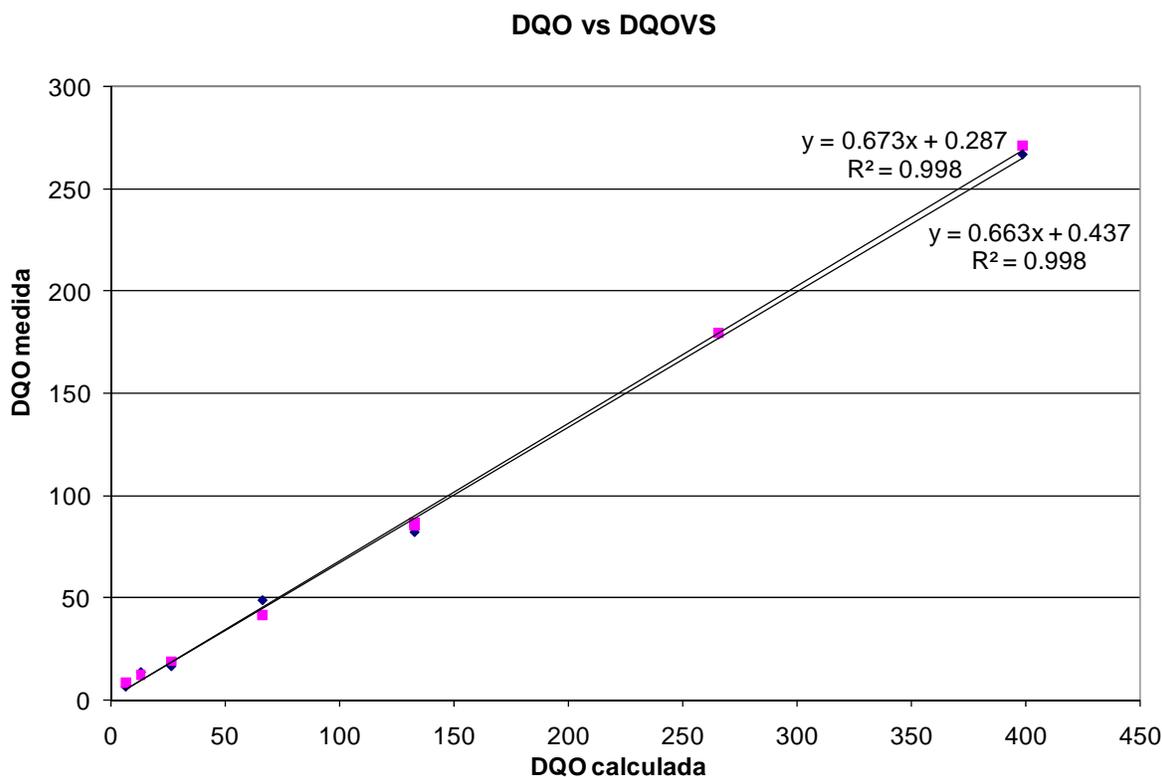


Figura B-4.5. Gráfica comparativa de los resultados obtenidos por alto y bajo rango de las concentraciones de DQO y DQOVS de diferentes soluciones de acetato de sodio.



CAP. 4 ESTABLECIMIENTO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQOVS DE MAMAS MEDIANTE EL MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR

Anexo 4.7. Protocolo del método de adiciones estándar

Índice

Introducción

Parte 1: Fundamento

Parte 2: Detalles para la aplicación del método

2.1 Método de adiciones estándar simple

2.2 Método de adiciones estándar múltiple

Parte 3: Técnicas matemáticas

Parte 4: Propuesta de aplicación para la validación del método de Mamais

Referencias

Introducción

En el contexto del análisis químico “calibrar” significa comprobar la relación entre el contenido de la muestra y la respuesta del método de ensayo. La calibración no debe confundirse con la validación. La validación se refiere a comprobar si una metodología analítica específica resulta satisfactoria para ser empleada por un solo analista y también por los diversos analistas de varios laboratorios.

En la calibración y validación se utilizan estándares químicos. Los estándares químicos son sustancias puras, mezclas, soluciones, gases o sustancias biológicas que se emplean para calibrar y validar toda la metodología de un análisis químico o parte de ella. Es posible que con el empleo de los estándares adecuados y el seguimiento de una metodología ya establecida se pueda validar un nuevo método que se busque implementar en un laboratorio. El método conocido como de adición estándar puede emplearse para tal fin.

El método de adición estándar se basa en la medida del incremento de una señal provocada por la adición de cantidades exactamente conocidas de un analito a un volumen de muestra también exactamente conocido. Esta alternativa sirve para hacer mediciones de tipo espectrofotométricas y cromatográficas; y consiste en añadir diferentes cantidades de solución patrón a una serie de alícuotas idénticas de una muestra, que se diluyen hasta un volumen determinado, con lo que las disoluciones únicamente diferirán en la concentración del analito.

A continuación se describen las características, los cálculos matemáticos y los detalles más importantes a la hora de llevar a cabo el método y que son inherentes al mismo. Finalmente, el propósito de desarrollar el método de adición estándar es el de validar el método físico-químico de Mamais; por lo que se presentará también dicha la propuesta.

Parte 1: Fundamento

Los métodos de estandarización se dividen en dos tipos: del **estándar externo** y de **estándares agregados**.

El **estándar externo** se emplea para calibrar el método de ensayo cuando los componentes de la matriz no provocan interferencias. También se emplea cuando el analista tiene suficiente control de las condiciones y puede mantener constantes las contribuciones de las interferencias de medición.

Los **estándares agregados** se van a dividir en dos categorías, aunque ambas consisten en agregar una cantidad conocida (“spike”) de estándar a cada muestra que se analiza, existen algunas diferencias entre ellas. La primera, es la técnica del *estándar interno*, que consiste en agregar una sola adición de estándar a cada réplica de muestra y al blanco. El estándar agregado no debe interferir en el ensayo al detectarlo en el experimento, y su recuperación debe reflejar la recuperación del analito. Antes de emplear un estándar interno se requiere calibrar el ensayo tanto para el estándar como para el analito. El estándar interno se agrega antes de preparar la muestra o antes del ensayo.

La segunda categoría se conoce como *adición estándar*, y consiste en agregar una cantidad fija de analito a cada muestra tras realizar una medición inicial (sin adición estándar); después se repite la medición tras cada adición.

Por lo general las adiciones y mediciones se realizan una o dos veces y la cantidad de analito presente en la muestra se encuentra por extrapolación.

Al efectuar un ensayo con el estándar (spike), se emplea la relación entre el analito y el estándar para corregir las pérdidas, los cambios en la respuesta del instrumento o ambas cosas. De esta manera se emplea la respuesta para el material estándar con objeto de compensar cualquier variación en los pasos de la determinación. Por ejemplo, si se agrega el estándar a la muestra original y si sólo se detecta la mitad del estándar al terminar el análisis, se supone que también se perdió la mitad del analito relacionado cercanamente con el. Así se establece el porcentaje de recuperación en cada corrida de la muestra.

Pese a que es un método relativamente sencillo, la adición estándar tiene algunos inconvenientes, tales como que sólo puede emplearse cuando la respuesta del ensayo es suficientemente selectiva, de modo que la respuesta surja únicamente debido al analito; puede requerir un número considerable de análisis distintos, el intervalo de concentración en el cual la respuesta del instrumento es lineal suele ser muy corto (un factor de 10) y por tanto, todas las muestras deben prepararse para que queden dentro de un intervalo de trabajo estrecho.

A partir del método de adiciones estándar se puede hacer la validación de un método analítico; la cual es un proceso de evaluación sistemático para demostrar que el método cumple con los requisitos necesarios para el uso que se le va a dar. Por lo que es importante enunciar cuales son las principales razones por las que es necesario validar:

- Cuando se está desarrollando una técnica nueva.
- Antes de incorporar una nueva técnica a la rutina del laboratorio.
- Cuando se desea comparar el desempeño de dos técnicas.

Parte 2: Detalles para la Aplicación del Método

En general el método de adición estándar se lleva a cabo como sigue:

1. Se efectúa la determinación con la muestra de prueba.
 2. Se agrega una cantidad conocida del analito (adición de estándar).
 3. La muestra modificada con el estándar se analiza nuevamente en las mismas condiciones.
 4. Los pasos 2 y 3 se repiten varias veces.
 5. Se calcula la cantidad del constituyente original extrapolando los datos obtenidos.
- Sin embargo existen dos variantes del método que a continuación se describen.

2.1 Método de adición estándar sencillo.

Consiste en tomar dos muestras que contengan el analito del cual se desconoce su concentración, una muestra se mide de forma habitual, pero a la segunda muestra se le agrega un volumen conocido de la disolución de concentración también conocida. El procedimiento es el siguiente:

1. Diluir un volumen V_o de muestra, con una concentración de analito, C_a desconocida, hasta un volumen final V_f y medir la señal $S_{muestra}$ en el espectrofotómetro.
2. A una segunda alícuota de la muestra de igual volumen V_o se agrega un volumen V_s conocido de la disolución patrón de analito, con una concentración C_s conocida, hasta el mismo volumen final V_f y se registra su señal S en el espectrofotómetro.

Las dos ecuaciones que relacionan $S_{muestra}$ y S con la concentración de analito, C_a desconocida de la muestra original se muestran en el siguiente apartado. Gráficamente la adición estándar se representa como en la figura 1.

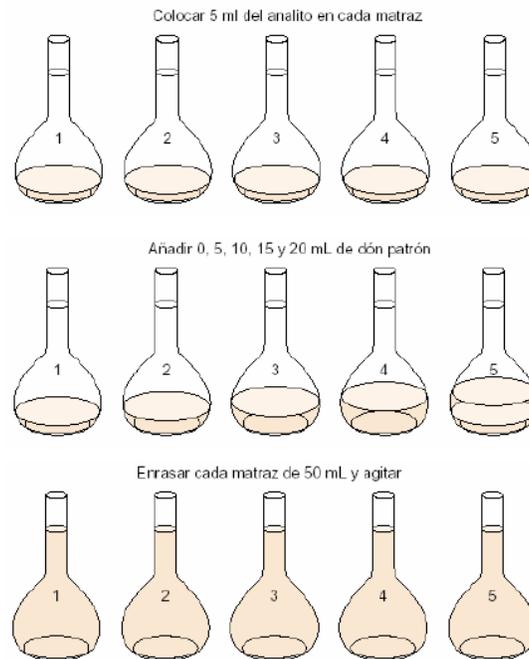


Figura 1. Ejemplo gráfico de cómo se lleva a cabo la adición estándar.

2.2 Método de adición estándar múltiple

En este método, a varias alícuotas de la muestra se le agregan cantidades conocidas de las disoluciones estándar del analito en cantidades crecientes, por lo que se obtiene una curva de calibrado de adición múltiple. Como se muestra en la figura 2.

En el método de adición sencilla se utiliza una cantidad conocida de la disolución estándar calculándose la concentración desconocida suponiendo una relación lineal entre la respuesta y la concentración del analito, cometiendo así un error sistemático.

Esta relación lineal se comprueba con el método de adición múltiple ya que a varias alícuotas de la muestra se le agregan cantidades conocidas de la disolución estándar. Una desventaja es que supone un tiempo extra para realizar las adiciones y medidas.

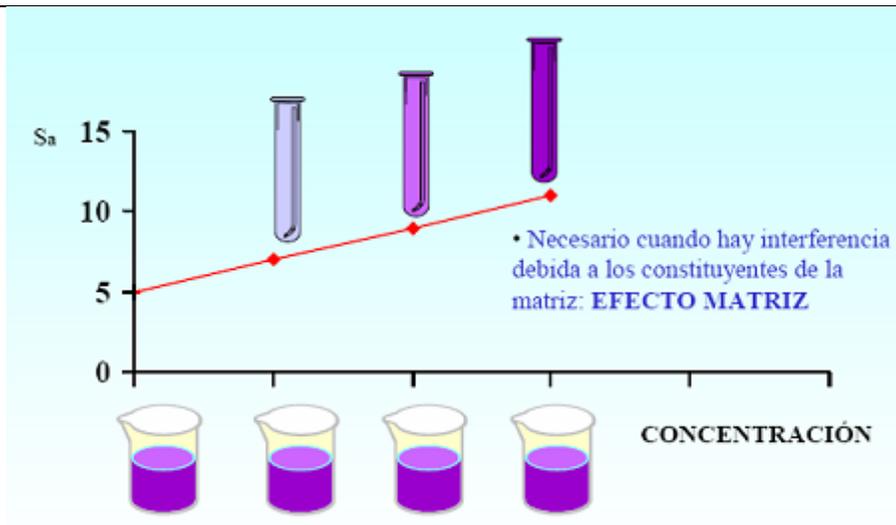


Figura 2.

El principal inconveniente del método de adición estándar es que se trata de un método de extrapolación por lo tanto será menos preciso que los de interpolación. El resultado se obtiene en un tramo de la gráfica donde no existen puntos experimentales, por lo que cualquier variación en el incremento de la recta por errores indeterminados se traduce en una variación inapreciable en el resultado. En este sentido, influye el tamaño de una adición, pues hay que procurar que el tramo incierto no sea demasiado grande.

El método de las adiciones estándar puede ser difícil de automatizar y suelen necesitarse cantidades más grandes de muestra que cuando se utilizan otros métodos.

Parte 3: Técnicas Matemáticas

Antes de iniciar con el método y hacer los cálculos correspondientes es importante tener en la cuenta que en la preparación de disoluciones se deben seguir algunas indicaciones como las siguientes:

- Tomar las alícuotas de la disolución madre con pipetas volumétricas a fin de minimizar el error.
- La dilución debe hacerse necesariamente en un matraz aforado.

• La relación de dilución nunca debe ser superior a 50, es decir el volumen final nunca debe ser superior a 50 veces el de la alícuota. Lo cual se puede comprobar con la siguiente ecuación:

$$\frac{V_f (\text{matraz}_- \text{aforado})}{V_{\text{alícuota}} (\text{pipeta})} \leq 50$$

Una vez que se han tomado en cuenta las consideraciones anteriores se puede proceder a realizar los cálculos de la adición estándar para la determinación de la concentración del analito a partir de las siguientes sencillas fórmulas (viene del apartado 2):

$$S_{\text{muestra}} = \frac{kC_a V_o}{V_f}$$

$$S = k \cdot \left(\frac{C_a \cdot V_o}{V_f} + \frac{C_s \cdot V_s}{V_f} \right)$$

donde los cocientes V_o/V_f y V_s/V_f representan la dilución y k es una constante de proporcionalidad (que relaciona la señal medida con la cantidad de DQO; es la pendiente de la curva de calibrado).

Mientras V_s sea menor que V_o , el efecto de la adición del patrón a la matriz de la muestra será insignificante y las matrices de la muestra original y de la muestra a la que se le ha agregado la disolución patrón podrán ser consideradas idénticas, siendo la concentración del analito la única diferencia.

En estas condiciones, el valor de k en ambas ecuaciones será el mismo, por lo que despejando k , en ambas ecuaciones e igualando, obtendremos:

$$C_a \cdot \frac{V_o}{V_f} = \frac{S}{\left(C_a \cdot \frac{V_o}{V_f} \right) + \left(C_s \cdot \frac{V_s}{V_f} \right)}$$

Esta ecuación puede resolverse para la concentración del analito en la muestra original C_a , ya que el resto de los datos los conocemos.

La representación de S en función de V_s es una línea recta de la forma:

$$S = a + m \cdot V_s$$

donde la pendiente m y la ordenada en el origen a , vienen dadas por:

$$m = \frac{m \cdot C_s}{V_f \cdot a} = \frac{k \cdot C_a \cdot V_o}{V_f}$$

Esta estandarización se utiliza habitualmente en muchos laboratorios cuando el rango preciso de concentraciones de analito es limitado. En estas condiciones suele ser seguro admitir que k es constante.

Parte 4: Propuesta de Aplicación para la validación del Método de Mamais

Lo primero que debe hacerse son las curvas de calibración con biftalato de potasio y para ello es necesario:

1. Disponer de una disolución patrón. Preparada por pesada de una cantidad conocida de patrón primario.
2. A partir de la disolución madre obtener mediante dilución, patrones de concentración exactamente conocida.

El método se llevará a cabo tal como se describe en el "Protocolo del método físico-químico de Mamais". Sin embargo para hacer una validación del mismo se requiera hacer algunas variaciones, la principal basada en el método de adiciones estándar con acetato de sodio como aportación de materia orgánica como DQO. El procedimiento se seguirá como se describe a continuación.

1. Primeramente debe prepararse una solución estándar de acetato de sodio (anhidro o trihidratado), con una concentración bien conocida. Con esta solución se harán las adiciones estándar.
2. Después se toman muestras de 100 mL tanto de afluente como de efluente.
3. Se les irán agregando, de acuerdo con el método de adición estándar, volúmenes diferentes de la solución patrón de acetato de sodio, de manera que se tenga una concentración creciente.
4. Se propone que los volúmenes de solución patrón que se añadan a las muestras, una vez que se ha considerado la dilución, tengan concentraciones aproximadas a:
 - 30, 50, 70, 90 mg/L para el efluente.
 - 100, 200, 300, 400, 500 mg/L para el afluente.
5. Una vez que se ha hecho esto, la muestra se va a tratar de acuerdo con el método de Mamais, se le va a flocular y filtrar. Y posteriormente se determinará la DQO.
6. Con los resultados obtenidos se espera que se obtenga una curva como la que se muestra en la Figura 3.
7. Se calcula la DQO, teniendo especial atención en el factor de dilución.

El procedimiento descrito, sólo representa un paso en el proceso de validación de la DQO verdaderamente soluble y la fácilmente biodegradable con acetato de sodio, a continuación se describirán las actividades que deben hacerse para completar la validación.

- 1) La validación se va a hacer obteniendo porcentajes de recuperación con muestras fortificadas (con acetato de sodio).
- 2) Se harán en un día 3 curvas de calibración de biftalato de potasio y se llevará a cabo un experimento por cada curva de calibración, para evaluar la concentración de DQO.
- 3) Con los resultados de estos 3 experimentos se obtendrá el porcentaje de recuperación de acetato de sodio y se obtendrá el promedio global del mismo. Con

este promedio podremos determinar cual es el equivalente de DQO en acetato de sodio para este experimento.

- 4) Posteriormente se harán 3 experimentos más en tres días diferentes para validar el método de acuerdo a los siguientes parámetros de:
- **Linealidad**, que evalúa la proporcionalidad de la concentración y su respuesta. Se preparan las muestras fortificadas y se determina la curva de regresión por el método de mínimos cuadrados y se obtiene el coeficiente de determinación (r^2) el cual debe ser mayor a 0.98. Con esto obtenemos los límites de confianza para la ordenada y la pendiente.
 - **Limites de cuantificación y detección**; expresados en unidades de concentración se pueden evaluar a partir de la lectura de 10 blancos, las concentraciones promedio que se deben obtener son de $3s$ y $+ 10s$ respectivamente (s = desviación estándar).
 - **Precisión**; se evaluará como precisión por repetibilidad, esto implica hacer el experimento varias veces bajo las mismas condiciones de trabajo el mismo día; y por reproducibilidad, esto es variando las condiciones de trabajo, es decir en diferente día. Los resultados se evalúa en base al coeficiente de variación.

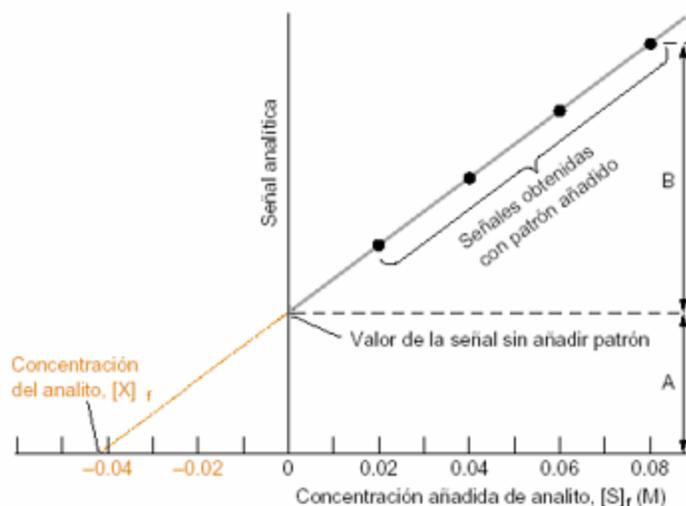


Figura 3.

Referencias

- Química Analítica Moderna. David Harvey. Editorial Mc Graw-Hill Interamericana. España, 2002.
- Química Analítica Contemporánea. Judith F. Rubinson, Kennet A. Rubinson. Prentice Hall Hispanoamericana. México, 2000.
- Exploring Chemical Análisis. Daniel C. Harris. Segunda Edición. W.H. Freeman and Company. USA, 2001.

Anexo 5.4. Resultados de la primer campaña de muestreo: Parque Tangamanga- Tanque Tenorio

**Tabla 5.4-A. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas
DQOFB_{MEF} contra DQOFB_{MRD}**

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	108.45	108.18
Varianza	1586.8	1677.1
Observaciones	16	16
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	15	
Estadístico t	0.1270	
P(T<=t) una cola	0.4503	
Valor crítico de t (una cola)	1.7531	
P(T<=t) dos colas	0.9006	
Valor crítico de t (dos colas)	2.1314	

**Tabla 5.4-B. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas
DQOVS_{EF} contra DQOVS_{RD}**

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	15.45	15.72
Varianza	38.95	52.32
Observaciones	16	16
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	15	
Estadístico t	-0.1270	
P(T<=t) una cola	0.4503	
Valor crítico de t (una cola)	1.7531	
P(T<=t) dos colas	0.9006	
Valor crítico de t (dos colas)	2.1314	

Tabla 5.4-C. Comparación individual de los parámetros estadísticos de las muestras de cada experimento

DQOFB MEF	DQOFB MRD	Media	Desv. Est.	Diferencia	Diferencia/ media	Intervalo de confianza al 95%		Coficiente de variación
95.79	83.23	89.51	8.88	-12.56	-14%	101.81	77.21	10%
90.28	94.28	92.28	2.83	4.00	4%	96.20	88.36	3%
81.93	88.27	85.10	4.49	6.35	7%	91.32	78.88	5%
69.87	82.70	76.28	9.07	12.83	17%	88.85	63.71	12%
67.41	75.75	71.58	5.90	8.35	12%	79.76	63.40	8%
146.44	137.00	141.72	6.67	-9.44	-7%	150.97	132.47	5%
42.26	29.84	36.05	8.79	-12.43	-34%	48.22	23.87	24%
115.30	115.45	115.38	0.11	0.15	0%	115.53	115.23	0%
184.93	186.31	185.62	0.98	1.38	1%	186.98	184.27	1%
96.17	103.15	99.66	4.94	6.98	7%	106.50	92.82	5%
94.71	87.54	91.12	5.07	-7.17	-8%	98.15	84.09	6%
126.41	114.62	120.52	8.34	-11.80	-10%	132.08	108.96	7%
98.57	100.41	99.49	1.30	1.84	2%	101.29	97.69	1%
104.00	97.02	100.51	4.94	-6.98	-7%	107.35	93.67	5%
188.00	193.82	190.91	4.11	5.82	3%	196.61	185.21	2%
133.08	141.43	137.26	5.90	8.34	6%	145.43	129.08	4%
Prom.	108.31	5.14	-0.27					
Coficiente de variación			5%					
Error estándar estimado			1.29					
Intervalo confianza 95%			110.83 - 105.79					

Tabla 5.4-D. DQOFB obtenida con el licor mezclado lavado con agua de la llave, sometido a aireación por 24 hrs.

V_{AR}	V_{LMorig}	DQOVS = DQONBS _{LM} promedio R1-LI y R2- LI	DQONBS _{AR} , según lavado con agua LI	DQOVS AFL	DQOFB con lavado
286.32	500	12.58	34.56	101.75	67.19
201.47	500	8.93	31.08	104.24	73.16
449.70	500	5.75	12.15	103.00	90.85
195.75	500	2.72	9.68	92.38	82.71
572.81	500	7.97	14.93	88.52	73.58
124.76	500	5.86	29.34	156.05	126.71
323.39	500	17.06	43.43	54.72	11.29
158.94	500	4.94	20.48	129.21	108.74
128.80	500	2.41	11.76	191.64	179.88
135.50	500	10.69	50.14	118.60	68.46
315.21	500	10.38	26.83	106.74	79.91
144.36	500	15.48	69.10	139.83	70.73
277.27	500	8.16	22.88	106.12	83.24
149.86	500	19.27	83.54	128.81	45.27
125.24	500	8.62	43.04	209.11	166.07
132.27	500	3.29	15.72	151.69	135.96
Promedio		9.01	32.42		91.48

Tabla 5.4- E. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas DQOFB_{MEF} contra DQOFB_{LAL}

	Variable 1	Variable 2
Media	108.45	91.48
Varianza	1586.82	1863.21
Observaciones	16	16
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	15	
Estadístico t	3.2675	
P(T<=t) una cola	0.0026	



CAP.5 MODIFICACIONES A LA PRUEBA EN REACTOR DISCONTINUO DEL
MÉTODO DE MAMAI PARA LA DETERMINACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA DQO
FÁCILMENTE BIODEGRADABLE

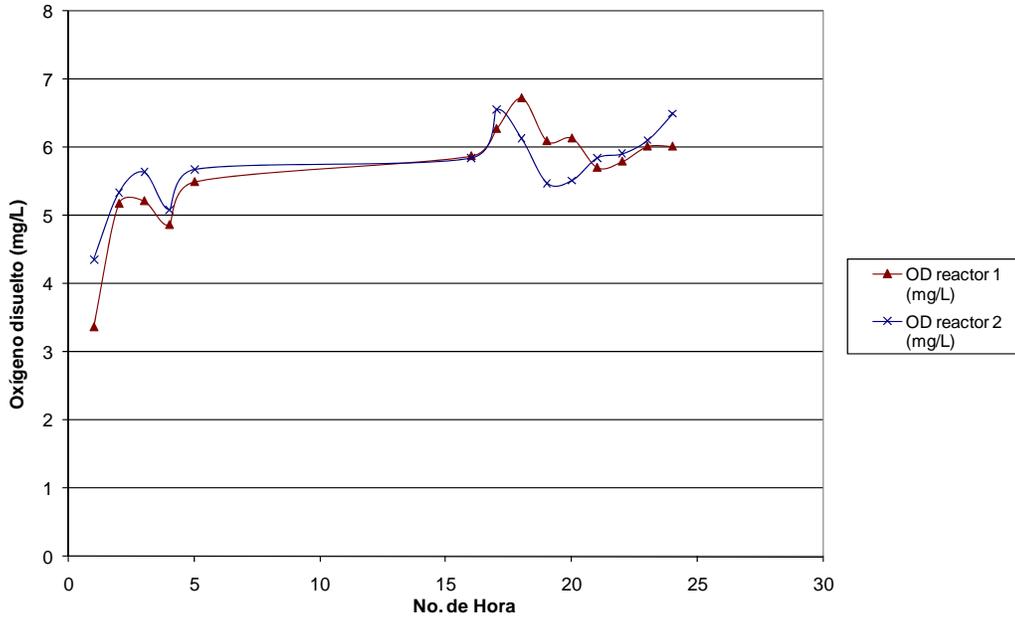
Valor crítico de t (una cola)	1.7530
P(T<=t) dos colas	0.0051
Valor crítico de t (dos colas)	2.1314

**Tabla 5.4- F. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas
DQOFB_{MRD} contra DQOFB_{LAL}**

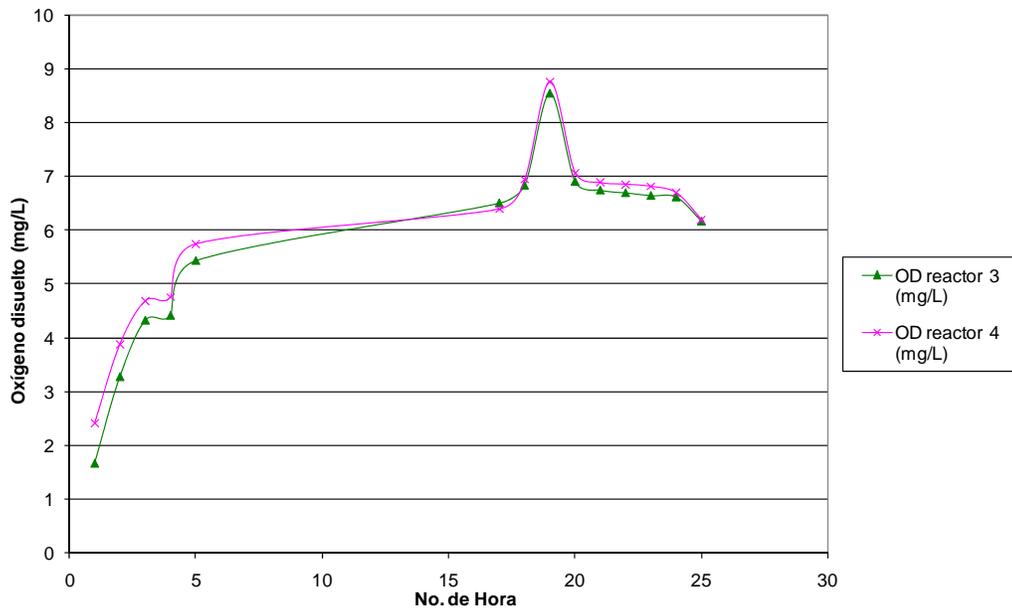
	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	108.177275	91.4843266
Varianza	1677.07836	1863.211908
Observaciones	16	16
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	15	
Estadístico t	4.22085568	
P(T<=t) una cola	0.00037052	
Valor crítico de t (una cola)	1.75305033	
P(T<=t) dos colas	0.00074103	
Valor crítico de t (dos colas)	2.13144954	

Anexo 5.1. Gráficas de la evolución de OD para Im lavado con AR sedimentada

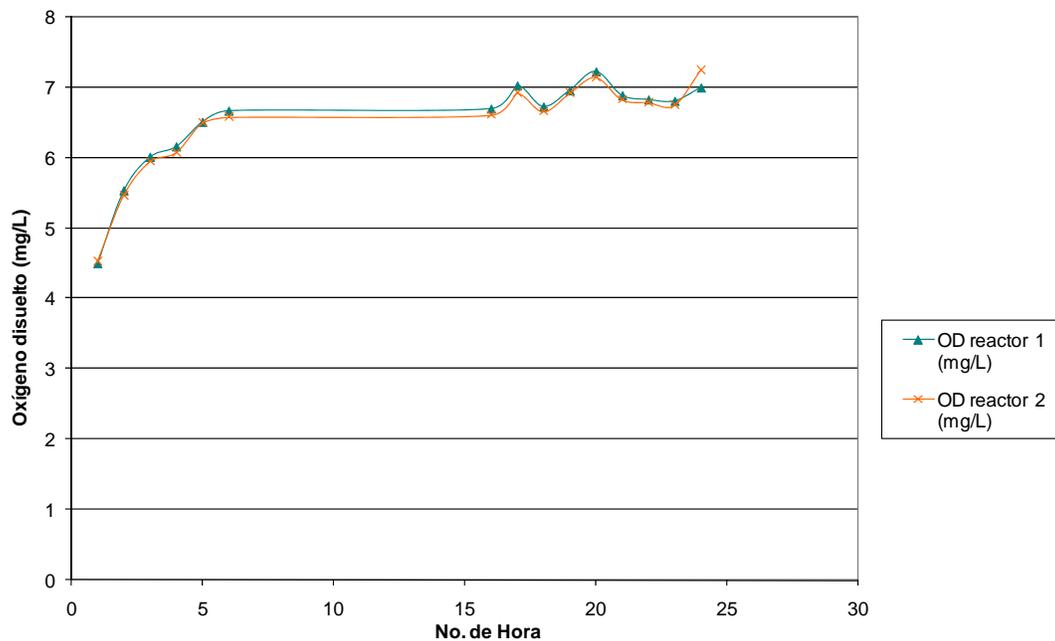
Experimento 1: Evolución del Oxígeno disuelto en los reactores 1 y 2



Experimento 2: Evolución del oxígeno disuelto en los reactores 3 y 4



Experimento 3: Evolución del oxígeno disuelto en los reactores 5 y 6



Anexo 5.2. Tablas de resultados del licor mezclado lavado con agua de la llave

Experimento 1

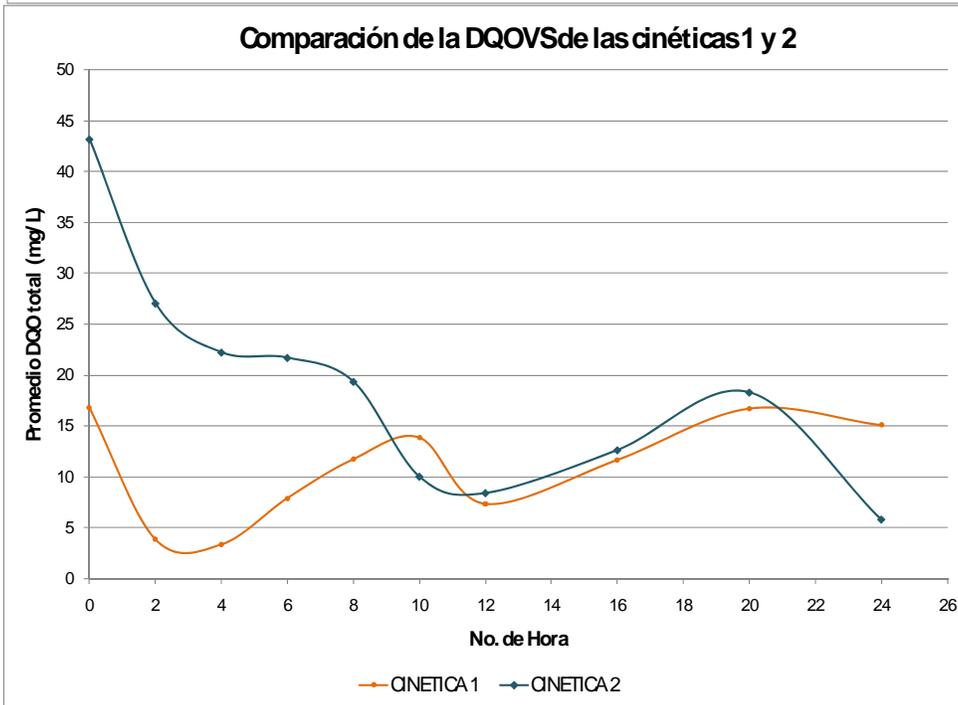
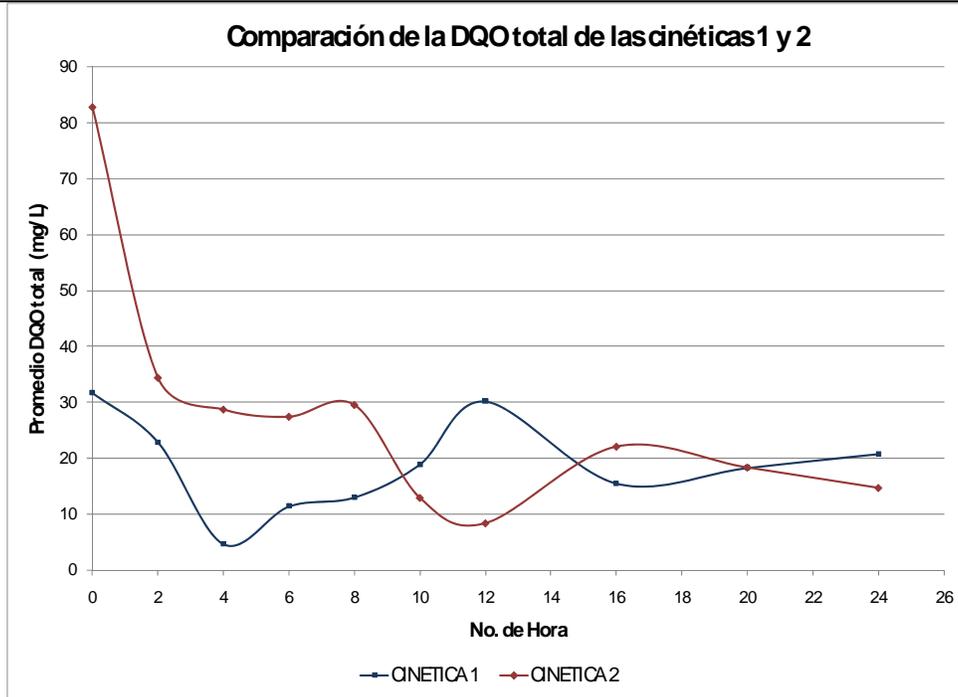
F/M	DQO total LMs-RD (mg/L)	DQOVSLAL (mg/L)	Diferencias en DQOVSLAL mg/L	DQONBSLAL (mg/L)	DQOFBLAL	Promedio DQONBSLAL (mg/L)
Af.	428.21	71.86				
Ef.	40.23	28.47			43.39	
0.025 R1-ALI	16.71	24.79	-8.08	102.52	-30.66	103.29
R2-ALI	15.63	26.14	-10.52	104.06	-32.20	
0.05 R3-ALI	17.52	23.74	-6.22	94.49	-22.62	101.91
R4-ALI	13.60	26.44	-12.84	109.34	-37.48	
0.1 R5-ALI	20.36	27.79	-7.44	54.63	17.23	51.56
R6-ALI	19.68	24.28	-4.60	48.50	23.37	

Experimento 2

F/M	DQO total LMs-RD mg/L	DQOVSLAL mg/L	Dif. en DQOVSLAL mg/L	DQONBSLAL mg/L	DQOFBLAL mg/L	Promedio DQONBSLAL mg/L
Af.	491.89	75.78				
Ef.	32.93	41.45			34.34	
0.025 R1-ALI	17.66	15.22	-2.43	142.67	-66.88	138.23
R2-ALI	17.11	14.28	-2.84	133.80	-58.01	
0.05 R3-ALI	28.06	19.28	-8.79	99.98	-24.19	94.37
R4-ALI	33.74	17.11	-16.63	88.76	-12.98	
0.10 R5-ALI	21.85	26.58	4.73	82.21	-6.42	84.72
R6-ALI	21.03	28.20	7.16	87.23	-11.44	

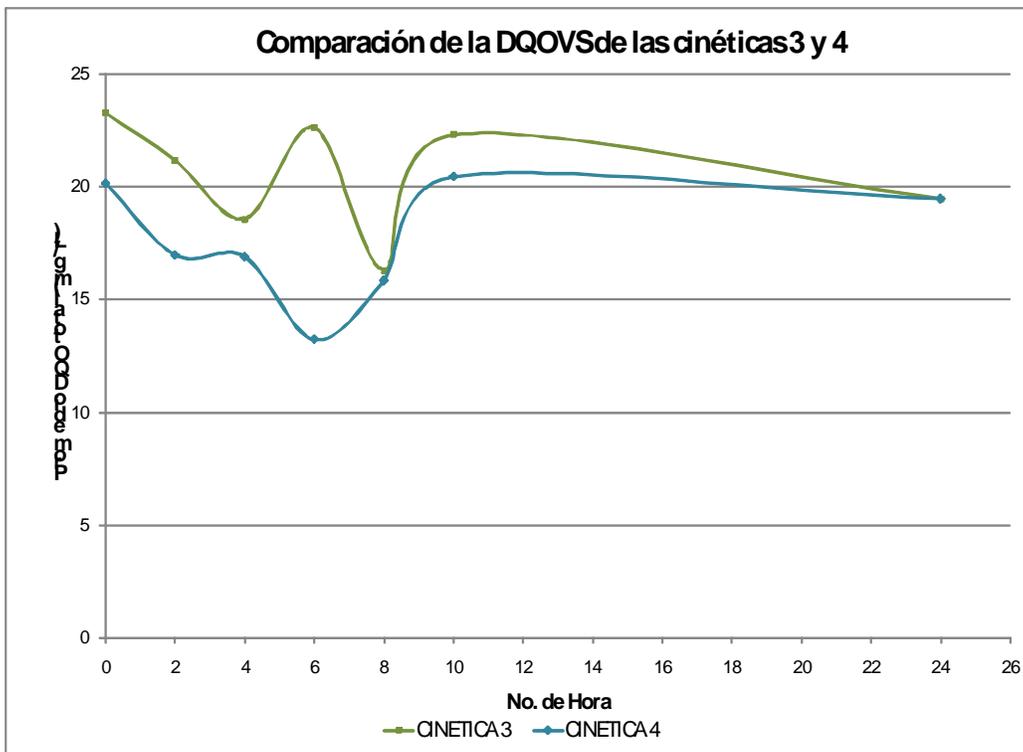
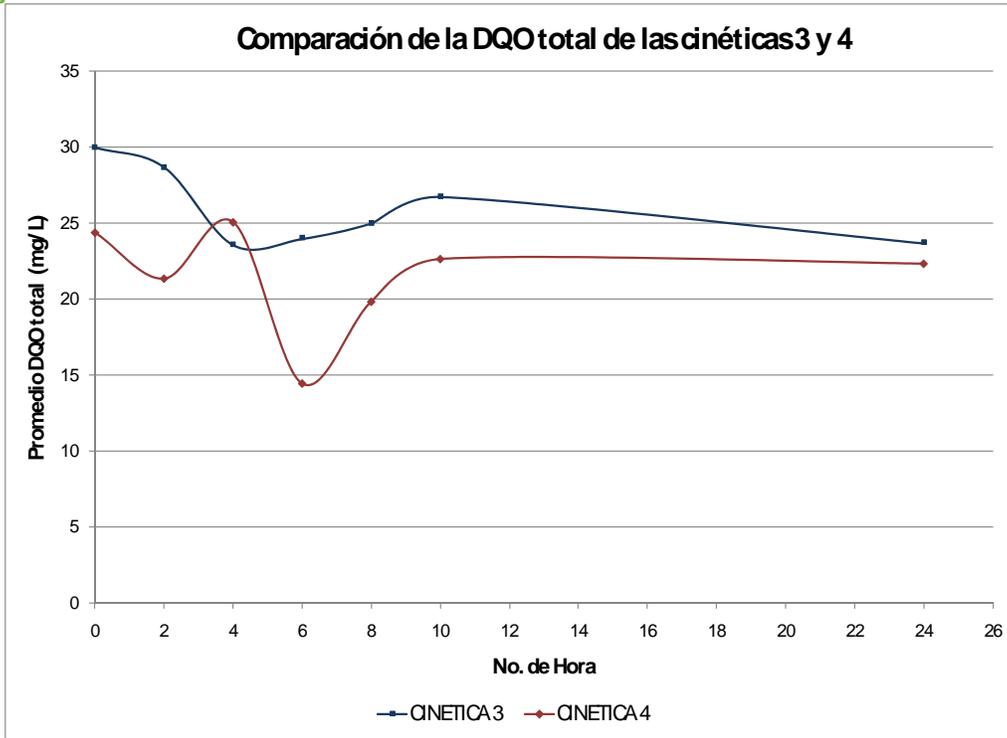


Anexo 5.3. Gráficas de las cinéticas de aireación del licor mezclado





EVALUACIÓN Y APLICACIÓN DE UN MÉTODO FÍSICOQUÍMICO DE DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DE LAS AGUAS RESIDUALES



Anexo 5.5. Resultados de la segunda campaña de muestreo: planta del Parque Tangamanga

Tabla 5.5 -A. Resultados de DQO total y DQOVS al inicio de la segunda campaña de muestreo

Prueba	DQO TOTAL				DQOVS					
	Afluente	Efluente	LM sed	LM sed - 4h	Afluente		Efluente		LM sed	LM sed-4h
					Prom.	Prom.	Prom.	Prom.		
1	478.2	25.6	33.9	27.0	143.6		23.0		18.2	14.1
					138.6	141.1	21.8	22.4	20.2	13.6
2	151.1	28.9	23.5	19.8	49.1		17.6		14.7	15.2
					48.6	48.9	18.5	18.0	14.5	14.5
3	692.9	22.1	49.8	31.7	217.2		17.4		23.2	17.6
					213.5	215.4	18.5	18.0	25.6	15.8
4	498.1	14.4	46.4	25.9	35.9		13.0		35.9	11.2
					36.1	36.0	13.6	13.3	36.1	12.0
5	183.5	23.6	31.5	19.5	59.2		18.8		30.2	17.1
					59.7	59.5	20.3	19.5	28.6	17.7
6	588.0	21.8	40.8	23.3	178.5		17.7		23.8	17.7
					179.8	179.2	17.6	17.7	24.5	19.5
7	383.3	16.4	24.2	13.2	84.9		6.2		8.3	10.0
					86.1	85.5	6.5	6.4	8.0	10.5
8	470.7	20.3	32.7	10.8	197.3		17.6		30.9	9.5
					204.7	201.0	16.8	17.2	30.9	8.0

Tabla 5.5. B. Resultados DQO total y DQOVS después de 24 h de aireación para la segunda campaña de muestreo

Prueba	DQO total después aireación			DQOVS después aireación		
	R1	R2	Prom.	R1	R2	Prom.
1	27.9	28.2	28.0	18.9	20.2	19.5
2	22.0	20.9	21.4	13.6	14.8	14.2
3	18.2	20.6	19.4	11.5	13.6	12.6
4	25.5	24.5	25.0	10.5	11.4	10.9
5	23.0	23.3	23.2	20.3	19.8	20.1
6	22.0	21.5	21.7	20.9	19.8	20.4
7	18.8	18.9	18.9	16.5	17.6	17.0
8	39.8	39.1	39.5	28.2	27.7	28.0

Tabla 5.5- C. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas $DQOFB_{MEF}$ contra $DQOFB_{MRD}$

	Variable 1	Variable 2
Media	102.96	104.24
Varianza	4900.26	5043.77
Observaciones	8	8
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	7	
Estadístico t	-0.5698	
P(T<=t) una cola	0.2933	
Valor crítico de t (una cola)	1.8946	
P(T<=t) dos colas	0.5866	
Valor crítico de t (dos colas)	2.3646	

Tabla 5.5 -D. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas DQOFB reactor batch vs DQOFB con corrección

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	102.96	91.31
Varianza	4900.26	4797.62
Observaciones	8	8
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	7	
Estadístico t	1.2521	
P(T<=t) una cola	0.1254	
Valor crítico de t (una cola)	1.8946	
P(T<=t) dos colas	0.2507	
Valor crítico de t (dos colas)	2.3646	

Tabla 5.5- E. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas DQOFB Ef vs DQOFB con corrección

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	104.24	91.31
Varianza	5043.77	4797.62
Observaciones	8	8
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	7	
Estadístico t	1.165	
P(T<=t) una cola	0.1411	
Valor crítico de t (una cola)	1.8946	
P(T<=t) dos colas	0.2822	
Valor crítico de t (dos colas)	2.3646	

Tabla 5.5- F. Pruebas de hipótesis para la regresión de la DQOFB_{MEF} contra DQOFB_{MRD}

Prueba de hipótesis	Ho: pendiente = 1	H1: pendiente ≠ 1	Condiciones
Estadístico de prueba To =	-0.51015		t $\alpha/2$, n-2
Se rechaza Ho si To es > t = 2.1448			$\alpha = 0.025$
			n-2 = 14



CAP.5 MODIFICACIONES A LA PRUEBA EN REACTOR DISCONTINUO DEL
MÉTODO DE MAMAS PARA LA DETERMINACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA DQO
FÁCILMENTE BIODEGRADABLE

Prueba de hipótesis	Ho: ordenada = 0	H1: ordenada \neq 0
Estadístico de prueba To =	4.4145	t $\alpha/2$, n-2
Se rechaza Ho si To es > t = 2.1448		$\alpha = 0.025$
		n-2 = 14
