

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES POR DBO Y DQO

2.0 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGENO

La DBO es uno de los parámetros de mayor importancia en el estudio y caracterización de las aguas no potables. La determinación de DBO además de indicarnos la presencia y biodegradabilidad del material orgánico presente, es una forma de estimar la cantidad de oxígeno que se requiere para estabilizar el carbono orgánico y de saber con que rapidez este material va a ser metabolizado por las bacterias que normalmente se encuentran presentes en las aguas residuales.

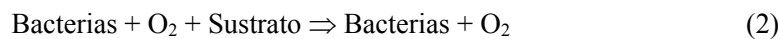
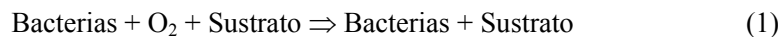
La importancia de este parámetro requiere de ciertos cuidados y atención en la técnica analítica, ya que por ser un proceso biológico el manejo y tratamiento de la muestra es delicado.

El método estándar consiste en tomar un pequeño volumen de la muestra a analizar. Este pequeño volumen debe ser representativo del total de la muestra, por lo que ésta deberá estar completamente homogenizada.

Un volumen que es típicamente de unos cuantos mililitros (1-50 ml), se mezcla con un agua de dilución previamente preparada y que contiene los nutrientes requeridos para el desarrollo del medio microbiano que digiere el material orgánico presente en la muestra. Estos nutrientes son esencialmente: nitrógeno, fósforo, fierro, calcio, magnesio, etc., y se estabiliza el pH del agua de dilución con un buffer adecuado.

Normalmente las aguas residuales ya tienen éstos nutrientes, pero se agregan para el caso de aguas de desecho que no los contengan. No es posible poner grandes cantidades de muestra ya que además del material orgánico digerible, se requiere oxígeno para el metabolismo de las bacterias y la solubilidad del oxígeno en el agua es bastante limitada (aproximadamente 8 mg/lto a 25°C y 1 atm. de presión). Si el material orgánico está en exceso estequiométrico de la cantidad de oxígeno requerido, como lo indica la ecuación (1) al término de la prueba no hay oxígeno disuelto que se pueda medir y no es posible evaluar la Demanda de Oxígeno.

La ecuación (2) es la deseable, ya que de esta manera si se puede determinar la cantidad de oxígeno consumido, restando el oxígeno disuelto al final de la prueba con el oxígeno inicialmente presente.



La Tabla I indica la cantidad de muestra que se requiere tomar como alícuota en un recipiente de 300 ml., para tener un valor adecuado de oxígeno disuelto al final de la prueba.

Tabla I: Diluciones recomendadas para diferentes valores esperados de DBO

<i>ml. de muestra</i>	<i>Rango de DBO</i>	<i>ml. de muestra</i>	<i>Rango de DBO</i>
0.02	30,000-105,000	2.0	300-1,050
0.05	12,000-42,000	5.0	120-420
0.10	6,000-21,000	10.0	60-210
0.20	3,000-10,500	20.0	30-105
0.50	1,200-4,200	50.0	12-42
1.0	600-2,100	100.0	6-21

Como se puede observar, a valores sumamente altos de DBO el volumen de muestra que se debe tomar para diluir, es sumamente pequeño y podría conducir a una gran incertidumbre en la medición del volumen de muestra y en la representatividad de la misma. En este caso puede ser mas conveniente hacer las diluciones necesarias para llevarla a un valor adecuado de DBO.

Cuando previamente no se tiene estimado un valor de DBO de la muestra a analizar, es aconsejable poner diferentes botellas en varias diluciones de la muestra que se analiza, ya que como el tiempo de la prueba es de cinco días, el repetir la prueba prácticamente toma una semana.

La secuencia del análisis es la siguiente: se recibe la muestra y de inmediato se procesa o se guarda en refrigeración por no más de 24 horas. Se prepara con los nutrientes necesarios el agua de dilución y continuamente, mientras se emplea esta agua, se le hace burbujear aire para saturarla en oxígeno. En un

frasco de tapón esmerilado de 300 ml se coloca el volumen de muestra que se considere adecuado y se le agrega el agua de dilución necesaria para completar los 300 ml. Se tapa la botella y se coloca en la incubadora a 20°C por un periodo de 5 días.

Se procede de la misma manera con cada una de las muestras y se coloca un blanco o testigo junto con las muestras analizadas. El blanco es únicamente agua de dilución y sirve para corregir por el oxígeno consumido por el agua de dilución, que teóricamente debe ser cero y sirve para establecer el punto de oxígeno disuelto inicial.

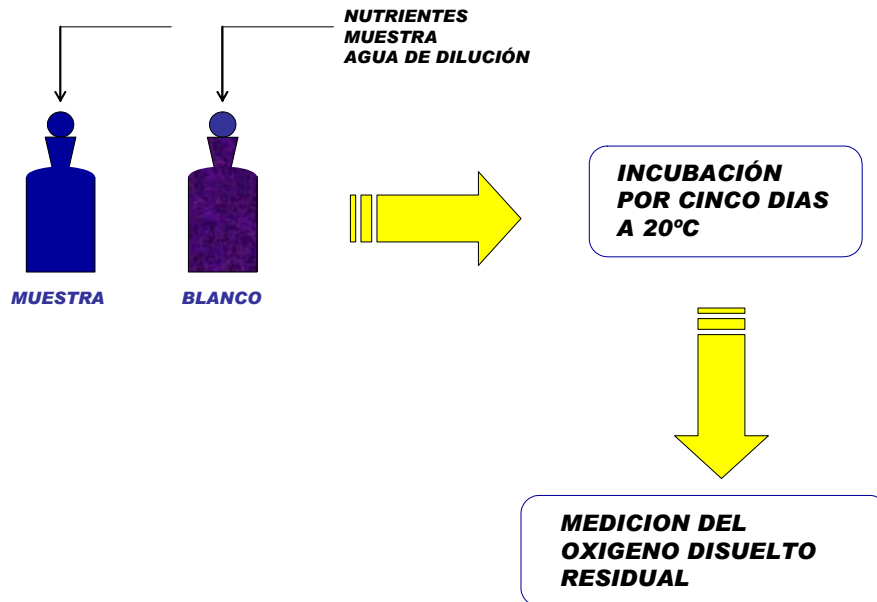


Figura 1: Método de determinación de materia orgánica biodegradable por medio de la prueba de DBO.

En ocasiones, especialmente cuando las aguas son de desecho de alguna industria o cuando las aguas domésticas están mezcladas con este tipo de aguas, no se ha desarrollado una flora bacteriana que pueda consumir este material orgánico. Esto puede deberse a la presencia de algún agente químico o físico que inhiba o retarde el crecimiento de los microorganismos y en esta situación deberá emplearse una siembra o desarrollo inducido de las bacterias

Esto consiste en tomar un cierto volumen del agua que se analizará. Se oxigena el agua durante varios días deteniendo regularmente la aireación permitiendo la sedimentación. Se tira aproximadamente la mitad del líquido sobrenadante y se agrega mas agua. Se somete nuevamente a aireación y esto se repite cada día durante un periodo de aproximadamente 10 días, al término del cual se debe haber desarrollado un medio microbiano adaptado a tal tipo de agua y que realmente va a digerir el material presente en la muestra a la que se le determinará DBO.

Otra opción para el mismo fin, es tomar agua colectada unos metros mas delante del punto de descarga, y seguramente esta agua contendrá microorganismos ya adaptados al medio acuoso.

Con el medio que se obtiene de esta última forma o desarrollando el cultivo en forma inducida se produce lo que se llama siembra en la muestra a analizar. La siembra es con el fin de que las bacterias adaptadas al medio acuoso puedan digerir el material orgánico y de esta manera poder medir la DBO del agua.

Un análisis de DBO con agua de siembra consiste en tomar un cierto volumen de muestra, otro volumen de agua de siembra y se complementa a los 300 ml con agua de dilución. En el calculo de DBO de la muestra, deberá tomarse en consideración el oxígeno consumido por el agua de siembra. Para esto se pone un frasco con el "blanco" (agua de dilución); un segundo frasco con un cierto volumen de agua de siembra y se completa con agua de dilución; un tercer frasco de 300 ml contendrá el volumen de muestra que se

considere conveniente, un cierto volumen de inóculo o siembra y se completa el volumen con agua de dilución.

Al término de la prueba (a los cinco días de incubación) se mide el oxígeno disuelto remanente en cada botella y se calcula la DBO de la muestra.

2.1 CINÉTICA DEL PROCESO:

La cantidad de oxígeno remanente en un tiempo determinado es la Demanda Bioquímica de Oxígeno a ese tiempo. Como ya se ha mencionado anteriormente, esta medida de la DBO es proporcional a la cantidad de material orgánico biodegradable o Sustrato.

La velocidad de consumo de sustrato (determinado por el contenido de oxígeno disuelto o DBO a un tiempo específico), sigue una cinética de primer orden, lo cual matemáticamente se puede establecer de la siguiente manera:

$$-\frac{dS}{dt} = kS \quad (3)$$

Esto significa que la velocidad de disminución de concentración de sustrato es directamente proporcional a la concentración de sustrato. Como no se puede medir directamente la concentración de sustrato al tiempo t , se determina la cantidad de oxígeno consumido en este tiempo o DBO. De esta manera la ecuación (3) queda:

$$-\frac{dL}{dt} = kL \quad (4)$$

En donde L representa la DBO. Arreglando esta ecuación:

$$-\frac{dL}{L} = kdt \quad (5)$$

Integrando esta ecuación para los límites L_t para un tiempo t y L_0 para un tiempo $t=0$

$$-\ln \frac{L_t}{L_0} = kt \quad \text{y también} \quad \frac{L_t}{L_0} = e^{-kt} \quad L_t = L_0 e^{-kt} \quad (6)$$

L_t = DBO remanente a un tiempo t

L_0 = DBO inicial o cuando $t=0$. Esta se considera la máxima demanda bioquímica de oxígeno, ya que es cuando la cantidad de sustrato es máxima.

k = Constante específica de velocidad de reacción

La DBO ejercida a un tiempo t (y_t) es igual a la diferencia entre L_0 y L_t

$$y_t = L_0 - L_t \quad y_t = L_0 - L_0 e^{-kt} = L_0(1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

Experimentalmente se ha encontrado que para las aguas superficiales y residuales $k \approx 0.23 \text{ d}^{-1}$. Para aguas de otro tipo, como por ejemplo las aguas producidas por industrias k varía de 0.12 a 0.7 d^{-1} . El valor de k tiene un efecto determinante en la velocidad de reacción o de consumo de sustrato (oxígeno), tal como se deduce de la Figura 2.

VARIACIÓN DE k CON LA TEMPERATURA: De acuerdo a Arrhenius la velocidad de reacción varía con la temperatura. Como todo proceso biológico, la velocidad de consumo de sustrato se ve influenciado grandemente por la temperatura. Experimentalmente se ha encontrado la siguiente relación entre k constante de velocidad de reacción y temperatura T .

$$k_t = k_{20^\circ\text{C}} \theta^{(T-20)} \quad (8)$$

k_t = Constante de velocidad de reacción a una temperatura t

$k_{20^\circ\text{C}}$ = Constante de velocidad de reacción a 20°C

$\theta = 1.056$ si el cambio de temperatura es entre 20 y 30°C

$\theta = 1.135$ si el cambio de temperatura es entre 4 y 20°C

T = temperatura diferente de 20°C

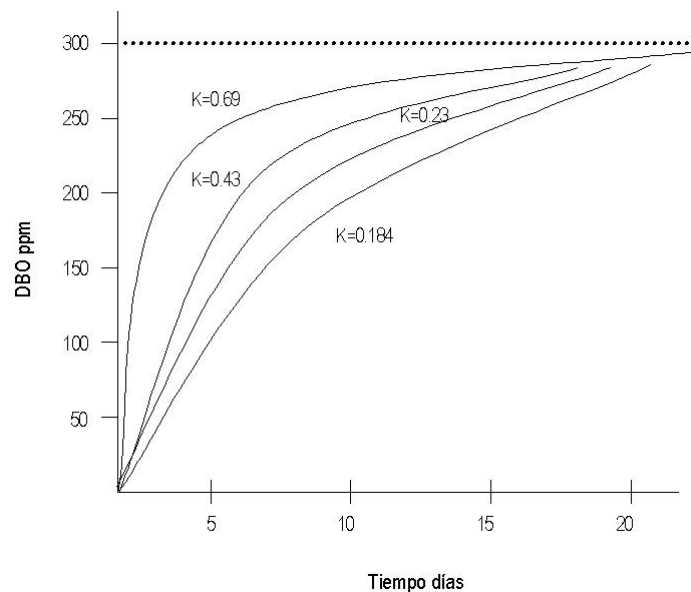


Figura 2: Cinética de DBO para diferentes valores de k , constante de velocidad de reacción.

La razón técnica de hacer las lecturas de DBO a los cinco días de incubación es porque después de este periodo frecuentemente ocurre la nitrificación. La nitrificación o conversión del nitrógeno orgánico y amoniacal a nitritos y nitratos requiere de oxígeno (Figura 4), por lo que la disminución de oxígeno disuelto o incremento de DBO, ya no se debe a la oxidación del carbono orgánico que es lo que se desea medir en este tipo de prueba.

La razón histórica de hacer la lectura a los cinco días y a una temperatura de 20°C , se debe a que como esta técnica tiene su origen en Inglaterra, la British Royal Commission of Sewage Disposal, determinó que la temperatura promedio de los ríos de este país es de 18.3°C y que el tiempo máximo que duran estas aguas en su trayecto de los ríos hacia el mar, es de cinco días. Como ésta prueba de DBO pretende reproducir estos hechos, se seleccionaron los parámetros de tiempo y temperatura ya mencionados, y que por causas circunstanciales coinciden mas o menos con las razones técnicas de efectuar las lecturas en esas condiciones.

MÉTODO DE LOS MÍNIMOS CUADRADOS

Para determinar los valores de k la constante específica de velocidad de reacción y el valor de L , la demanda ultima o final de DBO se emplea el método de los mínimos cuadrados o el método de Thomas. El método de los mínimos cuadrados considera las siguientes ecuaciones:

$$na + b \sum y - \sum y' = 0$$

$$a \sum y + b \sum y^2 - \sum yy'$$

n= numero de datos
 y=DBO ejercida en el tiempo t
 k=-b
 L₀=-a/b

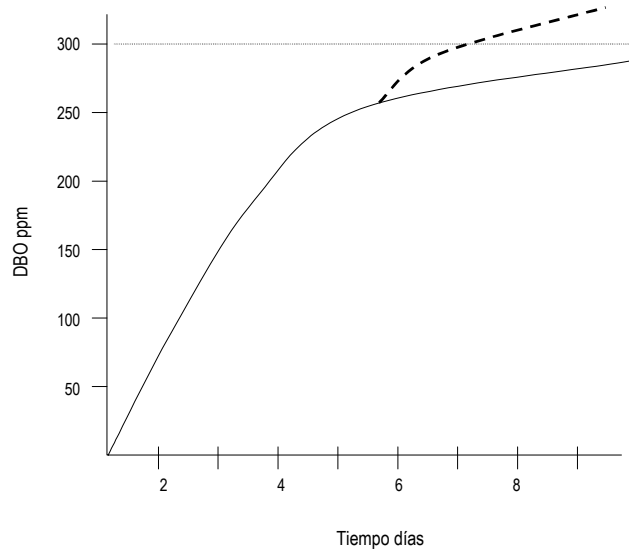


Figura 3: Proceso de nitrificación en la digestión de material orgánico

Ejemplo: Encuentre k y L con los siguientes datos

t días	2	4	6	8	10
y mg DBO/L	11	18	22	24	26

$$\frac{dy}{dt} = y' = \frac{y_{n+1} - y_{n-1}}{2\Delta t}$$

tiempo días	y	y ²	y'	yy'
2	11	121	4.50	49.5
4	18	324	2.75	49.5
6	22	484	1.50	33.0
8	24	576	1.00	24.0
suma	75	1505	9.75	156

Las ecuaciones obtenidas son:

$$4a + 75b - 9.75 = 0$$

$$75a + 1505b - 156 = 0$$

Con ecuaciones simultáneas tenemos:

$$b = -0.271a = 7.53$$

$$k = -b = 0.271 \text{ días}^{-1} \text{ para esta muestra de agua residual}$$

$$L_0 = -a/b = -7.53 / (-0.271) = 27.7 \text{ mg DBO/L}$$

MÉTODO DE THOMAS

t días	2	4	6	8	10
y mg DBO/L	11	18	22	24	26
$(t/y)^{1/3}$	0.57	0.61	0.65	0.69	0.727

Se grafica $(t/y)^{1/3}$ contra t y se obtiene una grafica similar a la de la siguiente figura:

$$k = 6.01 \frac{b}{a} \quad L_0 = \frac{1}{ka^3} \quad k = \text{cte. específica de velocidad de reacción}$$

$$k = (6.01 \times 0.02) / 0.53 = 0.227 \text{ días}^{-1}$$

$$L_0 = 1 / (0.227) \times (0.53)^3 = 29.6 \text{ mg DBO/L}$$

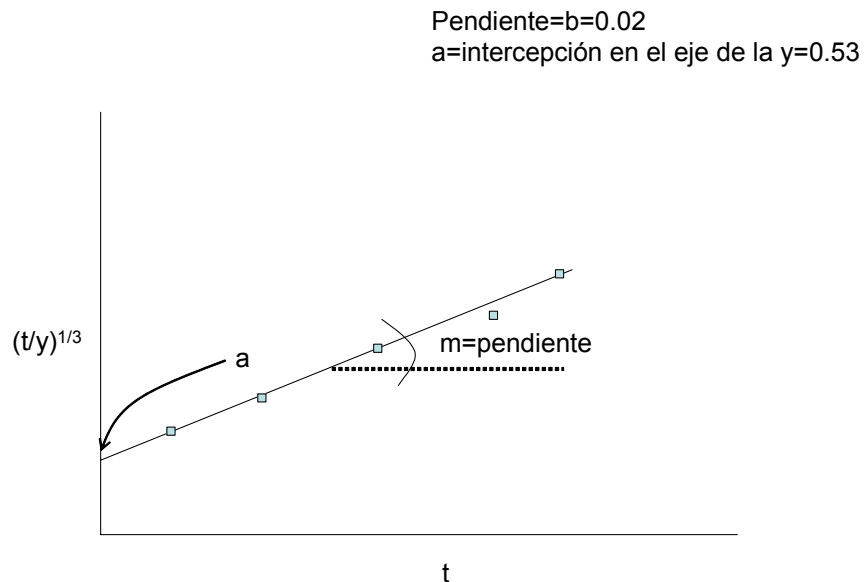
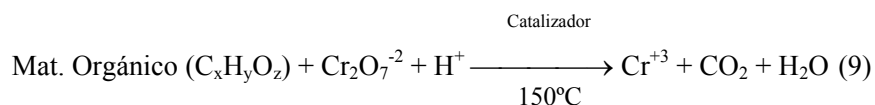


Figura 4: Determinación de las constantes cinéticas por el método grafico de Thomas.

2.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO:

La Demanda Química de Oxígeno ó DQO, es la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar químicamente el material orgánico. Difiere de la DBO en que en esta última prueba solo se detecta el material orgánico degradado biológicamente o que es biodegradable. En la determinación de DQO todo el material orgánico —biodegradable y no biodegradable— es químicamente oxidado por el dicromato de potasio en medio ácido en la presencia de un catalizador.

Para esto se emplea una mezcla de ácido sulfúrico y dicromato de potasio con iones plata como catalizador. En estas condiciones, en un tiempo de dos horas de digestión, a una temperatura de 150°C, el Cromo (VI) pasa a el estado de oxidación Cromo (III) oxidando la materia orgánica.



En la prueba química se cuantifica químicamente la cantidad de Cr(III) que aparece y se relaciona con la cantidad que estequiométricamente se requeriría para oxidar químicamente una cantidad equivalente de material orgánico de fórmula y composición conocida.

2.3 RELACIÓN ENTRE DBO Y DQO:

La DBO y la DQO son los parámetros más importantes en la caracterización de las aguas residuales. La DBO consiste de un proceso biológico y como tal no está exento de los problemas que conlleva un análisis de este tipo. Si no se tienen los cuidados y la experiencia necesaria los resultados conducen a errores y malas interpretaciones. Otra desventaja de la DBO es que se requiere de mucho tiempo para el término del análisis, por lo que los resultados solo estarán disponibles hasta cinco días después de que se inicia la prueba.

La DQO es una prueba que solo toma alrededor de tres horas, por lo que los resultados se pueden tener en mucho menor tiempo que lo que requiere una prueba de Demanda Bioquímica de Oxígeno. Es posible para un agua superficial o residual correlacionar su valor de DBO y DQO, para estimar la DBO con un valor conocido de DQO. Desde luego, la muestra de agua deberá provenir siempre del mismo origen, y tener dentro de un estrecho margen de variación, las mismas cualidades entre cada muestreo y análisis efectuado.

2.4 CARBONO ORGÁNICO TOTAL:

Otra forma de conocer el contenido de material orgánico en una muestra de agua, es determinando el Carbono Orgánico Total (COT). Para esto, una muestra de agua se trata inicialmente con ácido clorhídrico o sulfúrico para remover el bióxido de carbono, carbonatos y bicarbonatos que el agua pueda contener, compuestos que tienen carbono de naturaleza inorgánica (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Una vez removido el carbono no orgánico, se agrega un oxidante sumamente fuerte (persulfato de sodio o de potasio) y la materia orgánica se destruye formándose CO_2 con el carbono orgánico presente en este material. Este gas es detectado y cuantificado por un detector de infrarrojo y se relaciona con el contenido de carbono orgánico.

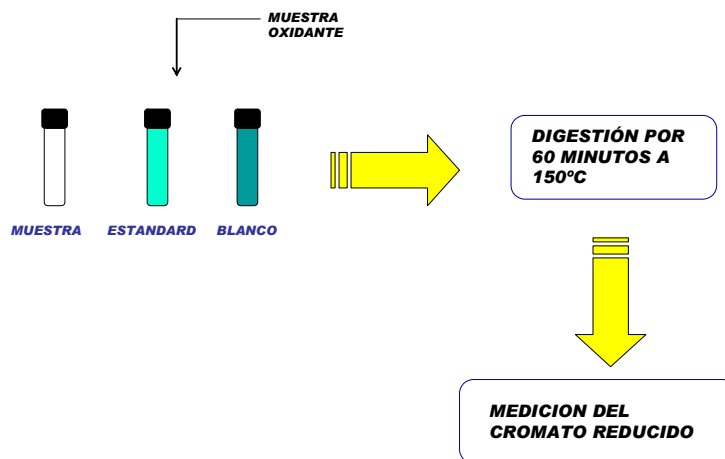


Figura 5: Método de determinación de materia orgánica biodegradable y no biodegradable por medio de la prueba de DQO.

En equipos comerciales de alta sensibilidad se pueden detectar no solo partes por millón (ppm) sino hasta partes por billón (ppb) de carbono orgánico total.

El alto costo del equipo para determinar COT, y la aceptación y estandarización de las técnicas de DBO y DQO, no han popularizado esta técnica, pero la necesidad de cumplir con las normas de calidad de agua potable, cada vez más estrictas han hecho esta técnica de análisis sumamente atractiva. y en industrias donde se requiere de agua de alta pureza (industria de alimentos, producción de compuestos electrónicos, industria farmacéutica, medicina, etc.), también es una opción a considerar.