

155
zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

METODOS PARA DEFINIR EL VALOR DEL
COEFICIENTE (K) DE RAPIDEZ DE LA
REACCION EN LA CURVA DE LA DEMANDA
BIOQUIMICA DE OXIGENO (DBO)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO CIVIL
P R E S E N T A :
ALBA BEATRIZ VAZQUEZ GONZALEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

i.

	pág.
Introducción	1
I. IMPORTANCIA DEL OXIGENO EN LA CALIDAD DEL AGUA	
1.1 Generalidades	4
1.2 Oxígeno Disuelto en el agua	8
1.2.1 Oxígeno Disuelto en los cuerpos de agua	14
1.2.2 Oxígeno Disuelto en las aguas sub- terráneas	16
1.2.3 Oxígeno Disuelto en los bioensayos	17
1.2.4 Determinación del Oxígeno Disuelto	19
1.3 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	21
1.3.1 Método directo y de diluciones ...	23
1.3.2 Método manométrico. (Aparato Hach)	25
1.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	27
1.5 Demanda Total de Oxígeno (DTO)	29
1.6 Importancia del oxígeno en los procesos - de tratamiento	30
1.7 Importancia del oxígeno en los estudios - de tratabilidad	43
II. FUNDAMENTOS DE LA DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO	
2.1 Etapas de la Demanda Bioquímica de Oxíge- no (DBO)	47
2.2 Formulación de la primera etapa de la cur- va de la DBO. (Ecuación de primer orden)	51

2.2.1	Ecuación de la DBO a una temperatura constante a cualquier tiempo	52
2.2.2	Ecuación de la DBO a cualquier temperatura y tiempo	56
2.2.3	Ecuación de la DBO que representa el porcentaje de demanda a cualquier temperatura y tiempo	61
2.3	Formulación de la primera etapa de la curva de la DBO. (Ecuación de segundo orden)	63
2.3.1	Ecuación de primero y segundo orden para la DBO	65
 III. METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE K		
3.1	Método de Moore, Thomas y Snow o método de los momentos	71
3.2	Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente para la ecuación de primer orden	82
3.3	Método de los mínimos cuadrados para la ecuación de segundo orden	85
3.4	Método de regresión lineal	87
 IV. METODOS GRAFICOS PARA LA DETERMINACION DE K		
4.1	Método gráfico de Thomas	90
4.2	Método gráfico de Lee	95
 V. EJEMPLOS DE APLICACION DE LOS METODOS		
5.1	Ejemplo 1	99
5.1.1	Método de Moore, Thomas y Snow ..	100
5.1.2	Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente	101

5.1.3	Método de los mínimos cuadrados empleando la ecuación de 2do. orden	102
5.1.4	Método de regresión lineal	104
5.1.5	Método gráfico de Thomas	106
5.1.6	Método gráfico de Lee	107
5.1.a	Tabla de comparación de los métodos	135
5.2	Ejemplo 2	99
5.2.1	Método de Moore, Thomas y Snow	113
5.2.2	Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente	114
5.2.3	Método de los mínimos cuadrados empleando la ecuación de 2do. orden	116
5.2.4	Método de regresión lineal	117
5.2.5	Método gráfico de Thomas	120
5.2.6	Método gráfico de Lee	121
5.2.a	Tabla de comparación de los métodos	136
5.3	Ejemplo 3	99
5.3.1	Método de Moore, Thomas y Snow	124
5.3.2	Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente	125
5.3.3	Método de los mínimos cuadrados empleando la ecuación de 2do. orden	126
5.3.4	Método de regresión lineal	127
5.3.5	Método gráfico de Thomas	130
5.3.6	Método gráfico de Lee	131
5.3.a	Tabla de comparación de los métodos	137
VI.	CONCLUSIONES	138
	REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA.....	145

Introducción

El bienestar del hombre depende en buena parte de la cantidad y calidad del agua. El control de la calidad del agua para el uso humano impone la necesidad de buscar aguas naturales de calidad adecuada y además obliga a los pueblos, ciudades e industrias a descargar el agua servida al ambiente con una calidad que no impida su posible reutilización o provoque problemas de contaminación.

La cantidad de oxígeno disuelto (O.D.) en el agua es un importante parámetro de su calidad y es esencial para la mayor parte de la vida acuática. Los peces, por ejemplo, requieren cierta mínima cantidad de O.D. que depende de su especie; estado de desarrollo, nivel de actividad y temperatura del agua. Además, la presencia de oxígeno disuelto en un cuerpo de agua resulta indispensable para que se lleve a ca-

bo la descomposición aerobia de la materia orgánica, por ello en el Capítulo I de este trabajo titulado "Importancia del oxígeno en la calidad del agua" se explica la conveniencia de tener corrientes con oxígeno para que se puedan llevar a cabo procesos aerobios de descomposición, ya que los productos de reacción de estos procesos no son ofensivos siendo simplemente bióxido de carbono y agua junto con algunos sulfatos y nitratos, mientras que los productos finales resultantes de la descomposición anaerobia son tóxicos y malolientes. Los productos de reacción de la descomposición anaerobia típicos incluyen amoníaco, metano, hidrógeno, ácido sulfhídrico, bióxido de carbono y agua.

Siendo la Demanda Bioquímica de Oxígeno uno de los parámetros más significativos para definir la calidad del agua, ya que proporciona una medida del oxígeno consumido por las bacterias durante la oxidación de la materia orgánica contenida en el agua, en el Capítulo II "Fundamentos de la Demanda Bioquímica de Oxígeno" se abordan los fundamentos teóricos de la DBO como son su curva de progreso y el modelo matemático que la representa.

En el modelo matemático de la DBO para la etapa llamada carbonácea, se obtiene la DBO para una temperatura constante y a cualquier tiempo en función de L que es el valor último de la primera etapa de la DBO, y de k que es el coeficiente de rapidez de la reacción a una temperatura dada.

Cómo obtener el valor de k , que es fundamental para definir la curva de progreso de la DBO, es el propósito central de este trabajo y para ello en los Capítulos III, IV y V se presentan los métodos más conocidos de tipo analítico y gráfico para la determinación del valor de k , así como los comentarios pertinentes respecto a sus ventajas y desventajas.

CAPITULO I

IMPORTANCIA DEL OXIGENO EN LA CALIDAD DEL AGUA

1.1 Generalidades

Todas las aguas naturales poseen cierta capacidad de autopurificación. Cuando las aguas han sido contaminadas, el proceso de autopurificación se verifica a una velocidad que depende del origen y cantidad de la materia contaminante así como de las condiciones y características físicas, químicas y biológicas del cuerpo receptor. Los factores más importantes que afectan este proceso son el tiempo, la aireación, condiciones adecuadas de temperatura, luz solar, velocidad del flujo (en el caso de una corriente), oleaje (en el caso de un lago o mar), y características químicas y biológicas del cuerpo receptor. En el proceso de autopurificación los microorganismos

mos utilizan como alimento la materia orgánica que de alguna manera llega al agua. La presencia de estos microorganismos es un indicador del buen estado de la corriente. Los microorganismos forman un microsistema ecológico constituido por bacterias, hongos y algas, los que a su vez forman parte de una cadena alimentaria de otros organismos, como protozoos, insectos, gusanos y peces.

En el proceso de autopurificación los microorganismos presentes en el agua descomponen la materia orgánica en compuestos simples como el anhídrido carbónico o metano, además los microorganismos aumentan en número. Si la población de microorganismos se destruye entonces los materiales contaminantes orgánicos que entran en el agua no podrán ser descompuestos y se acumularán en ésta. Según se acumule este tipo de contaminantes su concentración puede ser tan alta que se requerirá mucho más tiempo para que la población microbiana se restablezca. En este caso el agua contaminada tardará mucho más tiempo en autopurificarse.

Existen dos tipos de microorganismos que realizan la descomposición de la materia orgánica, aquellos que requieren del oxígeno libre disuelto para su crecimiento llamados "aerobios" y los que crecen en ausencia del oxígeno libre disueltos denominados "anaerobios". A los microorganismos que sólo pueden crecer en presencia del oxígeno libre disuelto se les llama "aerobios obligados", por el contrario a aquellos microorganismos que únicamente crecen en ausencia de oxígeno disuelto se les llama "anaerobios obligados". Los microorganismos que

cambian su metabolismo de tal manera que pueden crecer en presencia o en ausencia de oxígeno libre disuelto se conocen como aerobios facultativos y anaerobios facultativos respectivemente.

Los procesos aerobios en general son bioquímicamente eficientes y rápidos y generan productos secundarios que casi siempre son químicamente más simples y están altamente oxidados, como el anhídrido carbónico y el agua.

Al utilizar los microorganismos los materiales orgánicos en los procesos aerobios consumen el oxígeno disuelto presente en el agua. Si el oxígeno no se repone, entonces solamente podrán continuar los procesos anaerobios lentos y malolientes. Por lo tanto el oxígeno disuelto disponible en el agua es el factor que limita la capacidad de autopurificación de la corriente. Si los materiales orgánicos entran al agua de tal manera que el oxígeno se consuma más rápidamente de lo que se puede reponer, entonces el agua se desoxigena. - En el caso de no existir oxígeno disuelto disponible todos los organismos aerobios obligados desde los microorganismos hasta los peces no podrán sobrevivir.

Al cesar los procesos aerobios, de purificación, se incrementarán los procesos anaerobios que producirán una purificación más lenta y algunos subproductos inconvenientes como los malos olores. Una corriente anaerobia en general representa un peligro para la salud, ya que ciertas bacterias extremadamente peligrosas son anaerobias obligadas, y es -

probable que prosperen en los sistemas anaerobios. Cuando el agua contiene sulfatos disueltos, las bacterias anaerobias reductoras de sulfatos producen sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno tiene un desagradable olor, es corrosivo y venenoso. Otros productos de la anaerobiosis, como son los ácidos orgánicos, pueden ser tóxicos o inhibidores para los organismos vivos.

Regresar una corriente anaerobia a un estado saludable, es un proceso largo, a pesar de que aun en la anaerobiosis ocurre la descomposición de la materia orgánica y como los productos de la descomposición son todavía productos químicos relativamente complejos, tienen un alto valor nutricional para los organismos aerobios. Sin embargo, si es posible restringir la entrada de nutrientes a un sistema anaerobio, entonces el residuo puede estar suficientemente diluido para que se restablezcan los organismos aerobios y completen el proceso de purificación.

Una parte de los materiales en los procesos aerobios son utilizados en la síntesis de nueva materia microbiana de las células, de este modo aumenta la población microbiana. Si no entran más nutrientes al agua, algunos de los microbios morirán y se desintegrarán, y sus componentes serán utilizados por los organismos restantes. No obstante, si el suministro de nutrientes se mantiene, pero no con una tasa sufi

cientemente alta como para agotar el oxígeno libre disuelto, la población microbiana se estabilizará a un nivel más alto. El mayor número de microorganismos propicia una mayor descomposición de los nutrientes, y el proceso se acelerará hasta que se agote el nutriente o el oxígeno libre disuelto. De este modo, una corriente de agua, parcialmente contaminada, mantiene una mayor población microbiana y una mayor capacidad de autopurificación que una corriente limpia desde el punto de vista de la descomposición de la materia orgánica.

Cuando un material orgánico entra en una corriente de agua, los microorganismos aerobios consumen el oxígeno libre disuelto al llevar a cabo la descomposición de dicho material de modo que se puede afirmar que éste ejerce una demanda sobre la disponibilidad del oxígeno disuelto. Mientras más oxígeno se requiera para la descomposición de un cierto material orgánico, mayor será la probabilidad de que se produzca la desoxigenación de la corriente de agua.

1.2 Oxígeno Disuelto en el agua

Las dos fuentes principales de oxígeno disuelto en las corrientes naturales son el aire atmosférico y el oxígeno producido por los organismos fotosintéticos. El oxígeno del aire se dissuelve principalmente en la superficie del agua y se mueve por difusión y convección dentro del volumen de la misma. Es

tos efectos son intensificados por la turbulencia, de manera que un río de curso rápido tendrá una mayor disponibilidad de oxígeno disuelto que uno de curso lento. La concentración del oxígeno disuelto también variará con la profundidad de la corriente. Obviamente el agua en la superficie será la más oxigenada, y en el lecho de virtualmente cualquier río habrá una capa anaerobia de limo.

El oxígeno libre disuelto es un indicador del estado de salud de la corriente, es vital para mantener una vida acuática deseable en condiciones sanas todo el tiempo. La mayor parte de los peces por ejemplo requieren de un mínimo de 5 mg/l de oxígeno disuelto para vivir.

La concentración del oxígeno disuelto puede expresarse en miligramos por litro (mg/l); en partes por millón (ppm); o como porcentaje de la saturación y ésta es función del coeficiente de solubilidad del gas, de la presión parcial del gas en la atmósfera, de la temperatura y del contenido de impurezas en el agua.

El valor de saturación de O.D. en las aguas saladas es menor que en las aguas dulces; en aguas residuales de origen doméstico la saturación de O.D. es de aproximadamente 95% con respecto a las aguas dulces.

En la tabla 1.1 se muestran las concentraciones de oxígeno disuelto para agua dulce a nivel del mar bajo presión atmosférica de 760 mm de mercurio.

TABLA 1.1

SOLUBILIDAD DEL OXIGENO EN AGUA DULCE A NIVEL DEL MAR

T (C)	OD (mg/l)	T (C)	OD (mg/l)	T (C)	OD (mg/l)
0	14.62	10	11.33	20	9.17
1	14.23	11	11.08	21	8.99
2	13.84	12	10.83	22	8.83
3	13.48	13	10.60	23	8.68
4	13.13	14	10.37	24	8.53
5	12.80	15	10.15	25	8.38
6	12.48	16	9.95	26	8.22
7	12.17	17	9.74	27	8.08
8	11.87	18	9.54	28	7.92
9	11.59	19	9.35	29	7.77
				30	7.63

Fuente: Whipple, C. Ch. The Microscopy of Drinking Water. John Wiley (1954).

La concentración de oxígeno disuelto varía también con la altitud, se considera que la solubilidad es directamente proporcional a la presión.

En la Ciudad de México a una altitud de 2 200 m y a una temperatura media del agua de unos 20°C la concentración de saturación del oxígeno disuelto en el agua es de aproximadamente 7 mg/l.

En la tabla 1.2 se proporciona el factor de corrección pa

ra la concentración del oxígeno de saturación a varias alturas sobre el nivel del mar, expresadas también como columna de mercurio (Hg).

TABLA 1.2

FACTOR DE CORRECCION PARA LA CONCENTRACION DEL OXIGENO DE SATURACION EN AGUA DULCE A VARIAS ALTURAS SOBRE EL NIVEL DEL MAR

ALTITUD m	PRESION mm Hg	FACTOR
0	760	1.00
100	750	0.99
200	741	0.97
300	732	0.96
400	723	0.95
500	714	0.94
600	705	0.93
700	696	0.92
800	687	0.90
900	679	0.89
1 000	671	0.88
1 100	663	0.87
1 200	655	0.86
1 300	647	0.85
1 400	639	0.84
1 500	631	0.83
1 600	623	0.82
1 700	615	0.81
1 800	608	0.80
1 900	601	0.79
2 000	594	0.78
2 100	587	0.77
2 200	580	0.76
2 300	573	0.75
2 400	566	0.74
2 500	560	0.73

Fuente: Hutchinson (1957).

En la Tabla 1.3 se incluyen los valores de saturación para el oxígeno en aguas dulces y salobres a diferentes temperaturas.

TABLA 1.3

VALORES DE SATURACION DEL OXIGENO EN AGUA DULCE Y MARINA
BAJO UNA PRESION DE 760 mm DE MERCURIO

Temperatura, C	Oxígeno disuelto (mg/l) para concen- traciones establecidas de cloruro (mg/l)					Diferencia por 1,000 mg/l de cloruro
	0	5,000	10,000	15,000	20,000	
0	14.7	13.8	13.0	12.1	11.5	0.165
1	14.3	13.5	12.7	11.9	11.1	0.160
2	13.9	13.1	12.3	11.6	10.8	0.154
3	13.5	12.8	12.0	11.3	10.5	0.149
4	13.1	12.4	11.7	11.0	10.3	0.144
5	12.8	12.1	11.4	10.7	10.0	0.140
6	12.5	11.8	11.0	10.4	9.8	0.135
7	12.1	11.5	10.8	10.2	9.6	0.130
8	11.8	11.2	10.6	10.0	9.4	0.125
9	11.6	11.0	10.4	9.7	9.1	0.121
10	11.3	10.7	10.1	9.5	8.9	0.118
11	11.0	10.4	9.9	9.3	8.7	0.014
12	10.8	10.2	9.7	9.1	8.6	0.110
13	10.5	10.0	9.4	8.9	8.4	0.107
14	10.3	9.7	9.2	8.7	8.2	0.104
15	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	0.100
16	9.8	9.3	8.8	8.4	7.9	0.098
17	9.6	9.1	8.7	8.2	7.7	0.095
18	9.4	9.0	8.5	8.0	7.6	0.092
19	9.2	8.8	8.3	7.9	7.4	0.089
20	9.0	8.6	8.1	7.7	7.3	0.088
21	8.8	8.4	8.0	7.6	7.1	0.086
22	8.7	8.3	7.8	7.4	7.0	0.084
23	8.5	8.1	7.7	7.3	6.8	0.083
24	8.3	7.9	7.5	7.1	6.7	0.083
25	8.2	7.8	7.4	7.0	6.5	0.082
26	8.0	7.6	7.2	6.8	6.4	0.080
27	7.9	7.5	7.1	6.7	6.3	0.079
28	7.7	7.3	6.9	6.6	6.2	0.078
29	7.6	7.2	6.8	6.5	6.1	0.076
30	7.4	7.1	6.7	6.3	6.0	0.075

Fuente: Fair, Geyer y Okun.

1.2.1 Oxígeno disuelto en los cuerpos de agua

En el medio acuático pueden distinguirse tres zonas diferentes en lo que se refiere a la incorporación de oxígeno: el estrato superficial, la zona situada por debajo de la superficie y las capas profundas. El estrato superficial tiene un contenido de oxígeno disuelto cercano a la concentración de saturación o próximo a ella para las condiciones existentes de temperatura y salinidad. El espesor del estrato superficial es función de la mezcla determinada por la turbulencia del agua que se encuentra en inmediato contacto con el aire.

En la zona situada por debajo de la superficie existe una gran variación en la concentración de oxígeno debido a que el agua no puede realizar fácilmente el intercambio con la atmósfera, y a factores que determinan el incremento o disminución del oxígeno. Cuando se realiza la respiración de grandes poblaciones, o la descomposición de grandes cantidades de sustancias orgánicas, la concentración del oxígeno se reduce hasta un nivel muy bajo. En otros casos, la concentración de saturación puede tener lugar en la capa de agua por debajo de la superficie; por ejemplo si el agua alcanzó la saturación durante el invierno, al irse calentando cuando llega el buen tiempo, contendrá más oxígeno del que pueda contener en solución en la capa superficial que estará

a temperatura más elevada. Del mismo modo, cuando la fotosíntesis es más intensa que la respiración, el oxígeno puede ser cedido al agua más de prisa que lo que puede escapar se de ésta.

Muchas clases de animales aerobios pueden vivir a varios metros por debajo de la superficie. El oxígeno sólo puede alcanzar los niveles más profundos mediante la circulación de la propia agua. El agua rica en oxígeno de la superficie es transportada hacia abajo por la agitación del viento, remolinos y hundimientos en masa.

La agitación del viento es muy efectiva en la aireación de las capas superiores de los lagos y del océano en momentos en que el agua circula libremente. La agitación puede ser fuertemente inhibida cuando el agua presenta una estratificación debida a diferencias de densidad, como resultado de diferencias en la salinidad, o debido a la existencia de un gradiente térmico como ocurre en verano. Cuando desaparece la estratificación, la agitación debida al viento puede ser lo suficientemente intensa para alcanzar el fondo de los lagos poco profundos y de las aguas costeras, enriqueciéndolas con el aporte de oxígeno. Existe sin embargo un límite más allá del cual, no es efectiva la turbulencia. Por ejemplo en alta mar, donde ocurren los vientos más intensos y las olas mayores, la perturbación por debajo de los 100m es muy escasa.

El oxígeno disuelto puede ser introducido a profundidades más allá de la zona influida por acción de las olas, mediante el arremolinamiento. En los lugares sometidos a la influencia de las corrientes se originan remolinos a lo largo de los bordes de las mismas. El transporte hacia abajo del oxígeno realizado por los remolinos contribuye al desplazamiento de éste hacia las capas de profundidades medias siempre que existan corrientes de diferentes velocidades o direcciones, pero no puede suministrar la cantidad necesaria de oxígeno a las capas profundas de los lagos y océanos. El oxígeno alcanza dichas capas mediante el hundimiento en masa o circulación profunda del agua. En los lagos profundos de regiones templadas, las masas de agua cargadas de oxígeno que se hallan en la superficie se hunden hacia el fondo durante las inversiones de primavera y otoño. A consecuencia de esta intensa circulación del lago durante estos períodos el agua se enturbia.

Los cambios estacionales en la temperatura y la acción del viento no son suficientes para abastecer de oxígeno disuelto las grandes profundidades del océano.

1.2.2 Oxígeno Disuelto en las aguas subterráneas

La autopurificación de las aguas subterráneas contaminadas difiere apreciablemente de la de las aguas superficiales.

La variedad de organismos vivientes que se alimenta de las sustancias contaminantes, se encuentra sumamente restringida en el confinamiento y oscuridad del espacio entre los poros del suelo. Pero esta reducción en la purificación biológica se compensa mediante la purificación física a través de la filtración.

Del aire contenido en la tierra, las aguas subterráneas pueden absorber metano, ácido sulfhídrico y grandes cantidades de bióxido de carbono; todos estos son gases de descomposición que se acumulan en el suelo cuando mueren las plantas, el rastrojo de las cosechas se deja pudrir, las hojas caen y las sustancias orgánicas de desecho son destruidas por bacterias, hongos y otros microorganismos del suelo fértil. Al mismo tiempo las aguas subterráneas pueden ceder su oxígeno disuelto a los saprófitos. Si todo el oxígeno disponible desaparece, la descomposición se convierte en anaerobia.

1.2.3 Oxígeno Disuelto en los bioensayos

Hasta ahora se ha explicado qué sucede con el oxígeno disuelto en la naturaleza, pero este parámetro también resulta muy importante en los ensayos biológicos de los residuos tóxicos. El ensayo biológico es un procedimiento de laboratorio que permite la detección y medición de sustancias

tóxicas en el que generalmente se utilizan peces pequeños, pero puede ser conveniente en ocasiones, seleccionar otros organismos acuáticos de prueba.

Un principio que rige los ensayos biológicos consiste en adoptar procedimientos de prueba que se ajusten a las condiciones locales, empleando variedades locales de peces y otros organismos acuáticos, y en obtener agua experimental del agua receptora misma. Se mantienen las concentraciones necesarias de O.D.: 1) por aireación en los recipientes de prueba, ya sea durante el ensayo o con anterioridad a él; 6 2) por renovación de la solución de prueba a intervalos adecuados de tiempo. La volatilidad, la inestabilidad y la posible eliminación del residuo tóxico que se prueba determina qué método debe adoptarse para asegurar concentraciones adecuadas de O.D. También debe considerarse la temperatura, los cambios de pH a diferentes concentraciones de desechos, y otros factores. Los periodos de prueba son en general de 24 a 48 horas, pero frecuentemente duran hasta 96 horas. Se debe anotar el número de organismos que sucumben durante la exposición al término de cada período experimental de prueba.

En los ensayos de toxicidad aguda, se determina el límite medio de tolerancia, TLM, como igual a la concentración del residuo en un diluyente adecuado (agua experimental), en la que han sobrevivido 50% de los organismos de prueba durante un tiempo especificado de la prueba.

1.2.4 Determinación del Oxígeno Disuelto

Siendo el oxígeno disuelto un parámetro básico de la calidad del agua y base de la prueba de la DBO, resulta importante - su determinación en el laboratorio. Esta determinación debe hacerse inmediatamente después de tomar la muestra ya que el agua puede ganar o perder oxígeno dependiendo del contenido de materia orgánica y de su temperatura. Por lo anterior, el oxígeno debe fijarse en campo y determinarse posteriormente en el laboratorio.

Los métodos que se utilizan para determinar el oxígeno disuelto son: la modificación al método de Winkler o de iodización y el método del electrodo de membrana.

Método de iodización

Se presenta a continuación la modificación al método de Winkler de acuerdo con lo explicado en los Métodos Estándar para el Examen de Aguas y Aguas de Desecho. El oxígeno disuelto medido en la prueba en realidad es yodo medido con una solución de tiosulfato de sodio, pero interpretado en términos de oxígeno disuelto. Es decir, el oxígeno presente al inicio de la prueba oxida al Mn^{++} a un estado de mayor valencia, bajo condiciones alcalinas; y el manganeso en un estado de mayor valencia es capaz de oxidar al ión yodo (I^-) a yodo libre (I_2) bajo condiciones ácidas. Entonces la cantidad de yodo libre liberado es equivalente al oxígeno disuelto presente -

originalmente.

El yodo es medido titulando con una solución de tiosulfato de sodio agregando un poco de solución de almidón para afinar el punto de equilibrio, se forma un precipitado café; si no hay O.D. se forma un precipitado blanco.

En la determinación del oxígeno disuelto, hay varios materiales que pueden causar interferencia. Las sustancias que causan interferencias incluyen sales metálicas, materia orgánica, materia suspendida excesiva, sulfuros, dióxido de azufre, cloro residual, cromo y cianuro.

El oxígeno disuelto presente es expresado en mg/l y es igual al número de mililitros de solución de tiosulfato de sodio usado en la titulación.



El método químico normal para el oxígeno disuelto lo llevó a cabo por primera vez Winkler en 1888 el cual, con la inclusión de algunas modificaciones para tener en cuenta interferencias, es todavía la base de la calibración de otros métodos. El principio que se usa es la oxidación por el oxígeno de los iones manganosos a mangánicos. A pesar de que en general es confiable, el método demanda un grado de consistencia experimental y de manipulación; es lento y bastante tedioso de efectuar. Ha sido sustituido en gran parte por los electrodos electroquímicos descritos a continuación.

Método del electrodo de membrana

Es un dispositivo electroquímico que produce una pequeña corriente eléctrica cuya magnitud depende de la concentración del oxígeno disuelto en el agua con la que está en contacto. Se dispone de varios diseños diferentes para el electrodo de oxígeno. La corriente producida por un electrodo depende del diseño del conjunto, de la solución de la prueba, y también de las impurezas que puedan acumularse sobre la membrana.

Este método para la determinación del oxígeno disuelto es recomendado para aquellas muestras que contienen materiales que interfieren con la modificación azida del método de Winkler, como son los sulfitos, tiosulfato, cloro libre, color, turbiedad y flóculos biológicos. El procedimiento de calibración y las instrucciones se incluyen en los instructivos de los aparatos manufacturados.

1.3 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) se define como la cantidad de oxígeno requerida por la materia orgánica presente en el agua, para su descomposición biológica en condiciones aerobias en un tiempo y a una temperatura determinada.

La prueba de la DBO se usa para determinar la intensidad de la contaminación producida por materiales orgánicos conte

nidos en las aguas de desecho domésticas o industriales, en términos del oxígeno que dichos materiales requerirán para su oxidación, si son descargados dentro de corrientes naturales en las cuales existen condiciones aerobias. La cantidad de sustancias nutrientes descompuestas en la prueba, y por tanto, la cantidad de oxígeno disuelto consumido, depende de la temperatura y duración de la incubación. Cuando la descomposición de los nutrientes de una muestra es tan completa como se pueda obtener aerobiamente, el oxígeno disuelto así consumido es la DBO total o última y las características para determinarla en cuanto a tiempo y temperatura de incubación se deben especificar para cada caso en particular.

Sin embargo, algo de materia orgánica puede quedar, y no ser afectada por procesos aerobios, pero que se presta a la descomposición aerobia, como la celulosa. La completa descomposición de una muestra residual fácilmente biodegradable podría tomar varias semanas, de manera que, para propósitos prácticos, se usa un período normal de incubación más corto, en el que tenga lugar una proporción razonablemente alta de la descomposición total, pero que suministre todavía un resultado dentro del tiempo útil de análisis. Las condiciones normales aceptadas son: incubación durante 5 días a 20°C, y se suponen dichas condiciones si no se especifican otras. No obstante, no existe razón alguna para que no se puedan usar otros períodos de incubación y otras temperaturas, siem

pre que se especifiquen claramente en los resultados.

La prueba de la DBO se basa en la determinación del oxígeno disuelto antes y después de 5 días de incubación de la muestra a 20°C; de esta manera se establece la cantidad de oxígeno usado. En aquellas aguas de desecho cuyo contenido de materiales orgánicos demande más oxígeno disuelto que la cantidad de saturación, se requiere diluir la muestra antes de la incubación para poder satisfacer la demanda de oxígeno. Como el desarrollo de las bacterias requiere de nutrientes - como el nitrógeno y fósforo, éstos son añadidos al agua de dilución. Con los efluentes de las plantas de tratamiento, se hacen diluciones de la muestra y el oxígeno se determina antes y después de 5 días de período de incubación. A continuación se describe el procedimiento de laboratorio de acuerdo con los Métodos Estándar para determinar la DBO.

Alcalinidad caústica, ácidos minerales, cloro libre y metales pesados son algunos de los factores que pueden influir en la precisión de esta prueba. Las botellas para la determinación de la DBO deben ser limpiadas escrupulosamente.

Para la determinación de la DBO existen dos métodos el directo o con empleo de diluciones y el manométrico.

1.3.1. Método directo y de diluciones

El primero consiste en tener la muestra a 20°C y airearla

cerca de la saturación. A dos frascos de 300 ml se les determina de inmediato su OD (OD_1) y a otros dos se les incubaba durante 5 días a 20°C. Después de 5 días se les determina la cantidad de OD (OD_5), y la DBO se calcula mediante la sustracción de $OD_5 - OD_1$ valor que corresponde a la DBO_5 .

En algunos casos el agua por analizar tiene una concentración tal de materia orgánica que provoca el agotamiento del OD de la botella antes de los 5 días de incubación. En estos casos es necesario hacer una dilución de las aguas residuales con el objeto de que se tenga una lectura de OD al final de los 5 días de incubación. El agua de dilución debe prepararse especialmente para que contenga el oxígeno y los nutrientes convenientes para la incubación de la muestra.

Normalmente se preparan varias diluciones para cumplir la gama completa de posibles valores.

Por supuesto que se requiere cierta experiencia de trabajo en laboratorio para proponer las diluciones adecuadas en cada caso. Las diluciones recomendadas de acuerdo con la concentración original de DBO son las que se presentan en la tabla 1.4.

TABLA 1.4

Diluciones recomendadas de acuerdo con la concentración original de DBO

MEZCLA	INTERVALO DE DBO
0.01	20 000 - 70 000
0.02	10 000 - 35 000
0.05	4 000 - 14 000
0.1	2 000 - 7 000
0.2	1 000 - 3 500
0.5	400 - 1 400
1.0	200 - 700
2.0	100 - 350
5.0	40 - 140
10.0	20 - 70
20.0	10 - 35
50.0	4 - 14
100.0	0 - 7

1.3.2 Método manométrico (Aparato Hach)

El aparato de Hach para la determinación de la DBO usa un manómetro con una extremidad cerrada para impedir el efecto de la presión atmosférica y cambios de temperatura. La muestra se mezcla mediante un agitador magnético. La porción de reacción consiste en una botella de una pinta, de color café, y un pabito humedecido con cuatro gotas de 45 por ciento de KOH para la absorción de CO_2 . El manómetro da una lectura directa del consumo de oxígeno. Una gráfica sencilla de la cantidad de oxígeno consumido contra el tiempo dará tanto la DBO como la tasa de reacción. La figura 1.1 muestra el aparato en detalle.

El método manométrico en general ofrece las ventajas siguientes:

1. La muestra no está diluida
2. No se agrega ningún nutriente o amortiguador
3. Tiene una capacidad de demanda de oxígeno que es varias veces la de la técnica de la botella de dilución.
4. Toma menos tiempo obtener los resultados
5. La muestra está mezclada continuamente
6. Puede usarse un tamaño de muestra mayor
7. Es más preciso que el método de dilución
8. Mide tanto la rapidez como la demanda de oxígeno total
9. Proporciona suficientes datos para tabularse e inspeccionarse para tiempo de retraso, nitrificación y demás
10. No necesita una determinación de OD.

Entre las desventajas está:

1. La mayor parte de los aparatos manométricos son relativamente costosos
2. En la mayoría de los casos, se necesita un operador bien preparado para las mediciones manométricas.

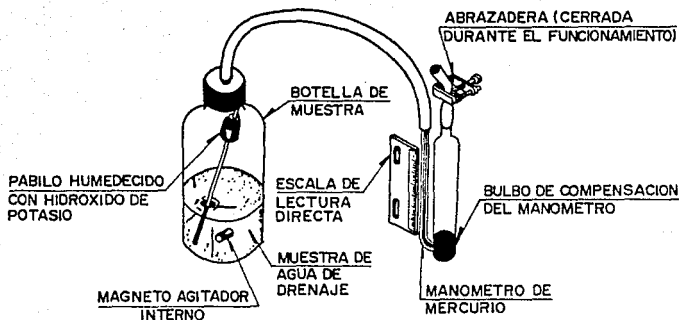


Fig. 1.1 Diagrama de una celda del aparato de Hach

1.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Las limitaciones de la prueba de la DBO, especialmente el largo período que transcurre entre el momento en que se toma la muestra y en el que se obtiene el resultado, han llevado a proponer y realizar pruebas químicas para evaluar de manera más rápida la demanda de oxígeno de un residuo. La oxidación de los contaminantes en la muestra,-

se efectúa en dichas pruebas usando un agente químico oxidante. Dichas pruebas son mucho más rápidas y por lo general más reproducibles. No obstante, se debe enfatizar que el proceso de oxidación es totalmente diferente del de un sistema biológico. Sin embargo, la demanda de oxígeno evaluada químicamente se puede, por lo general, correlacionar con la DBO de determinada agua residual, y su rapidez permite utilizarlas en el proceso de control de los sistemas de tratamiento y en el control de la contaminación.

La prueba para determinar la DQO de una muestra de agua residual consiste en someterla a un reflujó durante 2 horas con una solución ácida de dicromato de potasio, esta solución oxida a la materia orgánica presente en la muestra. El residual de dicromato de potasio se titula con sulfato ferroso amoniacal, así se determina la cantidad de dicromato consumido y la cantidad de materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente. Casi todas las sustancias orgánicas se oxidan virtualmente en su totalidad por este procedimiento, con la excepción de ciertos compuestos aromáticos, como la piridina, el benceno o el tolueno. El valor de DQO da por tanto una idea del contenido orgánico total de un residuo, sea o no biodegradable, de manera que la relación DBO/DQO constituye una guía para la proporción de la materia orgánica presente y que es biodegradable. Sin embargo, se debe tener cuidado en

este caso, ya que ciertas sustancias, como la celulosa, son biodegradables, pero sólo anaerobiamente, por lo que no contribuyen a la determinación aerobia de la DBO.

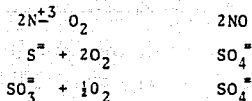
1.5 Demanda Total de Oxígeno (DTO)

Otro análisis desarrollado que suministra la demanda de oxígeno de una muestra que contiene carbono es la DTO. La DTO se obtiene por un monitoreo continuo de la concentración de oxígeno presente en un gas que transporta nitrógeno. El gas fluye a través de una cámara de combustión catalizada con platino, donde los constituyentes oxidables de la muestra son convertidos a óxidos estables. El oxígeno en el gas transportador genera una superficie catalizada en la cual temporalmente hay disturbios en el equilibrio de oxígeno. El agotamiento es medido en un detector electrofítico y directamente es relacionado con la demanda de oxígeno de la muestra.

La demanda total de oxígeno de la muestra es medida por un analizador que incluye sustancias orgánicas e inorgánicas, las reacciones que toman lugar en el aparato son las siguientes:

Estados de oxidación





1.6 Importancia del Oxígeno en los procesos de tratamiento

Las fuerzas naturales de la purificación -físicas, químicas y biológicas-, son múltiples y variadas. En conjunto, se encuentran estrechamente relacionadas entre sí y son mutuamente dependientes. Los métodos de tratamiento desarrollados para la purificación de aguas o de aguas residuales tienen como base las fuerzas de purificación naturales, pero en éstos se las intensifica intencionalmente con objeto de lograr, en tiempo breve y en espacio reducido, los cambios que por lo general la naturaleza efectúa sólo a través de largos períodos y en grandes distancias de recorrido o extensas áreas de dispersión.

Gran parte de los procesos de tratamiento se basan en actividades biológicas de las dos clases de bacterias de las cuales ya se ha tratado: las aerobias y las anaerobias.

Como ya se expuso en la primera parte de este capítulo, las bacterias aerobias se desarrollan en presencia de oxígeno libre, tal como se encuentra en el aire o disuelto en el agua. Las anaerobias también toman el oxígeno

pero lo extraen del combinado en los compuestos orgánicos; por lo que, según las condiciones del medio, impera un tipo u otro aunque en ocasiones pueden convivir pero separadas por un estrato fronterizo como sucede en los depósitos de aguas contaminadas en reposo.

Existe una subdivisión de los procesos biológicos de tratamiento de las aguas que los agrupa en aerobios, anaerobios y facultativos.

Atendiendo a la secuencia o grupos de unidades de que consta un proceso, se subdividen en preliminares, primarios, secundarios y terciarios. Una y otra clasificación se entremezclan con el tipo de bacterias que se desarrollan y tampoco se efectúa una separación estricta de secuencias.

Si se considera la forma principal de eliminar el contenido orgánico, se tienen entonces procesos de tipo físico, químico o biológico.

Los procesos preliminares son generalmente de tipo físico; la sedimentación ocurre por un proceso físico, pero la descomposición que tiene lugar en los sedimentadores es biológica y quizá en la mayoría de estos casos, debida a las bacterias anaerobias. Sin embargo, en otros procesos de orden secundario, también se provoca la sedimentación y la descomposición biológica es aerobia por así provocarla.

Independientemente de estas interacciones, en la Tabla 1.5 siguiente se presentan los procesos de tratamiento de aguas residuales bajo la denominación de preliminares, secundarios y terciarios.

TABLA 1.5

- | | |
|----|--|
| A. | TRATAMIENTO PRELIMINAR
(Remoción de sólidos gruesos) |
| | 1. Cribado |
| | 2. Desmenuzado |
| | 3. Desarenado |
| B. | TRATAMIENTO PRIMARIO |
| | 1. Sedimentación |
| | 2. Flotación y remoción de grasas |
| | 3. Floculación y precipitación química |
| | 4. Tanques Imhoff |
| C. | TRATAMIENTO SECUNDARIO |
| | 1. Lodos activados en sus diferentes variantes |
| | 2. Filtros rociadores o percoladores |
| | 3. Discos biológicos |
| | 4. Zanjas de oxidación |
| | 5. Lagunas de estabilización (anaerobias, facultativas y aerobias) |
| | 6. Anaerobios |
| D. | TRATAMIENTO TERCIARIO O AVANZADO |
| | 1. Adsorción con carbón activado granular |
| | 2. Adición de carbón pulverizado |
| | 3. Oxidación química |
| | 4. Nitrificación |
| | 5. Intercambio iónico |
| | 6. Adsorción polimérica |
| | 7. Osmosis inversa |
| | 8. Electrodialisis |
| | 9. Destilación |
| | 10. Cloración |
| | 11. Decloración |
| | 12. Ozonación |
| | 13. Reducción química |

En los procesos de tratamiento aerobios biológicos, se han establecido concentraciones mínimas de O.D. para que los procesos sean eficientes.

A continuación se explican cada uno de los procesos de tratamiento aerobios biológicos, y se dan los requerimientos de oxígeno para cada uno de ellos.

C.1 Lodos Activados

El centro de esta técnica de tratamiento es el tanque de aireación, en el cual las bacterias consumen la materia orgánica para producir nueva materia celular microbiana y la energía necesaria para este proceso.

Los sistemas de aireación en forma general pueden clasificarse en tres tipos: sistema de aireación superficial, sistema de difusión y sistema tipo turbina, que en cierto modo son un caso especial de las unidades de difusión. El efluente del tanque de aireación fluye a un tanque de sedimentación donde los lodos activados se sedimentan en el fondo.

El efluente del tanque de aireación debe pasar necesariamente a un tanque de sedimentación denominado secundario, para lograr la separación de los flóculos biológicos formados en el tanque de aireación.

El efluente clarificado del sedimentador secundario se desinfecta, con la aplicación de algún compuesto químico

adecuado y se descarga finalmente al punto de vertido. Los lodos del fondo del clarificador son retirados y divididos en dos corrientes. Una porción de los lodos es recirculada hacia el tanque de aireación, mientras que el remanente de los lodos debe recibir necesariamente a su vez un cierto tratamiento para poderse disponer finalmente al ambiente.

Existe una variedad de versiones del proceso de lodos activados, de donde se origina una versatilidad para adaptarse a un amplio ámbito de requerimientos de tratamiento. Consisten en diferentes combinaciones de maneras de operación, regímenes de mezcla, sistemas de aireación y niveles de carga. Las características esenciales del proceso de lodos activados convencional se muestran en la figura 1.1'

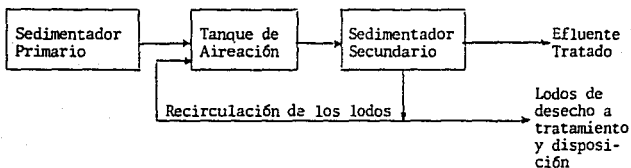


FIG. 1.1' Características esenciales del proceso de lodos activados convencional.

El requerimiento de oxígeno para la operación en un tratamiento convencional de lodos activados depende del tiempo de retención de los lodos usado y de la temperatura de ope-

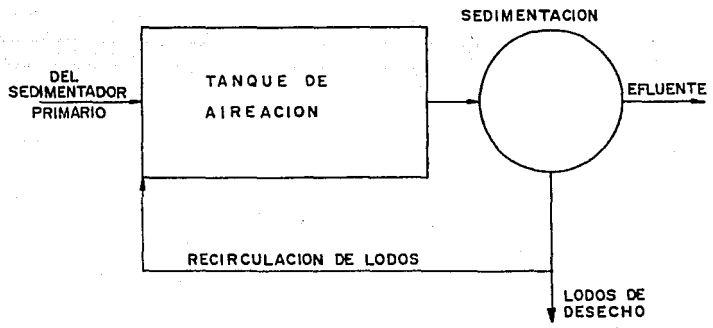
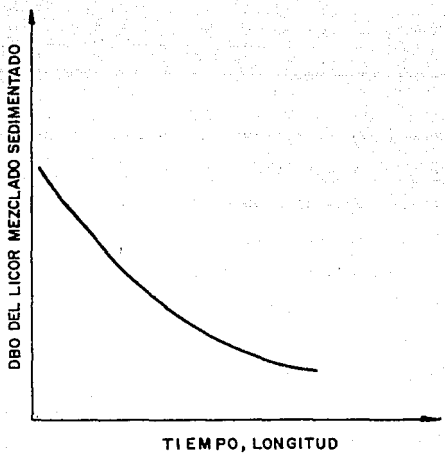


FIG. 1.2 Proceso de Lodos Activados Convencional.

ración del sistema. Para determinar el oxígeno requerido en el tratamiento de una cierta agua residual mediante el proceso de lodos activados es necesario realizar las pruebas de tratabilidad correspondientes, sin embargo en la literatura técnica al respecto se citan valores numéricos tales como el de: 1.1kg de O_2 /kg de DBO removida.

Modificaciones al proceso de lodos activados convencional.

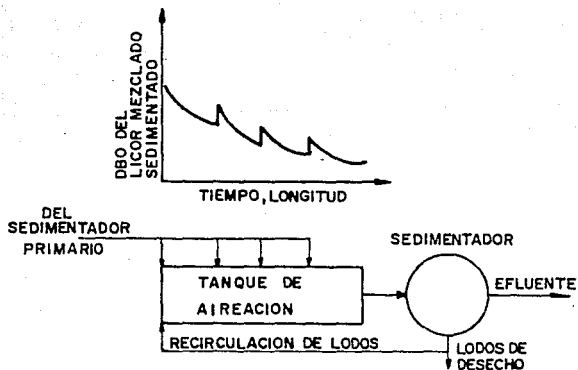


FIG. 1.3 Aireación por Etapas.

Aireación por Etapas

En este proceso los desechos son introducidos en varios puntos a lo largo del tanque de aireación; mientras que la recirculación de los lodos se introduce en la cabeza del tanque. De este modo, la demanda de oxígeno en el proceso de aireación en etapas se distribuye uniformemente a lo largo de todo el tanque de aireación, mientras que en el pro

caso convencional la mayor demanda de oxígeno se da en la cabeza del tanque y va disminuyendo hacia el final del tanque de aireación (fig. 1.2). El requerimiento de oxígeno en el proceso de aireación en etapas tiene valores entre 1.0-1.2 Kg. de oxígeno requerido para remover 1 Kg. de DBO.

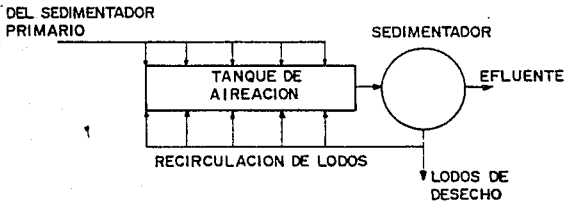
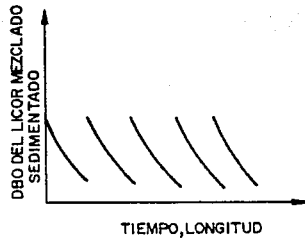


FIG. 1.4 Mezclado Completo

Mezclado Completo

El proceso de mezclado completo es físicamente similar al proceso convencional de lodos activados, excepto que el influente del agua de desecho y el reciclo de los lodos es alimentado a lo largo de toda la extensión del tanque de aireación, mientras que en el convencional tanto la alimenta-

ción como el reciclo se realiza en la cabeza del tanque. En la operación de un proceso de mezclado completo los requerimientos de oxígeno son de 1.0 - 1.2 Kg. de oxígeno /Kg de DBO removida.

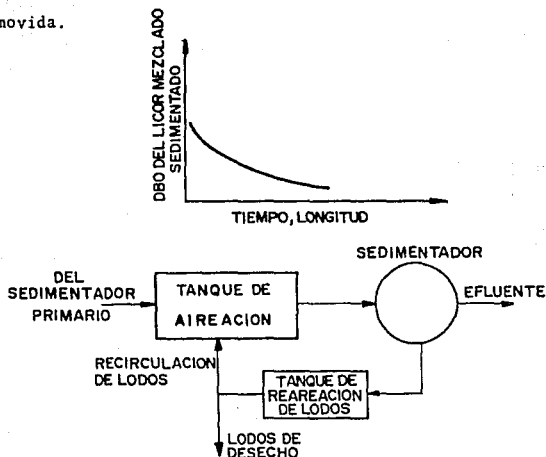


FIG. 1.5 Estabilización por Contacto

Estabilización por Contacto

La modificación de lodos activados denominada estabilización por contacto permite la rápida asimilación de la materia orgánica contenida en las aguas de desecho por la masa de lodos activados y entonces, separa el lodo en un tanque de estabilización para su aireación por separado. El tiempo de retención del agua de desecho en el tanque de aireación es muy corto, frecuentemente menor que 1 hora. El lodo es -

aireado en el tanque de estabilización por un período de 3 a 6 horas hasta permitir que los microbios consuman la materia orgánica. Los lodos estabilizados son entonces recirculados al tanque de aireado. Los requerimientos de oxígeno en la operación de este proceso son de 0.8 - 1.2 Kg. - de oxígeno/ Kg de DBO removida.

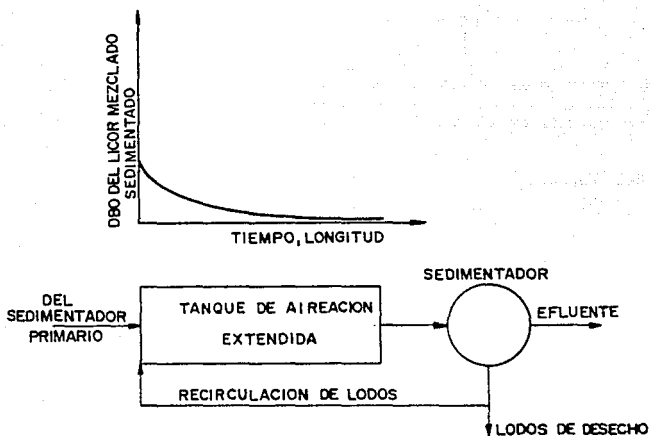


FIG. 1.6 Aireación Extendida

Aireación Extendida

En este proceso el período de aireación es extremadamente largo, alrededor de 24 horas. El tiempo de retención celular mayor a 20 días permite el progreso de los lodos dentro de una fase de respiración endógena y se logra un nivel

alto de remoción. Para lograr un tiempo de retención grande debe de construirse un tanque de aireación largo. La ai ración extendida se emplea comúnmente para el tratamiento de caudales de aguas de desechos pequeños. Los requerimientos de oxígeno en los lodos activados por aireación extendida tienen valores de 1.2 - 2.0 Kg. de oxígeno/ Kg de DBO removida.

C.2 Filtros rociadores o percoladores

Este tratamiento es semejante al de lodos activados; consta de las mismas unidades diferenciándose solamente en la forma de airear el agua, pues en este procedimiento se lo gra mediante el goteo del agua residual sedimentada sobre un lecho filtrante constituido con pedacera de piedra. Durante el paso del agua por la atmósfera y parte del escurrimiento sobre el material del filtro, las bacterias consiguen su oxígeno, imperando de esta manera las aerobias.

En la superficie de la pedacera de piedra se forma un cultivo de bacterias que digieren la materia orgánica que lleva el agua ya rica en oxígeno desde su desprendimiento a través de los aspersores.

El agua se recolecta del fondo del tanque rociador para conducirse al sedimentador secundario y finalmente a desinfección.

En los filtros percoladores se requiere simultáneamente

de cierto número de nutrientes y de disponibilidad de oxígeno para la operación del sistema. En este proceso los requerimientos de oxígeno son muy similares a los que se tienen en el de lodos activados convencional.

C.3 Discos Biológicos

Otra forma de aprovechar los procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales, es el que se realiza a base de discos, que unidos para formar un cilindro, giran semisumergidos en un tanque de aguas residuales produciendo con el giro de la unidad, la aireación por exposición directa al aire.

El cultivo bacteriano que crece sobre los discos, se desprende cuando adquiere un desarrollo y volumen que lo hace caer al fondo del tanque.

En general en este proceso los requerimientos de oxígeno tienen valores de 0.8 a 1.0 Kg. de O_2 por cada Kg. de DBO - removida.

C.4 Zanjas de Oxidación

Las zanjas de oxidación de hecho son un caso particular del proceso de lodos activados con aireación extendida, en donde el oxígeno se le suministra a las aguas residuales mediante la acción de un rotor de eje horizontal, que agita con cierta violencia el agua contenida en un tanque de poca profundidad y de forma generalmente ovoidal por el cual circula

cula el agua continuamente. Por lo tanto los requerimientos de oxígeno de este sistema de tratamiento son muy semejantes a los mencionados anteriormente para la aireación extendida.

C.5 Lagunas de Estabilización

Son de primordial importancia entre los procesos de tratamiento biológico de las aguas residuales tendientes a remover la materia orgánica que contienen; representan ventajas económicas tanto en su diseño y construcción, como en su mantenimiento y operación si se les compara con otros procesos de tratamiento de igual eficiencia.

En general, la única desventaja de las lagunas de estabilización son las grandes áreas de terreno que se requieren para su construcción.

Si los procesos desarrollados son aerobios, la laguna se denomina de oxidación; si son aerobios y anaerobios se llama facultativa. También existen lagunas que trabajan exclusivamente como anaerobias pero van seguidas inmediatamente de las aerobias o de las facultativas. Consiste en el aprovechamiento de los rayos solares para mantener la vida de las algas microscópicas, pues la acción fotosintética de estos vegetales efectúa la oxigenación de las aguas. Se practica este proceso en tanques construidos en terreno natural amplio, más o menos plano y horizontal pudiendo ser excavados o limitados por bordos. Con objeto de que la ilumina-

ción solar incremente la vida vegetal, el tirante del agua en las lagunas aerobias deberá fluctuar entre 1.00 y 1.50 m aunque se han obtenido iguales resultados hasta con 3.00 m de profundidad. Cuando por razones de espacio no pueda realizarse el diseño en forma totalmente natural, se ayuda la aireación por medio de la aireación mecánica.

En la práctica, los requerimientos de oxígeno para este proceso de tratamiento son de 1 a 2 Kg de O_2 / Kg de DBO removida.

1.7 Importancia del Oxígeno en los estudios de tratabilidad

En las investigaciones sobre tratabilidad de agua residual se realizan estudios experimentales de laboratorio. Los objetivos de tales estudios suelen ser dos: el primero, determinar si el agua residual en cuestión es susceptible de ser tratada con las operaciones y procesos propuestos, y el segundo, obtener los datos que se requieren para el diseño de las diferentes unidades de la planta de tratamiento.

Estudios de tratabilidad en tratamientos aerobios.

Uno de los métodos más eficaces en el tratamiento de aguas municipales y residuos orgánicos industriales es la oxidación biológica de aguas residuales utilizando algún tipo de tratamiento aerobio, los cuales fueron abordados en la sección anterior. Para conocer la tratabilidad del agua

residual, suelen utilizarse instalaciones de tratamiento de tipo experimental.

Se puede utilizar un reactor experimental, como el indicado en la figura 1.7, para la realización de estudios con caudales continuo y discontinuo, aunque se recomienda utilizar los primeros siempre que sea posible, ya que simulan mejor las condiciones reales y dan resultados más precisos. A continuación se explican los procedimientos de puesta en marcha y desarrollo de un estudio de tratabilidad utilizando un reactor de tipo experimental de flujo continuo.

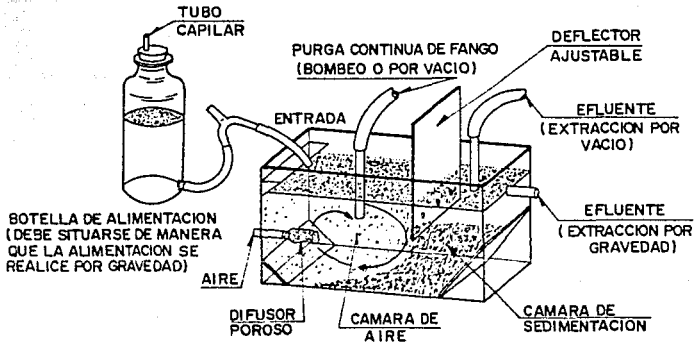


FIG. 1.7

1. Las unidades se deben hacer funcionar a diferentes tiempos de retención celular θ_c desde 3 a 20 días, para valorar el efecto de θ_c sobre la eficiencia de tratamiento. La temperatura se mantiene constante durante el ensayo.

2. La alimentación de las aguas residuales puede hacerse por gravedad (como se muestra en la fig. 1.7), o por bombeo; este último método proporciona un caudal más constante que la alimentación por gravedad.

3. Deben llenarse los reactores con lodos biológicos de siembra procedentes de algún otro sistema. A continuación se conecta el aire y ajusta el caudal de modo que se consiga un mezclado completo en la zona de aireación. El efluente puede extraerse del reactor por rebose, por gravedad o mediante el uso de un tubo de succión en vacío para mantener el volumen que se requiera en el reactor.

La operación se continúa hasta que se logren condiciones de equilibrio estable, esto viene indicado cuando se estabiliza la DBO o DQO del efluente.

El pH del licor mezclado contenido en el reactor se mide diariamente y los procedimientos de neutralización se ajustan consecuentemente.

4. Una vez alcanzado el equilibrio se realiza un programa de muestreo y análisis por determinar DBO, DQO, COT, Nitrógeno, fósforo, examen microscópico y también se hacen pruebas de sedimentabilidad.

5. Análisis de los datos.

Con los datos resultantes de los análisis se procede al cálculo de los parámetros requeridos para el diseño de los diferentes procesos biológicos. Al mismo tiempo con estos datos se puede calcular en forma preliminar los porcentajes de remoción de las diferentes características de calidad de las aguas residuales.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO

2.1 ETAPAS DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO)

Como ya se apuntó en el capítulo anterior, la demanda bioquímica de oxígeno de las aguas de desecho de origen doméstico o industrial, es la cantidad de oxígeno molecular requerido por las bacterias para descomponer la materia orgánica bajo condiciones aerobias. La prueba de la DBO tiene como base la cantidad de OD consumida por la materia orgánica, entonces es natural que al transcurrir el tiempo se va consumiendo más oxígeno y se agota el que tiene el agua. La cantidad de oxígeno consumida conforme pasa el tiempo, da como resultado la gráfica 2.1. De esta gráfica se observa que -

la DBO varía tanto con el tiempo como con la temperatura a la que se realiza la prueba con la misma cantidad de materia orgánica; desde luego a mayor temperatura es más activa la descomposición y a menor temperatura la misma cantidad de materia orgánica se va descomponiendo más lentamente, consumiendo así menor cantidad de oxígeno.

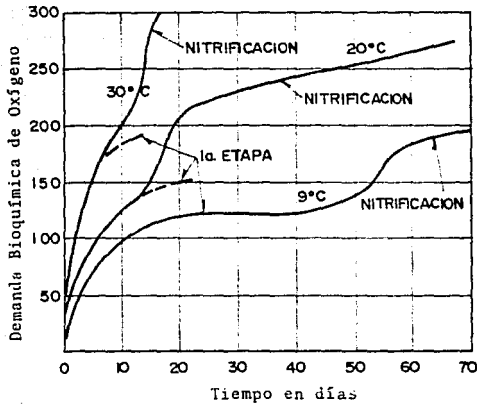


FIG. 2.1. Curva de la demanda bioquímica de oxígeno a 9°, 20° y 30°C de temperatura ("Se wage Treatment" Imhoff y Fair).

La demanda de oxígeno de las aguas contaminadas se ejerce por tres clases de materia: 1) materiales orgánicos carbonosos que son usados como alimento por organismos aerobios, 2) materiales nitrogenados oxidables derivados de compuestos de nitritos, amoníaco y nitrógeno orgánico y que son usados como alimento por determinadas clases de bacterias, y 3) compuestos químicos reductores como hierro ferroso, sulfitos y sulfuros que reaccionan con el oxígeno molecular disuelto.

Según se muestra en la gráfica de la fig. 2.1 la DBO progresiva ejercida por aguas recién contaminadas normalmente está integrada por dos etapas: la primera muestra cómo se satisface la DBO de la materia carbonácea, la segunda cómo tiene lugar la nitrificación. Por lo que la primera fase de la curva representa la descomposición de la materia orgánica carbonácea llamándose Primera Etapa o de Demanda Carbonácea, la siguiente, donde continúa descomponiéndose principalmente la materia nitrogenada se llama Segunda Etapa o Demanda Nitrificante. La progresión normal de cada etapa en una agua residual de origen municipal se muestra en la figura 2.2.

La primera etapa de la DBO ha sido formulada matemáticamente con ecuaciones de primero y segundo orden; ambas formulaciones modelan satisfactoriamente este fenómeno, por ello se desarrollarán en este capítulo. En la segunda etapa de la DBO los organismos nitrificantes que se forman son más difíciles de aislar y cultivar, de tal manera que la experiencia en

laboratorio es escasa en relación a la de la primera etapa; la observación del consumo de oxígeno está sujeta a un mayor número de errores que la primera etapa, por lo que no se ha desarrollado algún modelo matemático para la segunda etapa de la DBO.

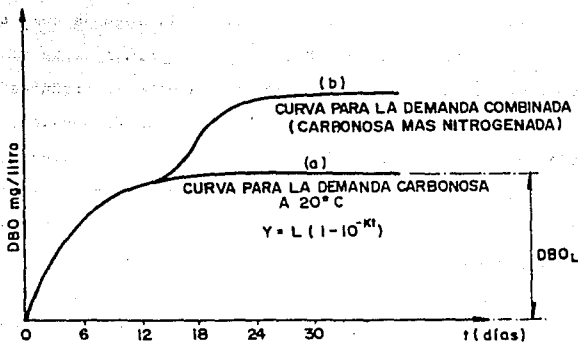


FIG. 2.2 Curva de la DBO. a) curva normal para la oxidación de la materia orgánica; b) Influencia de la nitrificación.

2.2 Formulación de la primera etapa de la curva de la DBO (Ecuación de primer orden)

La primera etapa se extiende hasta alrededor de los primeros diez días de la incubación si la temperatura es de 20°C; se apeg a una ley matemática exponencial en la que la velocidad de consumo de oxígeno en cualquier instante, es directamente proporcional a la cantidad de materia orgánica oxidable restante por algún tiempo, modificada por la población activa de organismos. Una vez que la población de organismos ha alcanzado un nivel en el cual sólo ocurren pequeñas variaciones, la medida de la reacción es controlada por la cantidad de comida disponible a los organismos y puede ser expresada como:

$$- \frac{dc}{dt} = kc \quad \dots (2.1)$$

donde c = concentración de materia orgánica oxidable al principio del intervalo t .

k = constante de proporcionalidad de la reacción.

En la figura 2.3 se puede observar la representación gráfica de la derivación de la ecuación (2.1), donde se nota el decrecimiento de la DBO conforme transcurre el tiempo, a partir de un máximo ocurrido en un tiempo específico.

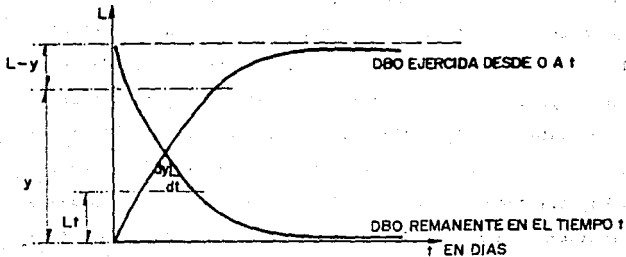


FIG. 2.3 Representación Gráfica de la Ecuación (2.1)

2.2.1 Ecuación de la DBO a una temperatura constante a cualquier tiempo

La ecuación (2.1) es una reacción de primer orden en donde la rapidez de la reacción depende exclusivamente de la concentración de la materia orgánica. Se ha visto que es más

sencillo determinar la cantidad de oxígeno que se está consumiendo en cierto momento, que conocer la cantidad de materia orgánica que se tiene. Ya que se trata de consumo (-) a partir del máximo (L) : $-\frac{dL}{dt} = kL \dots (2.2)$

que representa la proporción a la que es destruida la materia orgánica contaminante.

L = Demanda máxima de oxígeno de primera etapa, también se conoce como demanda última de oxígeno (DBOu).

Se pretende obtener una ecuación que representa la curva de la Primera Etapa y para ello se parte de la ecuación (2.1)

De la ecuación (2.1) para un tiempo t cualquiera e igual a la demanda última menos la DBO (y), en algún tiempo t. Entonces:

$$-\frac{d(L-y)}{dt} = k(L-y)$$

$$\frac{d(L-y)}{(L-y)} = -k dt$$

Integrando

$$\int_{y=0}^y = y \frac{d(L-y)}{(L-y)} = \int_{t=0}^t = t - k dt$$

$$\ln(L-y) \Big|_0^y = -k^1 t \Big|_0^t$$

$$\ln(L-y) - \ln L = -kt$$

$$\ln \frac{L-y}{L} = -kt$$

O sea:

$$\frac{L-y}{L} = e^{-kt}$$

y finalmente:

$$L - y = L e^{-kt}$$

$$c = L e^{-kt} \quad \dots (2.3)$$

y la cantidad de reacción que ha sido efectuada hasta el tiempo t será: $y = (L - c) \quad \dots (2.4)$

o cantidad de materia que falta por oxidarse. Sustituyendo el valor de c de la ecuación (2.3) en la ecuación (2.4)

$$y = L - L e^{-kt}$$

Por lo tanto:

$$y = L (1 - e^{-kt}) \quad \dots (2.5)$$

La ecuación (2.5) indica la manera como se ejerce la DBO, es decir es la DBO a cualquier tiempo t , también se puede escribir de la siguiente manera

$$y = L (1 - 10^{-k' t}) \quad \dots (2.6)$$

en donde:

$$k = 0.4343 k'$$

La relación (2.6) se muestra en la figura 2.2

Para el cálculo de la DBO total de la primera etapa, o sea L , a partir de valores calculados de la DBO de n días, se requiere conocer el valor de la constante de rapidez de la reacción k o k' , ya que varía con la naturaleza de la materia orgánica, con la habilidad de los organismos presentes para utilizarla y con la temperatura.

El valor de k y de L se obtienen partiendo de un con

junto de observaciones de la DBO a ciertos tiempos; los métodos para la determinación de k se analizarán en los siguientes capítulos.

Para aguas contaminadas y aguas residuales de origen municipal, un valor típico de k (base 10, 20°C) es 0.10 día⁻¹. El valor de k varía significativamente con el tipo de residuo. La gama de valores puede encontrarse entre 0.05 día⁻¹ a 0.3 día⁻¹ o más. Para la misma DBO última, la absorción de oxígeno variará con el tiempo y con los diferentes valores de k . El efecto de los distintos valores de k se muestra en la figura 2.4

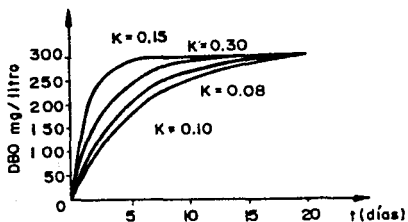


FIG. 2.4 Efecto de la constante k en la DBO
(para un valor dado de L)

Como ya se indicó, la temperatura a la que se determina la DBO de una muestra de agua residual suele ser de 20°C. Sin embargo, es posible determinar la constante de reacción k a una temperatura distinta de 20°C. Para obtener k a una temperatura diferente de 20°C se obtiene el siguiente desa-

rollo, a partir de la ecuación de Vant Hoff-Arrhenius.

2.2.2 Ecuación de la DBO a cualquier temperatura y tiempo

La rapidez de la reacción aumenta con la temperatura; matemáticamente el cambio en la constante de rapidez de la reacción con la temperatura se obtiene por la ecuación:

$$\frac{d(\ln k^i)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \dots (2.7) \text{ Ecuación de Vant Hoff Arrhenius}$$

k^i = constante de velocidad de reacción en día⁻¹, base e

T = temperatura absoluta en °K (273.16 + °C)

R = constante de los gases ideales (1.99 cal/°C)

E = energía de activación en cal/g

Para que una reacción se lleve a cabo se requiere de cierta energía y esa energía se desprende y se vuelve calor o se disipa en cualquier otra forma. En el ámbito de temperaturas de 15° a 30°C, la energía de activación E de la DBO es de 7900 cal/g pudiéndose llegar a 20 000 cal/g a 0°C.

Integrando la ecuación (2.7) entre los límites, k^i , k_0^i y T , T_0 ; se tiene:

$$\int_{k_0^i}^{k^i} d(\ln k^i) = \int_{T_0}^T \frac{E}{RT^2} dT$$

$$\ln k^i \Big|_{k_0^i}^{k^i} = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) \Big|_{T_0}^T$$

$$\ln k^i - \ln k_0^i = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln \frac{k'}{k'_0} = -\frac{E}{RT} + \frac{E}{RT_0} = \frac{E}{RT_0} - \frac{E}{RT}$$

$$\ln \frac{k'}{k'_0} = \frac{ET - ET_0}{RT_0 T}$$

$$\ln \frac{k'}{k'_0} = \frac{E}{R} \frac{(T - T_0)}{T_0 T}$$

ó también

$$\frac{k'}{k'_0} = e \left[\frac{E}{R} \frac{(T - T_0)}{T_0 T} \right]$$

en donde el subíndice cero denota los valores de referencia.

Dentro de pequeñas variaciones de la temperatura, como ocurre en las aguas naturales, el valor de $\frac{E}{R(T-T_0)}$ puede considerarse constante (C_k), por tanto:

$$\frac{k'}{k'_0} = e^{C_k (T - T_0)} \quad \dots (2.8)$$

a su vez e^{C_k} es otra constante θ_k :

$$\text{o sea} \quad \frac{k'}{k'_0} = \theta_k (T - T_0) \quad \dots (2.9)$$

C_k se denomina característica de la temperatura

θ_k se denomina coeficiente de la temperatura

T y T_0 = temperatura °C

Para temperaturas entre 15°C y 30°C y para aguas residuales de origen municipal.

$$Ck = 0.046 \text{ por } ^\circ\text{C}$$

$$\theta k = 1.047$$

para otras temperaturas y para el mismo tipo de aguas residuales:

$$5^\circ\text{C}: \theta k = 1.050; Ck = 0.049$$

$$10^\circ\text{C}: \theta k = 1.049; Ck = 0.048$$

$$35^\circ\text{C}: \theta k = 1.045; Ck = 0.044$$

En forma semejante a la ecuación (2.9) se puede plantear la ecuación (2.10).

$$\frac{L}{L_0} = e^{C_L (T - T_0)} \quad \dots (2.10)$$

Multiplicando la (2.10) por la (2.8)

$$\frac{L}{L_0} \frac{k'}{k'_0} = e^{CK (T - T_0)} e^{C_L (T - T_0)}$$

$$\frac{L}{L_0} \frac{k'}{k'_0} = e^{CKT - Ck T_0 + C_L T - C_L T_0}$$

$$\frac{L}{L_0} \frac{k'}{k'_0} = e^{(Ck + C_L) (T - T_0)} \quad \dots (2.11)$$

donde k_0^1 = constante de reacción bajo condiciones de referencia.

L_0 = DBO máxima de la primera etapa (DBO_u) para condiciones de referencia.

T = Temperatura a la que se busca el nuevo valor.

Ck, C_L = Características de la temperatura.

La ecuación (2.11) relaciona los valores de k con los de L . Si se desarrolla $e^{C(T - T_0)}$ da una serie que es:

$$\left[1 + C(T - T_0) + \frac{1}{2} C^2 (T - T_0)^2 + \frac{1}{6} C^3 (T - T_0)^3 + \dots \right]$$

Ya que a partir del término a la segunda potencia tienden a cero en forma creciente se puede tomar: $1 + C(T - T_0)$

Sustituyendo $e^{C(T - T_0)}$ por $1 + C(T - T_0)$ en las ecuaciones (2.8) y (2.10), tenemos:

$$\frac{k^1}{k_0^1} = 1 + Ck(T - T_0) \quad \dots (2.12)$$

$$\frac{L}{L_0} = 1 + C_L(T - T_0) \quad \dots (2.13)$$

La DBO (y) ejercida en un tiempo (t) y a cierta temperatura (T), en términos de los valores de referencia: k_0^1 , T_0 , y_0 y T_0 además de C_L y Ck , es como se indica:

Despejando L de (2.10) y sustituyendo en (2.5):

$$L = L_0 e^{C_L (T - T_0)}$$

$$y = L_0 e^{C_L (T - T_0)} (1 - e^{-kt})$$

Despejando el valor de k de la ecuación (2.8) y sustituyendo en la ecuación anterior:

$$k' = k_0 e^{C_k (T - T_0)}$$

$$y = L_0 e^{C_L (T - T_0)} [1 - e^{-k_0' t e^{C_k (T - T_0)}}] \dots (2.14)$$

También de la ecuación (2.5) para los valores de referencia

$$\frac{y_0}{L_0} = 1 - e^{-k_0' t_0}$$

o sea:

$$L_0 = \frac{y_0}{1 - e^{-k_0' t_0}} \dots (2.15)$$

Sustituyendo L_0 de la ecuación (2.15) en (2.14)

$$y = \frac{y_0}{1 - e^{-k_0' t_0}} e^{C_L (T - T_0)} [1 - e^{-k_0' t e^{C_k (T - T_0)}}]$$

ordenando:

$$y = y_0 e^{C_L (T - T_0)} \frac{1 - e^{-k_0' t e^{C_k (T - T_0)}}}{1 - e^{-k_0' t_0}} \dots (2.16)$$

... ecuación que permite calcular la DBO en determinado tiempo (t) y a cualquier temperatura (T).

Con la ecuación (2.16) y tomando a y_0 como la unidad se pueden determinar otras DBO para diferentes temperaturas y tiempos de incubación si así lo requiere el estudio que se esté haciendo sobre la corriente.

2.2.3 Ecuación de la DBO que representa el porcentaje de demanda a cualquier temperatura y tiempo.

De manera semejante a como se obtuvo la ecuación (2.16) se puede desarrollar una ecuación para el valor último de la primera etapa.

De (2.5)

$$y_0 = L_0 (1 - e^{-k_0' t_0})$$

se obtiene:
$$L_0 = \frac{y_0}{1 - e^{-k_0' t_0}}$$

La ecuación (2.10) es $L = L_0 e^{C_L (T - T_0)}$

Sustituyendo L_0 en la ecuación anterior:

$$L = \frac{y_0 e^{C_L (T - T_0)}}{1 - e^{-k_0' t_0}} \quad \dots (2.17)$$

Si se desea conocer la relación del consumo de oxígeno disuelto a cualquier tiempo con respecto a la DBO_u se partirá de la ecuación (2.5)

$$y = L (1 - e^{-kt})$$

$$6 \quad y = L - Le^{kt}$$

que representa la relación de la parte ejercida de la DBO en un tiempo dado respecto al total. Si se considera a L como el 100 por ciento, entonces "y" estará dando el porcentaje de la demanda que se lleva hasta ese momento.

$$y\% = 100 - 100e^{-kt} \quad \dots (2.18)$$

si se sustituye el valor de k' obtenido de la ecuación (2.8) en la ecuación (2.18), se tiene:

$$y\% = 100 - 100e^{-k_0' t e^{Ck(T-T_0)}} \quad \dots (2.19)$$

La ecuación (2.19) es una generalización para cualquier tiempo y temperatura.

En la ecuación (2.19) el término

$$100 e^{-k_0' t e^{Ck(T-T_0)}}$$

es la cantidad por oxidar.

Para determinar el porcentaje de reacción que esté ocurriendo en relación del total de la demanda de la primera etapa por unidad de tiempo:

$$L_t = 100 e^{-k_0' t e^{Ck(T-T_0)}} \quad \dots (2.20)$$

que es una ecuación general, ya que representa el porcentaje de la demanda a cualquier temperatura y tiempo dados.

2.3 Formulación de la primera etapa de la curva de la DBO (Ecuación de segundo orden)

La reacción de la DBO se considera normalmente como de primer orden ecuación (2.1). Esto significa que depende de manera lineal de la concentración de materia orgánica. Sin embargo, el orden de la reacción de la DBO no está bien establecido. La décimotercera edición de Standard Methods, la considera como reacción de primer orden con reservas. Al respecto algunos investigadores han sugerido que debería usarse un modelo de segundo orden, particularmente cuando la rapidez de la reacción excede 0.2/día. Clark, Young y Thomas han indicado que en muchos casos se puede obtener una mejor curva de la DBO al usar la ecuación de segundo orden porque la rapidez de la reacción además de depender de la concentración del abastecimiento de comida, depende también de la respiración bacteriana que a su vez es función del desarrollo bacteriano.

Una reacción de segundo orden se caracteriza por una rapidez de reacción que depende de la concentración de dos sustancias reaccionantes (materia orgánica y respiración bacteriana):

$$- \frac{dc}{dt} = k C^2 \quad \dots (2.20)$$

Aplicando esta ecuación a los datos de la DBO (ver fig. 2.3), c se convierte en la concentración inicial del sustrato L , menos la DBO (y), al tiempo t , o sea:

$$\frac{d(L-y)}{dt} = k(L-y)^2 \quad \dots (2.21)$$

$$\frac{d(L-y)}{(L-y)^2} = -k dt \quad \dots (2.22)$$

integrando a (2.22):

$$\int_{y=0}^{y=y} \frac{d(L-y)}{(L-y)^2} = \int_{t=0}^{t=t} -k dt$$

$$\int_{y=0}^{y=y} (L-y)^{-2} d(L-y) = \int_{t=0}^{t=t} -k dt$$

$$-\frac{(L-y)^{-1}}{1} \Big|_{y=0}^{y=y} = -k t \Big|_{t=0}^{t=t}$$

$$-\frac{1}{(L-y)} - \left(-\frac{1}{L}\right) = -kt$$

$$\frac{1}{L} - \frac{1}{L-y} = -kt \quad \dots (2.23)$$

Multiplicando cada lado de la ecuación (2.23) por L , ordenando y dividiendo numerador y denominador por $1/kL^2$, la ecuación queda:

$$y = \frac{t}{\frac{1}{kL^2} + \frac{1}{L} t} \quad \dots (2.24)$$

y haciendo $a = \frac{1}{kL^2}$ y $b = \frac{1}{L}$ se obtiene:

$$y = \frac{t}{a + bt} \quad \dots (2.25)$$

La ecuación (2.25) es de la forma de una ecuación de la reacción de segundo orden usada para la definición de los da tas de la DBO.

2.3.1 Ecuación de primero y segundo orden para la DBO

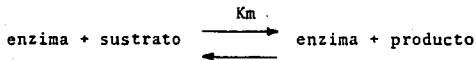
Profundizando en el estudio de la ecuación (2.25) investigadores como Gotaas, han mostrado que tanto la ecuación de la reacción de primero y segundo orden pueden ser usadas para definir la reacción de la DBO, y que la ecuación de la reacción de segundo orden tiene una ventaja sobre la de primer orden como es la facilidad en su manejo para los cálculos consecuentes. La afirmación de que es indistinto usar una u otra ecuación está fundamentada en el siguiente desarrollo.

En las reacciones de segundo orden la velocidad depende como ya se indicó de la concentración de dos sustancias reac

tantes como ocurre en los sistemas bioquímicos, en la reacción de una enzima y un sustrato. La ecuación de Michaelis-Menten define este proceso :

$$v = \frac{V_{\text{máx}} (s)}{K_m + (s)} \quad \dots (2.26)$$

en la cual V representa la velocidad de reacción a una concentración de sustrato S; $V_{\text{máx}}$ se refiere a la máxima velocidad de reacción y K_m relaciona la velocidad de la reacción a la concentración del sustrato. Esta reacción puede ser resumida:



Un arreglo de la ecuación (2.26) fue desarrollado por Linweaver y Burke para resolverla para K_m ; la relación de Linweaver-Burke establece que el inverso de la velocidad de reacción enzima-sustrato es proporcional al inverso de la concentración del sustrato o

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{máx}}} + \frac{K_m}{V_{\text{máx}}} \left(\frac{1}{(s)} \right) \quad \dots (2.27)$$

La ecuación de Michaelis - Menten representa una hipérbola rectangular; la ecuación de Linweaver-Burke define una línea recta.

Debido a que y/t es la velocidad de reacción para la curva de la DBO y $1/a$ es la máxima velocidad de la reacción de la DBO, la ecuación (2.24) puede ser escrita:

$$\frac{t}{y} = \frac{1}{\left(\frac{L}{t}\right)_{\text{máx}}} + \frac{1}{\left(\frac{L}{t}\right)_{\text{máx}}} \frac{K_m}{(s)} \quad \dots (2.28)$$

Por analogía directa entre las ecuaciones (2.25) y (2.28) en la cual $b = \frac{1}{L}$ y $a = \frac{1}{kL^2}$

$$\frac{t}{y} = a + a \left(\frac{K_m}{(s)}\right) \quad \dots (2.29)$$

$$\frac{t}{y} = \frac{1}{kL^2} + \frac{1}{L} \left(\frac{K_m}{(s)}\right) \quad \dots (2.30)$$

$$\frac{t}{y} = a + b \left(\frac{K_m}{(s)}\right) \quad \dots (2.31)$$

Si la ecuación (2.25) y (2.29) representan la misma reacción, entonces:

$$\frac{a K_m L}{(s)} = t \quad \dots (2.32)$$

$$s = \frac{k'L}{t} \quad \dots (2.33)$$

en la cual $k' = aK_m$

En la reacción de la DBO, la concentración del sustrato es igual a la DBO límite L , menos la DBO a cualquier tiempo y_t . Sustituyendo este valor en la ecuación (2.33) se obtiene:

$$L - y_t = \frac{k'L}{t} \quad \dots (2.34)$$

$$y_t = L \left(1 - \frac{k'}{t}\right) \quad \dots (2.35)$$

la última expresión es similar en forma a la ecuación de primer orden. Trabajos realizados por Young y Clark en los cuales se calculó k y L para aguas de desecho conteniendo glucosa y ácido glutámico con ecuaciones de primero y segundo orden a 20°C y 35°C pudieron demostrar lo siguiente: los valores obtenidos con la ecuación de segundo orden son aproximadamente mayores en un 10%; sin embargo, ambas ecuaciones pueden ser empleadas en el cálculo de la DBO con buena aproximación.

Métodos analíticos y gráficos para la determinación de k

Para obtener el valor de la DBO a cualquier tiempo, por ejemplo a los 20 días que es lo más común, se parte de la ecuación (2.5) y para ello es necesario primero determinar el coeficiente de rapidez de la reacción (k) y la demanda bioquímica última de oxígeno.

La determinación de k y L se efectúa con datos de la DBO (y) medidos a diferentes tiempos (t).

Muchos métodos han sido desarrollados para la determinación de k y L, así en 1927 Reed y Theriault publicaron el procedimiento de mínimos cuadrados; posteriormente Thomas en 1937, desarrolló el método de la pendiente, que por muchos años fue el más usado para el cálculo de las constantes de la DBO hasta que en 1950 apareció el método de los momentos debido a Moore, Thomas y Snow.

Otros procedimientos fueron desarrollados entre estos años, pero en esencia todos los métodos hasta ahora desarrollados tratan del empleo de los puntos más convenientes para conformar la curva que represente $y = L(1 - 10^{-kt})$, es decir la curva que mejor se ajusta para algunos pares de puntos es la que generalmente se considera para lograr que la suma de los cuadrados de las desviaciones de los puntos de la curva sea mínima, y los diferentes métodos de análisis a los que nos hemos referido están basados en este principio.

En los siguientes capítulos nos abocaremos al estudio de los métodos analíticos y gráficos para la determinación de k .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO III

METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE k

3.1 Método de Moore, Thomas y Snow o método de los momentos

Para conocer la DBO (y) a cualquier tiempo t de acuerdo con lo expresado en la ecuación (2.5) del capítulo anterior se requiere encontrar las magnitudes de L y k a partir de un conjunto de observaciones de y y t .

El método de los momentos ajusta los valores con una curva de primer orden que tiene sus dos primeros momentos [Z y $\Sigma (ty)$] iguales a los de los puntos experimentales. Las ecuaciones que expresan esta condición para una serie de valores n de y en una secuencia cualquiera especificada de tiempo, en la que i denota el orden numérico de las secuencias son, para el momento cero,

$$\sum_{i=0}^n y_i = \sum_{i=0}^n L [1 - \exp(-kti)] = (n+1)L - L \sum_{i=0}^n \exp(-kti); \quad \dots (3.0)$$

De manera similar para el primer momento,

$$\sum_{i=0}^n (t_i y_i) = \sum_{i=0}^n L t_i [1 - \exp(-kti)] = L \sum_{i=0}^n t_i - L \sum_{i=0}^n [t_i \exp(-kti)] \dots (3.01)$$

La división del momento cero (3.0) entre el primer momento (3.01) elimina a L para dar la ecuación

$$\frac{\sum_{i=0}^n y_i}{\sum_{i=0}^n (t_i y_i)} = \frac{L [(n+1) - \sum_{i=0}^n \exp(-kti)]}{L [\sum_{i=0}^n t_i - \sum_{i=0}^n t_i \exp(-kti)]} \quad \dots(3.02)$$

$$\frac{\sum_{i=0}^n y_i}{\sum_{i=0}^n (t_i y_i)} = \frac{n - \sum_{i=1}^n \exp(-kti)}{\sum_{i=0}^n t_i - \sum_{i=0}^n [t_i \exp(-kti)]}$$

El segundo miembro de la ecuación (3.02), se puede calcular para diferentes valores de k' en función de la secuencia de tiempos.

Por ejemplo, para la serie de t=1,2,3 días y k'=1.0, se tiene:

t=1,2,3 días, k'=1 y n=3 (k=0.4343)

$$\sum_{i=0}^n t_i = 1+2+3 = 6$$

$$\sum_{i=0}^n \exp(-kti) = e^{-1} + e^{-2} + e^{-3} = 0.5530$$

$$\sum_{i=0}^n t_i \exp(-kti) = e^{-1} + 2e^{-2} + 3e^{-3} = 0.7879$$

Sustituyendo los valores anteriores en la ecuación (3.02):

$$\frac{\sum_{i=0}^n y_i}{\sum_{i=0}^n (t_i y_i)} = \frac{3 - 0.5530}{6 - 0.7879} = 0.4695$$

Con este valor se define un punto en la gráfica 3.1 que

contiene la serie de valores $\Sigma y / \Sigma (yt)$, k ; así se pueden reconstruir las gráficas que dan los autores, de este método para las secuencias de 1, 2 y 3 días, 2, 3 y 5; 3, 5 y 7; 1, 2, 3 y 5; 1, 3, 5 y 7; 1, 2, 3, 4 y 5 y 1,2,3,4,5,6 y 7 días. Estas gráficas se muestran en las figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8.

El valor de L se obtiene por eliminación del término $t=0$, $y=0$ de la ecuación (3.0) y expresando $\sum_{i=1}^n y_i$ en términos de L , así:

$$\frac{\sum_{i=1}^n y_i}{L} = n - \sum_{i=1}^n \exp(-kti) \quad \dots (3.03)$$

Obsérvese que el término del lado derecho de la ec. (3.03), es igual al numerador del término del lado derecho de la ec. (3.02).

Para el caso que se ha planteado de $t=1,2,3$ días y $k=1.0$:

$$\frac{\sum_{i=1}^n y_i}{L} = 3 - 0.5530 = 2.4470$$

En la gráfica de la fig.3.1, se puede comprobar el valor obtenido en función de $k=1.0$ o bien $k=0.4343$ para el eje de $\Sigma y/L$ con auxilio de la curva correspondiente a 1,2,3 días.

El valor de L se despeja al conocer $\sum_{i=1}^n y_i$, que resulta de la suma de los datos de laboratorio y que son para este caso los de los días 1,2,3 de incubación de la muestra.

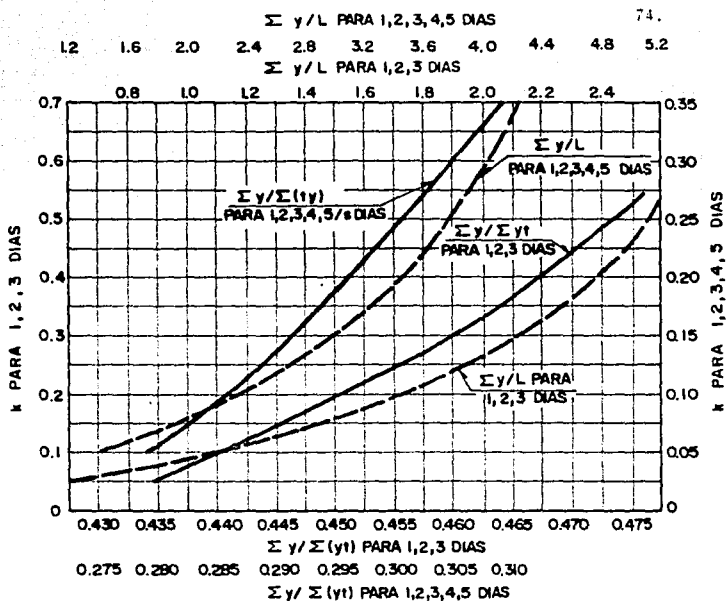


FIG. 3.1 Nomograma para obtener k según Moore, Thomas y Snow.

En este método solamente se requiere calcular el producto $t_i y_i$, obtener la sumatoria de y_i y la sumatoria $t_i y_i$; luego - calcular $\sum_{i=0}^n y_i / \sum_{i=0}^n (t_i y_i)$, con este valor entrar en el eje vertical de la izquierda y cortar la curva $\Sigma y / \Sigma t y$, en ese punto bajar una vertical y leer el valor de k . Subir también la vertical hasta cortar $\Sigma y / L$ y trazar una horizontal en este punto para leer el valor $\Sigma y / L$ en el eje vertical de la derecha.

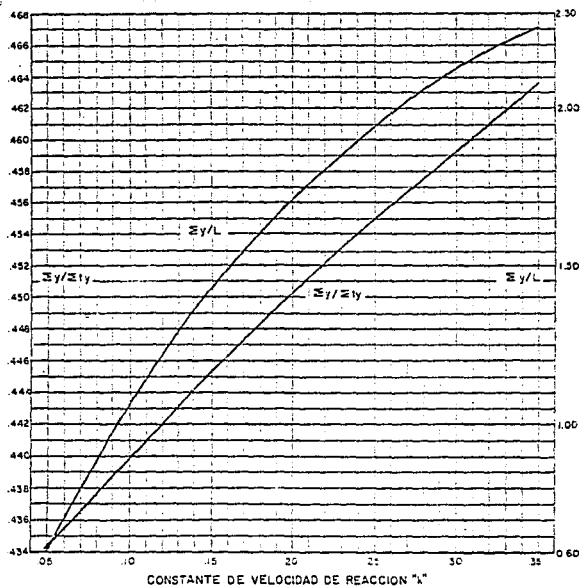


FIG. 3.2 Valores de "k" y de la DBO última para series de pruebas de la DBO por 1, 2 y 3 días (según Moore, Thomas y Snow).



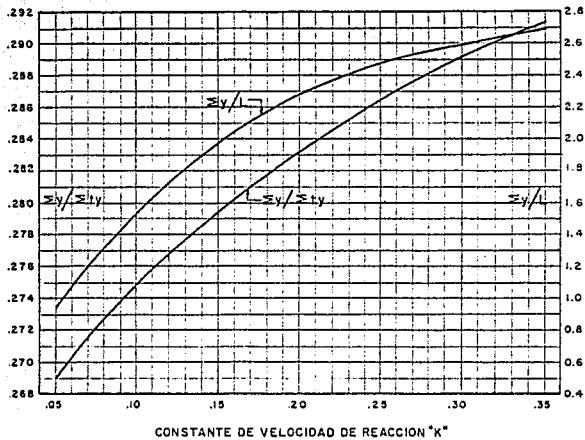


FIG. 3.3 Valores de "K" y de la DBO última para series de - pruebas de la DBO por 2,3 y 5 días (según Moore, Thomas y Snow).

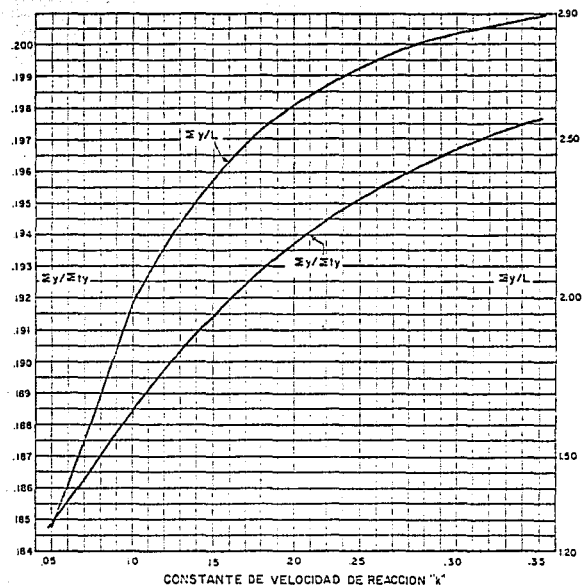


FIG. 3.4 Valores de "k" y de la DBO última, para series de pruebas de la DBO por 3,5 y 7 días (según Moore Thomas y Snow).

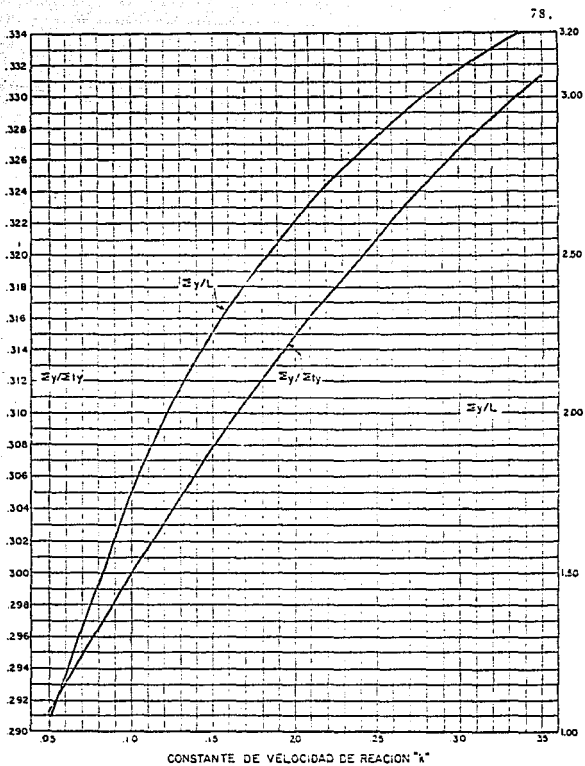


FIG. 3.5 Valores de "k" y de la DBO 3ltima para series de pruebas de la DBO por 1,2,3 y 5 dias. (seg3n Moore, Thomas y Snow)

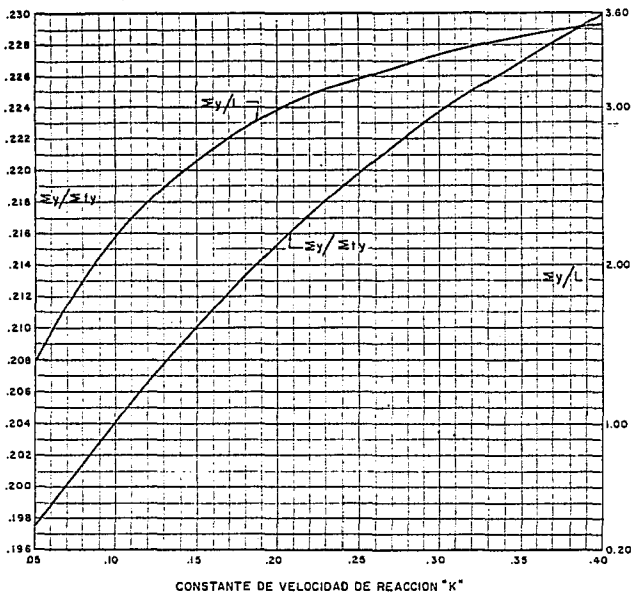


FIG. 3.6 Valores de "K" y de la DBO última para series de pruebas de la DBO por 1, 3, 5 y 7 días (según Moore, Thomas y Snow).

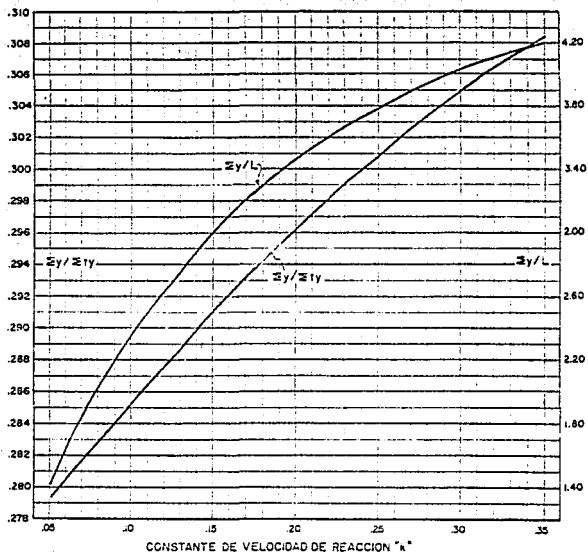


FIG. 3.7 Valores de "k" y de la DBO última para series de pruebas de la DBO por 1, 2, 3, 4 y 5 días (segun Moore, Thomas y Snow).

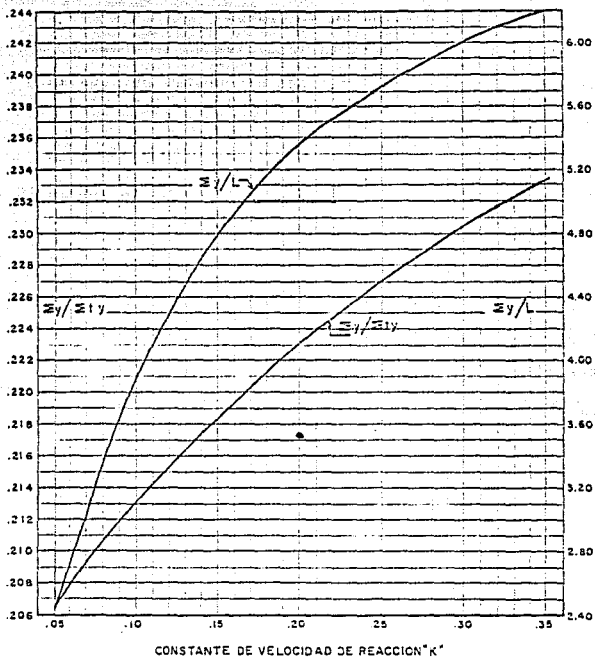


FIG. 5.3 Valores de "K" y de la DBO última para series de pruebas de la DBO por 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 días (según Moore, Tramas y Snow).

Con el valor obtenido de $\sum y/L$ despejar L.

La selección de la gráfica a usar, está en función de los días usados en la incubación de la prueba.

En el capítulo V se verá la sencillez en la aplicación de este método y el uso de las gráficas propuestas por los autores Moore, Thomas y Snow.

3.2 Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente para la ecuación de 1er. orden

Como se vio en el capítulo II, la primera etapa de la curva de la DBO de un agua contaminada se basa en la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dy}{dt} = k (L - y) \quad \dots (3.04)$$

donde:

- y = DBO ejercida en el tiempo t,
- L = DBO última de la primera etapa,
- k = constante de rapidez de la reacción, base 10.
- dy/dt = incremento en DBO por unidad de tiempo, al tiempo t.

La ecuación (3.04) se integró en el capítulo II lo que dio por resultado:

$$y = L (1 - 10^{-kt}) \quad \dots (3.05)$$

donde: $k = 0.4343k^1$

Este método se basa en un tratamiento a base de mínimos cuadrados de los parámetros de la ecuación (3.04), la cual es la pendiente de la ecuación (3.05), por esta razón este método

es denominado también método de la "pendiente".

La ecuación (3.04) es una ecuación diferencial lineal, en la cual por conveniencia expresaremos dy/dt como y' la ecuación queda:

$$\begin{aligned} y' &= k^1 (L-y) \\ y' &= k^1 L - yk^1 \end{aligned}$$

Llamaremos R a la suma de los n elementos de la ecuación anterior.

$$R = k^1 L - k^1 y - y'$$

si hacemos: $a = Lk^1$ y

$$b = -k^1$$

queda: $R = a + by - y'$

La ecuación anterior se trata mediante el procedimiento de mínimos cuadrados, por lo tanto la suma de los cuadrados de los n elementos será un mínimo. Esto se expresa matemáticamente como:

$$\Sigma R^2 = \Sigma (a + by - y')^2$$

Para que la ΣR^2 sea un mínimo, se debe satisfacer el siguiente criterio :

$$\frac{\partial \Sigma R^2}{\partial a} = 0 \dots (a) \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Sigma R^2}{\partial b} = 0 \dots (b)$$

Esto es: para (a) y sust. valores en la siguiente ec.

$$\Sigma R \frac{\partial R}{\partial a} = 0$$

$$\Sigma (a+by-y') \times (1) = 0$$

$$na + b \Sigma y - \Sigma y' = 0 \quad \dots (3.06)$$

De manera similar para (b)

$$\sum R \frac{\partial R}{\partial b} = 0$$

$$\sum (a+by-y') X(y) = 0$$

$$6 \quad a \sum y + b \sum y^2 - \sum y y' = 0 \quad \dots (3.07)$$

Las ecuaciones (3.06) y (3.07) se conocen como ecuaciones normales, las cuales si se resuelven como ecuaciones simultáneas dan los valores de a y b , con estos valores L y k' se obtienen directamente por las relaciones $k' = -b$ y $L = -a/b$.

Los cálculos que se requieren para emplear las ecuaciones (3.06) y (3.07) incluyen las determinaciones de y' , y^1 y y^2 para cada valor de y . Al sumar estos valores se obtiene la $\sum y'$, $\sum y^1$ y $\sum y^2$ que se requieren en las ecuaciones (3.06) y (3.07).

Para la determinación de los valores de dy/dt se requieren los valores de y y t . Esto se logra aplicando la siguiente expresión:

$$\frac{dy}{dt} = y' = \frac{(Y_2 - Y_1) \left(\frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1} \right) + (Y_3 - Y_2) \left(\frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2} \right)}{(t_3 - t_1)} \quad \dots (3.08)$$

donde dy/dt es la razón de cambio de la DBO al tiempo t_2 , y_1 , t_1 , y_2 , t_2 ; y y_3 , t_3 son algunos pares sucesivos de los valores obtenidos de y y t . Esta fórmula resulta complicada tan sólo en apariencia, pero en realidad es bastante simple su aplicación.

En el caso especial que se tengan tiempos tales que:

$$t_3 - t_2 = t_2 - t_1 = \Delta t,$$

la ecuación (3.08) se reduce a:

$$\text{como } t_3 - t_2 = t_2 - t_1 = \Delta t$$

$$\therefore t_3 = \Delta t + t_2$$

$$\text{y } t_1 = t_2 - \Delta t$$

sust. t_3 y t_1 en (3.08)

$$y' = \frac{(y_2 - y_1) \left(\frac{\Delta t}{\Delta t} \right) + (y_3 - y_2) \left(\frac{\Delta t}{\Delta t} \right)}{\Delta t + t_2 - t_2 + \Delta t}$$

$$y' = \frac{(y_2 - y_1) + (y_3 - y_2)}{2 \Delta t}$$

$$y' = \frac{y_3 - y_1}{2 \Delta t} \quad \dots (3.09)$$

donde dy/dt es la pendiente de la curva en y_2 y al tiempo t_2 . Para obtener resultados consistentes se requieren de por los menos seis observaciones de y y t . Este método no se limita a razones positivas de cambios de y con respecto a tiempos y puede aplicarse a datos acumulados con intervalos irregulares de tiempo.

En el capítulo V se verá la aplicación de este método, el cual es sencillo de ejecutar aunque un poco laborioso.

3.3 Método de los mínimos Cuadrados para la ecuación de 2do. orden

La reacción de la DBO puede ser definida también con la ecuación de la reacción de segundo orden, como ya se indicó en -

el capítulo anterior. La ecuación de segundo orden tiene la forma siguiente:

$$y = \frac{t}{\frac{1}{kL^2} + \frac{1}{L} t} \quad \dots (3.10)$$

en donde $a = \frac{1}{kL^2}$ y $b = \frac{1}{L}$, por lo que

$$y = \frac{t}{a + bt} \quad \dots (3.11)$$

La ecuación (3.11) puede ser linealizada en la forma

$$\frac{t}{y} = a + bt \quad \dots (3.12)$$

en la que a y b pueden ser determinados por un análisis de mínimos cuadrados.

Las siguientes ecuaciones simultáneas se pueden encontrar por un tratamiento de mínimos cuadrados

$$a + bt - \frac{t}{y} = 0 \quad \dots (3.13)$$

$$\sum a + \sum bt - \sum \frac{t}{y} = 0$$

$$\sum (a + bt - \frac{t}{y}) = 0 \quad \dots (3.14)$$

$$\sum (a + bt - \frac{t}{y})t = 0 \quad \dots (3.15)$$

$$na + b\sum t - \sum \frac{t^2}{y} = 0 \quad \dots (3.14a)$$

en donde n representa el número de datos con los que se cuenta. En nuestro caso, $t = 1, 2, 3, \dots, n$ días, por lo que al tiempo $t, n = t$. Por tanto, la ec. (3.14a) se puede escribir:

$$at + b\sum t - \sum \frac{t^2}{y} = 0 \quad \dots (3.14a')$$

$$a \sum t + b \sum t^2 - \sum \frac{t^2}{y} = 0 \quad \dots (3.15b)$$

Dividiendo las ecuaciones (3.14a) y (3.15b) por t y $\sum t$ respectivamente, se tiene:

$$a + b \left(\frac{\sum t}{t} \right) - (\sum t / y) / t = 0 \quad \dots (3.16)$$

$$a + b \left(\frac{\sum t^2}{\sum t} \right) - (\sum t^2 / y) / \sum t = 0 \quad \dots (3.17)$$

Las ecuaciones (3.16) y (3.17) se resuelven simultáneamente para obtener los valores de a y b . Una vez que se obtienen estos valores se podrá determinar el valor del coeficiente de rapidez de la reacción k y la demanda última de oxígeno L . Finalmente, se obtendrá la ecuación de 2do. orden para la reacción de la DBO.

En el capítulo V se presentan tres ejemplos en los cuales se aprecia la aplicación y simplicidad de este método que solamente requiere el empleo de las ecuaciones (3.16) y (3.17) y la obtención de sus respectivos parámetros.

3.4 Método de regresión lineal

La parte inicial de la curva de la primera etapa de la DBO y su prolongación, obedece a una ley exponencial como la siguiente:

$$y = L (1 - e^{-k^1 t}) \quad \dots (3.18)$$

de aquí

$$\frac{y}{L} = 1 - e^{-k^1 t}$$

$$\begin{aligned} \frac{y}{L} - 1 &= -e^{-k^1 t} \\ 1 - \frac{y}{L} &= e^{-k^1 t} \end{aligned} \quad \dots (3.19)$$

La expresión de una curva exponencial tiene la forma general

$$z = bx^m \quad \dots (3.20)$$

la que puede convertirse en recta bajo la siguiente condición:

$$\log z = \log b + m \log x \quad \dots (3.21)$$

Si se relaciona la ecuación (3.19) con la ecuación (3.20) se puede obtener:

$$\begin{aligned} z &= 1 - \frac{y}{L} \\ b &= 1 \\ x &= e \\ m &= -k^1 t \end{aligned}$$

Basándose en la ecuación (3.21), la ecuación (3.19) se puede escribir como:

$$\log \left(1 - \frac{y}{L} \right) = \log 1 - (k^1 t) \log e$$

o bien

$$\log \left(1 - \frac{y}{L} \right) = -kt$$

Cambiando signos para que k resulte positiva

$$kt = - \log \left(1 - \frac{y}{L} \right) \quad \dots (3.22)$$

Como no se conoce el valor de L para definir k, se parte del que resulte de la gráfica de los datos originales (t_i, y_i). Con L se calculará $-\log(1-y/L)$ y se obtendrán una serie de pa rejas ($t_i, y_i = -\log(1-y/L)$), con éstas se tendrá la recta de me jor ajuste y la ordenada al origen b así como la pendiente de la recta.

Si L fue correctamente escogida, la ordenada al origen (b) debe ser nula. Si no se cumple esta condición deberá suponerse un nuevo valor de L y hacerlo así hasta satisfacer que b sea nula; como orientación, si b resulta positiva deberá disminuirse el nuevo valor de L o aumentarse si b resulta negativa.

Este procedimiento se muestra en los ejemplos del capítulo V, el método es sencillo pero no directo ya que se requiere de varias iteraciones.

CAPITULO IV

METODOS GRAFICOS PARA LA DETERMINACION DE k

4.1 Método gráfico de Thomas

El método gráfico de Thomas es un método relativamente simple, el cual estima a partir de los datos de laboratorio los valores del coeficiente de rapidez de la reacción k y la demanda última de oxígeno L .

La ecuación (2.6) expresa la DBO a cualquier tiempo t , para conocerla se requiere conocer los valores de k y L . El método de Thomas se basa en la similaridad de las dos funciones.

$$(1 - 10^{-kt}) \text{ y } 2.3 kt \left[1 + \left(\frac{2.3}{6} \right) kt \right]^{-3}$$

las cuales al ser vistas en sus respectivos desarrollos en series respectivamente, quedan

$$[1-10^{-kt}] = (2.3kt) \left[1 - \frac{1}{3} (2.3kt) + \frac{1}{6} (2.3kt)^2 - \frac{1}{24} (2.3kt)^3 + \dots \right] \dots (4.0)$$

$$2.3kt \left[1 + \left(\frac{2.3}{6} \right) kt \right]^{-3} = (2.3kt) \left[1 - \frac{1}{3} (2.3kt) + \frac{1}{6} (2.3kt)^2 - \frac{1}{24.6} (2.3kt)^3 + \dots \right] \dots (4.1)$$

Se observa que los tres primeros términos de (4.0) y (4.1) son idénticos, y la diferencia en el cuarto término es pequeña. Si sustituimos (4.0) por (4.1) en la ec. (2.5), se obtiene la siguiente relación aproximada:

$$y = L (2.3kt) \left[1 + \left(\frac{2.3}{6} \right) kt \right]^{-3} \dots (4.2)$$

Reagrupando términos y tomando la raíz cúbica a ambos miembros de (4.2), se obtiene lo siguiente:

$$y^{-1/3} = [L(2.3kt)]^{-1/3} \left[1 + \frac{2.3}{6} kt\right]$$

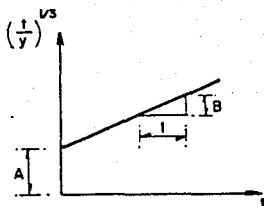
$$y^{-1/3} = (2.3kL)^{-1/3} \left[1 + \frac{2.3}{6} kt\right]$$

$$y^{-1/3} = (2.3kL)^{-1/3} \frac{1}{t^{1/3}} \left[1 + \frac{2.3}{6} kt\right]$$

$$\left(\frac{t}{y}\right)^{1/3} = (2.3kL)^{-1/3} + \frac{2.3}{6} kt = (2.3kL)^{-1/3}$$

$$\left(\frac{t}{y}\right)^{1/3} = \frac{1}{(2.3kL)^{1/3}} + \frac{(2.3k)^{2/3}}{6L^{1/3}} t \quad \dots (4.3)$$

La ecuación (4.3) es lineal en $(t/y)^{1/3}$ y L . La ordenada A y la pendiente B están definidas en la figura 4.1



$$A = \frac{1}{(2.3kL)^{1/3}} \quad \dots (4.4)$$

$$B = \frac{(2.3k)^{2/3}}{6L^{1/3}} \quad \dots (4.5)$$

FIG. 4.1 Ordenada y pendiente de la ecuación (4.3)

El procedimiento para la determinación de las constantes k y L de la Demanda Bioquímica de Oxígeno consiste en lo siguiente:

- (1) A partir de los resultados experimentales de y y t , calcule el valor de $(t/y)^{1/3}$ para cada día.
- (2) Grafique $(t/y)^{1/3}$ versus t en papel gráfico aritmético y a ojo dibuje la línea recta que mejor se ajuste.
- (3) En la gráfica mida la ordenada A y la pendiente B .
- (4) Finalmente calcule k y L con las ecuaciones (4.6) y (4.8) que a continuación se obtienen.

$$A = \frac{1}{(2.3 kL)^{1/3}} \quad \dots (4.4)$$

$$B = \frac{(2.3k)^{2/3}}{6L^{1/3}} \quad \dots (4.5)$$

De (4.4) y (4.5) se despeja L y se igualan

$$(2.3 kL)^{1/3} = \frac{1}{A}$$

$$L^{1/3} = \frac{1}{A(2.3k)^{1/3}}$$

$$L = \frac{1}{2.3K A^3} \quad \dots (4.6)$$

$$L^{1/3} = \frac{(2.3k)^{2/3}}{6B}$$

$$L = \frac{(2.3k)^2}{(6B)^3} \quad \dots (4.7)$$

Igualando (4.6) y (4.7)

$$\frac{1}{2.3kA^3} = \frac{(2.3k)^2}{216B^3}$$

$$\frac{216B^3}{2.3A^3} = (2.3k)^2 k$$

$$5.29k^3 = 93.91 \frac{B^3}{A^3}$$

$$k^3 = 17.75 \frac{B^3}{A^3}$$

$$k = 2.61 \frac{B}{A} \quad \dots (4.8)$$

El método involucra un elemento de subjetividad, el cual es el ajuste de una línea recta a ojo. Las ecuaciones (4.6) y (4.8) se obtuvieron a partir de (4.0) y (4.1), estas últimas funciones que, como recordaremos tienen completamente idénticos los tres primeros miembros; a partir del cuarto las funciones son similares. Por lo que la gráfica linealizada de la fig. 4.1 teóricamente se desvía ligeramente de una línea recta. Dicha desviación sin embargo, no es apreciable hasta que se ejerce el 90% de la DBO. Este método se ilustra en el Capítulo V, y es un procedimiento sumamente sencillo y rápido.

4.2 Método gráfico de Lee

El método gráfico de Lee es otro de los métodos que partiendo de datos experimentales de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (y) a sus respectivos tiempos (t), proporciona los valores del coeficiente k de rapidez de la reacción, y la demanda bioquímica última L . El método se basa en la ley de Phelps, la cual es expresada en su forma diferencial como $\frac{-dy}{dt} = kL$ ecuación (2.2), o bien $y=L(1-10^{-kt})$ ecuación (2.6), ambas tratadas en el capítulo anterior. Lee construyó una serie de gráficas que cubren un rango de valores de k a partir de la ley de Phelps y en donde los tiempos t y DBO correspondientes a ellos siguen una línea recta. La relación lineal entre la DBO en el eje de las ordenadas y el tiempo t en el eje de las abscisas se obtiene colocando t en alguna distancia lineal en proporción a $(1-10^{-kt})$.

De acuerdo con el procedimiento establecido por Lee, el método consiste en graficar los valores de (y) contra el tiempo (t) pero éste último bajo una escala cuyas distancias lineales sean proporcionales a $(1-10^{-kt})$, esto con el objeto de ajustar los pares (t, y) a una línea recta. Para construirla se calculan los valores a diferentes tiempos para una misma k que se varía hasta que se ajusten los pares (t, y) a una línea recta.

La tabla núm. 4.2 contiene los resultados de $(1-10^{-kt})$ (columna 2) para $k=0.10$ en función del tiempo (columna 1); las distancias correspondientes para la escala del tiempo se miden en cm (columna 3).

Si los puntos no se apegan a una línea recta y muestran una concavidad hacia arriba, ésto indica que el valor de k supuesto es alto; si por el contrario los puntos forman una curva con concavidad hacia abajo, esto indica que el valor de k supuesto es bajo. En ambos casos se vuelve a calcular $(1-10^{-kt})$ con otro valor de k para hallar otra escala que satisfaga la formación de una línea recta.

Una vez lograda la gráfica de una recta según el valor de k adoptado, se determina el valor último de la primera etapa de la DBO (L), que es aquel que corte a un tiempo poco mayor o igual a los 30 días. Conocida L , se calcula el comportamiento $(L-y)$ para los tiempos correspondientes; con la pareja de puntos $[t, (L-y)]$ se grafica una línea en papel semilogarítmico: $(L-y)$ en el eje vertical a escala logarítmica y (t) en el eje horizontal a escala aritmética.

Definida la recta se traza por comodidad, una paralela que logre determinar con mayor precisión la pendiente que es el valor de k :

$$\frac{\Delta(L-y)}{\Delta x} = \frac{\Delta y'}{\Delta x} = k$$

TABLA N°. 4.2
Escala de Lee para $k = 0.10 \text{ dfa}^{-1}$

t (días)	$(1-10^{-kt})$	Factor de Escala (cm)
0.25	0.056	0.56
0.50	0.109	1.09
1.00	0.206	2.06
2.00	0.369	3.69
3.00	0.499	4.99
4.00	0.602	6.02
5.00	0.648	6.48
6.00	0.749	7.49
7.00	0.800	8.00
8.00	0.842	8.42
9.00	0.874	8.74
10.00	0.900	9.00
12.00	0.937	9.37
16.00	0.975	9.75
20.00	0.990	9.90
30.00	0.999	9.99
∞	1.000	10.00

La obtención de k y L por este método es muy lenta, requiere de varias iteraciones y elaboración de gráficas. En el Capítulo V se resuelven algunos ejercicios que muestran la laboriosidad de este método.

CAPITULO V

EJEMPLOS DE APLICACION DE LOS METODOS

En este capítulo se resolverán tres ejemplos utilizando los métodos desarrollados en los capítulos III y IV para la obtención de k y L , esto para poder definir el valor de la DBO a cualquier tiempo partiendo de la ecuación (2.5).

Los datos del ejemplo 5.1 fueron obtenidos en 1984, en el influente a una planta de tratamiento cuyas aguas una vez tratadas se utilizarían para el riego de un campo de golf. Las aguas del influente provienen de la zona turística de la Ciudad de Cancún, Quintana Roo.

El período de análisis se realizó del 12 al 18 de abril en el influente a la Planta de Tratamiento y los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA 5.1

Fecha	DBO (mg/l)
12 abril	177.0
13 abril	180.0
14 abril	188.7
15 abril	202.8
16 abril	207.5
17 abril	219.7
18 abril	232.5

Los datos del ejemplo 5.2 fueron tomados de "Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales" de Fair, Geyer y Okun, p. 493 y son los siguientes:

TABLA 5.2

Tiempo (días)	DBO (mg/l)
1	82
2	112
3	153
4	163
5	176

En el ejemplo 5.3 los datos fueron tomados de Apuntes de Tratamiento de Aguas de Desecho Industriales de la Universidad del Sur de California, 1983, los cuales se escriben a continuación:

TABLA 5.3

t (días)	y (mg/l)
1	18
2	34
3	43
4	50
5	57
6	62
7	67

Ejemplo 5.1

5.1.1 Método de Moore, Thomas y Snow o método de los momentos

Los cálculos necesarios son $\sum_{i=0}^n y_i$ $\sum_{i=0}^n (t_i y_i)$

t_i	y_i	$t_i y_i$
1	177.0	177.0
2	180.0	360.0
3	188.7	566.1
4	202.8	811.2
5	207.5	1037.5
6	219.7	1318.2
7	232.5	1627.5
Σ	1408.2	Σ 5897.5

Dividiendo $\frac{\sum_{i=0}^n y_i}{\sum_{i=0}^n (t_i y_i)} = \frac{1408.2}{5897.5} = 0.239$

en la gráfica de la fig. 3.8 para 1,2,3,4,5,6 y 7 días y con el valor de $\Sigma y / \Sigma t y = 0.239$ encontramos que no se logra cortar la curva $\Sigma y / \Sigma t y$ para hacer la lectura de k , por lo que se interpola.

$$\frac{k}{\Sigma y / \Sigma t y}$$

$$\frac{0.345}{0.239} = \frac{k}{0.239} ; k = 0.354 \text{ día}^{-1}$$

$$y k' = \frac{0.354}{0.4343} = 0.815$$

en la fig. 3.8 se lee para $\Sigma y / \Sigma t y$ $\Sigma y / L = 5.70$

$$\therefore L = \frac{\Sigma y}{5.70} = \frac{1408.2}{5.70} = 247.05 \text{ mg/l}$$

Luego entonces, la ecuación general será:

$$y = 247.05 (1 - e^{-0.815(t)})$$

5.1.2 Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente

Con los datos se forma la tabla de valores siguientes:

TABLA 5.1.2.

(t)	(y)	(y ¹)	(y ²)	(y y ¹)
0	0	-	-	-
1	177.0	90.0	31329	15930
2	180.0	5.85	32400	1053
3	188.7	11.40	35607.69	2151.18
4	202.8	9.40	41127.84	1906.32
5	207.5	8.45	43056.25	1753.38
6	219.7	6.40	48268.09	1406.08
7	232.5			
Σ	1175.7	131.50	231788.87	24199.96

Determinación de y¹:

$$y_1^1 = \frac{180.0-0}{2} = 90 \quad y_2^1 = \frac{188.7-177.0}{2} = 5.85$$

$$y_3^1 = \frac{202.8-180.0}{2} = 11.40 \quad y_4^1 = \frac{207.5-188.7}{2} = 9.4$$

$$y_5^1 = \frac{219.7-202.8}{2} = 8.45 \quad y_6^1 = \frac{232.5-219.7}{2} = 6.4$$

De las ecuaciones

$$na + b \Sigma y - \Sigma y^1 = 0 \quad \dots (3.06)$$

$$a \Sigma y + b \Sigma y^2 - \Sigma y y^1 = 0 \quad \dots (3.07)$$

Sust. los valores de la tabla 5.1.2.

$$6a + 1175.7b - 131.50 = 0 \quad \dots (5.1.1)$$

$$1175.7a + 231788.87b - 24199.96 = 0 \quad \dots (5.1.2)$$

$$a = \frac{131.50 - 1175.7b}{6} = 21.92 - 195.95b \quad \dots (5.1.3)$$

sustituyendo (5.1.3) en (5.1.2.)

$$1175.7(21.92 - 195.95b) + 231788.87b - 24199.96 = 0$$

$$25771.34 - 230378.42b + 231788.87b - 24199.96 = 0$$

$$1410.45b = -1571.38$$

$$b = -1.11$$

de (5.1.3)

$$a = 21.92 - 195.95(-1.11)$$

$$a = 240.23$$

ya que $-b = k^{-1}$; $k^{-1} = 1.11 \text{ día}^{-1}$

$$y = L \frac{a}{k^{-1}} = \frac{240.23}{1.11} = 216.42 \text{ mg/l}$$

La ecuación general de la DBO queda:

$$y = 216.42 (1 - e^{-1.11t})$$

5.1.3. Método de los mínimos cuadrados empleando la ecuación de 2do. orden

TABLA 5.1.3

t (días)	t ²	y (DBO) mg/l	t/y	t ² /y
1	1	177.0	0.006	0.006
2	4	180.0	0.011	0.022
3	9	188.7	0.016	0.048
4	16	202.8	0.020	0.079
5	25	207.5	0.024	0.120
6	36	219.7	0.027	0.164
7	49	232.5	0.030	0.211
Σ 28	Σ 140		Σ 0.134	Σ 0.65

De las ecuaciones generales

$$a+b\left(\frac{\sum t}{y}\right) - \left(\frac{\sum t}{y}\right)/t = 0 \quad \dots(3.16)$$

$$a+b\left(\frac{\sum t^2}{\sum t}\right) - \left(\frac{\sum t^2}{\sum t}\right)/\sum t = 0 \quad \dots(3.17)$$

Sustituyendo los valores de la tabla 5.1.3

$$a+b\left(\frac{28}{7}\right) - 0.134/7=0$$

$$a+b\left(\frac{140}{28}\right) - 0.65/28=0$$

$$6 \quad a+4b-0.019=0 \quad \dots(5.1.4)$$

$$a+5b-0.023=0 \quad \dots(5.1.5)$$

$$\text{de (5.1.4)} \quad a=0.019-4b \quad \dots(5.1.6)$$

Sustituyendo (5.1.6) en (5.1.5)

$$0.019-4b+5b-0.023=0$$

$$b=0.004$$

$$\text{de (5.1.6)} \quad a=0.019-4(0.004)$$

$$a=0.003$$

$$\text{dado que } b=\frac{1}{L} \quad \text{y } a=\frac{1}{kL^2}$$

$$L=\frac{1}{b} = \frac{1}{0.004} = 250 \text{ mg/l (DBO última)}$$

$$\text{y } k = \frac{1}{aL^2} = \frac{1}{0.003 (250)^2} = 0.0053 \text{ dfa}^{-1} \quad \delta \quad k^i = 0.01 \text{ dfa}^{-1}$$

La ecuación general es:

$$y = \frac{t}{\frac{1}{kt^2} + \frac{1}{L}t} = \frac{t}{a+bt} ;$$

$y = \frac{t}{0.003+0.004t}$

5.1.4 Método de regresión lineal

Para conocer el valor aproximado de L , se grafican los puntos (t, y) Tabla 5.1 (véase fig. 5.1.1.)

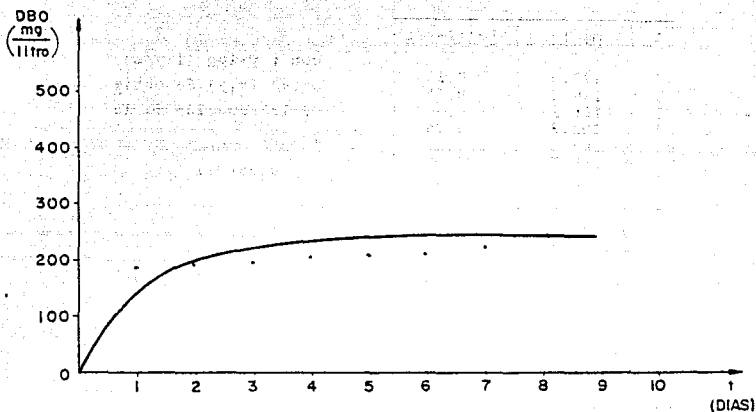


Fig. 5.1.1.

Según se observa en la fig.5.1.1. el valor de L puede ser 245 mg/l. Este es el valor que se emplea como primer intento para conocer k .

Partiendo de $y = a - bx$
 $y = -\log(1 - \frac{y}{L})$
 $a = \log b = 0$
 $b = k$
 $x = t$

Si $L = 245 \text{ mg/l}$

t	y (mg/l)	$-\log(1-y/L)$
1	177.0	0.56
2	180.0	0.58
3	188.7	0.64
4	202.8	0.76
5	207.5	0.82
6	219.7	0.99
7	232.5	1.29

con t y $-\log(1-y/L)$
o sea (x, y) . Se obtiene la ecuación de la recta.

$$y = 0.35 + 0.114x$$

$$b = 0.35$$

$$k = 0.114 \text{ día}^{-1}$$

como b es positiva se hace un nuevo tanteo con $L = 233 \text{ mg/l}$

$$L = 233 \text{ mg/l}$$

t	y (mg/l)	$-\log(1-y/L)$
1	177.0	0.62
2	180.0	0.64
3	188.7	0.72
4	202.8	0.89
5	207.5	0.96
6	219.7	1.24
7	232.5	2.66

$$b = 0.02 \text{ (se considera aproximadamente cero).}$$

$$k = 0.27 \text{ día}^{-1} \text{ ó } k' = 0.62 \text{ día}^{-1}$$

La ecuación general será:

$$y = 233 (1 - e^{-0.62t})$$

5.1.5 Método gráfico de Thomas

Se calcula $(t/y)^{1/3}$

t	y	$(t/y)^{1/3}$
1	177.0	0.18
2	180.0	0.22
3	188.7	0.25
4	202.8	0.27
5	207.5	0.29
6	219.7	0.30
7	252.5	0.31

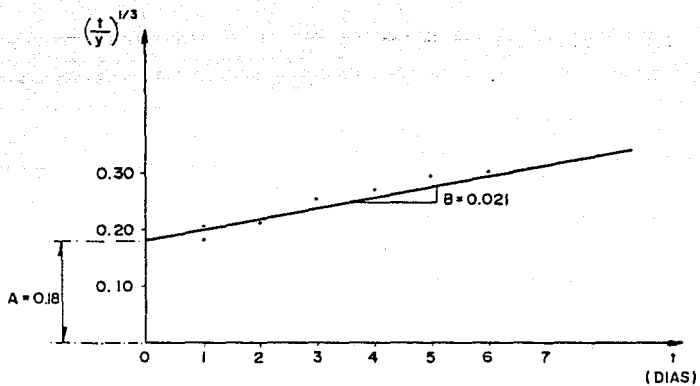


FIG. 5.1.2

Sustituyendo A y B en (4.6) y (4.8)

$$L = \frac{1}{2.3k A^3}$$

$$k = 2.61 \frac{B}{A}$$

$$k = 2.61 \frac{(0.021)}{0.18} = 0.305 \text{ día}^{-1} \quad k' = \frac{0.305}{0.4343} = 0.70 \text{ día}^{-1}$$

$$L = \frac{1}{2.3(0.305)(0.18)^3} = 244.43 \text{ mg/l}$$

La ecuación general de la DBO

$$y = 244.43 (1 - e^{-0.7t})$$

5.1.6 Método gráfico de Lee

Fecha	DBO (mg/l)
12 abril	177.0
13 abril	180.0
14 abril	188.7
15 abril	202.8
16 abril	207.5
17 abril	219.7
18 abril	232.5

Partiendo de un valor para k igual a 0.10, se grafica (t,y) en la fig. 5.1.3. La escala de t es la calculada en 4.2.

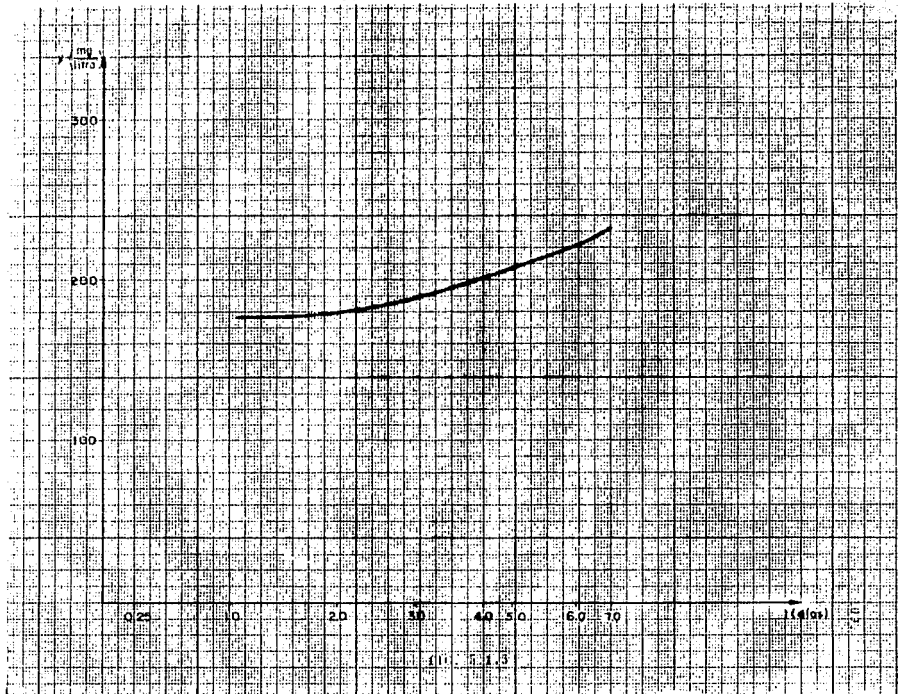
Se observa que en la fig. 5.1.3 los puntos no se apegan bien a una línea recta por lo que existe la necesidad de recalcular otra escala de tiempos.

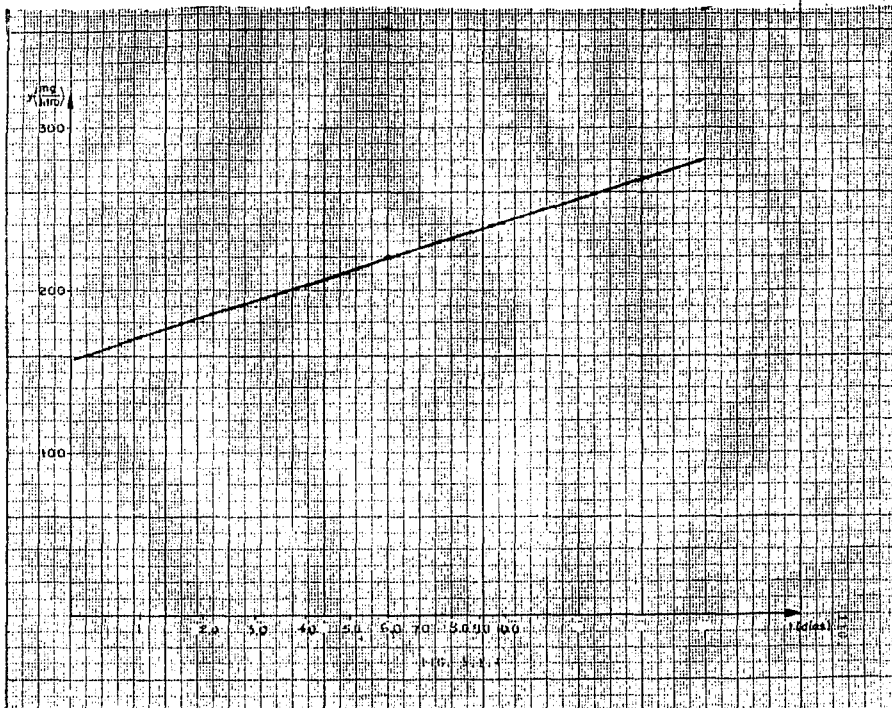
La escala que se calcula es para $k=0.05 \text{ día}^{-1}$

TABLA 5.1.6
Escala de Lee para $K=0.05 \text{ día}^{-1}$

t (días)	$(1-10^{-kt})$	Factor de Escala (cm)
0.25	0.028	0.28
0.50	0.060	0.60
1.0	0.109	1.09
2.0	0.206	2.06
3.0	0.292	2.92
4.0	0.369	3.69
5.0	0.438	4.38
6.0	0.500	5.00
7.0	0.553	5.53
8.0	0.602	6.02
9.0	0.645	6.45
10.0	0.684	6.84
12.0	0.749	7.49
16.0	0.842	8.42
20.0	0.900	9.0
30.0	0.968	9.68

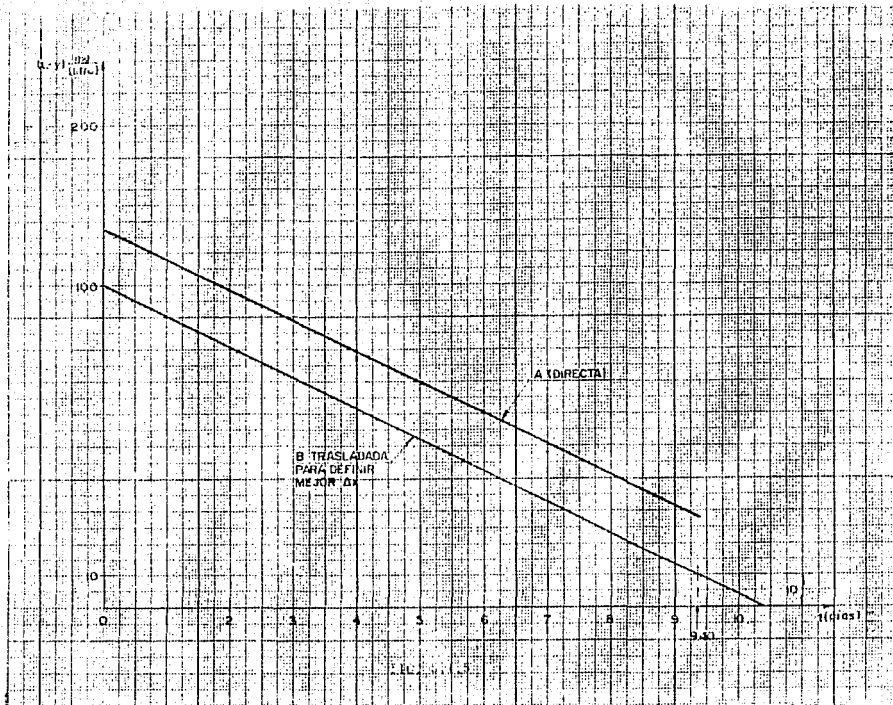
Se observa que con $k=0.05 \text{ día}^{-1}$ los puntos se apegan a una recta (fig.5.1.4).





A continuación se calculan (L-y) para posteriormente hacer una gráfica de (L-y) en escala logarítmica y t en escala natural. FIG. (5.1.5)

t	(L-y)
1	103
2	100
3	91.3
4	77.2
5	72.5
6	60.3
7	47.5



En la fig. 5.1.5 se ha representado la recta A que mejor se apega a los puntos definidos por las coordenadas t , $(L-y)$; la recta B es la paralela a A que se ha hecho pasar por 100 del eje y , que está en escala logarítmica para los valores $(L-y)$.

De esta última recta se lee directamente el valor del tiempo para definir la pendiente conociendo.

$$k = \frac{\Delta(L-y)}{\Delta x}$$

$\Delta(L-y) = 1$ porque es la diferencia entre 100 y 10 pero a escala logarítmica o sea, una potencia de 10; Δx se lee directamente al cortar la recta al eje x ($\Delta x = 9.40$).

$$k = \frac{1.0}{9.40} \qquad k = 0.11 \text{ dia}^{-1}$$

$$k' = \frac{0.11}{0.4543} = 0.25 \text{ dia}^{-1}$$

La ecuación de la curva de la DBO queda:

$$y = 280 (1 - e^{-0.25t})$$

Ejemplo 5.2

5.2.1. Método de Moore, Thomas y Snow o método de los momentos

Los cálculos necesarios son $\sum_{i=0}^n y_i$ y $\sum_{i=0}^n (tiy_i)$

t_i	y_i	$t_i y_i$
1	82	82
2	112	224
3	153	459
4	163	652
5	176	880

$$\sum y_i 686 \quad \sum t_i y_i 2297$$

Dividiendo $\frac{\sum_{i=0}^n y_i}{\sum_{i=0}^n (t_i y_i)} = \frac{686}{2297} = 0.299$

en la gráfica de la fig. 3.7 para 1, 2, 3, 4 y 5 días y con el valor de $\sum y / \sum t_i y_i = 0.299$ encontramos que al cortar la curva $\sum y / \sum t_i y$ para hacer la lectura de k , $k = 0.23 \text{ día}^{-1}$, con el valor de $\sum y / \sum t_i y_i$ se corta la curva de $\sum y / L$ y se obtiene un valor $\sum y / L = 3.65$

$$k' = \frac{0.23}{0.4343} = 0.53 \text{ día}^{-1}$$

$$L = \frac{\sum y}{3.65} = \frac{686}{3.65} = 187.95 \text{ mg/l}$$

∴ la ecuación de la DBO queda:

$$y = 187.95(1 - e^{-0.53 t})$$

5.2.2. Método de los mínimos cuadrados o método de la pendiente

TABLA 5.2.2

(t)	(y)	(y ²)	(y')	(y y')
1	82	6724	56	4592
2	112	12544	51.5	3528
3	153	23409	25.5	3901.5
4	163	26569	6.5	1059.5
Σ	510	69246	119.5	13081.0

$$y_1^i = \frac{112-0}{2} = 56 \quad y_2^i = \frac{153-82}{2} = 31.5 \quad y_3^i = \frac{163-112}{2} = 25.5$$

$$y_4^i = \frac{176-163}{2} = 6.5$$

Sust. valores de la tabla 5.2.2 las ecuaciones que se forman según (3.6) y (3.7) son:

$$4a+510b-119.5=0 \quad \dots(5.1.7)$$

$$510a+69246b-13081=0 \quad \dots(5.1.8)$$

$$\text{de (5.1.7) } a = \frac{119.5-510b}{4} = 29.88-127.5b \quad \dots(5.1.9)$$

Sust. (5.1.9) en (5.1.8)

$$510(29.88-127.5b)+69246b = 13081$$

$$4221b = -2157.8$$

$$b = -0.51$$

Sust. b en (5.1.9)

$$a = 29.88 - 127.5(-0.51) = 94.91$$

$$\text{si } k^i = -b \quad k^i = 0.51 \text{ dia}^{-1} \Rightarrow k = 1.17 \text{ dia}^{-1}$$

$$\text{y } L = \frac{a}{b} = \frac{94.91}{-0.51} = 186.10 \text{ mg/l}$$

∴ la ecuación de la DBO queda:

$$y = 186.10 (1 - e^{-0.51t})$$

5.2.3 Método de los mínimos cuadrados empleando la ecuación de 2do. orden

TABLA 5.2.3

t (días)	t ²	y (DBO) mg/l	t/y	t ² /y
1	1	82	0.012	0.012
2	4	112	0.018	0.036
3	9	153	0.020	0.059
4	16	163	0.025	0.098
5	25	176	0.028	0.142
Σ 15	Σ 55		Σ 0.103	Σ 0.347

De las ecuaciones generales

$$a + b \left(\frac{\sum t}{\sum t} \right) - \left(\frac{\sum y}{\sum t} \right) / t = 0$$

$$a + b \left(\frac{\sum t^2}{\sum t} \right) - \left(\frac{\sum t^2}{\sum t} \right) / \sum t = 0$$

Sust. valores de la tabla 5.2.3

$$a + b \left(\frac{15}{5} \right) - \frac{0.103}{5} = 0$$

$$a + b \left(\frac{55}{15} \right) - \frac{0.347}{15} = 0$$

$$6 \quad a + 3b - 0.0206 = 0 \quad \dots (5.2.0)$$

$$a + 3.67b - 0.023 = 0 \quad \dots (5.2.1)$$

$$\text{de (5.2.0) } a = 0.0206 - 3b \quad \dots (5.2.2)$$

Sust. (5.2.2) en (5.2.0)

$$0.0206 - 3b + 3.67b - 0.023 = 0$$

$$0.67b = 0.0024$$

$$b = 0.004$$

$$\text{Sust. } b \text{ en (5.2.2) } \quad a = 0.0206 - 3(0.004)$$

$$a = 0.0086$$

dado que $b = \frac{1}{L}$ y $a = \frac{1}{KL^2}$

$$L = \frac{1}{b} = \frac{1}{0.0086} = 116.28 \text{ mg/l}$$

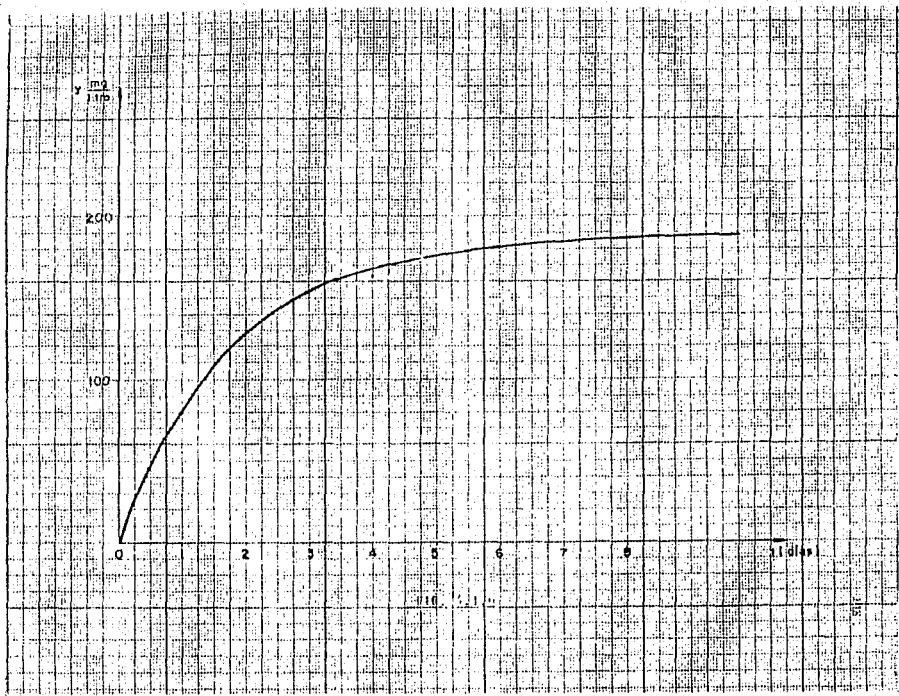
$$k = \frac{1}{aL^2} = 0.01 \text{ dia}^{-1} \quad k^1 = 0.02 \text{ dia}^{-1}$$

La ecuación general es:

$$y = \frac{1}{0.0086 + 0.004t}$$

5.2.4 Método de regresión lineal

Para conocer el valor aproximado de L, se grafican los puntos (t, y) Tabla 5.2 (véase fig. 5.1.6). Según se observa en la fig. 5.1.6 el valor de L puede ser 290 mg/l. Este es el valor que se emplea como primer intento para conocer k.



Partiendo de

$$-\log\left(1-\frac{y}{L}\right) = \log b + kt$$

$L = 290 \text{ mg/l}$

t (días)	y mg/l	$-\log(1-y/L)$
1	82	0.144
2	112	0.212
3	153	0.326
4	163	0.359
5	176	0.405

$$b = 0.089$$

$$k = 0.067 \text{ día}^{-1}$$

como $b = +$ se disminuye L

$L = 190 \text{ mg/l}$

t (días)	y (mg/l)	$-\log(1-y/L)$
1	82	0.245
2	112	0.387
3	153	0.711
4	163	0.847
5	176	1.133

$$b = -0.006$$

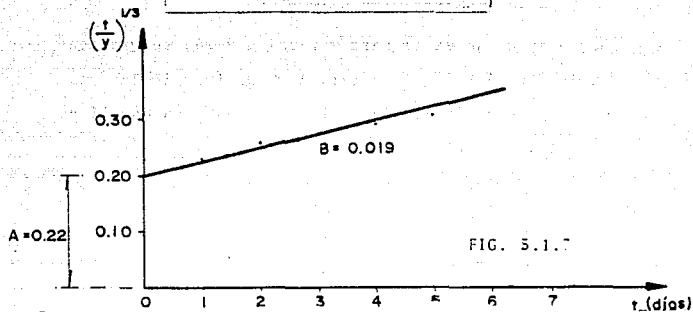
$$x = 0.2236 \text{ día}^{-1} \quad \delta \quad k' = 0.515 \text{ día}^{-1}$$

La ecuación general será:

$$y = 190 (1 - e^{-0.515t})$$

Se calcula $(t/y)^{1/3}$

t (días)	y (mg/l)	$(t/y)^{1/3}$
1	82	0.23
2	112	0.26
3	153	0.27
4	163	0.29
5	176	0.31



Sustituyendo valores obtenidos en FIG. 5.1.7 en:

$$L = \frac{1}{2.3k A^3}$$

$$k = 2.61 \frac{B}{A}$$

$$k = 2.61 \frac{0.019}{0.22} = 0.225 \text{ día}^{-1} \quad k^1 = 0.52 \text{ día}^{-1}$$

$$L = \frac{1}{2.3 (0.225) (0.22)^3} = 181.48 \text{ mg/l}$$

La ecuación general de la DBO

$$y = 181.48 (1 - e^{-0.52t})$$

5.2.6 Método gráfico de Lee

t (días)	y (mg/l)
1	82
2	112
3	153
4	163
5	176

Partiendo de un valor para k igual a 0.10, se grafica (t,y) en la fig. 5.1.8. La escala de t es la calculada en 4.2. Como los puntos de la fig. 5.1.8 se ajustan a una línea recta se calcula $(L-y)$.

t (días)	(L-y) (mg/l)
1	173
2	143
3	102
4	92
5	79

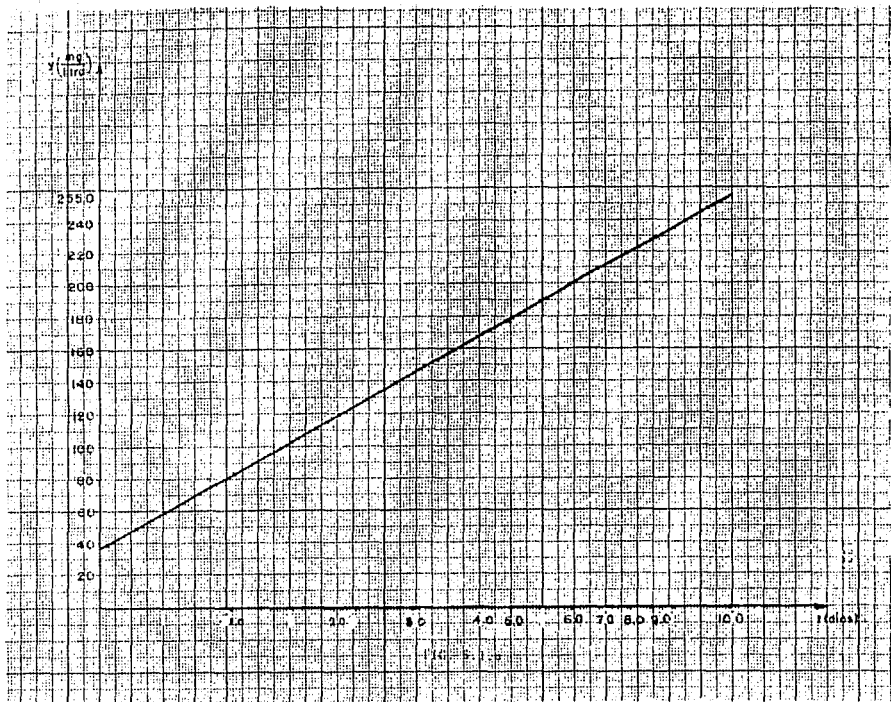
Los puntos anteriores se grafican en la fig. 5.1.9.

De la fig. 5.1.9 se lee $\Delta x = 7.15$

$$k = \frac{1.0}{0.40} = 0.16 \text{ dia}^{-1} \quad k' = \frac{0.16}{0.4343} = 0.36 \text{ dia}^{-1}$$

La ecuación de la curva de la DBO queda:

$$y = 255 (1 - e^{-0.36t})$$



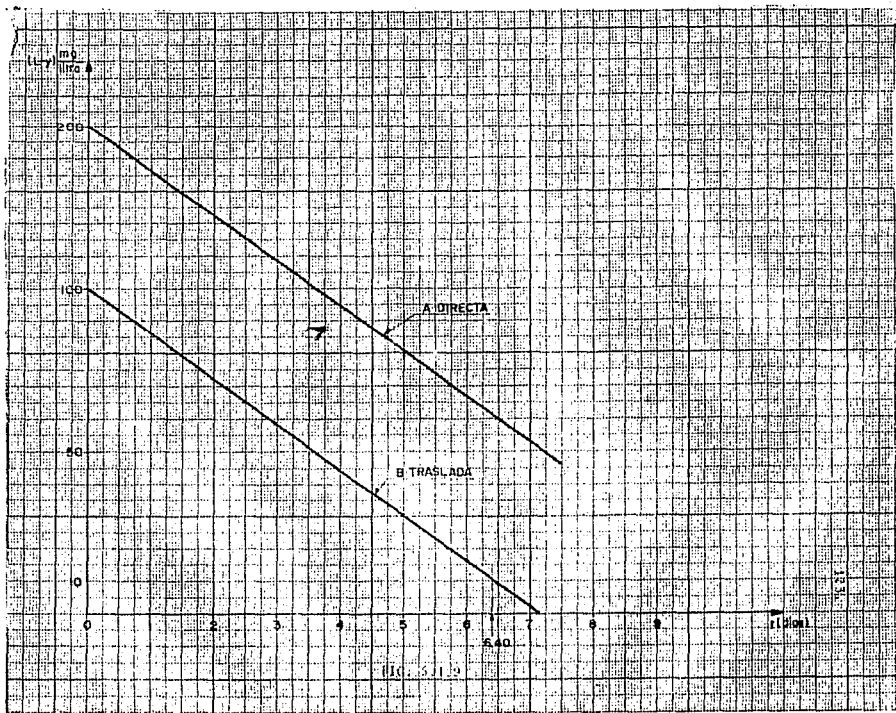


Fig. 5.1.2

Ejemplo 5.3

5.3.1 Método de los momentos

Los cálculos necesarios son $\sum y_i$ y $\sum t_i y_i$

t (días)	y (mg/l)	$t_i y_i$
0	0	
1	18	18
2	34	68
3	43	129
4	50	200
5	57	285
6	62	372
7	67	469
Σ 331		$\Sigma t_i y_i = 1551$

$$\frac{\sum y_i}{\sum t_i y_i} = \frac{331}{1551} = 0.2134$$

Con esta relación y usando la gráfica de la fig. 3.8 se obtienen los siguientes valores:

$$k = 0.106 \quad \text{y} \quad k^i = \frac{0.106}{0.4343} = 0.24 \text{ día}^{-1}$$

$$\text{y} \quad \Sigma y/L = 4.06; \quad L = \frac{\Sigma Y}{4.06} = \frac{331}{4.06} = 81.53 \text{ mg/l}$$

La ecuación general de la DBO queda:

$$y = 81.53 (1 - e^{-0.24t})$$

5.3.2 Método de los mínimos cuadrados

TABLA 5.3.2

t (días)	y (mg/l)	y ¹	y ¹ y	y ²
0	0	-	-	0
1	18	17.0	306	324
2	34	12.5	425	1156
3	43	8.0	344	1849
4	50	7.0	350	2500
5	57	6.0	342	3249
6	62	-	-	-
TOTAL	202	50.5	1767	9078

De las ecuaciones

$$na + b \sum y - \sum y^1 = 0$$

$$a \sum y + b \sum y^2 - \sum y y^1 = 0$$

sustituyendo valores

$$5a + 202b - 50.5 = 0 \quad \dots (5.2.3)$$

$$202a + 9078b - 1767 = 0 \quad \dots (5.2.4)$$

de (5.2.3)

$$a = -40.4b + 10.1 \quad \dots (5.2.5)$$

$$202(-40.4b + 10.1) + 9078b - 1767 = 0$$

$$a = -40.4(-0.3) + 10.1 = 22.13 \quad b = \frac{-273.2}{917.2} = -0.3$$

Como $b = -k^1$; $k^1 = 0.3$

$$y = \frac{a}{k^1} = \frac{22.13}{0.3} = 73.8 \text{ mg/l}$$

La ecuación general de la DBO queda:

$$y = 73.8(1 - e^{-0.3t})$$

5.3.3 Método de los mínimos Cuadrados para la ecuación de 2do. orden

TABLA 5.3.3

t (dfas)	t ²	y (mg/l)	t/y	t ² /y
1	1	18	0.0555	0.0555
2	4	34	0.0588	0.1176
3	9	43	0.0698	0.2093
4	16	50	0.0800	0.3200
5	25	57	0.0877	0.4386
6	36	62	0.0968	0.5806
Σ 21	Σ 91		Σ 0.4486	Σ 1.7216

De las ecuaciones generales

$$a + b\left(\frac{1}{b}\right) - 0.4486/6 = 0 \quad \dots (5.2.6)$$

$$a + b\left(\frac{91}{21}\right) - 1.7216/21 = 0 \quad \dots (5.2.7)$$

$$a = 0.04447 \quad y \quad b = 0.00866$$

como $b = \frac{1}{L}$ y $a = \frac{1}{kL^2}$

$$L = \frac{1}{b} = \frac{1}{0.00866} = 115.5 \text{ mg/l}$$

$$y \text{ k} = \frac{1}{aL^2} = \frac{1}{0.04447 (115.5)^2} = 0.00169 \text{ dfa}^{-1}$$

La ecuación general queda:

$$y = \frac{t}{a+bt} \quad ;$$

$$y = \frac{t}{0.04447 + 0.00866t}$$

5.3.4 Método de regresión lineal

Para conocer el valor aproximado de L , se grafican los puntos (t, y) Tabla 5.3.1 (véase fig. 5.2.0). Según se observa en la fig. 5.20, el valor de L puede ser 72.5 mg/l. Este es el valor que se emplea como primer intento para conocer k .

Partiendo de $-\log(1-\frac{y}{L}) = \log b + kt$

$L=72.5$ mg/l

t (días)	y (mg/l)	$-\log(1-y/L)$
1	18	0.124
2	34	0.275
3	43	0.391
4	50	0.508
5	57	0.670
6	62	0.839

Con las parejas $[t, -\log(1-y/L)]$ se obtiene la ordenada al origen que debe ser nula para que el valor de L sea correcto, y k que es la pendiente de la recta.

$$b = -0.02$$

$$k = 0.14 \text{ día}^{-1}$$

Como b resultó negativa se propone un nuevo valor de

L mayor

$L=75$ mg/l

t (días)	y (mg/l)	$-\log(1-y/L)$
1	18	0.119
2	34	0.262
3	43	0.370
4	50	0.477
5	57	0.620
6	62	0.761

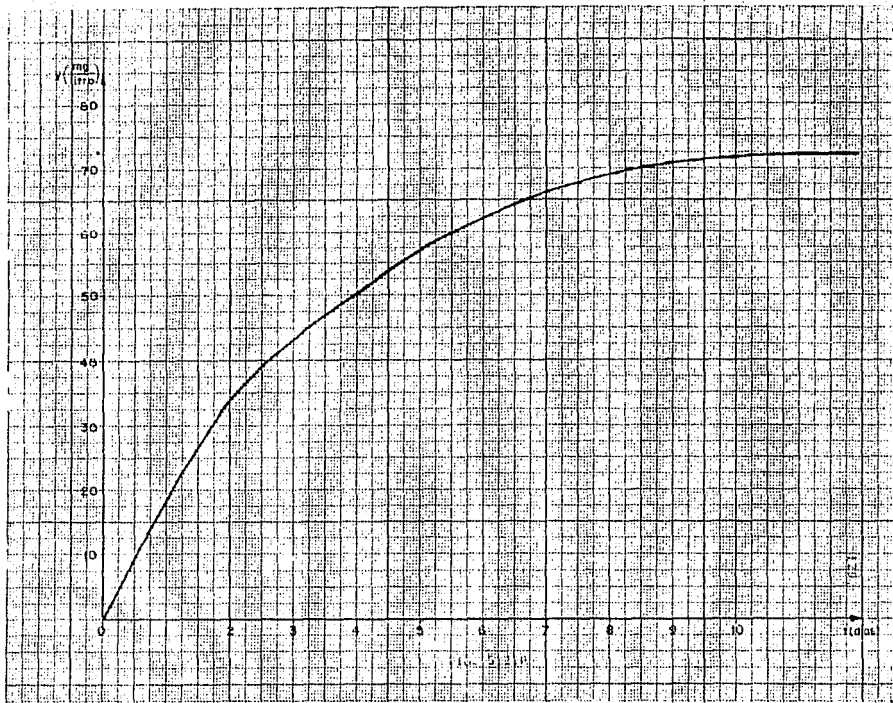
$b=0.004$ se considera buena aproximación

$k=0.125$ día⁻¹

$k' = \frac{0.125}{0.4343} = 0.29$ día⁻¹

La ecuación general de la DBO será:

$$y = 75(1 - e^{-0.29t})$$



5.3.5 Método gráfico de Thomas

Se calcula $(t/y)^{1/3}$

t (días)	y (mg/l)	$(t/y)^{1/3}$
0	0	-
1	18	0.3816
2	34	0.3889
3	43	0.4117
4	50	0.4309
5	57	0.4443
6	62	0.4591

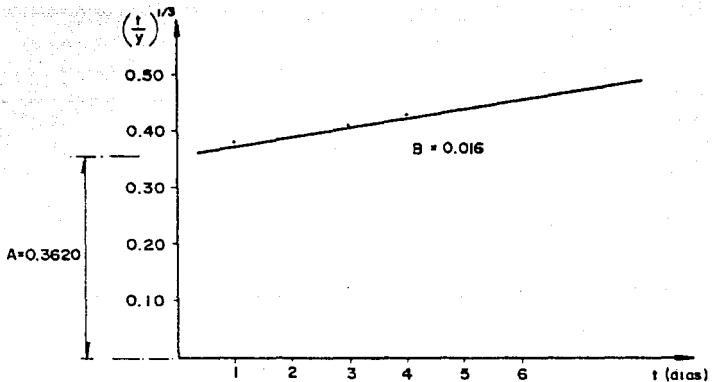


FIG. 5.2.1

Con los valores de la fig. 5.2.1 se obtiene:

$$k = \frac{2.61B}{A} = \frac{2.61(0.016)}{0.3620} = 0.115 \text{ día}^{-1} \quad k^1 = \frac{0.115}{0.4343} = 0.27 \text{ día}^{-1}$$

$$L = \frac{1}{2.3 k A^3} = \frac{1}{2.3(0.115)(0.3620)^3} = 79.7 \text{ mg/l}$$

La ecuación general de la DBO queda:

$$y = 79.7 (1 - e^{-0.27t})$$

5.3.6 Método gráfico de Lee

t (días)	y (mg/l)
0	0
1	18
2	34
3	45
4	50
5	57
6	62

Partiendo de un valor para k igual a 0.10, se grafica (t, y) en la fig. 5.2.2. La escala de t es la calculada en 4.2.

Como los puntos de la fig. 5.2.2 se ajustan a una línea recta se calcula (L-y).

t (días)	(L-y) (mg/l)
1	65
2	49
3	40
4	33
5	26
6	21

Los puntos anteriores se grafican en la fig. 5.2.3.

De la figura 5.2.3 se lee $\Delta x = 10.45$ día.

$$k = \frac{1.0}{10.45} = 0.096 \text{ día}^{-1} ; k' = 0.22 \text{ día}^{-1}$$

La ecuación general de la DBO queda:

$$y = 83 (1 - e^{-0.22t})$$

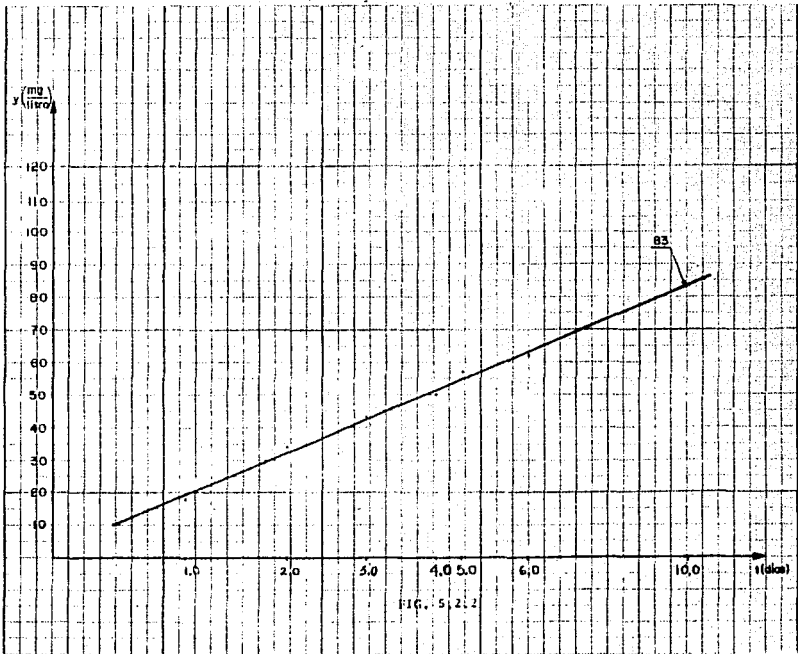
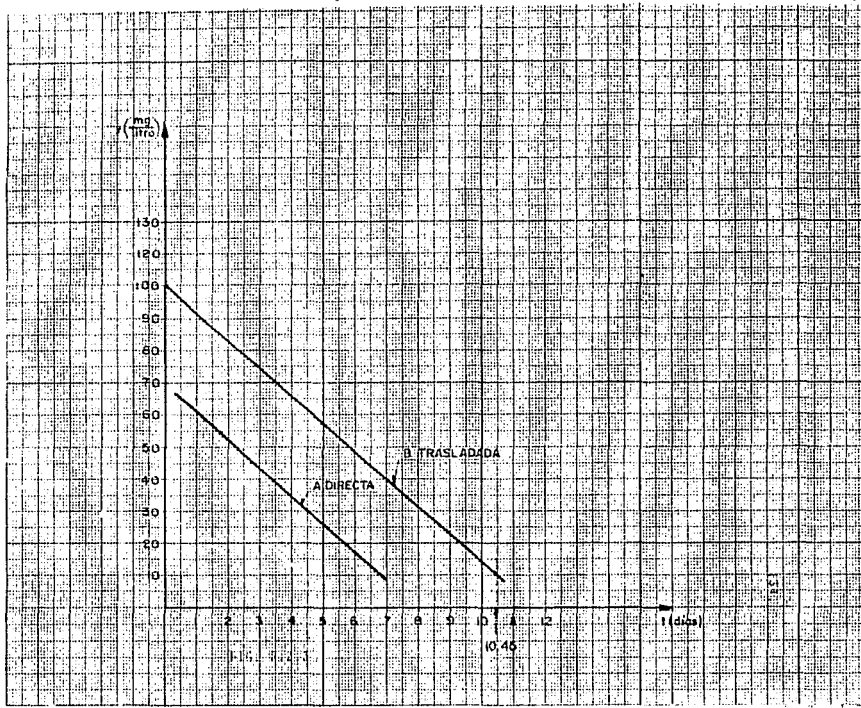


FIG. 5.2.2



EJEMPLO 1

CALCULO DE LA DBO POR VARIOS METODOS

TABLA 5.1.a.

Tiempo (días)	Datos (mg/l)	$y = 247.05(1 - e^{-0.82t})$ Momentos	Mínimos Cuadrados $y = 216.42(1 - e^{-1.14t})$	$y = \frac{t}{0.003 + 0.004t}$ Ec. 2° Orden	$y = 233(1 - e^{-0.64t})$ Regresión Lineal	$y = 244.43(1 - e^{-0.7t})$ Gráfico de Thomas	$y = 280(1 - e^{-0.25t})$ Gráfico de Lee
1	177	138.24	145.10	142.86	107.66	123.05	61.94
2	180	199.13	192.91	181.82	165.57	184.15	110.17
3	188.7	225.94	208.67	200.00	196.73	214.50	147.74
4	202.8	237.75	213.87	210.53	213.49	229.57	177.00
5	207.5	242.96	215.58	217.39	222.50	237.05	199.78
6	219.7	245.25	216.14	222.22	227.35	240.76	217.52
7	232.5	246.26	216.33	225.81	229.96	242.61	231.34

CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$ PARA LA COMPARACION DE LOS METODOS

DATOS	MOMENTOS		MINIMOS CUADRADOS		EC. DE 2° ORDEN		REGRESION LINEAL		GRAFICO DE THOMAS		GRAFICO DE LEE	
	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$
177	138.24	1502.34	145.10	1017.61	142.86	1165.54	107.66	4808.04	123.05	2910.60	61.94	13238.80
180	199.13	365.96	192.91	166.67	181.82	3.31	165.57	208.22	184.15	17.22	110.17	4876.23
188.7	225.94	1386.82	208.67	398.80	200.00	127.67	196.73	64.48	214.50	665.64	147.74	16777.72
202.8	237.75	1221.50	213.87	122.54	210.53	59.75	213.49	114.28	229.57	716.63	177.00	665.64
207.5	242.96	1257.41	215.58	65.29	217.39	97.81	222.50	225.00	237.05	873.20	199.78	60.00
219.7	245.25	652.80	216.14	12.67	222.22	6.35	227.35	58.52	240.76	443.52	217.52	4.75
232.5	246.26	189.34	216.33	261.47	225.81	44.76	229.96	6.45	242.61	102.21	231.34	1.35
TOTAL	6576.17		2045.05		1505.21		5485		5729.02		20524.49	
	$\sigma = 30.65$		$\sigma = 17.09$		$\sigma = 14.66$		$\sigma = 27.99$		$\sigma = 28.61$		$\sigma = 54.15$	

EJEMPLO 2

CALCULO DE LA DBO POR VARIOS METODOS

TABLA 5.2.a

Tiempo (días)	Datos (mg/l)	$y = 107.95(1 - e^{-0.53t})$ Momentos	$y = 106.10(1 - e^{-0.51t})$ Mínimos Cuadrados	$y = \frac{t}{0.0086 + 0.004t}$ Ec. 2° Orden	$y = 190(1 - e^{-0.515t})$ Regresión Lineal	$y = 181.48(1 - e^{-0.52t})$ Gráfico de Thomas	$y = 255(1 - e^{-0.36t})$ Gráfico de Lee
1	82	77.32	74.34	79.37	76.47	73.59	77.09
2	112	122.83	118.99	120.48	122.17	117.34	130.88
3	153	149.62	145.80	145.63	149.47	142.55	168.40
4	163	165.39	161.90	162.60	165.78	158.81	194.58
5	176	174.67	171.57	174.83	175.53	168.00	212.85

CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$ PARA LA COMPARACION DE LOS METODOS

DATOS	MOMENTOS		MÍNIMOS CUADRADOS		EC. DE 2° ORDEN		REGRESIÓN LINEAL		GRÁFICO DE THOMAS		GRÁFICO DE LEE	
	\bar{x}	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i
82	77.32	21.90	74.34	58.68	79.37	6.91	76.47	30.58	73.59	70.73	77.09	24.11
112	122.83	117.29	118.99	48.86	120.48	71.91	122.17	103.43	117.34	28.52	130.88	356.45
153	149.62	11.42	145.80	51.84	145.63	54.32	149.47	12.46	142.55	109.20	168.40	237.16
163	165.39	5.71	161.90	1.21	162.60	0.16	165.78	7.73	158.81	17.56	194.58	997.30
176	174.67	1.77	171.57	19.62	174.83	1.37	175.53	0.22	168.00	64.00	212.85	1357.93
TOTAL		158.09		180.21		131.67		154.42		290.01		2972.95
		$\sigma = 5.62$		$\sigma = 6.00$		$\sigma = 5.19$		$\sigma = 5.56$		$\sigma = 7.62$		$\sigma = 24.38$

EJEMPLO 3

CALCULO DE LA DBO POR VARIOS METODOS

TABLA 5.3.a

Tiempo (días)	DATOS (mg/l)	$y=61.55(1-e^{-0.24t})$	$y=73.8(1-e^{-0.36t})$	$y=\frac{t}{0.04447+0.0066t}$	$y=75(1-e^{-0.29t})$	$y=79.7(1-e^{-0.17t})$	$y=83(1-e^{-0.22t})$
		Momentos	Mínimos Cuadrados	Ec. 2° Orden	Regresión Lineal	Gráfico de Thomas	Gráfico de Lee
1	18	17.4	19.1	18.8	16.60	18.9	16.39
2	34	31.1	33.3	32.4	29.51	33.3	29.55
3	43	41.8	43.8	42.6	39.57	44.2	40.10
4	50	50.3	51.6	50.6	47.41	52.6	48.57
5	57	57.0	57.3	57.0	53.51	59.0	55.37
6	62	62.0	61.6	62.2	58.27	63.9	60.83

CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n}}$ PARA LA COMPARACION DE LOS METODOS

DATOS	MOMENTOS		MÍNIMOS CUADRADOS		EQUACION DE 2° ORDEN		REGRESION LINEAL		GRAFICO DE THOMAS		GRAFICO DE LEE	
	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$(x_i - \bar{x})^2$
18	17.4	0.36	19.1	1.21	18.8	0.64	16.60	1.96	18.9	0.81	16.39	2.59
34	31.1	8.41	33.3	0.49	32.4	2.56	29.51	20.16	33.3	0.49	29.55	19.80
43	41.8	1.44	43.8	0.64	42.6	0.16	39.57	11.76	44.2	1.44	40.10	8.41
50	50.3	0.09	51.6	2.56	50.6	0.36	47.41	6.71	52.6	6.76	48.57	2.04
57	57.0	0.00	57.3	0.09	57.0	0.00	53.51	12.18	59.0	4.00	55.37	2.66
62	62.0	0.04	61.6	0.16	62.2	0.04	58.27	13.91	63.9	3.61	60.83	1.37
TOTAL		10.34		5.15		3.76		66.28		17.11		36.87
		$\sigma = 1.313$		$\sigma = 0.926$		$\sigma = 0.7916$		$\sigma = 3.32$		$\sigma = 1.689$		$\sigma = 2.48$

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

a. Acerca de la prueba de la Demanda Bioquímica de Oxígeno.

De acuerdo con las opiniones expresadas por algunos investigadores en la literatura disponible referente a la DBO, a continuación se exponen notables inconvenientes de dichas prueba.

a.1 El frasco para la prueba de la DBO durante la incubación no simula el mezclado que ocurre en los cuerpos de aguas naturales.

a.2 Como consecuencia de lo expresado en el punto anterior, la población microbiana que puede encontrarse en el frasco de prueba, no presenta la diversidad microbiana encontrada en las aguas naturales.

a.3 Según Gamon J. J.^{6/} es precisamente por el mezclado que la constante de rapidez de la reacción es 10 veces

mayor en los cuerpos de agua naturales que los valores de la constante obtenidos cuando se ensaya en los frascos.

- a.4 El período requerido para el ensayo de la DBO (cinco días) es demasiado largo para obtener resultados en las pruebas de control de procesos que se realizan en las plantas de tratamiento, ya que lo que se obtiene es una información que proporciona cuál era la condición del agua hace 5 días.

Por otro lado, una sola prueba de la DBO no da ninguna información acerca de la DBO última.

Es importante conocer las dificultades del procedimiento de prueba de la DBO para evitar problemas que se pueden presentar durante su ejecución; por ejemplo, la preparación del agua de dilución y la nitrificación que puede ocurrir dentro de la botella de la DBO y pasar desapercibida, son factores que deben ser tomados en cuenta por el personal de laboratorio que ejecuta la prueba ya que influyen en la calidad de los resultados obtenidos. Aún cuando sea llevado a cabo correctamente el procedimiento de prueba, los resultados obtenidos deben tomarse con las reservas que imponen las consideraciones expresadas en a.1, a.2, a.3 y a.4.

A pesar de las deficiencias de la prueba de la DBO sigue siendo una de las más importantes en el campo del estudio de

la calidad del agua y del tratamiento de las aguas residuales, ya que es un análisis de calidad biológica que interviene en el diseño de unidades biológicas y la evaluación de su rendimiento. Seguramente en el futuro se mejorará la prueba y se superarán los problemas relacionados con ella, y probablemente se desarrolle un ensayo adecuado que sustituya a la prueba de la Demanda Bioquímica de Oxígeno.

b. Acerca de los métodos para la evaluación de la constante de rapidez de la reacción k y la Demanda Bioquímica de Oxígeno Última L .

b.1 Existen varios métodos para definir el valor de las características de k y L de la DBO, éstos se pueden agrupar en analíticos y gráficos. Con base en los ejemplos resueltos en el capítulo anterior, se puede concluir que en general los métodos gráficos tienen una mayor desviación estándar, esto se debe a la inexactitud que puede tenerse al graficar los puntos de la DBO y al leer los resultados de gráficas.

b.2 El método de los momentos se resuelve en forma rápida y sencilla, una de las limitantes de este método es que se requiere tener las gráficas de Moore, Thomas y Snow en el momento de resolver un problema de determinación de k y L ; la segunda restricción es que en este método se requieren determinaciones de DBO hechas en

en un programa rígido de tiempos para conformar una serie de tiempos exactos que se adapten a algunas de las gráficas ya construidas por los autores de este método. Respecto a esto último, en ocasiones las series de tiempos de un problema dado se pueden adaptar a múltiplos de esta serie contenidos en una gráfica, por ejemplo, una secuencia de tiempos de 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14 días; los cálculos pueden ser hechos usando la gráfica con t de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 días, el valor obtenido de k debe ser entonces dividido por 2 para obtener el valor real. En función de los resultados de los ejercicios del capítulo anterior se observa que se obtuvo una gran desviación estándar cuando en las gráficas de Moore, Thomas y Snow el valor de $\Sigma y/\Sigma t$ sale fuera de la escala y se hace una extrapolación para poder obtener el valor de k (ejemplo 5.1.); en los ejemplos 5.2 y 5.3 la desviación estándar fue una de las más pequeñas por lo que se intuye que es un método que proporciona resultados confiables. Cuando al aplicar el método de los momentos, el valor de $\Sigma y/\Sigma t$ calculado con los datos del problema sea más grande que el mayor valor de $\Sigma y/\Sigma t$ que aparece en la gráfica correspondiente (eje vertical izquierdo), recomendamos que no se use este método ya que los valores salen de las curvas trazadas y al hacerse una extrapolación se considera un comportamiento lineal,

lo cual proporciona resultados que no son confiables. En el caso de no tener el problema anterior, el método de los momentos es muy recomendable ya que proporciona buenos resultados en unos cuantos minutos.

- b.3 El método de los mínimos cuadrados o de la pendiente evalúa la rapidez de la reacción k y la demanda última de oxígeno L , en un cálculo muy simple empleando el procedimiento de los mínimos cuadrados.

Este método proporciona resultados muy consistentes en pruebas con muchos datos experimentales (igual a 6 o más).

En el ejemplo 5.2, en donde se tienen cinco datos, se obtuvo la mayor desviación estándar de los métodos analíticos, lo que confirma la recomendación de este método se aplique cuando se cuente como mínimo con 6 datos para obtener resultados satisfactorios.

El método es sencillo y en general puede resolverse con la ayuda de una calculadora programable en unos 15 a 20 minutos.

- b.4 El método de la reacción de segundo orden es el que muestra en los 3 ejemplos el menor valor de la desviación estándar. Esto se puede interpretar como que la ecuación de segundo orden se apega mejor a los datos experimentales, y reafirma la sugerencia de Marske, D.M.

y Polkowski, L.B.^{12/} que aconseja que cuando se emplea un método para determinación de k y L , y éste arroja un valor de k' igual o mayor a $0.2/\text{día}$ debe considerarse - el uso de la reacción de segundo orden para obtener resultados consistentes.

Por lo tanto, recomendamos que en el caso de obtener k' mayor o igual a $0.2/\text{día}$ por alguno de los métodos, se utilice el método de la reacción de segundo orden que - modela mejor en estos casos los datos experimentales.

- b.5 El de regresión lineal es de los analíticos, un método de aproximaciones y por tanto el más laborioso de éstos. La aproximación de los resultados obtenidos esta en función de que se hagan suficientes iteraciones hasta obtener que la ordenada al origen (b) sea cero o lo más cercano a éste.

En la obtención de k y L por este método es frecuente emplear poco más de 20 minutos para su solución.

- b.6 El método gráfico de Thomas es, de los gráficos, el más sencillo, rápido y con menor desviación estándar obtenida en todas las soluciones gráficas de los ejemplos del capítulo anterior.

Por lo tanto, se recomienda su empleo cuando se deseen obtener resultados rápidamente y con buena aproximación.

- b.7 El método gráfico de Lee requiere de papel milimétrico

y escalímetro además de una calculadora para poder aplicarla, se realizan varias iteraciones hasta lograr una gráfica linealizada y posteriormente se hace una gráfica en escala semilogarítmica - donde se lee el valor de k . Los resultados obtenidos por este método proporcionaron la mayor desviación estándar lo cual significa que existe una gran variación en los valores calculados por este método, el cual es a nuestro juicio lento, laborioso y de acuerdo con los ejemplos resueltos no proporciona resultados confiables.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

1. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. USA: APHA, AWWA, WPCF, 1980.
2. Clark, J.W., Viessman, W. and Hammer, M. J. Water Supply and Pollution Control. USA: Harper and Row Publishers, 1977.
3. Clarke, L.G. Elementos de Ecología. Barcelona: Omega, 1980.
4. Eckenfelder, W. W., Ford, L. D. Water Pollution Control. USA: Jenkins Book Publishing Co., 1970.
5. Fair, M. G., Geyer, J. Ch. y Okun, A.D. Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales. Vol. II. México: Limusa, 1984.
6. Gamon, J. J. River and Laboratory BOD Rate Considerations. USA: Journal of the Sanitary Engineering Division, 1966.
7. Gaudy, A.F. Biochemical Oxygen Demand. USA: John Wiley and Sons, 1972.
8. Hach Company. Products for Analysis. USA, 1982.
9. Hammer, M.J. BOD Determination for Industrial Wastewaters. USA: Water and Sewage Works, 1971.

10. Klein, L., Gibbs, Ch. R. Graphical Method for Calculating Biochemical Oxygen Demand. USA: Journal of the Water Pollution Control Federation, 1979.
11. Landine, R.C. Second Order and First Order Kinetics for BOD Data. USA: Water and Sewage Works, 1971.
12. Marske, D.M., Polkowski, L. B. Evaluation of Methods for Estimating Biological Oxygen Demand Parameters. USA: Journal of the Water Pollution Control Federation, 1972.
13. Metcalf-Eddy. Tratamiento y Depuración de las Aguas Residuales. España: Labor, 1984.
14. Moore, W. E., Thomas, A. H. and Snow, B. W. Simplified Method for Analysis of BOD Data. USA: Harvard University, Cambridge, Duke, 1950.
15. Murguía, V. E. Evaluación. Efectos y Solución de la Contaminación del Agua. México: Editado por el autor, 1983.
16. Nemerow, L. N. Industrial Water Pollution. USA: Addison-Wesley Pub. Co., 1978.
17. Norouzian, M. Demanda Bioquímica de Oxígeno. México: -- Instituto de Ingeniería, UNAM.
18. Pirbazari, M. Industrial Waste Treatment. USA: California University, 1983.
19. Rich, Linvil Gene. Environmental Systems Engineering. -- México: Mc Graw-Hill, 1973.

20. Sawyer, N.C., Mc Carty, P.L. Chemistry for Environmental Engineering. USA; Mc Graw-Hill Book Company Inc., 1978.
21. Thomas, A. H. Grafical Determination of BOD Curve Constants. USA: Water and Sewage Works, 1950.
22. Thomas, A. H. The "Slope" Method of Evaluating the Constants of the First-Stage Biochemical Oxygen Demand Curve. -- USA: Harvard University, Cambridge, 1937.
23. Turk, A., Turk, J. Wittes, T.J. Ecología-Contaminación-Medio ambiente. México: Interamericana, 1973.
24. Unda, O.F., Salinas, C.S. Ingeniería Sanitaria Aplicada al Saneamiento y Salud Pública. México: Uteha, 1969.
25. United States Environmental Protection Agency. Innovative and Alternative Technology Assessment Manual. USA: EPA, 1980.
26. United States Environmental Protection Agency. Wastewater Laboratory Procedures and Chemistry. USA: EPA, 1975.
27. Velz, J.C. Applied Stream Sanitation. USA: John Wiley and Sons Inc., 1970.
28. Winkler, M.A. Tratamiento Biológico de Aguas de Desecho. México: Limusa, 1986.
29. Water Pollution Control Federation. Manual of Practice . N°. 8. Wastewater Treatment Plant Design. USA: Lancaster Press Inc., 1977.

30. Young, C.J. ASCE, M.A., Clark, W.J. Second Order Equation for BOD. USA: Journal of the Sanitary Engineering Division, 1965.