

***“Caracterización de la relación DQO
(Demanda Química de Oxígeno)/DBO_{5, 20}
(Demanda Bioquímica de Oxígeno) en los
efluentes líquidos residuales de industrias
localizadas en Montevideo como método de
“screening” rápido para determinar la
eficiencia en el tratamiento de los mismos.”***

***Estudiante: Bach. Quím. Antuanet Calero
Carrera de Licenciatura en Química***

***Tutora: Beatriz Brena, Ph. D.
Profesor Agregado de Bioquímica
Facultad de Química
Universidad de la República - UDELAR***

RESUMEN	4
PALABRAS CLAVE	5
OBJETIVO	6
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1 Relevancia de las curtiembres en el parque industrial de Montevideo	6
1.2 Procesos de oxidación biológica	7
1.3 Demanda Bioquímica de Oxígeno	9
1.3.1 Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno	11
1.3.2 Determinación de oxígeno disuelto	15
1.4 Demanda Química de Oxígeno	15
1.4.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	16
1.5 Índice de biodegradabilidad	18
1.5.1 Relación $K = DBO_5/DQO$	18
1.5.2 Criterios de biodegradabilidad según la relación DBO_5/DQO	19
1.6 Normativa	19
2. METODOLOGÍA DE TRABAJO	20
2.1 Plan de trabajo	20
2.2 Recolección, manejo y acondicionamiento de las muestras	21
2.3 Parámetros de medición de la carga orgánica	21
2.4 Métodos analíticos	21
2.4.1 Determinación de la DBO_5	21
2.4.2 Determinación de la DQO	21
2.5 Métodos estadísticos empleados	22
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 Datos para cada industria	23
3.2 Estadísticos descriptivos de las variables	26
3.3 Análisis de la relación entre el cociente DQO/DBO_5 y el tiempo	31
3.4 Tratamiento de los datos y discusión	34
4. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES	61
5. POSIBLE CONTINUACIÓN DEL TRABAJO	63
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
7. AGRADECIMIENTOS	67
ANEXOS	68
ANEXO 1: PROCESO PRODUCTIVO	69
ANEXO 2: SISTEMAS DE TRATAMIENTO	74

ANEXO 3: FICHAS TÉCNICAS	78
ANEXO 4: CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO DEL PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS DE DQO	100
4.1 Linealidad y Rango de trabajo	101
4.2 Límite de detección (LOD)	104
4.3 Límite de cuantificación (LOQ)	104
4.4 Precisión	107
4.4.1 Test de Fisher para DQO con seguridad estadística P= 95%	115
4.4.2 Evaluación de la repetibilidad	115
4.4.3 Precisión entre misma dilución	116
4.4.4 Precisión entre diferente dilución	121
4.5 Sensibilidad de calibración del método	124
4.6 Veracidad (expresada como %E)	124
4.7 Estimación de la Incertidumbre	126
ANEXO 5: PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS	128
A.5.1 PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO	128
A.5.2 PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	134

RESUMEN

Los métodos más comunes para estimar la contaminación orgánica en cuerpos de agua, se basan en la determinación global de las materias oxidables presentes y que son susceptibles de oxidarse a partir del oxígeno del medio, pues los métodos que determinan específicamente cada una de las sustancias orgánicas presentes, son muy laboriosos. Para el análisis global de la materia orgánica contaminante, actualmente se utilizan los siguientes métodos: Demanda Química de Oxígeno (DQO, medida de las materias oxidables por el dicromato de potasio en medio ácido) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5 , medida de las materias orgánicas biodegradables).

La correlación entre la DBO_5 y DQO, puede obtenerse fácilmente para la mayoría de los diferentes tipos de aguas residuales. A partir de los datos reportados para diversos efluentes industriales, se puede inferir que usualmente una fracción de la materia orgánica presente en el efluente de una planta de tratamiento que puede ser oxidada por el dicromato, y por lo tanto que se mide por la DQO, no es oxidada bioquímicamente. Esto puede ocurrir porque esa fracción no sea biodegradable, o bien porque sea resistente a la oxidación bioquímica y por tanto, no es medible por la DBO_5 . Para muestras de un origen específico, la DQO se puede relacionar empíricamente con la DBO_5 , el carbono orgánico, o la materia orgánica. Esta correlación puede utilizarse con fines de monitoreo o contralor.

La DBO_5 es un buen indicador de la biodegradabilidad de la muestra, sin embargo tiene el gran inconveniente de la larga duración del análisis, normalmente 5 días, además de su escasa precisión y exactitud. La DQO es un ensayo más corto, más reproducible y exacto que la DBO_5 y menos susceptible a interferencias de sustancias tóxicas que afecten a los microorganismos presentes, lo cual facilita su uso como un análisis de rutina y por tanto constituye un parámetro útil para el control de plantas depuradoras. De este modo, si se determina el índice de biodegradabilidad, K (cociente DBO_5/DQO) se puede efectuar la estimación de la DBO_5 en cortos espacios de tiempo.

Este trabajo experimental se desarrolló en el período de un año con 3 curtiembres seleccionadas en función de la significación del ramo en aporte de contaminantes, ya que este sector es prioritario en lo relativo al control de la contaminación por vertido de efluentes industriales. En base a los resultados obtenidos para la relación DBO_5/DQO se concluye que el efluente residual proveniente de las actividades asociadas a las curtiembres es poco biodegradable. Globalmente para las 3 industrias seleccionadas, sólo el 39% de la materia orgánica e inorgánica oxidable químicamente (DQO) presente en el vertido es oxidable bioquímicamente. El modelo de regresión lineal simple para la predicción del DBO utilizando sólo la variable DQO presenta un elevado valor de r^2 (0.9597), es decir permite una muy buena predicción del valor de DBO. Si bien se estudió la influencia de otras variables usualmente analizadas para el control de efluentes (pH, grasas y aceites, sólidos sedimentables, cromo, sulfuros) en el modelo de regresión lineal múltiple la mejora obtenida por incorporar dichos parámetros ($r^2=0.9742$) no justifica los costos y tiempos asociados para un screening rápido del funcionamiento del sistema de tratamiento de efluentes de estas industrias.

PALABRAS CLAVE

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Índice de Biodegradabilidad ($K= DBO_5/DQO$).

OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es realizar la determinación empírica del índice de biodegradabilidad, K [cociente DBO_5/DQO] para los efluentes líquidos residuales de curtiembres que procesan vacunos, con los vertidos de mayor impacto en el departamento de Montevideo.

La selección se realiza en función de la alta significación del ramo en términos de su aporte contaminante (concentración y caudal) en el conjunto de industrias de Montevideo y con la finalidad de determinar de manera rápida el resultado del tratamiento realizado al efluente líquido residual. La caracterización de la relación entre DBO y DQO permitirá además evaluar y controlar la operación del sistema de tratamiento, y así implementar las modificaciones para su optimización [1, 2].

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Relevancia de las curtiembres en el parque industrial de Montevideo

En el proceso de elaboración del cuero, la demanda específica de agua es muy elevada siendo las curtiembres, las industrias con mayor uso intensivo de agua en sus procesos. Esta demanda, a su vez, se ve incrementada debido a la limpieza de la maquinaria y de los talleres, así como el agua de los servicios higiénicos y otros usos. En los Anexos 1 y 2 se incluye información más detallada sobre procesos productivos y sistemas de tratamiento. Considerando que un 12% de las industrias en Montevideo son curtiembres (10 empresas), las que se estudian en el presente trabajo representan según se observa en la Tabla 1.A, el 16 % del caudal industrial vertido (aproximadamente 2980 m³/día) y un 33 % de la materia orgánica con referencia al total emitido por el parque industrial (86 industrias) [3].

Tabla 1: Relevancia de las curtiembres en el parque industrial de Montevideo en promedio en el período evaluado

Tabla 1.A: Relevancia del ramo curtiembre en relación con el total del parque industrial de Montevideo
<ul style="list-style-type: none">✓ 16 % del caudal total✓ 33 % de la carga orgánica (DBO_5)✓ Aporte aproximado del 19 % de las cargas vertidas de grasas y aceites✓ Alrededor del 95 % de los vertimientos de cromo total✓ Alrededor del 34 % de los vertimientos de sulfuros.
Tabla 1.B: Relevancia de las empresas seleccionadas en relación a los vertimientos industriales del ramo curtiembres
<ul style="list-style-type: none">✓ 93% del caudal total✓ 83 % de la carga orgánica (DBO_5)✓ 96 % de las cargas vertidas de grasas y aceites✓ 69 % de los vertimientos de cromo total✓ 66 % de los vertimientos de sulfuros.

Las industrias que se estudian, en su conjunto representan el 93% de la producción de las curtiembres de cueros vacunos instaladas en el departamento (Tabla 1.B). Adicionalmente, cada una de ellas integra el conjunto de 24 industrias de mayor incidencia contaminante de los cursos de agua de Montevideo en los vertidos industriales y como tales fueron analizadas individualmente. [3]

Las industrias consideradas¹ poseen algún tipo de tratamiento de líquidos residuales y descargan sus efluentes en la red de alcantarillado. Dos de ellas están ubicadas en la cuenca del arroyo Pantanoso y la tercera en la cuenca del Emisario de Punta Carretas. La producción durante el período de tiempo evaluado alcanzó un promedio diario de 3.267 cueros vacunos. Los parámetros característicos para el control de la contaminación en vertidos a colector son: DBO₅, sulfuros, cromo, aceites y grasas. Siendo los caudales específicos utilizados, en promedio 340 litros/cuero, menores de los que se manejan en Europa y EEUU [4; 5].

1.2 Procesos de oxidación biológica

Cuando se descargan los efluentes industriales en los cuerpos de agua, se produce la degradación y descomposición de la materia orgánica presente debido a la actividad de bacterias y microorganismos. Así pues, si existe una elevada concentración de materia orgánica biodegradable en una muestra, una población de microorganismos aerobios adicionada a ésta, deberá crecer sin dificultad, y si hay un crecimiento apreciable en la población de éstos microorganismos, entonces ocurrirá un descenso en la concentración del oxígeno disuelto del sistema.[6] Por tanto, el descenso en la concentración de oxígeno disuelto en una muestra es directamente proporcional a su concentración en materia orgánica, siendo la magnitud de este descenso lo que se conoce como DBO. Para muchas de las reacciones biológicas y bioquímicas, es necesaria la presencia de oxígeno ya que son los organismos aerobios quienes realizan dicha degradación. Si se vierten grandes cantidades de materia orgánica a un curso de agua (alto valor de DBO), los microorganismos aerobios consumen el oxígeno disuelto hasta que se agota, comenzando entonces la descomposición anaerobia y afectándose la biota acuática y toda la trama trófica. En este caso, los productos finales principales de dicha descomposición son metano y ácido sulfhídrico, que generan presencia de malos olores, pérdida de biodiversidad y de servicios ecosistémicos, entre algunos impactos ambientales negativos [7].

De lo expuesto anteriormente, se considera que la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) es uno de los parámetros más importantes para determinar la carga orgánica contaminante (Kg. DBO) en función de la referencia particular que se establezca (por año, por día, por mes, por cuenca, por industria).

La materia orgánica de origen biológico (materia vegetal y residuos de animales), es oxidada a través del metabolismo microbiano consumiendo el oxígeno disuelto en el agua. Si se supone por simplicidad, que la materia orgánica que es un hidrato de carbono polimérico tiene una fórmula empírica aproximada de $C_n(H_2O)_n$, la reacción de oxidación sería:

¹ No se incluye en este estudio el aporte de la Curtiembre 1 debido a que permaneció sin actividad durante gran parte del período evaluado, para realizar el análisis estadístico es necesario contar con un número de datos considerablemente superior.



En estos procesos se produce una transferencia electrónica entre moléculas acompañada con desprendimiento de energía [6]. En medios aeróbicos, el proceso redox más importante es la respiración (ciclo global del carbono) [ecuación 1.1.]. Siempre que exista oxígeno, el proceso redox de respiración proporciona la energía suficiente para el desarrollo de la vida. Sin embargo, la concentración de oxígeno en medio acuoso disminuye con facilidad. La solubilidad del oxígeno en agua a 20 ° C es de 9.2 mg/L, y disminuye con el aumento de la temperatura. El suministro de oxígeno al cuerpo de agua puede incrementarse al ponerse en contacto con el aire, como ocurre en aguas con caudales elevados por efecto de la turbulencia [9]. Para las aguas estancadas o atrapadas en el suelo, el proceso de difusión del oxígeno desde la atmósfera resulta muy lento y, por tanto, el oxígeno disponible puede ser consumido rápidamente por los microorganismos. Cuando la concentración de oxígeno en agua disminuye, los organismos que dependen de la respiración aeróbica no pueden sobrevivir, y son reemplazados por las bacterias anaeróbicas. Estas bacterias emplean otros oxidantes distintos del oxígeno los que son menos eficaces (producen menos energía)[10]. El carácter oxidante del ambiente anaeróbico está controlado por cinco moléculas, en orden decreciente a la energía que producen, nitrato, dióxido de manganeso, hidróxido férrico, sulfato y bajo condiciones extremas dióxido de carbono [8]. En un primer paso, la población microbiana emplea el oxidante que le proporciona la mayor energía, hasta que su concentración disminuye; en ese momento, otro agente oxidante entra en juego, convirtiéndose en el oxidante principal (Tabla 2). Por tanto, el potencial redox del agua disminuye a medida que aumenta su valor de DBO. Las variaciones en los potenciales redox son indicadores de la contaminación ambiental de un curso de agua.

Tabla 2: Secuencia termodinámica de reducción de los principales oxidantes medioambientales (pH= 7,0 a 25 °C)

Reacción	Eh(V)*
Desaparición del O ₂ O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ 2H ₂ O	0,812
Reducción del NO ₃ ⁻ a N ₂ NO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ ↔ 1/2N ₂ + 3H ₂ O	0,747
Reducción del MnO ₂ a Mn ²⁺ MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	0,526
Reducción de Fe ⁺³ a Fe ⁺² Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ ↔ Fe ⁺² + 3H ₂ O	-0,047
Formación de H ₂ S SO ₄ ⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻ ↔ H ₂ S + 4H ₂ O	-0,221
Formación de CH ₄ CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ ↔ CH ₄ + 2H ₂ O	-0,244
*Eh(V) es el valor del potencial redox E° a pH =7 Fuente: [11]	

Las anteriores ecuaciones están escritas “secuencialmente” en términos de potencial redox, desde un ambiente oxidante a un ambiente reductor. Son “excluyentes” en el sentido de que la una no ocurre mientras la anterior no se haya agotado [6].

1.3 Demanda Bioquímica de Oxígeno

Se define como la cantidad de oxígeno necesaria, para que una población microbiana heterogénea estabilice la materia orgánica biodegradable presente en la muestra de agua residual. Representa, por lo tanto, una medida indirecta de la concentración de esa materia orgánica [12]. Su determinación se realiza a través de la medición del oxígeno disuelto (O.D.) que consumen los microorganismos en el proceso de oxidación bioquímica. Así, en presencia de alta concentración de materia orgánica, la DBO será alta, produciendo un descenso del nivel de oxígeno disuelto, con el consecuente perjuicio para la mayoría de los organismos acuáticos si el efluente se vierte en un curso de agua.

La demanda de oxígeno de las aguas residuales es resultado de la oxidación de tres tipos de compuestos:

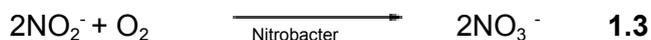
- 1) orgánicos carbonados, utilizables como fuente de energía por organismos aeróbicos;
- 2) nitrógeno oxidable, derivado de la presencia de nitritos, amoníaco, y en general compuestos orgánicos nitrogenados disueltos, que están disponibles como nutrientes de bacterias específicas (*Nitrosomonas* y *Nitrobacter*)
- 3) compuestos químicos reductores (Ion ferroso, sulfitos, sulfuros, que se oxidan con el oxígeno disuelto) [7].

En la degradación de las proteínas se producen compuestos no carbonosos, tal como el amoníaco. Algunas bacterias autótrofas son capaces de utilizar oxígeno para oxidar el amoníaco a nitritos y nitratos. La demanda de oxígeno de las materias nitrogenadas causada por las bacterias autótrofas se conoce como la segunda fase de la DBO. A 20 ° C la velocidad de reproducción de las bacterias nitrificantes es muy lenta, por lo que la oxidación del material nitrogenado contribuye a la demanda de oxígeno si la incubación se lleva a cabo durante un período de tiempo suficientemente largo. Esta oxidación conocida como nitrificación tiene lugar en dos etapas:

1. El Ion amonio NH_4^+ se oxida a nitrito en presencia de microorganismos (*Nitrosomonas*) de acuerdo a la ecuación:



2. Los nitritos se oxidan a nitratos en la presencia de microorganismos (*Nitrobacter*):



Las constantes cinéticas de reacción, k , para la nitrificación son mucho más bajas que las de oxidación de materia carbonada. Aunque la oxidación de la materia carbonada y de la nitrogenada pueda ocurrir simultáneamente, la nitrificación normalmente no comienza hasta que la demanda de oxígeno de la materia carbonada ha sido prácticamente satisfecha.

La nitrificación puede suprimirse por adición de algunos compuestos químicos (azul de metileno, tiourea), que inhiben el crecimiento de las *Nitrosomonas* y los *Nitrobacter*. Si se hace esto, la curva de DBO obtenida se aproxima a la ordenada límite L_0 (demanda bioquímica final de oxígeno), tal como se indica en la figura 1. A partir del tiempo t_c la demanda de oxígeno de materia carbonada ha quedado prácticamente satisfecha, de tal manera que los valores en la ordenada se hacen constantes y cercanos a L_0 . Si la nitrificación no ha sido suprimida, a partir de $t = t_c$, el efecto de nitrificación se superpone al de la oxidación de materia carbonada dando como resultado una curva combinada de demanda de oxígeno (demanda conjunta de la materia carbonada y de la nitrogenada) [13].

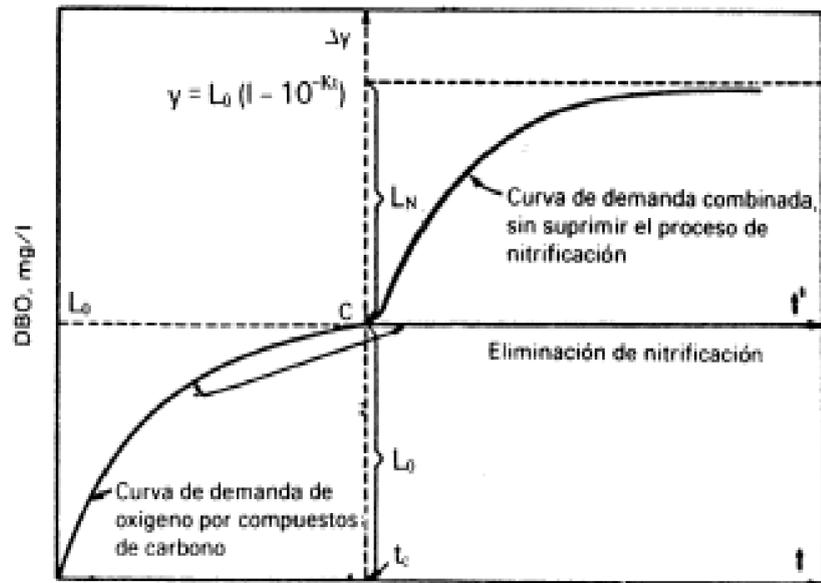


Figura 1. Curva típica de la DBO para un agua residual, oxidación de materia carbonada y nitrogenada[1]

1.3.1 Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno

La determinación de la DBO es importante para evaluar el tratamiento de efluentes líquidos residuales y para la gestión técnica de la calidad del efluente porque se utiliza para estimar la cantidad de oxígeno que se requerirá para degradar biológicamente la materia orgánica presente. Los métodos de medición como ya se vio con anterioridad, se fundamentan en que la cantidad de materia orgánica disuelta en una muestra acuosa, es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno que requiere una población bacteriana para su biodegradación.

En el método clásico (estándar), las pruebas de DBO se realizan sembrando e inoculando las muestras en botellas Winkler y midiendo el oxígeno disuelto final e inicial, bien por el método de Winkler o por electrodo específico.

En la medición se compara el oxígeno disuelto inicialmente en la muestra, con el existente en una muestra similar que ha sido incubada durante 5 días a unas determinadas condiciones preestablecidas. Visto que la medición involucra la participación de organismos vivos, se requiere especial cuidado, tanto en la realización de las mediciones como en la interpretación de los datos. Por tanto es necesario realizar las mediciones como mínimo por triplicado y correr paralelamente blancos de reactivo y muestras control.

La realización de las pruebas de DBO exige que se puedan garantizar las siguientes condiciones mínimas:

- a) que las muestras dispongan de una población bacteriana uniforme, capaz de digerir la materia orgánica existente en ellas
- b) que las muestras estén exentas de algas o que si éstas existen, no puedan prosperar
- c) que la incubación se realice a una temperatura determinada y constante (20 ± 1 ° C)

d) que exista un tiempo de incubación definido y homogéneo para todas las muestras, 5 días para DBO₅, 7 días para DBO₇, con un margen de variabilidad que no exceda de ± 4 horas.

e) que el consumo de oxígeno al finalizar el tiempo de incubación esté comprendido dentro del rango del 20 al 80%, del total del oxígeno disponible.

f) que la muestra contenga todos los oligoelementos necesarios para garantizar el crecimiento bacteriano.

El procedimiento es el detallado a continuación:

1. Se preparan distintas diluciones de la muestra a ser analizada, con líquido de dilución conteniendo nutrientes (fosfatos de sodio y potasio; cloruro de amonio). La solución de fosfato utilizada es una solución tampón. El pH en la solución de la botella debe estar cercano a 7,0 por lo que para muestras ácidas o alcalinas puede requerirse una neutralización como paso previo al ensayo de DBO.

2. Las botellas para incubación con tapón esmerilado son las más adecuadas ya que permiten tener un sello líquido. (V_b es la capacidad de la botella de incubación). Para cada botella de DBO se debe utilizar otra de control (blanco, botella conteniendo únicamente de líquido de dilución que puede contener la siembra y los nutrientes en los casos en que se requiera).

3. Las botellas se incuban a 20 ° C durante 5 días. La DBO y el oxígeno disuelto (O.D.) están relacionados de tal forma que la concentración en oxígeno disuelto es baja donde la DBO es alta y asimismo puede establecerse lo contrario. Si se determina:

OD_s^i ---- oxígeno disuelto inicial (mg/L) para la muestra de volumen V_s .

OD_b^f ---- oxígeno disuelto (mg/L) para la botella blanco, determinado al final de cada período de tiempo.

OD_b^i ---- oxígeno disuelto (mg/L) para botellas blanco al inicio

OD_s^f ---- oxígeno disuelto (mg/L) para la botella muestra (volumen V_b medido al final de cada período de tiempo).

$(OD_b^f - OD_b^i)$ ---- oxígeno utilizado para satisfacer la demanda de oxígeno del volumen $(V_b - V_s)$.

El oxígeno disuelto, en el inicio, en el volumen $(V_b - V_s)$, disponible para satisfacer la demanda de oxígeno de la muestra viene dado por la ecuación:

$$(V_b - V_s) [OD_b^i - (OD_b^i - OD_b^f)] = (V_b - V_s) OD_b^f \quad 1.4$$

Si se dividen las expresiones anteriores por el volumen de la muestra se expresa el oxígeno por litro de muestra:

$[DBO \text{ (mg/L)}] = OD_s^i - OD_b^f + V_b/V_s (OD_b^f - OD_s^f) \quad 1.5$
--

En base a las consideraciones de cinética de reacciones, el modelo matemático utilizado que representa el grado de utilización de oxígeno es el correspondiente a una reacción de primer orden [14]. De la figura 1 se desprende que la velocidad de utilización de oxígeno, dada por la tangente a la curva en un punto determinado del tiempo de incubación, disminuye en la medida en que la

concentración de materia orgánica que permanece sin oxidar va haciéndose cada vez menor. Teniendo en cuenta que hay una proporcionalidad entre el grado de utilización de oxígeno y el consumo de materia orgánica por oxidación biológica, la ecuación de evolución puede escribirse en función de la concentración de materia orgánica (L ; mg/L), de manera que [7; 14]:

$$dL/dt = -k_1L \quad 1.6$$

Siendo L , la concentración de la materia orgánica (mg/L) en un tiempo t ; dL/dt señala la velocidad de desaparición de la materia orgánica por oxidación biológica aerobia ($dL/dt < 0$); siendo t el tiempo de incubación (días) y k_1 una constante de biodegradación (días⁻¹). Separando las variables L y t , e integrando desde el tiempo 0, correspondiente a la concentración inicial de materia orgánica, L_0 y el tiempo t que corresponde a una concentración L , se obtiene:

$$\ln (L/L_0) = -k_1t \quad 1.7$$

Realizando cambio a logaritmos decimales, considerando $k_1/2,303 = k$; e y la materia orgánica oxidada hasta el tiempo t ($y = L_0 - L$), se obtiene el modelo matemático de la curva de DBO:

$$y = L_0 (1 - 10^{-kt}) \quad 1.8$$

Para un período de oxidación muy largo ($t \rightarrow \infty$), $y = L_0$, en consecuencia k y L_0 miden respectivamente el grado de estabilización bioquímica y el total de materia putrescible presente.

La oxidación bioquímica es un proceso lento y, teóricamente, tarda un tiempo infinito en completarse. Al cabo de un período de 20 días a 20 ° C, la oxidación se ha completado en un 95-99 % y en el plazo de 5 días utilizado en el ensayo de la DBO, la oxidación se ha efectuado en un 60-70 % [1; 2; 4].

Una curva típica como la anterior, alcanza su límite de DBO en más de 20 días. Este valor límite se denomina *DBO final* (DBO_f). No es nada práctico efectuar un control continuo en términos de la DBO final debido al tiempo involucrado en el ensayo, por este motivo en la práctica la DBO se refiere a 5 días (DBO_5).

Para $t = 5$, con $y = DBO_5$, $L_0 = DBO_f$ puede escribirse la ecuación 1.8 como:

$$DBO_5 = DBO_f (1 - 10^{-5k}) \quad 1.9$$

Es importante señalar que el valor de la DBO_f no es igual a la Demanda Teórica de Oxígeno (DTeO), debido a que en la botella de DBO no todo el sustrato orgánico se oxida. Las relaciones entre la DBO_f , DBO_5 a la DTeO, dependen de la composición química de las aguas residuales. El valor de DBO_f es generalmente más bajo que el de la DQO obtenida por el método de oxidación al dicromato debido a que muchos compuestos orgánicos oxidados por el dicromato no son oxidables bioquímicamente y ciertos iones inorgánicos tales como sulfuros, tiosulfatos, sulfitos, nitritos e Ion ferroso, son oxidados por el dicromato potásico, lo cual significa que son tenidos en cuenta en la determinación de la DQO y sin embargo no son detectados en el ensayo de DBO.

La repetitividad de los resultados obtenidos en el ensayo descrito no es superior al $\pm 15\%$. Una de las razones más frecuentes para los valores poco fiables de DBO es la utilización de cantidades insuficientes de microorganismos en la siembra. Otro problema serio para aguas residuales industriales es la aclimatación de la muestra, en muchas de éstas, la presencia de productos tóxicos interfiere con el crecimiento y desarrollo de la población de microorganismos. Si no se efectúan acciones correctivas adecuadas en los casos anteriores, se obtienen bajos valores de DBO.

La presencia de algas en las aguas residuales afecta al ensayo de DBO. Si la muestra se incubaba en presencia de luz se obtienen bajos valores de DBO debido a la producción de oxígeno por fotosíntesis, oxígeno que satisface una parte de la demanda del mismo. Por otro lado, si la incubación se lleva a cabo en la oscuridad, las algas sobreviven un tiempo. En consecuencia, las determinaciones de DBO en cortos períodos muestran el efecto de oxígeno en las mismas y además, después de un período en la oscuridad, las algas mueren y las células contribuyen a incrementar el contenido en materia orgánica de la muestra, llegando a valores más elevados de la DBO. En consecuencia, el efecto de las algas en la DBO es bastante difícil de evaluar y corregir.

A fin de obtener resultados analíticos confiables, la muestra deberá diluirse con agua de dilución especialmente preparada, de modo que existan nutrientes y oxígeno disponibles durante el período de incubación. En general se preparan varias diluciones para cubrir un amplio rango de posibles valores. En algunos casos (cuando los valores de pH son extremos o se han aplicado bactericidas, etc.), el agua de dilución es inoculada en un cultivo bacteriano que ha sido aclimatado para degradar la materia orgánica presente en el agua. Cuando la muestra contiene una gran población de microorganismos (agua residual cruda, por ejemplo), no es necesario efectuar la inoculación. El período de incubación utilizado generalmente es de 5 días a 20°C , si bien pueden utilizarse otros períodos de tiempo y temperaturas [12].

La calidad del agua de dilución, que si está contaminada lleva a valores incorrectos de la DBO, la efectividad de la siembra, y la técnica analítica deben ser comprobadas periódicamente usando compuestos orgánicos puros para los cuales se conoce la DBO o en cualquier caso es fácilmente determinable. Uno de los métodos de comprobación más normalmente utilizados es en base a una mezcla de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y ácido glutámico [$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$] (generalmente esta solución control se prepara semanalmente, y conteniendo 75.0 mg de glucosa + 75.0 mg de ácido glutámico, en 500 mL de agua desionizada). La glucosa tiene una velocidad de oxidación excepcionalmente alta con siembras bacterianas simples. Cuando se usa con ácido glutámico se estabiliza la velocidad de oxidación pasando a ser muy similar a la de las aguas residuales domésticas. La DBO de la solución de glucosa y ácido glutámico señalada anteriormente es de 220 ± 11 mg/L. Si se presenta una variación del 10% con una frecuencia superior al 5% del tiempo, esto indica una técnica inadecuada.

El método de dilución para evaluación de la DBO requiere determinaciones del oxígeno disuelto por valoración o por métodos instrumentales como se describe más adelante.

El ensayo de DBO está bastante afectado por la temperatura y el pH. La temperatura debe ser constante a lo largo de todo el ensayo. La constante de reacción k está directamente afectada por la

temperatura, dicha dependencia viene dada por la ecuación de Van't Hoff-Arrhenius según $k = Ae^{-E/RT}$; siendo k la constante de reacción, A un factor de frecuencia, T la temperatura absoluta, R la constante universal de los gases, y E la energía de activación para la reacción. La temperatura de 20 ° C empleada es un valor medio para los cursos de agua que circulan a baja velocidad en climas templados y es fácilmente obtenible en un incubador.

Los ensayos de DBO normalizados son específicos de un pH = 7,2. Para valores diferentes de pH se obtienen valores de DBO inferiores. Se recomienda por tanto ajustar el pH a 7,2. Una curva típica DBO₅ en función del pH tiene el valor máximo (100%) a pH = 7,2 [9].

1.3.2 Determinación de oxígeno disuelto

1) El método de valoración clásico es el método de Winkler, mediante el cual se determina la cantidad de oxígeno disuelto (mg/L) a través de una valoración química. Las aguas residuales pueden contener distintos iones y compuestos que interfieren con la determinación original de oxígeno disuelto; por lo que es necesario realizar modificaciones al método. El método de Winkler se basa en la oxidación del ion yoduro (I⁻), contenido en el reactivo utilizado; a yodo (I₂) por el oxígeno disuelto en la muestra, y valoración del yodo con tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃), utilizando almidón como indicador. La oxidación se lleva a cabo en medio ácido (H₂SO₄) en presencia de sulfato de manganeso (MnSO₄). El reactivo utilizado es una solución de NaOH, NaI y NaNO₃ [7].

2) La determinación instrumental de oxígeno disuelto se lleva a cabo por los analizadores OD, los que constan de un sistema galvánico; se introduce el sensor en la muestra a medir, y la corriente en la célula es proporcional a la concentración de oxígeno en la muestra y se mide directamente en términos de mg/L de oxígeno disuelto en la mezcla.

1.4 Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno consumida para oxidar completamente la materia orgánica por medio de agentes químicos [15]. Desde el punto de vista ambiental, el ensayo de DQO mide el equivalente en oxígeno de la fracción de materia orgánica presente en la muestra de agua residual que es susceptible de oxidación, en medio ácido, a altas temperaturas, en presencia de un oxidante fuerte como por ejemplo el dicromato de potasio. Esta materia orgánica en condiciones naturales puede ser biodegradada (oxidada) lentamente a CO₂ y H₂O. La DQO de un agua residual suele ser mayor que la DBO porque es superior el número de compuestos que pueden oxidarse por vía química que biológica. En muchos tipos de efluentes es posible correlacionar la DQO con la DBO, y así poder estimar el valor de DBO, con la ventaja de que la determinación de la DQO insume menor tiempo.

En las pruebas de DQO se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados, que tienen por objeto garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de las mediciones. Las condiciones oxidantes en las pruebas de DQO pueden

generarse por ebullición de la muestra con mezcla sulfocrómicas 0,25 N en un sistema reaccionante abierto(a reflujo) o por digestión de la muestra a 150 ° C por dos horas en un sistema cerrado y en presencia de un oxidante fuerte. El dicromato de potasio es el oxidante seleccionado para este fin. La muestra a analizar se oxida con una solución sulfúrica caliente de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. A continuación se determina espectrofotométricamente la concentración de los iones Cr^{3+} producidos, que aportan color verde a la solución. En el presente trabajo las determinaciones analíticas de la DQO se realizaron en sistema cerrado.

Aunque en las pruebas de DQO las condiciones de oxidación son bastante enérgicas, este ensayo no representa una medida exacta del contenido total de materia orgánica en la muestra. Ciertos compuestos orgánicos tales como alcanos, la piridina y ciertas ligninas, son particularmente resistentes a este proceso de oxidación.

Por lo anteriormente dicho, teniendo en cuenta que la oxidación que se lleve a cabo en un laboratorio de ensayos o de análisis de DQO no se corresponde con la estequiométrica, el valor de la DQO no debe esperarse que sea igual al de la DTeO. Los análisis normalizados para determinación de la DQO, dan valores que varían entre el 80 y el 85 % de la DTeO, dependiendo de la composición química del agua residual que se está analizando. Los análisis rápidos² de la DQO dan valores que se acercan al 70 % de la DTeO.

1.4.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El ensayo de determinación de DQO al dicromato se utiliza ampliamente para establecer la contaminación en materia orgánica de aguas residuales; a diferencia de la medición de DBO que es un método biológico, el DQO es un método químico. Como se mencionó anteriormente, la DQO se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno: $\text{mg O}_2 / \text{L}$.

El método colorimétrico se basa en la oxidación de la materia orgánica por medio de un oxidante fuerte como el dicromato, el cromo Cr^{+6} de color naranja presente en la solución de análisis se reduce a Cr^{+3} de color verde, la reducción del cromo depende directamente de su reacción con la materia orgánica total existente en la muestra, lo que permite cuantificar la materia orgánica presente en la muestra por medio del método colorimétrico que mide la Absorbancia del Cr^{+3} a 600nm.

El ensayo se lleva a cabo calentando en condiciones de reflujo total una muestra de volumen determinado con exceso de conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante un período de 2 horas. La materia orgánica en la muestra se oxida, como resultado se consume el dicromato de color amarillo que se reemplaza por el ión crómico color

² materia orgánica + ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$) $\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ valorar con sal de Mohr (sulfato ferroso amónico)
165 ° C // 15 min.
160 ° C // 30 min.

DQO rápida = 65 – 80 % DQO standar
Fuente: **[16]**

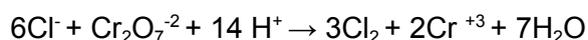
verdoso. Como catalizador para la oxidación de los compuestos alifáticos lineales se añade sulfato de plata (Ag_2SO_4):



1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ corresponde a 1,5 mol de O_2

mg/L de DQO (= mg/L de O_2)

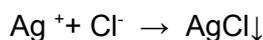
Si hay presencia de cloruros en el agua residual, interfieren con el ensayo de DQO, pues los cloruros son oxidados por el dicromato según:



Esta interferencia y la de los haluros en general, que de estar presentes en la muestra original, sufrirían oxidación al halógeno respectivo alterando las mediciones, se evita adicionando sulfato mercúrico (HgSO_4) a la mezcla. Volviendo al caso particular de los cloruros, el Ion mercurio se combina con el cloruro para formar cloruro de mercurio (HgCl_2) que esencialmente está en forma no ionizada (se recomienda una relación 10 a 1 entre el sulfato y el cloruro),



La presencia del catalizador sulfato de plata (AgSO_4) se requiere para la oxidación de los ácidos y alcoholes de cadena recta. Si se añade una cantidad insuficiente de sulfato de mercurio, los cloruros en exceso precipitan el catalizador de sulfato de plata inhiben la capacidad catalítica y conducen a valores erróneos de la DQO según se indica en la siguiente reacción química:



La determinación de DQO se lleva a cabo por valoración del dicromato restante o por determinación colorimétrica del ión Cromo producido. El método colorimétrico, si se lleva a cabo con un espectrofotómetro, es más rápido y suficientemente exacto para objetivos prácticos, que las determinaciones volumétricas.

En los métodos de valoración a menudo se suele utilizar sulfato amónico ferroso (sal de Mohr): $[\text{Fe}(\text{NH}_7)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Ordinariamente este reactivo se degrada con el paso del tiempo debido a la oxidación en presencia del aire. Por esta razón es necesario su titulación para tener en cuenta esta degradación [7]. La muestra se enfría luego de la digestión de 2 horas con dicromato de potasio, se añaden 5 gotas de

1.5.2 Criterios de biodegradabilidad según la relación DBO₅/DQO

La clasificación de biodegradabilidad en rangos de acuerdo al valor de K (o su inverso), se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3: Criterios de biodegradabilidad [15]

K = DBO ₅ /DQO	1/K	Clasificación
>0,8	< 1,25	Muy biodegradable
0,7-0,8	1,25-1,43	Biodegradable
0,3-0,7	1,43-3,33	Poco biodegradable
<0,3	>3,33	No biodegradable

1.6 Normativa

En la Tabla 4 se presentan los valores máximos admisibles de DBO₅ para descargas industriales según el Decreto Nacional 253/79.

Tabla 4: Normativa nacional para DBO₅ en efluentes industriales

DBO _{5,20} (mg/L)	
	Valores máximos admisibles de vertimiento según Decreto Nacional 253/79 y modificativos
A colector	700
A curso de agua	60
Infiltración al terreno	--

Como se explica en mayor detalle en el Anexo 3 y se muestra en la Tabla 5, las eficiencias del tratamiento global para los parámetros más representativos de los efluentes de curtiembres, requeridas para alcanzar los valores indicados en la normativa para vertido a colector son mayores al 75% para todos los parámetros.

Tabla 5: Eficiencias requeridas en el tratamiento de efluentes de curtiembres para cumplir con la normativa

Parámetro	Concentración Media Real Efluente bruto (mg/L)	Requerimientos del Efluente Final para vertido a Colector Decreto 253/79	
		Concentración Máxima (mg/L)	Eficiencia requerida (%)
Sulfuros	49	5	90
Cromo	111	3	97
Aceites y Grasas	1614	200	88
DBO ₅	2833	700	75

2. METODOLOGÍA DE TRABAJO

2.1 Plan de trabajo

A los efectos de alcanzar el objetivo planteado en el presente trabajo, el muestreo se diseñó considerando al definir las estrategias de acción, los siguientes factores:

- 1) *Incidencia de la estación climática*: se consideró un año completo a partir del comienzo de los muestreos como forma de compensar el efecto de la estacionalidad en los resultados obtenidos ya que las plantas de tratamiento de los establecimientos considerados están a cielo abierto y factores como la temperatura, presión atmosférica, etc, inciden directamente en el valor de oxígeno disuelto de los efluentes líquidos.
- 2) *Estacionalidad de la producción*: se consideró un año a partir del comienzo del estudio como forma de compensar la influencia de las variaciones en los niveles productivos en los efluentes que se derivan hacia la planta de tratamiento
- 3) *Tipo de muestreo*: los tratamientos de efluentes existentes permiten trabajar con muestras puntuales las que debido a las condiciones de homogeneización y tiempo de retención serían representativas de la actividad industrial completa, esta es la razón principal por la que se definió no realizar muestras compuestas.
- 4) *Frecuencia de muestreo: quincenal*. El cálculo del número de muestras a efectuar se realizó considerando lo siguiente:
 - uno de los organismos de control solicita a las industrias con caudales de vertido superiores a 50 m³/día muestreos quincenales del efluente líquido residual, las industrias consideradas en este trabajo vierten caudales muy superiores a este valor (entre 500 y 1700 m³/día)
 - la necesidad de generar una base de datos que pueda manejarse por métodos estadísticos sencillos.
 - los datos de DBO₅ se obtuvieron a partir de los análisis realizados en el Laboratorio de Evaluación de la Calidad y Control Ambiental de la Intendencia de Montevideo. En particular se indica que los datos correspondientes a las determinaciones de DQO de las muestras extraídas fueron los resultantes del trabajo experimental realizado por quien lleva a cabo el presente estudio.
- 5) *Incidencia de los procesos y del nivel productivo*: al período de tiempo considerado (un año de trabajo) se suma la variable horario de muestreo como forma de compensar las variaciones existentes en los niveles productivos y en las etapas del proceso de manufactura. Se agrega al respecto que las condiciones de homogeneización y tiempos de retención existentes en las plantas de tratamiento consideradas permiten realizar los muestreos eligiendo el horario de extracción de la muestra de manera aleatoria (o sea no se siguió ningún criterio estadístico para determinar el horario de muestreo).

2.2 Recolección, manejo y acondicionamiento de las muestras

La toma y conservación de las muestras se efectuó de acuerdo a las técnicas normalizadas de "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA 20th. Edition 1998

2.3 Parámetros de medición de la carga orgánica

Se procedió a establecer la relación DBO₅/DQO para cada una de las industrias consideradas, lo que permitió evaluar la degradación de la materia orgánica. El valor de esta relación tiene importancia como índice de biodegradabilidad, siendo además, útil para estimar la DBO a partir de la DQO del efluente, ya que esta segunda técnica demanda un menor tiempo operativo.

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Determinación de la DBO₅

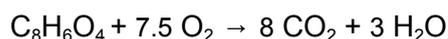
La determinación de DBO₅ se realizó según el Método 5210B, descrito en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA 20th. Edition 1998

2.4.2 Determinación de la DQO

La determinación de DQO fue efectuada según el Método 5220D, descrito en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA 21st Edition 2005 (Reflujo Cerrado)

Se realizó la calibración de esta técnica con disoluciones patrón de Ftalato potásico (sustancia orgánica reductora), cuya DQO es bien conocida.

La reacción de oxidación del ftalato es:



por lo que una disolución de 850 mg/L de ftalato ácido de potasio requiere 1000 mg/l de O₂ para su oxidación (esto es, la DQO de 850 mg/L de ftalato es de 1000 mg/l).

Teniendo en cuenta la concentración real de la disolución patrón y las diluciones realizadas, se calcula la DQO de acuerdo con la equivalencia mencionada.

2.5 Métodos estadísticos empleados

Se resumieron los resultados de las determinaciones analíticas de DBO y DQO efectuadas en el laboratorio mediante los estadísticos: Media, Mediana, Percentil 25, Percentil 75, Desviación Estándar, Coeficiente de Variación, Simetría, Curtosis, Máximo y Mínimo. Dichos estadísticos permiten caracterizar la distribución de una variable cuantitativa, por ejemplo si media y mediana son aproximadamente iguales con simetría cercana a cero y curtosis en el entorno de 3 la variable tendrá una distribución aproximadamente normal [18]. Se aplicó el test Shapiro-Wilk que permite determinar si la población de datos se ajusta a una distribución Normal (H_0 : la población es Normal).

Mediante gráficas de dispersión se determinó la tendencia entre los valores de DBO y DQO, para un posterior análisis de regresión. Se desarrollaron dos tipos de análisis de regresión, el análisis de regresión lineal simple relacionando DBO_5 con DQO y el de regresión lineal múltiple donde la relación DBO_5 y DQO fue ajustada por otras covariables: Sólidos Sedimentables 1 hora, cromo, pH, aceites, sulfuros [19; 20].

Se probaron además algunas interacciones puesto que las covariables pueden presentar relaciones simples con la variable dependiente (correlación directa donde si una aumenta la otra también o inversa donde si una aumenta la otra disminuye). A los efectos de este análisis se considera que existe interacción si el comportamiento de la variable dependiente respecto de la covariable X_1 es distinto para distintos niveles o valores de la covariable X_2 . Generalmente el comportamiento de interacción se analiza introduciendo en el modelo las variables X_1 , X_2 y su interacción como el producto de ambas $X_1 * X_2$. Si dicho producto es significativo ($p \leq 0,05$) se considera que existe una interacción significativa y el mejor modelo es el que incluye todos los términos (X_1 , X_2 y $X_1 * X_2$) [20].

También se realizó un análisis de potencia (probabilidad de rechazo de una H_0 falsa) de la regresión para determinar si el tamaño de muestra fue adecuado para las estimaciones realizadas [21].

En el caso de la regresión lineal múltiple el análisis de potencia permite determinar qué tamaño de muestra es necesario para distinguir entre distintas magnitudes de r^2 para el número de covariables utilizadas y para un nivel de potencia deseado (mayor de 0,8). Mediante un gráfico que relaciona la potencia con el tamaño de muestra de una diferencia preestablecida de r^2 y para distinto número de covariables se puede conocer cuál es el nivel de confianza para la toma de decisiones estadísticas.

Los datos se procesaron con el programa estadístico STATA 15.1 [22; 23; 24]

Depuración de datos: En toda investigación en la que se busca determinar la relación funcional o modelo entre variables medidas los datos deben ser sometidos a un proceso de depuración que identifique valores extremos que pueden afectar la precisión de las estimaciones. En este sentido, el criterio aplicado fue eliminar aquellas observaciones cuyos residuos tipificados se encontraron por fuera del rango de ± 2 desvíos estándar en el primer modelo de regresión ajustado y posteriormente se ajustó nuevamente el modelo final.

En la significación estadística se consideró significativo un valor $p \leq 0,05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Datos para cada industria

Los análisis de DQO fueron realizados como parte del trabajo experimental realizado por quien lleva a cabo el presente informe. Los demás datos utilizados son los informados por la Unidad Analítica del Servicio de Evaluación de la Calidad y Control Ambiental de la Intendencia de Montevideo.

Tabla 6: Resultados analíticos de las muestras extraídas en la INDUSTRIA N ° 1

Momento de toma de muestra (*)	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	CROMO (mg/L)	ACEITES Y GRASAS (mg/L)	SULFUROS (mg/L)	SOL. SED. 1 Hr. (mL/L)
1	1900	2744	7,4	5,9	120	33	0,4
2	560	2158	7,2	1,9	50	8	0,1
3	740	2484	7,4	1,1	50	10	0,1
4	300	1472	7,1	1,5	50	0,6	0,1
5	310	1290	7,1	1,7	50	0,6	0,1
6	230	995	7,1	2,7	50	0,1	0,4
7	300	1329	7	1,4	50	0,1	0,3
8	440	1771	7,2	3,1	50	1,4	0,6
9	150	1152	7,2	2,4	50	0,1	0,1
10	960	2557	7	3,5	50	10	0,1
11	870	2150	7,3	2	50	70	0,4
12	1200	2701	7,2	2	50	13	0,2
13	1400	2993	7,1	9,6	90	30	10
14	1200	2944	7,3	2,4	50	8	0,6
15	1400	3197	7,4	4,5	90	10	4
16	830	2449	7	1,9	50	0,1	1,6
17	980	3355	7,3	90	340	50	240
18	720	2518	7,7	3,2	50	0,1	0,4
19	500	1537	7,3	11,5	90	2	0,1
20	240	1973	7,1	3,9	50	0,1	0,2
21	350	2008	7,2	2,7	60	0,1	0,1
22	320	1741	7,3	2	50	0,1	0,1

(*) las tomas de muestra fueron realizadas cada 15 días y para las tres industrias cada vez, los resultados analíticos se presentan respetando el orden cronológico

Tabla 7: Resultados analíticos de las muestras extraídas en la INDUSTRIA N °2

Momento de toma de muestra (*)	DBO₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	CROMO (mg/L)	ACEITES Y GRASAS (mg/L)	SULFUROS (mg/L)	SOL. SED. 1 Hr. (mL/L)
1	220	790	6,7	0,3	50	0,1	0,1
2	910	2594	7,1	4,1	80	0,1	3
3	580	2045	7,5	2,1	50	0,6	0,1
4	1600	2975	7,8	0,6	70	20	0,1
5	1100	2526	7,3	0,5	60	1,4	1,6
6	1000	2205	7,5	1,7	130	14	0,1
7	630	1157	7,4	0,5	50	10	0,1
8	310	802	7,4	3,2	60	2,8	0,1
9	1700	4034	7,4	4,4	400	3,5	1,4
10	430	1307	7	1,5	60	1	0,6
11	1800	5234	7,5	1,6	320	30	0,4
12	1300	2979	7,1	3,6	210	6,3	4,2
13	1600	3404	8,2	2,6	180	60	1,8
14	590	1316	6,8	0,4	50	0,1	0,1
15	1400	2671	7,1	0,3	370	0,1	0,2
16	1000	1849	7,7	0,3	50	0,1	0,4
17	840	2387	7,2	0,5	80	18	0,1
18	200	774	7,1	0,1	50	0,1	0,1
19	1400	3133	8,3	0,3	190	0,1	0,4
20	1100	2500	7,1	2,6	140	0,1	0,1
21	2100	4025	7,3	0,4	570	0,1	0,1
22	1400	3068	7,3	0,9	340	1,4	0,1

(*) las tomas de muestra fueron realizadas cada 15 días y para las tres industrias cada vez, los resultados analíticos se presentan respetando el orden cronológico

Tabla 8: Resultados analíticos de las muestras extraídas en la INDUSTRIA N ° 3

Momento de toma de muestra (*)	DBO₅(mg/L)	DQO (mg/L)	pH	CROMO (mg/L)	ACEITES Y GRASAS (mg/L)	SULFUROS (mg/L)	SOL. SED. 1 Hr. (mL/L)
1	1900	4200	7,3	6,8	170	60	5
2	1400	3300	7,5	9,3	620	60	7
3	1300	2713	7,4	5,5	230	0,1	8
4	870	2899	7,4	3,3	100	100	0,2
5	1200	4031	7,8	8,1	130	280	3
6	1300	3062	7,8	8,6	150	65	0,4
7	420	1971	7,4	4,1	50	7	0,6
8	750	2028	4,5	2,9	50	60	1
9	970	2557	7,7	11	200	10	4
10	980	2491	7,6	8,8	140	7	4
11	780	2246	7,5	1,5	50	70	2
12	790	2017	7,6	8	60	60	11
13	800	2187	7,7	2,4	110	70	0,4
14	1600	3907	8	16	100	60	4
15	1300	3044	8	5,7	100	100	0,8
16	1700	2403	8,2	11	90	80	3
17	1200	2498	7,4	4,7	120	35	0,4
18	1100	2353	7,9	2,1	70	43	1,2
19	1100	2622	8,1	4	120	100	0,2
20	650	2003	7,5	1,6	70	6	0,1
21	1000	2513	7,6	2,2	50	40	0,8
22	1100	2980	7,9	2,4	130	120	1
23	860	2292	7,8	1	90	60	0,1
24	810	2656	7,5	4,9	190	4	1

(*) las tomas de muestra fueron realizadas cada 15 días y para las tres industrias cada vez, los resultados analíticos se presentan respetando el orden cronológico

3.2 Estadísticos descriptivos de las variables

Seguidamente se presentan los resultados del análisis descriptivo de las distintas variables, resumiendo los aspectos más destacables del comportamiento de cada una de ellas durante el período de tiempo objeto de estudio.

Se determinaron medidas de tendencia central (media, mediana); medidas de dispersión (desviación típica, coeficiente de variación, cuartil inferior, cuartil superior, mínimo y máximo); medida de sesgo y curtosis. También se determinó la frecuencia de cumplimiento de la DBO respecto del valor estipulado por la normativa (Decreto 253/79 y modificativos).

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DESCRIPTIVO POR INDUSTRIA

Cuadro 1.1. Análisis descriptivo correspondiente a la INDUSTRIA N ° 1

Variable Respuesta: DBO			
Variable Explicativa: DQO			
Número de Casos: 22			
Variable	DQO	DBO	
N	22	22	
Media	2160	723	
Mediana	2158	640	
Cuartil inferior	1537	310	
Cuartil superior	2701	980	
Coeficiente de Variación	32	66	
Desviación típica	689	473	
Sesgo	-0,0223	0,7857	
Curtosis	1,9125	2,8067	
Mínimo	995	150	
Máximo	3355	1900	
	Frecuencia	Porcentaje	Cumplimiento
DBO<=700	11	50,00	50,00
DBO>700	11	50,00	
Total	22	100,00	

DBO: asimetría positiva (sesgo positivo = 0.7857) y mesocúrtica ($p= 0,928$), aplicando el test de Shapiro-Wilk se obtiene $p=0,0541$ por lo que se concluye que la muestra no presenta apartamiento significativo de la distribución Normal

DQO: simétrica y platicúrtica (valor < 3). De igual modo que en el caso anterior, aplicando el test de Shapiro-Wilk se obtiene $p= 0,6797$ por lo que se concluye que la muestra tiene una distribución normal.

Podemos concluir que hay mayor variación respecto de la media para DBO que para DQO (coeficientes de variación 66 y 32 % respectivamente) asociada a factores que inciden en las técnicas analíticas empleadas (por mencionar algunos: interferencias en la determinación de la DBO, tiempo de muestreo, incertidumbre en las mediciones, etc),

Para la magnitud DBO, el 50% del total de los datos no cumple con lo estipulado en la normativa vigente. (Cuadro 1.1)

Cuadro 2.1. Análisis descriptivo correspondiente a la INDUSTRIA N ° 2

Estadísticos			
Variable Respuesta: DBO			
Variable Explicativa: DQO			
Número de Casos: 22			
Variable	DQO	DBO	
N	22	22	
Media	2444	1055	
Mediana	2513	1050	
Cuartil inferior	1316	590	
Cuartil superior	3068	1400	
Coefficiente de Variación	48	51	
Desviación típica	1160	541	
Sesgo	0,3902	0,0376	
Curtosis	2,8452	2,0431	
Mínimo	774	200	
Máximo	5234	2100	
	Frecuencia	Porcentaje	Cumplimiento
DBO<=700	7	31,82	31,82
DBO>700	15	68,18	
Total	22	100,00	

DBO simétrica y mesocúrtica, siendo compatible con una distribución Normal [aplicando Shapiro Wilk se obtiene un valor $p = 0.6917 > \alpha$, por lo que la posibilidad de error tipo I, rechazar un H_0 correcto, es demasiado alta: 0.6917 (69.17%)].

DQO aproximadamente simétrica y mesocúrtica, siendo compatible con una distribución Normal (test de Shapiro Wilk con $p=0,436$).

Similar variación respecto de la media para ambas magnitudes. Ambos parámetros tienen una dispersión similar en la población de datos ensayada.

Para la magnitud DBO, el 68 % del total de los datos no cumple con lo estipulado en la normativa vigente. (Cuadro 2.1)

Cuadro 3.1. Análisis descriptivo correspondiente a la INDUSTRIA N ° 3

Estadísticos			
Variable Respuesta: DBO			
Variable Explicativa: DQO			
Número de Casos: 24			
Variable	DQO	DBO	
N	24	24	
Media	2707	1078	
Mediana	2535	1050	
Cuartil inferior	2269	805	
Cuartil superior	3012	1300	
Coefficiente de Variación	23	32	
Desviación típica	630	348	
Sesgo	1,0452	0,5216	
Curtosis	3,2881	2,9837	
Mínimo	1971	420	
Máximo	4200	1900	
	Frecuencia	Porcentaje	Cumplimiento
DBO<=700	2	8,33	8,33
DBO>700	22	91,67	
Total	24	100,00	

DBO: simétrica y mesocúrtica, siendo compatible con una distribución Normal (test de Shapiro Wilk presenta $p = 0,605$).

DQO: asimétrica positiva (valor >0) y mesocúrtica, presenta una distribución que se aparta levemente de la Normal ($p= 0,00999$).

Para la industria N ° 3, se verifica incumplimiento en la DBO con lo estipulado en la normativa vigente en casi el total de los datos ($\approx 92\%$) (Cuadro 3.1)

Cuadro 4.1. Análisis descriptivo global integrando las tres industrias

Estadísticos			
Variable Respuesta: DBO			
Variable Explicativa: DQO			
Número de Casos: 68			
Variable	DQO	DBO	
N	68	68	
Media	2445	956	
Mediana	2495	965	
Cuartil inferior	1988	585	
Cuartil superior	2977	1300	
Coefficiente de Variación	36	50	
Desviación típica	871	479	
Sesgo	0,38	0,23	
Curtosis	3,65	2,35	
Mínimo	774	150	
Máximo	5234	2100	
	Frecuencia	Porcentaje	Cumplimiento
DBO<=700	20	29	29
DBO>700	48	71	
Total	68	100	

Para la magnitud DBO, el 71% del total de los datos no cumple con lo estipulado en la normativa vigente. Se observa mayor variación respecto de la media en la DBO que en la DQO (50% y 36% respectivamente). Los valores evidencian una distribución aproximadamente simétrica (valor ≈ 0) para ambas magnitudes (DBO y DQO) y mesocúrtica (valor ≈ 3 ; cuán concentrados están los valores en torno a la media). Ambas variables tienen una distribución aproximadamente normal: los valores de p para el test de Shapiro Wilk son 0,164 y 0,126 para DBO y DQO respectivamente (Cuadro 4.1).

3.3 Análisis de la relación entre el cociente DQO/DBO₅ con el tiempo

Para evaluar la variación de la relación DQO/DBO₅ en función del tiempo transcurrido desde el comienzo de los muestreos, se procedió a realizar 1) el análisis de regresión lineal simple y 2) el test de Durbin Watson.

El análisis de regresión lineal se realizó utilizando como variable de respuesta la relación DQO/DBO₅ y como variable explicativa el tiempo (frecuencia: 15 días). La Tabla 9 incluye los estadísticos de análisis para cada industria:

Tabla 9: Resumen del modelo de regresión lineal simple para las tres industrias

INDUSTRIA		1	2	3
Residuales	Valor mínimo	-1,8585	-0,8035	-1,2155
	Primer cuartil (Q1)	-1,2949	-0,3535	-0,3273
	Mediana	-0,3519	-0,1213	-0,0742
	Tercer cuartil (Q3)	0,7876	0,3421	0,1691
	Valor máximo	3,9839	1,5828	2,0066
Coefficientes estimados del modelo	intercepto/ pendiente	3,258498/ 0,003813	2,759684/ -0,001735	2,7453333/ -0,0005768
	Std. Error	0,708540/ 0,003850	0,242954/ 0,001320	0,2516594/ 0,0012499
	t-value	4,599/ 0,990	11,359/ -1,314	10,909/ -0,461
	Pr(> t)	0,000174/ 0,333828	3,56E ⁻¹⁰ / 0,2036	2,42E ⁻¹⁰ / 0,649
Ajuste general del modelo	Desviación estándar	1,719	0,5893	0,6358
	GL	20	20	22
	R ²	0,04675	0,07951	0,009587
	Adjusted-R ²	-0,0009142	0,03349	-0,03543
	F	0,9808	1,728	0,213
	p-value	0,3338	0,2036	0,649

La Figura 2 muestra la representación del cociente DQO/DBO₅ en función del tiempo para cada industria. A partir de los p-valor obtenidos en cada caso ($p > 0.05$) no se puede concluir que exista una relación lineal al aumento o a la disminución de la relación DQO/DBO₅ con el tiempo.

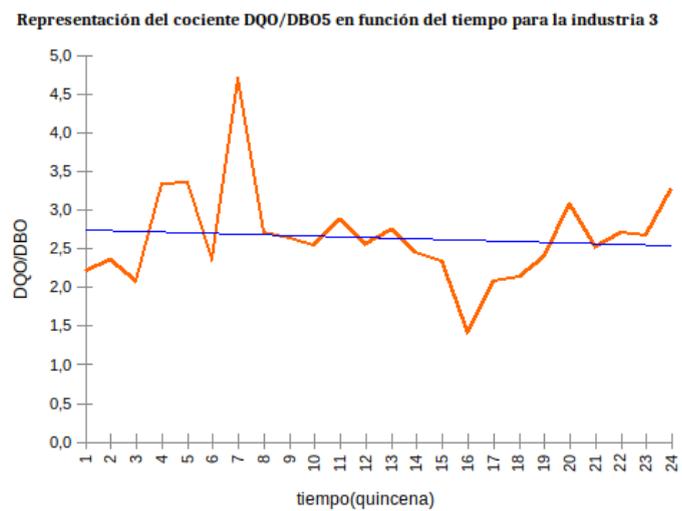
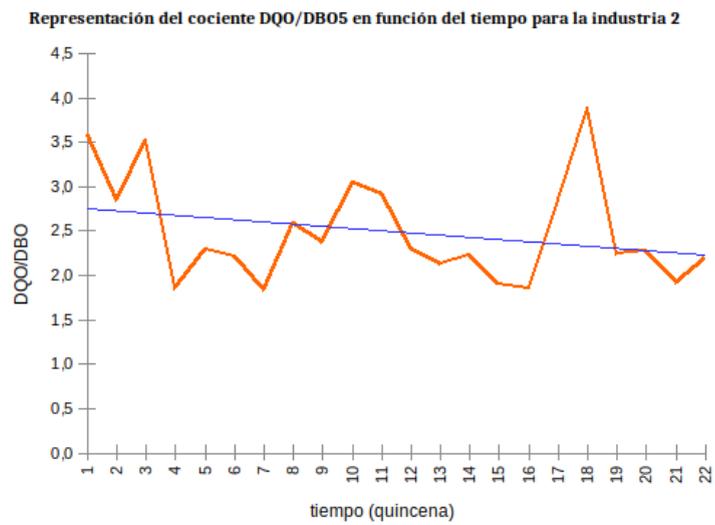
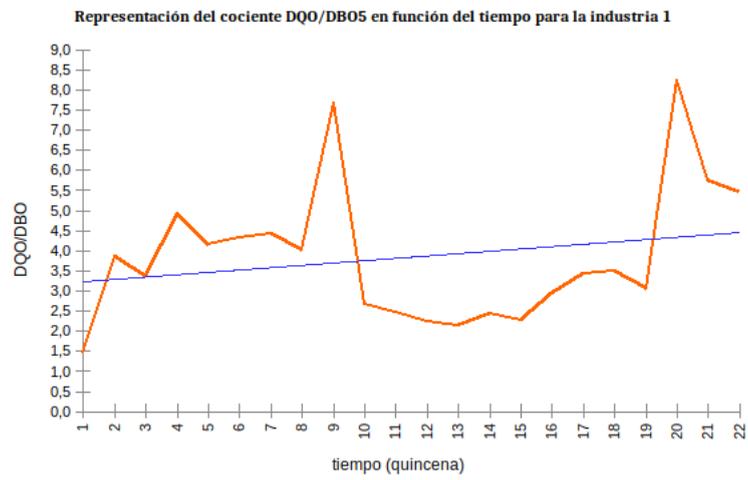


Figura 2. Representación del cociente DQO/DBO en función del tiempo [(incluye línea de tendencia del modelo de regresión lineal simple para cada industria (relación no significativa)]

El test de Durbin-Watson es una prueba estadística utilizada para determinar si hay autocorrelación serial (dependencia temporal) en los residuos de un modelo de regresión lineal simple. Si el valor p es menor que el nivel de significancia elegido (por ejemplo, 0.05), se puede concluir que hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula de ausencia de autocorrelación serial en los residuos y afirmar que hay autocorrelación serial presente. Por el contrario, si el valor p es mayor que el nivel de significancia elegido, se puede concluir que no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula y afirmar que no hay autocorrelación serial presente en los residuos. El resultado de la prueba se presenta en la Tabla 10. En la primera fila se observa la autocorrelación calculada en el retardo correspondiente (en este caso el lag es 1), la segunda muestra el estadístico de Durbin-Watson (D-W) y en la tercera se incluyen los p-valor correspondientes. Los valores de autocorrelación obtenidos en cada caso, asociados a valores p superiores al nivel de significancia considerado, indican que no hay evidencia de autocorrelación positiva en los residuos del modelo, pudiéndose asumir que las variaciones son independientes del tiempo.

Tabla 10: Resultado de la prueba de Durbin-Watson para autocorrelación serial

INDUSTRIA	1	2	3
Autocorrelación	0.2759389	0.1860209	0.1130506
Estadístico DW	1.374688	1.526272	1.676591
p-valor	0.09	0.188	0.318
Alternative hypothesis: $\rho \neq 0$			

3.3 Tratamiento de los datos y discusión

Abreviaturas utilizadas en los cuadros resumen de los modelos de regresión lineal simple y de regresión lineal múltiple:

SS = Suma de Cuadrados por su sigla en inglés

df = grados de libertad

MS = Cuadrado medio

St. Err. = Error Estándar

Coef = Coeficiente de regresión

Beta = Coeficiente estandarizado para que sea comparable entre las distintas covariables que se miden en unidades distintas

t = estadístico del test de Student

Root MSE = raíz cuadrada del MS

INDUSTRIA N ° 1

Regresión Lineal Simple.



El análisis de regresión lineal realizado utilizó como variable dependiente o de respuesta, la DBO_5 y como variable explicativa la DQO. Ambas variables refieren a la determinación de las concentraciones de materia orgánica contenidas en el efluente de la industria N ° 1. El Cuadro 1.1 incluye los estadísticos del análisis

A continuación se presenta el Gráfico 1.1, que permite *a priori* formar una idea aproximada sobre el tipo de relación existente entre ambas variables.

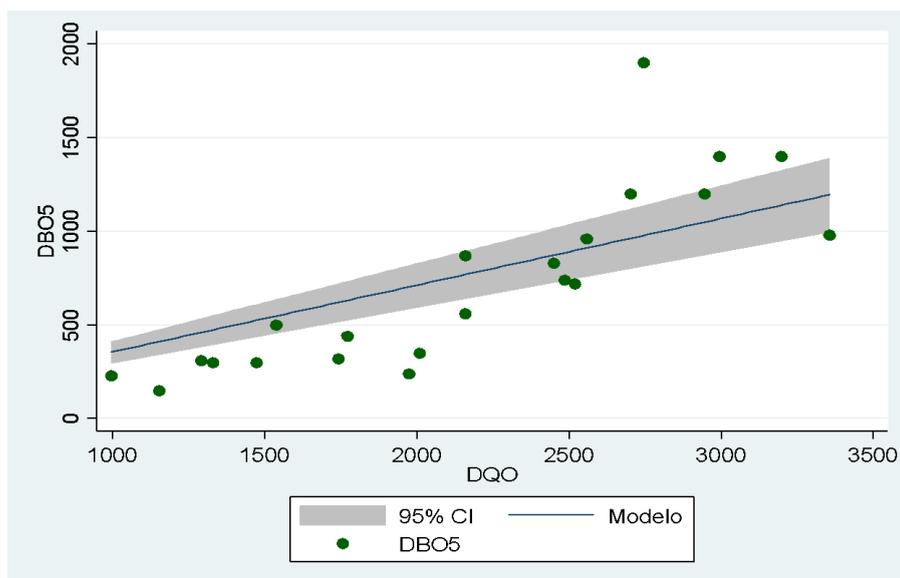


Gráfico 1.1. Gráfico de dispersión de los datos para la industria 1

Se observa una relación positiva entre ambas variables, a medida que aumenta la variable DQO, también aumenta en promedio la DBO_5 en el efluente vertido.

En función de lo anteriormente dicho, se presenta en el Cuadro 1.2 el resumen del modelo de regresión lineal simple:

Cuadro 1.2. Resumen del modelo de regresión lineal simple para la industria N ° 1

```
. regress dbo5 dgo, noconstant
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	22
-----+-----				F(1, 21) =	155.28
Model	14265753.5	1	14265753.5	Prob > F	= 0.0000
Residual	1929246.53	21	91868.8826	R-squared	= 0.8809
-----+-----				Adj R-squared =	0.8752
Total	16195000	22	736136.364	Root MSE	= 303.1

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
-----+-----					
dgo	.3558522	.0285566	12.46	0.000	.2964655 .415239

Con este modelo se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores extremos y se corrió nuevamente obteniéndose el modelo de regresión lineal simple con los residuos estandarizados (Cuadro 1.3)

Cuadro 1.3. Modelo de regresión lineal simple final

```
. regress dbo5 dgo, noconstant
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	21
-----+-----				F(1, 20) =	227.92
Model	11569772	1	11569772	Prob > F	= 0.0000
Residual	1015228.05	20	50761.4024	R-squared	= 0.9193
-----+-----				Adj R-squared =	0.9153
Total	12585000	21	599285.714	Root MSE	= 225.3

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
-----+-----					
dgo	.3317461	.0219741	15.10	0.000	.285909 .3775832

Como se puede observar, el coeficiente de determinación está indicando que el 91,53 % de la variabilidad de la DBO₅ se explica por la variable DQO. Es posible entonces establecer que la predicción de la DBO₅ en una muestra, mejora en un 91,53% conociendo el valor de la DQO, que al utilizar como pronóstico el valor medio de la DBO₅.

El Gráfico (1.2) corresponde a la representación de los cuantiles de los residuales estandarizados respecto de los cuantiles de la Distribución Normal, denominado gráfico Q-Q. El gráfico Q-Q muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan una distribución normal.

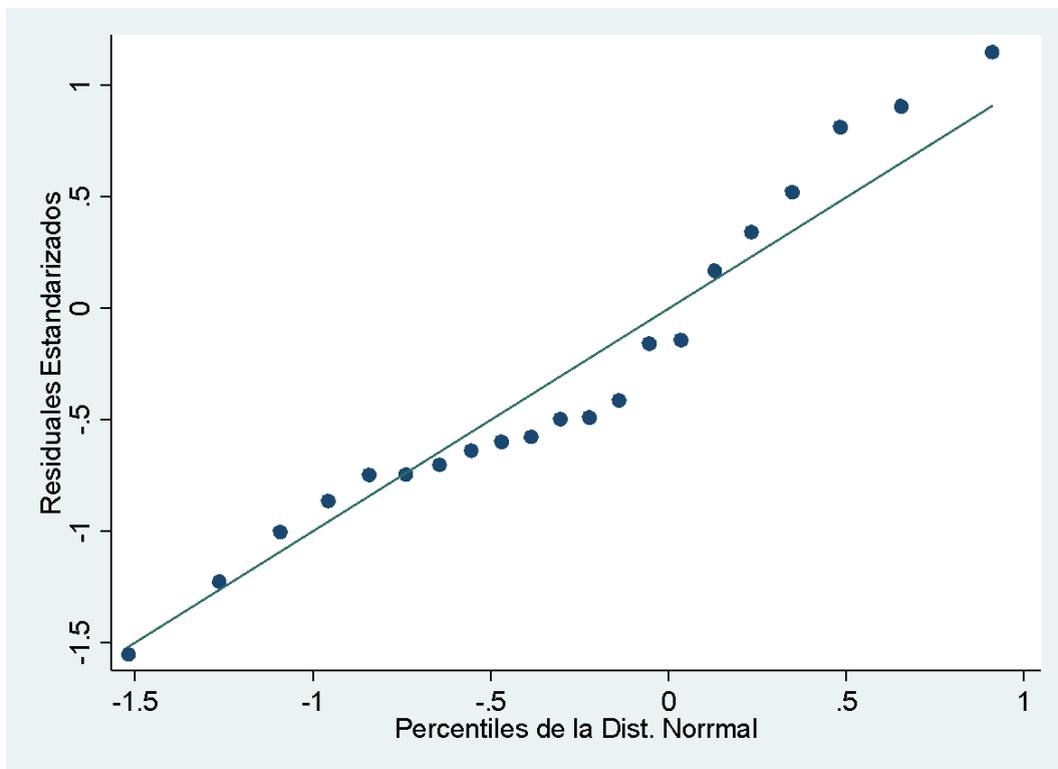


Gráfico 1.2. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal simple de la industria 1

A través del resumen del ANOVA, se analiza si existe o no relación significativa entre las variables. El valor de probabilidad para la prueba estadística que se ha obtenido ($p < 0.0001$) implica que r^2 es mayor que cero y que, en consecuencia, la variable explicativa (DQO) puede utilizarse para hacer predicciones sobre la variable dependiente (DBO).

En el Cuadro 1.3 aparecen los estadísticos t y sus niveles críticos, que nos permiten contrastar la hipótesis nula de que los coeficientes de regresión valen cero en la población. El estadístico t se distribuye según el modelo de probabilidad t-Student con $n-2$ grados de libertad. A partir de los resultados del estadístico se puede concluir que la pendiente poblacional de la recta de regresión es significativamente distinta de cero, lo cual nos permite afirmar que existe una relación lineal significativa entre la DQO y la DBO_5 .

En el Cuadro 1.3 se visualizan los coeficientes de la recta de regresión la que puede expresarse de la siguiente forma:

<p>Modelo: Lineal</p> <p>Ecuación: $DBO = 0.33175 * DQO$</p>

con un intervalo de confianza 95% para la pendiente entre 0.285909 y 0.3775832.

Este modelo corresponde a una relación DQO/DBO, $1/K = 3,01$. Del modelo obtenido, dentro de los límites ofrecidos por las observaciones válidas, la pendiente de la recta representa el cambio medio que se produce en el valor de DBO_5 por cada unidad de cambio producido en la

DQO. Vale decir que cada vez que la DBO₅ se incrementa en 1 mg/L, la DQO aumenta 3,01 mg/L.

Regresión Lineal Múltiple

=====

Con la finalidad de conocer las posibles relaciones que puedan existir entre las distintas variables se utilizó el método explicativo de dependencia: Análisis de Regresión Lineal Múltiple. De este modo es posible analizar simultáneamente el efecto de varias variables y obtener estimaciones del efecto de cada una corregido o ajustado por las otras.

La interacción entre dos variables o factores indica que los efectos de ambas no son aditivos: cuando se dan juntos su efecto no es la suma de los efectos que tienen cuando están por separado, por lo que si en un determinado estudio se encuentra interacción entre dos factores, no tiene sentido estimar solamente los efectos de los factores por separado. A la interacción positiva, es decir cuando el efecto de los factores actuando juntos es mayor que la suma de efectos actuando por separado, se le denomina potenciación o sinergia y a la interacción negativa; inhibición.

Cuadro 1.4. Resumen del modelo de regresión lineal múltiple para la industria N ° 1

regress dbo dco ph cromo aceites y grasas sulfuros sólidos sedimentables lhr, noconstant beta					
Source	SS	df	MS		
				Number of obs =	22
				F(6, 16) =	98.92
Model	15769871.5	6	2628311.92	Prob > F =	0.0000
Residual	425128.486	16	26570.5304	R-squared =	0.9737
				Adj R-squared =	0.9639
Total	16195000	22	736136.364	Root MSE =	163
dbo	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
dco	.512696	.0665413	7.70	0.000	.7470737
ph	-131.7933	21.909	-6.02	0.000	-.0462253
cromo	.0462683	36.00678	0.00	0.999	.0018247
aceitesygr~s	9.152095	2.470637	3.70	0.002	1.215646
sulfuros	5.416884	2.399153	2.26	0.038	.2120896
solidossed~r	-13.19673	11.76627	-1.12	0.279	-1.422441

Con este modelo (Cuadro 1.4) se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores extremos y se corrió nuevamente obteniéndose el modelo de regresión lineal múltiple definitivo:

Cuadro 1.5. modelo de regresión lineal múltiple final para la industria N ° 1

```
. regress dbo5 dqo ph cromosulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 20	
-----+-----				F(6, 14) = 141.65	
Model	15131251.6	6	2521875.27	Prob > F = 0.0000	
Residual	249248.394	14	17803.4567	R-squared = 0.9838	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9768	
Total	15380500	20	769025	Root MSE = 133.43	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
dqo	.4360743	.063841	6.83	0.000	.6525669
ph	-85.03003	27.06412	-3.14	0.007	-.0301191
cromo	-12.14466	38.53312	-0.32	0.757	-.4915832
aceites	5.680759	2.351723	2.42	0.030	.7712275
sulfuros	17.92481	6.998472	2.56	0.023	.5045847
sólidos	-6.674946	13.09975	-0.51	0.618	-.7382733

MODELO FINAL:

```
. regress dbo5 dqo ph aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 20	
-----+-----				F(5, 15) = 180.82	
Model	15129483.1	5	3025896.62	Prob > F = 0.0000	
Residual	251016.901	15	16734.4601	R-squared = 0.9837	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9782	
Total	15380500	20	769025	Root MSE = 129.36	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
dqo	.4377252	.061686	7.10	0.000	.6550375
ph	-87.61472	25.00541	-3.50	0.003	-.0310347
aceites	5.557929	2.248502	2.47	0.026	.754552
sulfuros	16.67748	5.596039	2.98	0.009	.4694722
sólidos	-10.74231	2.1811	-4.93	0.000	-1.188139

Con la población de datos disponible, se van retirando variables gradualmente (primero la variable con mayor p) para poder reconocer todas las variables significativas. En este caso, al retirar el cromo (p=0.757) se identifican como variables significativas en el modelo final: DQO, pH, sulfuros, aceites y grasas y sólidos sedimentables 1 hora. En función de que el coeficiente beta indica la intensidad y la dirección de la relación entre la DBO₅ (variable dependiente, VD) y cada variable independiente (DQO, pH, sulfuros, aceites y grasas y sólidos sedimentables 1 h., VI, en cada caso) se concluye

para el caso particular de la DQO que al aumentar los valores de esta variable, aumentan los de DBO_5 (beta mayor que cero). Este procedimiento se reitera de aquí en más en todas las instancias en las que se realice el análisis de regresión lineal múltiple.

El Gráfico 1.3 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan aproximadamente una distribución normal.

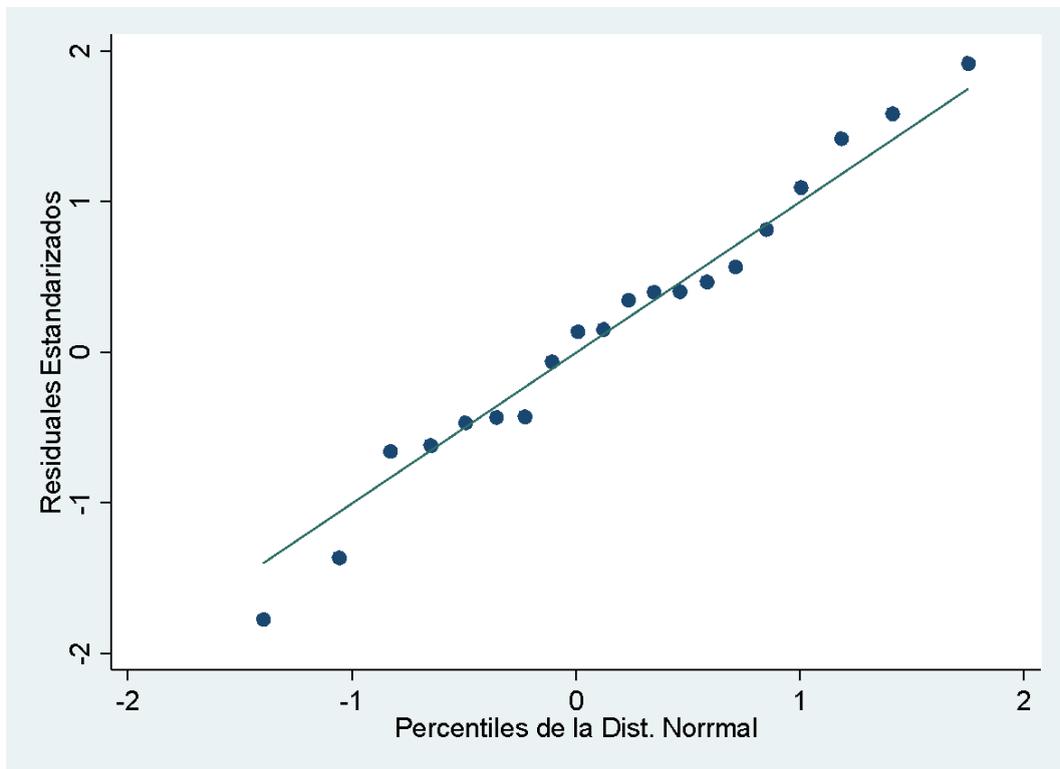


Gráfico 1.3. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal múltiple de la industria 1

Se concluye que aún mejorado el ajuste al retirar las observaciones con residuales fuera del rango -2 a +2, no hay cambios sustanciales en el r^2 (de 0.9838 a 0.9837).

El modelo final, retiene todas las variables menos el cromo($p > 0.05$). (Cuadro 1.5.)

INDUSTRIA N ° 2

Regresión Lineal Simple.

En el análisis de regresión lineal se utilizó como variable dependiente o de respuesta la DBO_5 y como variable explicativa la DQO. Ambas variables refieren a la determinación de las concentraciones de materia orgánica contenidas en el efluente de la industria N ° 2. El cuadro 2.1 incluye los estadísticos del análisis. A continuación se presenta el gráfico de dispersión de los datos (Gráfico 2.1). A partir de éste, puede inferirse a priori de manera aproximada, el tipo de relación existente entre ambas variables.

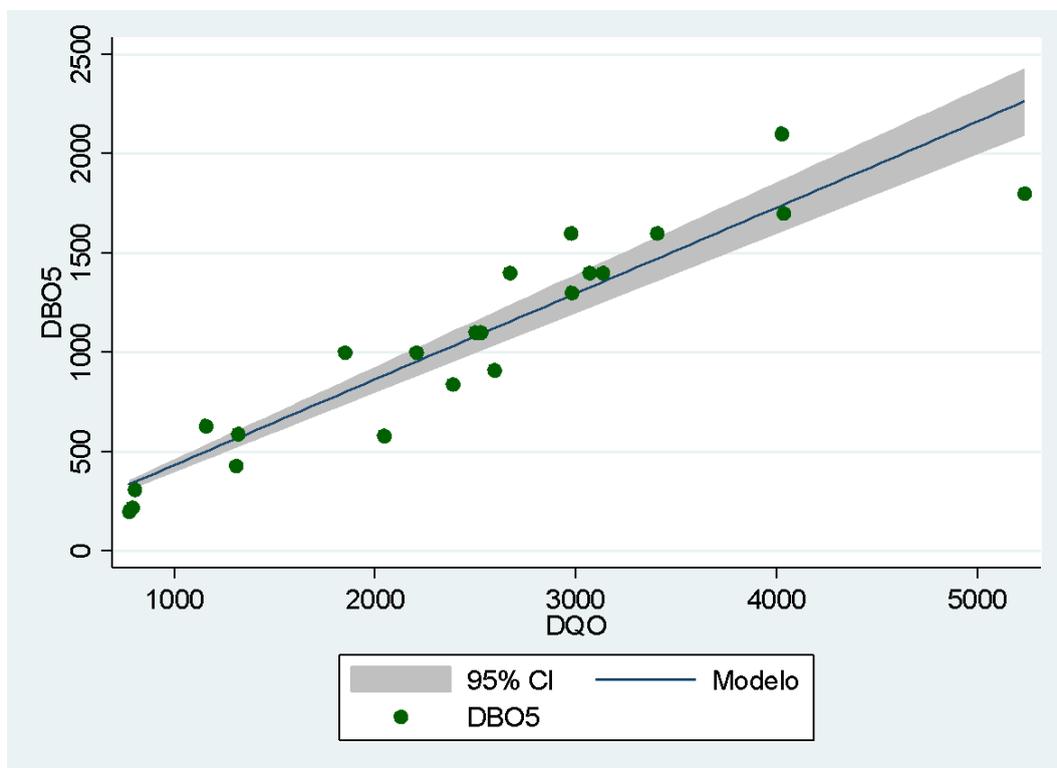


Gráfico 2.1. Gráfico de dispersión de los datos para la industria 2

A simple vista, existe una relación positiva entre ambas variables, a medida que aumenta la variable DQO, también aumenta en promedio la DBO_5 en el efluente vertido.

En el Cuadro 2.2 se presenta el resumen del modelo de regresión lineal simple.

Cuadro 2.2. Resumen del modelo de regresión lineal simple para la industria N ° 2

```
. regress dbo5 dgo, noconstant
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 22	
-----+-----				F(1, 21) = 768.29	
Model	29819435.8	1	29819435.8	Prob > F = 0.0000	
Residual	815064.208	21	38812.5813	R-squared = 0.9734	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9721	
Total	30634500	22	1392477.27	Root MSE = 197.01	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
-----+-----					
dgo	.4321012	.0155891	27.72	0.000	.3996818 .4645206

Con este modelo se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores originales y se corrió nuevamente obteniéndose el modelo de regresión lineal simple definitivo (Cuadro 2.3).

Cuadro 2.3. Modelo de regresión lineal simple con residuos estandarizados

```
. regress dbo5 dgo, noconstant
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 21	
-----+-----				F(1, 20) = 962.14	
Model	26836646	1	26836646	Prob > F = 0.0000	
Residual	557854.001	20	27892.7001	R-squared = 0.9796	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9786	
Total	27394500	21	1304500	Root MSE = 167.01	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
-----+-----					
dgo	.4503617	.0145192	31.02	0.000	.4200751 .4806482

Como se puede observar, el coeficiente de determinación está indicando que el 97,86 % de la variabilidad de la DBO₅ se explica por la variable DQO. En este caso es posible establecer que la predicción de la concentración de materia orgánica en una muestra (expresada como DBO₅) mejora en un 97,86 % conociendo el valor de DQO, que al utilizar como pronóstico el valor medio de la DBO₅. El Gráfico 2.2 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan aproximadamente una distribución normal.

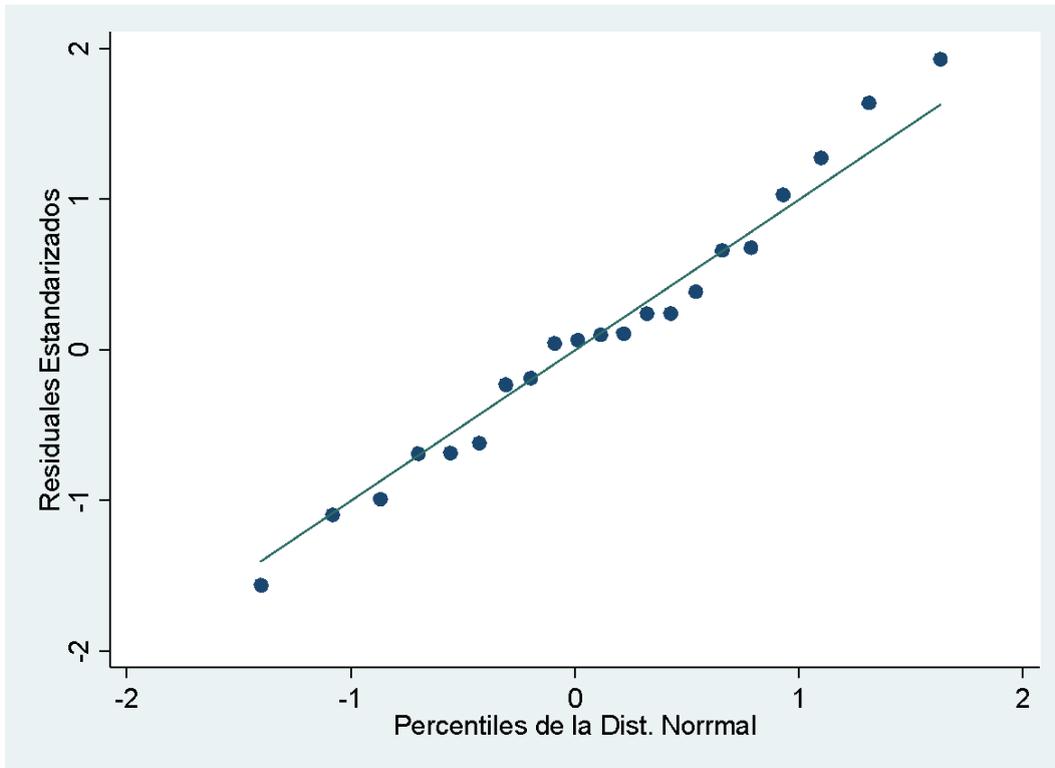


Gráfico 2.2. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal simple de la industria 2

A través del resumen del ANOVA, se analiza si existe o no relación significativa entre las variables. El valor de probabilidad para la prueba estadística que se ha obtenido ($p < 0.0001$) implica que r^2 es mayor que cero y que, en consecuencia, la variable explicativa (DQO) puede utilizarse para hacer predicciones sobre la variable dependiente (DBO). En el cuadro 2.3 aparecen los estadísticos t y sus niveles críticos, que nos permiten contrastar la hipótesis nula de que los coeficientes de regresión valen cero en la población. El estadístico t se distribuye según el modelo de probabilidad t-Student con $n-2$ grados de libertad. A partir de los resultados del estadístico se puede concluir que la pendiente poblacional de la recta de regresión es significativamente distinta de cero, lo cual nos permite afirmar que existe una relación lineal significativa entre la DQO y la DBO_5 .

En el Cuadro 2.3 se visualizan los coeficientes de la recta de regresión la que puede expresarse de la siguiente forma:

<p>Modelo: Lineal</p> <p>Ecuación: $DBO = 0.45037 * DQO$</p>

con un intervalo de confianza 95% para la pendiente entre 0.4200751 y 0.4806482.

Este modelo corresponde a una relación DQO/DBO, $1/K = 2,22$. Del modelo obtenido, dentro de los límites ofrecidos por las observaciones válidas, la pendiente de la recta representa el cambio medio que se produce en el valor de DBO_5 por cada unidad de cambio producido en la DQO. Vale decir que cada vez que la DBO_5 se incrementa en 1 mg/L, la DQO aumenta 2,22 mg/L.

Regresión Lineal Múltiple

Cuadro 2.4. Resumen del modelo de regresión lineal múltiple para la industria N ° 2

```
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 22	
-----+-----				F(6, 16) = 144.99	
Model	30081237.1	6	5013539.51	Prob > F = 0.0000	
Residual	553262.913	16	34578.9321	R-squared = 0.9819	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9752	
Total	30634500	22	1392477.27	Root MSE = 185.95	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta

dqo	.3213073	.0679773	4.73	0.000	.6889428
ph	20.70564	15.26056	1.36	0.194	.0149721
cromo	-69.05598	38.52428	-1.79	0.092	-.1752574
aceites	.9962506	.4518219	2.20	0.042	.2842662
sulfuros	2.870798	3.409616	0.84	0.412	.0756845
sólidos	51.21043	49.9854	1.02	0.321	.1030569

Con este modelo (Cuadro 2.4) se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores originales y se corrió nuevamente obteniéndose el modelo de regresión lineal múltiple definitivo:

Cuadro 2.5. modelo de regresión lineal múltiple final para la industria N ° 2

```
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 20	
-----+-----				F(6, 14) = 246.41	
Model	24601542.1	6	4100257.02	Prob > F = 0.0000	
Residual	232957.878	14	16639.8484	R-squared = 0.9906	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9866	
Total	24834500	20	1241725	Root MSE = 129	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta

dqo	.3884187	.064554	6.02	0.000	.7541416
ph	2.378507	12.96587	0.18	0.857	.0017976
cromo	-59.19523	26.82687	-2.21	0.045	-.1614694
aceites	.8632571	.3732215	2.31	0.036	.2584888
sulfuros	2.987392	2.370129	1.26	0.228	.0781399
sólidos	28.71684	37.80667	0.76	0.460	.0621623

```
. regress dbo5 dqo cromos aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 20	
-----+-----				F(5, 15) = 316.05	
Model	24600982.2	5	4920196.43	Prob > F = 0.0000	
Residual	233517.835	15	15567.8557	R-squared = 0.9906	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9875	
Total	24834500	20	1241725	Root MSE = 124.77	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
dqo	.398345	.0340501	11.70	0.000	.7734141
cromos	-57.98115	25.14632	-2.31	0.036	-.1581577
aceites	.8243383	.2970014	2.78	0.014	.2468352
sulfuros	2.914161	2.25976	1.29	0.217	.0762244
sólidos	26.02057	33.69192	0.77	0.452	.0563258

```
. regress DBO5 DQO CROMO ACEITES SULFUROS if INDUSTRIA ==2 & (res_mul2> -2 & res_mul2< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 20	
-----+-----				F(4, 16) = 405.13	
Model	24591696.5	4	6147924.14	Prob > F = 0.0000	
Residual	242803.453	16	15175.2158	R-squared = 0.9902	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9878	
Total	24834500	20	1241725	Root MSE = 123.19	

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.4049582	.0325376	12.45	0.000	.7862541
CROMO	-47.84535	21.17766	-2.26	0.038	-.1305098
ACEITES	.770205	.2849491	2.70	0.016	.2306258
SULFUROS	2.939782	2.230841	1.32	0.206	.0768946

MODELO FINAL:

```
. regress DBO5 DQO CROMO ACEITES if INDUSTRIA ==2 & (res_mul2> -2 & res_mul2< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 20	
-----+-----				F(3, 17) = 517.19	
Model	24565343.7	3	8188447.89	Prob > F = 0.0000	
Residual	269156.318	17	15832.7246	R-squared = 0.9892	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9872	
Total	24834500	20	1241725	Root MSE = 125.83	

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.4211677	.0307686	13.69	0.000	.8177261
CROMO	-47.05792	21.62297	-2.18	0.044	-.1283619
ACEITES	.6609437	.2784631	2.37	0.030	.1979092

De los Cuadros 2.4 y 2.5 con el modelo que incluye todas las variables estudiadas, se concluye que al retirar los residuos, hay una leve mejora del r^2 (0,9819 a 0,9906).

El modelo final retiene las variables DQO, Aceites y Grasas y Cromo. Para el caso de las variables DQO y Aceites y Grasas se observa que al aumentar los valores en cada caso, aumentan los valores de DBO_5 (beta mayor que cero). En relación a la variable cromo, el efecto es inverso, al aumentar el valor de esta variable, disminuye el valor de la DBO_5 (beta menor que cero).

El Gráfico 2.3 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuos que presentan aproximadamente una distribución normal.

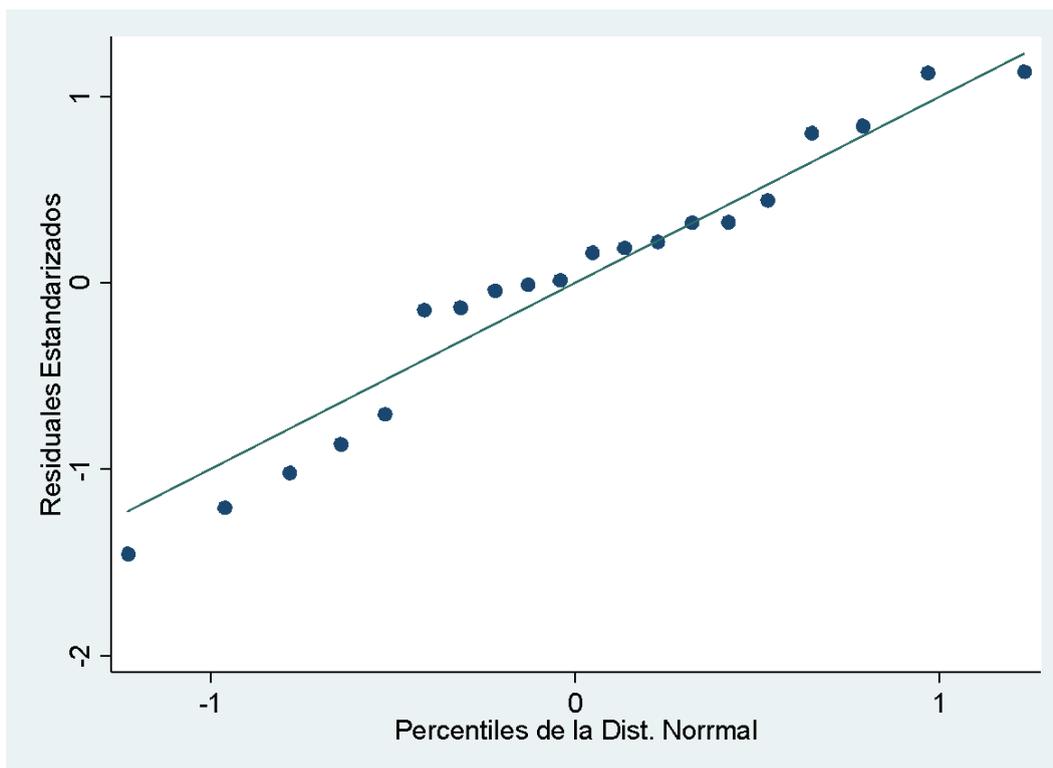


Gráfico 2.3. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal múltiple de la industria 2

Regresión Lineal Simple.



A continuación se presenta el estudio de regresión lineal para las variables DBO_5 y DQO para el efluente líquido residual de la industria N ° 3, siendo nuevamente la variable dependiente, la DBO_5 ; y la independiente, la DQO. El cuadro 3.1 incluye los estadísticos del análisis

A continuación se presenta el Gráfico 3.1, que permite a priori formar una idea aproximada sobre el tipo de relación existente entre ambas variables.

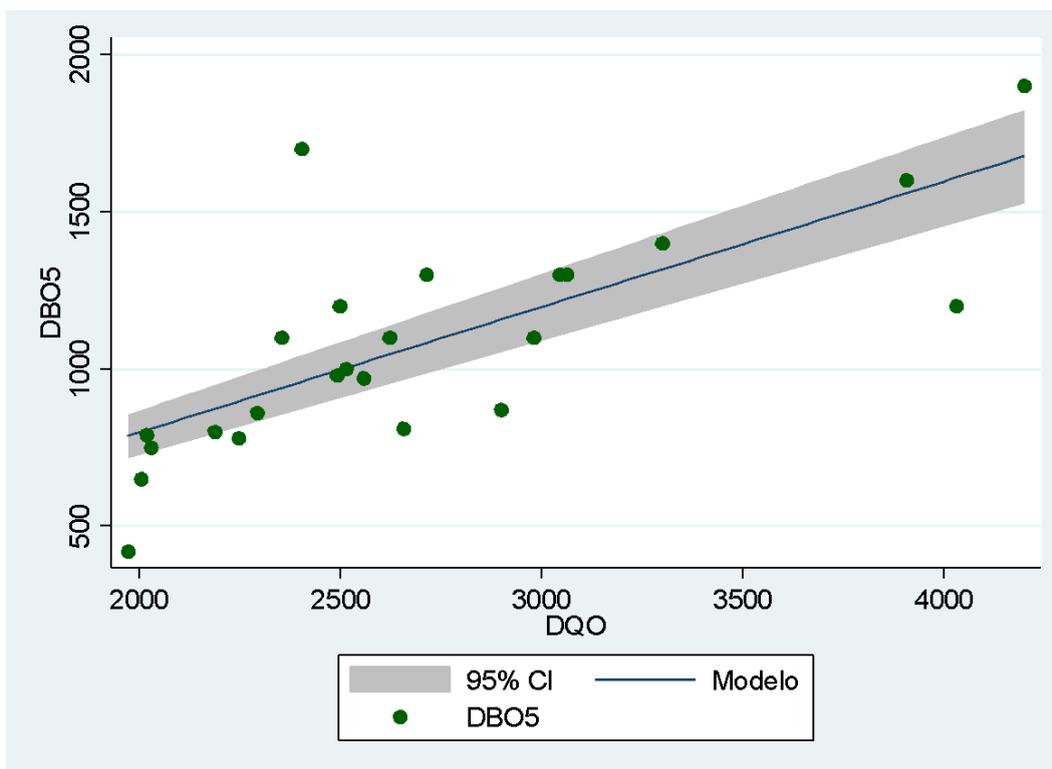


Gráfico 3.1. Gráfico de dispersión de los datos para la industria 3

Se aprecia una tendencia positiva entre ambas variables visualizándose que a medida que aumenta la DBO_5 , también aumenta la DQO.

En función de lo anteriormente dicho, se presenta el siguiente resumen del modelo de regresión lineal simple:

Cuadro 3.2. Resumen del modelo de regresión lineal simple para la industria N ° 3

```
. regress dbo5 dco, noconstant
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 24		
-----+-----				F(1, 23) =	544.75	
Model	29444620.6	1	29444620.6	Prob > F	= 0.0000	
Residual	1243179.39	23	54051.2778	R-squared	= 0.9595	
-----+-----				Adj R-squared	= 0.9577	
Total	30687800	24	1278658.33	Root MSE	= 232.49	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
-----+-----						
dco	.3989188	.0170917	23.34	0.000	.363562	.4342756

Con este modelo (Cuadro 3.2) se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores originales y se corrió nuevamente obteniéndose el modelo de regresión lineal simple definitivo:

Cuadro 3.3. Modelo de regresión lineal simple final

```
. regress dbo5 dco, noconstant
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 23		
-----+-----				F(1, 22) =	882.93	
Model	27121998.7	1	27121998.7	Prob > F	= 0.0000	
Residual	675801.342	22	30718.2428	R-squared	= 0.9757	
-----+-----				Adj R-squared	= 0.9746	
Total	27797800	23	1208600	Root MSE	= 175.27	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
-----+-----						
dco	.3889799	.0130907	29.71	0.000	.3618314	.4161285

Como se puede observar, el coeficiente de determinación está indicando que el 97,46 % de la variabilidad de la DBO₅ se explica por la variable DQO. Es posible entonces establecer que la predicción de la DBO₅ en una muestra, mejora en un 97,46% conociendo el valor de la DQO, que al utilizar como pronóstico el valor medio de la DBO₅.

El Gráfico 3.2 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan aproximadamente una distribución normal.

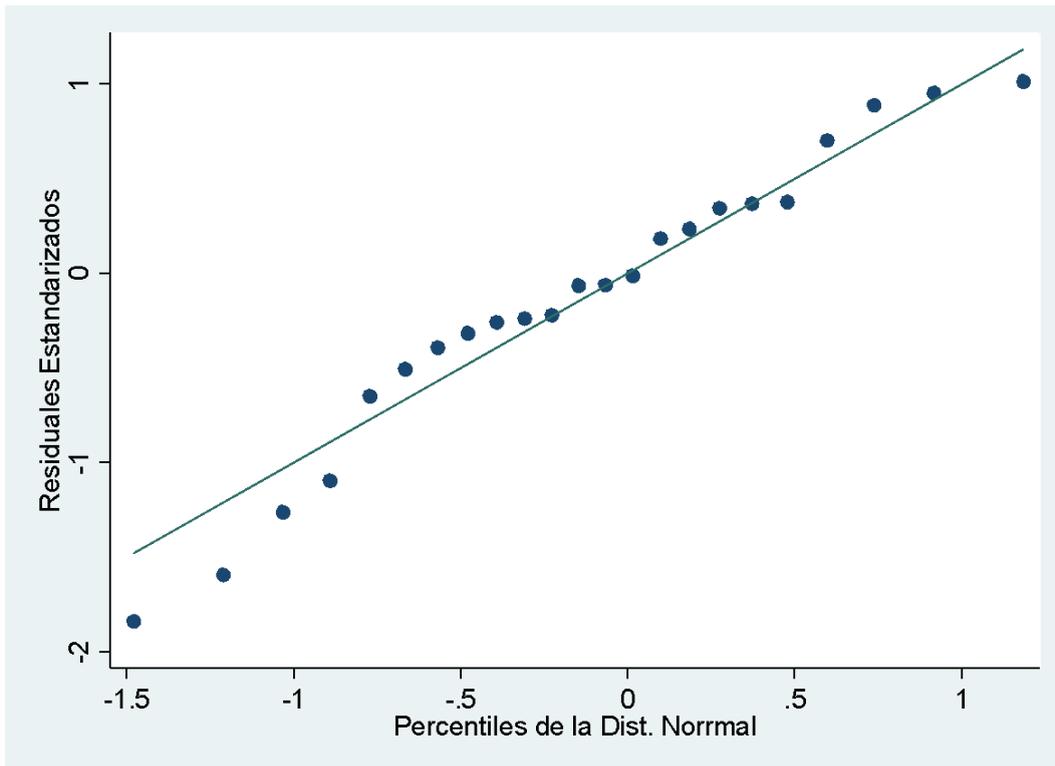


Gráfico 3.2. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal simple de la industria 3

En el Cuadro 3.3 aparecen los estadísticos t y sus niveles críticos, que nos permiten contrastar la hipótesis nula de que los coeficientes de regresión valen cero en la población. El estadístico t se distribuye según el modelo de probabilidad t-Student con $n-2$ grados de libertad. A partir de los resultados del estadístico se puede concluir que la pendiente poblacional de la recta de regresión es significativamente distinta de cero, lo cual nos permite afirmar que existe una relación lineal significativa entre la DQO y la DBO_5 .

En el Cuadro 3.3 se visualizan además los coeficientes de la recta de regresión la que puede expresarse de la siguiente forma:

<p>Modelo: Lineal Ecuación: $DBO = 0.38898 * DQO$</p>

con un intervalo de confianza 95% para la pendiente entre 0.3618314 y 0.4161285.

Este modelo corresponde a una relación DQO/DBO, $1/K = 2,57$. Por tanto, del modelo obtenido, dentro de los límites ofrecidos por las observaciones válidas, la pendiente de la recta representa el cambio medio que se produce en el valor de DBO_5 por cada unidad de cambio producido en la DQO. Vale decir que cada vez que la DBO_5 se incrementa en 1 mg/L, la DQO aumenta 2,57 mg/L.

Regresión Lineal Múltiple

Cuadro 3.4. Resumen del modelo de regresión lineal múltiple para la industria N ° 3

```
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 24	
-----+-----				F(6, 18) = 84.86	
Model	29639968.1	6	4939994.68	Prob > F = 0.0000	
Residual	1047831.91	18	58212.8839	R-squared = 0.9659	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9545	
Total	30687800	24	1278658.33	Root MSE = 241.27	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
dqo	.3535611	.1150757	3.07	0.007	.6407536
ph	4.958573	31.6483	0.16	0.877	.0098982
cromo	20.42036	17.79747	1.15	0.266	.2223733
aceites	.0091581	.5210067	0.02	0.986	.0030316
sulfuros	-.7022659	1.071645	-0.66	0.521	-.1163788
sólidos	5.46436	21.71575	0.25	0.804	.0451266

Con este modelo (Cuadro 3.4) se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores originales y se corrió nuevamente obteniéndose como se observa en el Cuadro 3.5, el modelo de regresión lineal múltiple definitivo:

Cuadro 3.5. modelo de regresión lineal múltiple final para la industria N ° 3

```
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 23	
-----+-----				F(6, 17) = 162.19	
Model	27320541.9	6	4553423.64	Prob > F = 0.0000	
Residual	477258.148	17	28074.0087	R-squared = 0.9828	
-----+-----				Adj R-squared = 0.9768	
Total	27797800	23	1208600	Root MSE = 167.55	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
dqo	.522975	.0883093	5.92	0.000	1.019588
ph	-33.75582	23.59638	-1.43	0.171	-.0713903
cromo	-10.14867	14.09737	-0.72	0.481	-.1140086
aceites	.0273212	.361837	0.08	0.941	.0097503
sulfuros	-1.622286	.7716809	-2.10	0.051	-.2901362
sólidos	14.92448	15.22586	0.98	0.341	.133192

```
. regress DBO5 DQO pH CROMO SULFUROS SÓLIDOS if INDUSTRIA ==3 & (res_mul3> -2 & res_mul3< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	23
-----+-----				F(5, 18) =	206.01
Model	27320381.8	5	5464076.36	Prob > F	= 0.0000
Residual	477418.202	18	26523.2335	R-squared	= 0.9828
-----+-----				Adj R-squared =	0.9781
Total	27797800	23	1208600	Root MSE	= 162.86

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.5251132	.0813026	6.46	0.000	1.023757
pH	-34.02652	22.66913	-1.50	0.151	-.0719628
CROMO	-10.17955	13.69671	-0.74	0.467	-.1143555
SULFUROS	-1.635152	.7315495	-2.24	0.038	-.2924373
SÓLIDOS	15.28446	14.05514	1.09	0.291	.1364046

```
. regress DBO5 DQO pH SULFUROS SOLIDOS if INDUSTRIA ==3 & (res_mul3> -2 & res_mul3< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	23
-----+-----				F(4, 19) =	263.59
Model	27305731.4	4	6826432.84	Prob > F	= 0.0000
Residual	492068.636	19	25898.3493	R-squared	= 0.9823
-----+-----				Adj R-squared =	0.9786
Total	27797800	23	1208600	Root MSE	= 160.93

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.4910566	.066363	7.40	0.000	.9573605
pH	-28.72371	21.26202	-1.35	0.193	-.0607479
SULFUROS	-1.489678	.696524	-2.14	0.046	-.2664201
SÓLIDOS	10.37981	12.26248	0.85	0.408	.0926336

```
. regress DBO5 DQO pH SULFUROS if INDUSTRIA ==3 & (res_mul3> -2 & res_mul3< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	23
-----+-----				F(3, 20) =	356.26
Model	27287174.9	3	9095724.98	Prob > F	= 0.0000
Residual	510625.058	20	25531.2529	R-squared	= 0.9816
-----+-----				Adj R-squared =	0.9789
Total	27797800	23	1208600	Root MSE	= 159.79

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.5074116	.0630365	8.05	0.000	.989246

pH		-30.16326	21.04315	-1.43	0.167		-0.0637924
SULFUROS		-1.624583	.6732229	-2.41	0.026		-.2905471

```
. regress DBO5 DQO SULFUROS if INDUSTRIA ==3 & (res_mul3> -2 & res_mul3< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	23
-----+-----					
				F(2, 21) =	507.86
Model	27234717.5	2	13617358.8	Prob > F	= 0.0000
Residual	563082.48	21	26813.4514	R-squared	= 0.9797
-----+-----					
				Adj R-squared =	0.9778
Total	27797800	23	1208600	Root MSE	= 163.75

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.4215093	.0200324	21.04	0.000	.8217716
SULFUROS	-1.360602	.6636045	-2.05	0.053	-.2433357

MODELO FINAL:

```
. regress DBO5 DQO if INDUSTRIA ==3 & (res_mul3> -2 & res_mul3< 2), noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	23
-----+-----					
				F(1, 22) =	882.93
Model	27121998.7	1	27121998.7	Prob > F	= 0.0000
Residual	675801.342	22	30718.2428	R-squared	= 0.9757
-----+-----					
				Adj R-squared =	0.9746
Total	27797800	23	1208600	Root MSE	= 175.27

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
-----+-----					
DQO	.3889799	.0130907	29.71	0.000	.7583525

El Gráfico 3.3 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan aproximadamente una distribución normal.

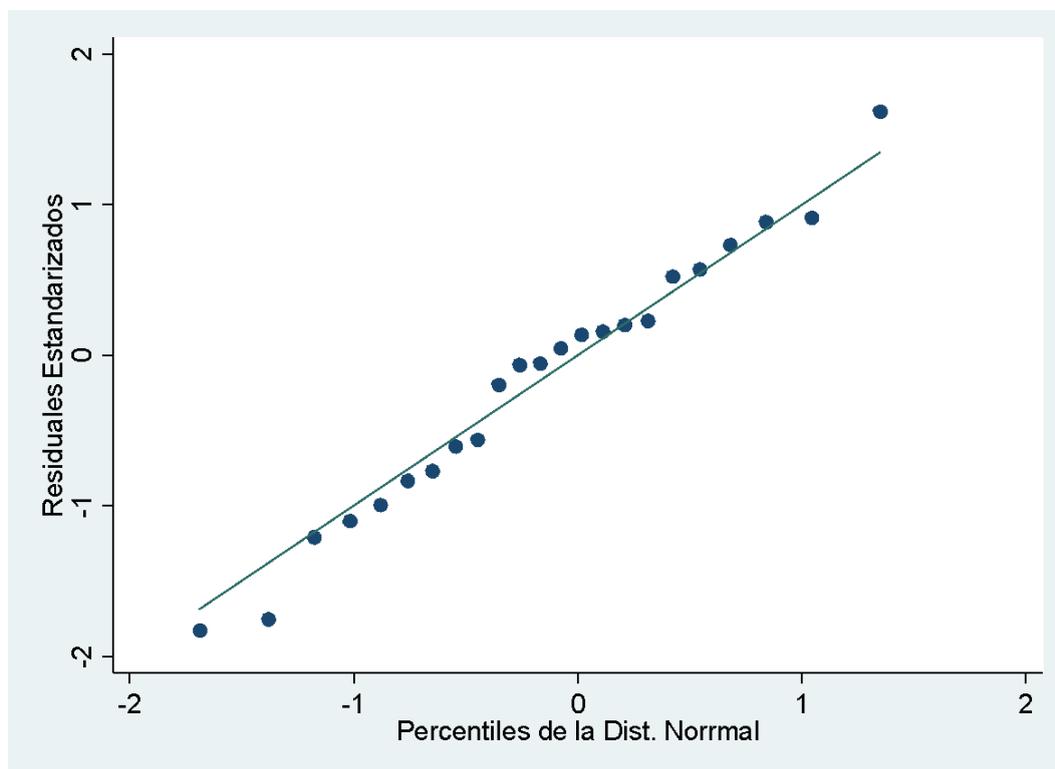


Gráfico 3.3. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal múltiple de la industria 3

La única variable significativa para los datos de la Industria 3 resulta ser la DQO.

Se concluye que al retirar los residuos fuera del intervalo ± 2 hay una mejora del r^2 (de 0,9659 a 0,9828).

El modelo final sólo retiene la variable DQO, se observa que al aumentar los valores de ésta, aumentan los valores de DBO_5 (beta mayor que cero).

RESULTADOS GLOBALES PARA LAS TRES INDUSTRIAS

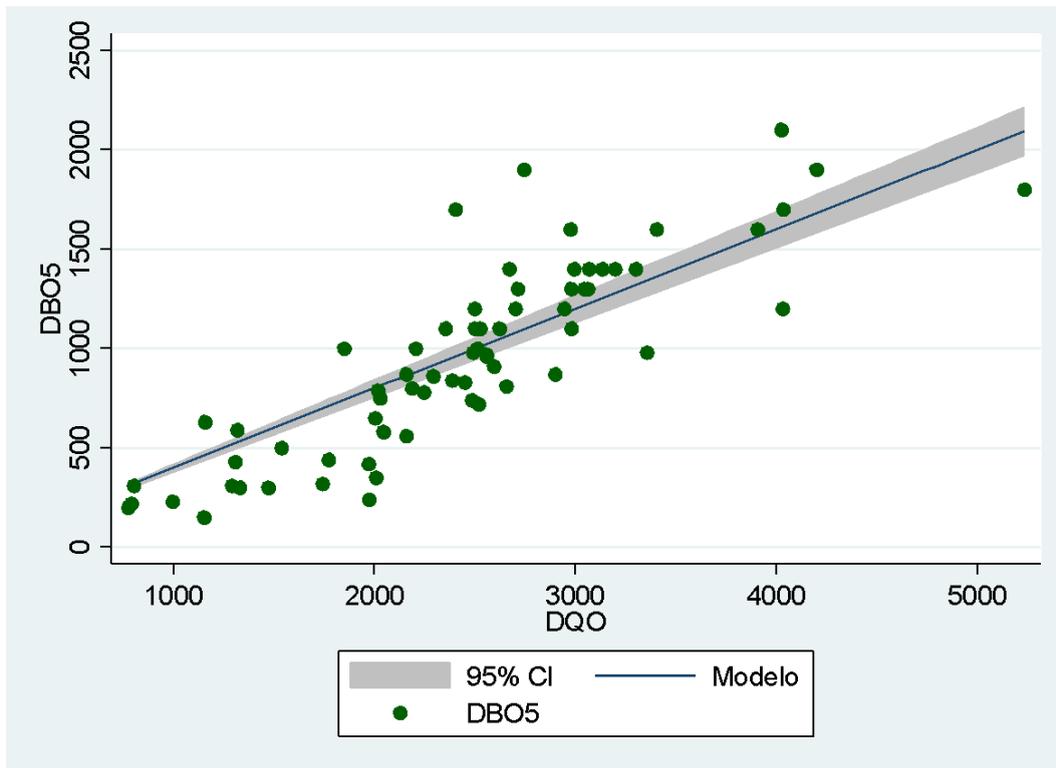


Gráfico 4.1. Gráfico de dispersión de los datos globales

Regresión Lineal Simple.

Cuadro 4.2. Resumen del modelo de regresión lineal simple para las tres industrias

```
. regress dbo5 dqo, noconstant
```

Source	SS	df	MS			
Model	73145450.5	1	73145450.5	Number of obs =	68	
Residual	4371849.47	67	65251.4846	F(1, 67) =	1120.98	
Total	77517300	68	1139960.29	Prob > F =	0.0000	
				R-squared =	0.9436	
				Adj R-squared =	0.9428	
				Root MSE =	255.44	

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
dqo	.3998978	.011944	33.48	0.000	.3760575	.4237382

Con este modelo (Cuadro 4.2) se identificaron los residuales no comprendidos en el intervalo (-2, +2), se eliminaron los valores extremos y se corrió nuevamente obteniéndose el modelo de regresión lineal simple definitivo:

Cuadro 4.3. Modelo de regresión lineal simple final

. regress dbo5 dqo, noconstant						
Source	SS	df	MS			
Model	68098777.1	1	68098777.1	Number of obs =	65	
Residual	2860922.91	64	44701.9205	F(1, 64) =	1523.40	
				Prob > F =	0.0000	
				R-squared =	0.9597	
				Adj R-squared =	0.9591	
				Root MSE =	211.43	

	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
dbo5						
dqo	.3933205	.0100772	39.03	0.000	.373189	.4134521

El Gráfico 4.2 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan aproximadamente una distribución normal.

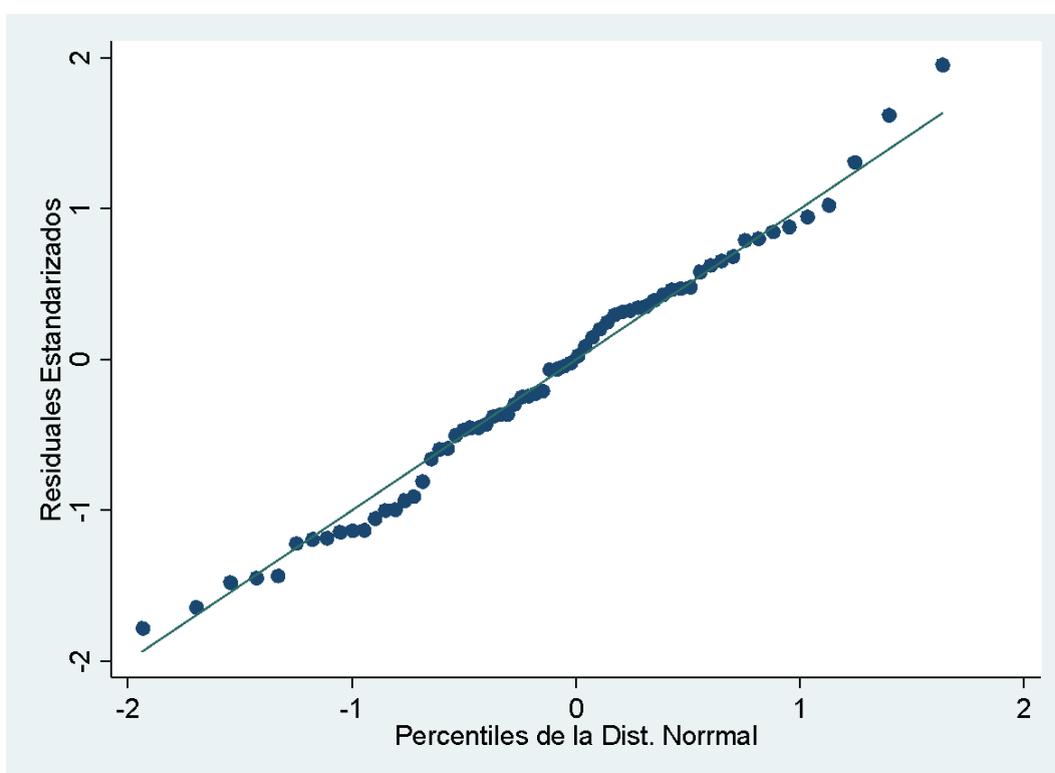


Gráfico 4.2. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal simple de los datos globales

En el Cuadro 4.3 se visualizan los coeficientes de la recta de regresión la que puede expresarse de la siguiente forma:

<p>Modelo: Lineal Ecuación: $DBO = 0.3933205 * DQO$</p>

con un intervalo de confianza 95% para la pendiente entre: 0,373189 - 0,4134521.

Lo que corresponde a una relación DQO/DBO = 2,54 para el intervalo de confianza definido por los límites [2,42; 2,68]

Regresión Lineal Múltiple.

Cuadro 4.4: Resumen del modelo de regresión lineal múltiple para las tres industrias

```
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS		
Model	73764675.5	6	12294112.6	Number of obs =	68
Residual	3752624.47	62	60526.2011	F(6, 62) =	203.12
				Prob > F =	0.0000
				R-squared =	0.9516
				Adj R-squared =	0.9469
Total	77517300	68	1139960.29	Root MSE =	246.02

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
dqo	.4279876	.0503235	8.50	0.000	.777364
ph	-22.12968	13.52266	-1.64	0.107	-.0226179
cromo	9.209169	12.61917	0.73	0.468	.2103665
aceites	.5568614	.3259795	1.71	0.093	.1409436
sulfuros	-.3726473	.7900062	-0.47	0.639	-.0344215
sólidos	-5.321871	4.688926	-1.13	0.261	-.3221561


```
. predict res_mul, rstandard
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sulfuros sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS		
Model	64603260.5	6	10767210.1	Number of obs =	63
Residual	1676439.49	57	29411.2192	F(6, 57) =	366.09
				Prob > F =	0.0000
				R-squared =	0.9747
				Adj R-squared =	0.9720
Total	66279700	63	1052058.73	Root MSE =	171.5

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
dqo	.5043375	.0395679	12.75	0.000	.8976747
ph	-38.33465	10.27387	-3.73	0.000	-.0419949
cromo	-16.65023	9.633383	-1.73	0.089	-.4187643
aceites	.4575875	.2291384	2.00	0.051	.1250547
sulfuros	.3275192	.7646042	0.43	0.670	.0231967
sólidos	3.80704	3.554391	1.07	0.289	.2545791


```
. regress dbo5 dqo ph cromo aceites sólidos, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS		
Model	64597864	5	12919572.8	Number of obs =	63
Residual	1681836	58	28997.1725	F(5, 58) =	445.55
				Prob > F =	0.0000
				R-squared =	0.9746
				Adj R-squared =	0.9724
Total	66279700	63	1052058.73	Root MSE =	170.29

dbo5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
dqo	.509525	.0374029	13.62	0.000	.9069079
ph	-38.90941	10.11392	-3.85	0.000	-.0426245
cromo	-15.86865	9.392189	-1.69	0.096	-.3991069
aceites	.4368474	.2223824	1.96	0.054	.1193866

solidos | 3.556448 3.481151 1.02 0.311 .2378218

Cuadro 4.5. modelo de regresión lineal múltiple final para las tres industrias y análisis de interacciones

MODELO FINAL:

. regress DBO5 DQO pH CROMO ACEITES if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta

Source	SS	df	MS	Number of obs =	63
Model	64567598.9	4	16141899.7	F(4, 59) =	556.26
Residual	1712101.13	59	29018.6633	Prob > F =	0.0000
				R-squared =	0.9742
				Adj R-squared =	0.9724
Total	66279700	63	1052058.73	Root MSE =	170.35

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.4968328	.0352925	14.08	0.000	.884317
pH	-38.6458	10.11437	-3.82	0.000	-.0423357
CROMO	-6.493122	1.999592	-3.25	0.002	-.1633063
ACEITES	.4662415	.2205949	2.11	0.039	.1274197

ANÁLISIS DE INTERACCIONES:

. regress DBO5 DQO c.pH#c.CROMO ACEITES if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta

Source	SS	df	MS	Number of obs =	63
Model	64579760.9	5	12915952.2	F(5, 58) =	440.68
Residual	1699939.11	58	29309.295	Prob > F =	0.0000
				R-squared =	0.9744
				Adj R-squared =	0.9721
Total	66279700	63	1052058.73	Root MSE =	171.2

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.4930905	.0359414	13.72	0.000	.8776562
pH	-38.05517	10.20617	-3.73	0.000	-.0416887
CROMO	-56.39738	77.49674	-0.73	0.470	-1.418431
c.pH#c.CROMO	6.822619	10.59134	0.64	0.522	1.257279
ACEITES	.4741447	.2220361	2.14	0.037	.1295796

. regress DBO5 DQO pH c.CROMO#c.ACEITES if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta

Source	SS	df	MS	Number of obs =	63
Model	64575894	5	12915178.8	F(5, 58) =	439.65
Residual	1703806.04	58	29375.9662	Prob > F =	0.0000
				R-squared =	0.9743
				Adj R-squared =	0.9721
Total	66279700	63	1052058.73	Root MSE =	171.39

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.4870143	.0400287	12.17	0.000	.866841
pH	-38.66176	10.1765	-3.80	0.000	-.0423532
CROMO	-.1021362	12.194	-0.01	0.993	-.0025688
ACEITES	.5657369	.2903764	1.95	0.056	.154611
c.CROMO#c.ACEITES	-.0193498	.0364134	-0.53	0.597	-.1668918

. regress DBO5 DQO CROMO c.pH#c.ACEITES if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta

Source	SS	df	MS	Number of obs = 63	
Model	64578003.1	5	12915600.6	F(5, 58)	= 440.21
Residual	1701696.92	58	29339.6021	Prob > F	= 0.0000
Total	66279700	63	1052058.73	R-squared	= 0.9743
				Adj R-squared	= 0.9721
				Root MSE	= 171.29

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.4937391	.0358654	13.77	0.000	.8788105
CROMO	-6.421822	2.014181	-3.19	0.002	-.1615131
pH	-38.11723	10.20881	-3.73	0.000	-.0417567
ACEITES	-1.589158	3.458707	-0.46	0.648	-.4343031
c.pH#c.ACEITES	.2796442	.4696002	0.60	0.554	.5667303

. regress DBO5 c.DQO#c.pH CROMO ACEITES if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta

Source	SS	df	MS	Number of obs = 63	
Model	64622567.9	5	12924513.6	F(5, 58)	= 452.36
Residual	1657132.09	58	28571.243	Prob > F	= 0.0000
Total	66279700	63	1052058.73	R-squared	= 0.9750
				Adj R-squared	= 0.9728
				Root MSE	= 169.03

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.2979137	.1476246	2.02	0.048	.5302592
pH	-37.69264	10.0596	-3.75	0.000	-.0412916
c.DQO#c.pH	.0262082	.0188949	1.39	0.171	.3692705
CROMO	-6.417035	1.984875	-3.23	0.002	-.1613927
ACEITES	.479364	.2190921	2.19	0.033	.131006

. regress DBO5 c.DQO#c.CROMO pH ACEITES if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta

Source	SS	df	MS	Number of obs = 63	
Model	64598917.9	5	12919783.6	F(5, 58)	= 445.83
Residual	1680782.14	58	28979.0024	Prob > F	= 0.0000
Total	66279700	63	1052058.73	R-squared	= 0.9746
				Adj R-squared	= 0.9725
				Root MSE	= 170.23

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.47661	.0402774	11.83	0.000	.8483223
CROMO	-36.9393	29.3548	-1.26	0.213	-.9290478
c.DQO#c.CROMO	.0091157	.0087685	1.04	0.303	.7763473
pH	-29.78188	13.22345	-2.25	0.028	-.0326255
ACEITES	.4776895	.220719	2.16	0.035	.1305484

```
. regress DBO5 c.DQO##c.ACEITES CROMO pH if res_mul> -2 & res_mul< 2, noconstant beta
```

Source	SS	df	MS	Number of obs = 63	
Model	64577255.7	5	12915451.1	F(5, 58)	= 440.01
Residual	1702444.26	58	29352.4873	Prob > F	= 0.0000
				R-squared	= 0.9743
				Adj R-squared	= 0.9721
				Root MSE	= 171.33

DBO5	Coef.	Std. Err.	t	P> t	Beta
DQO	.5103101	.0425675	11.99	0.000	.9083055
ACEITES	1.077604	1.088713	0.99	0.326	.2944999
c.DQO#c.ACEITES	-.0001773	.0003091	-0.57	0.568	-.1827392
CROMO	-6.61179	2.021675	-3.27	0.002	-.1662909
pH	-44.68914	14.64538	-3.05	0.003	-.0489561

Para el modelo de regresión lineal múltiple incluyendo todas las variables estudiadas (Cuadro 4.4) se concluye que al retirar los residuos hay una leve mejora del r^2 (de 0,9516 a 0,9747). Se observa además que las variables significativas resultaron: DQO, pH, aceites y grasas y cromo. Sin embargo, la mejora del r^2 lograda por la regresión múltiple con estas variables (DQO, pH grasas y aceites y cromo) es poco relevante frente al modelo con DQO como única variable (de 0.9597 a 0.9742).

En cuanto al análisis de interacciones (Cuadro 4.5), realizado con la metodología descrita en el punto 2.5, se concluye que no existen interacciones significativas (las combinaciones evaluadas evidencian un $p > 0.05$) por lo que el mejor modelo es el que retiene las variables DQO, pH, aceites y grasas, cromo. Para el caso de las variables DQO y Aceites y Grasas se observa que al aumentar los valores en cada caso, aumentan los valores de DBO_5 (beta mayor que cero). En relación a las variables pH y cromo, el efecto es inverso, al aumentar el valor de cada una de estas variables, disminuye el valor de la DBO_5 (beta menor que cero).

El Gráfico 4.3 (Q-Q) muestra un aceptable comportamiento de los residuales que presentan aproximadamente una distribución normal.

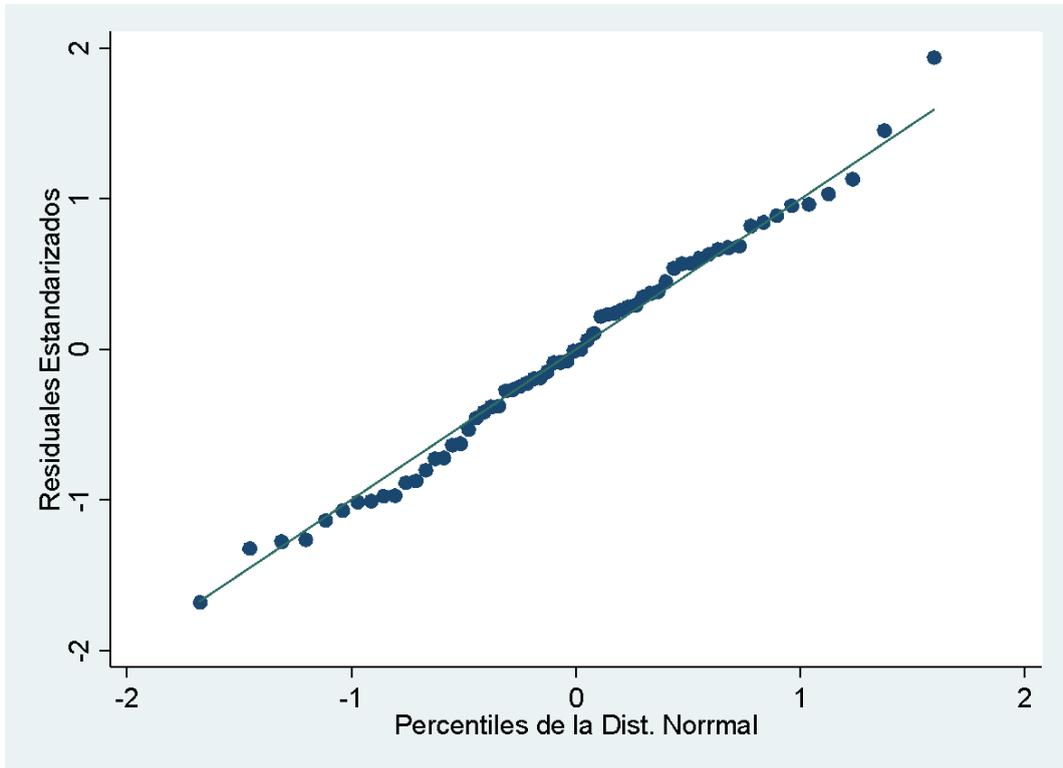


Gráfico 4.3. Gráfico Q-Q(Quantile-Quantile) para estudio de la normalidad de los residuos del modelo de regresión lineal múltiple de los datos globales

ANÁLISIS DE POTENCIA

El análisis de potencia realizado evalúa la relación entre la probabilidad $1-\beta$ (potencia estadística o probabilidad de rechazo de una H_0 falsa) y el tamaño de muestra en modelos con distinto número de variables independientes (que se indican en el gráfico con líneas de distinto color) y para una diferencia de 0,02 en el r^2 de los modelos (los valores observados en el Cuadro 4.4 oscilan entre 0,95 y 0,97) (Gráfico 4.4). Se destaca que para tamaños de muestra mayores a 60 datos la potencia ($1-\beta$) es mayor a 0,9 independientemente del número de variables independientes. En otras palabras, para el caso de estudio, un modelo de hasta 6 covariables puede distinguir una diferencia de 0,02 en el r^2 con un muy buen nivel de potencia para un tamaño de muestra semejante al utilizado en este caso, se concluye con este análisis de potencia a posteriori que el tamaño de la muestra fue adecuado para observar efectos significativos.

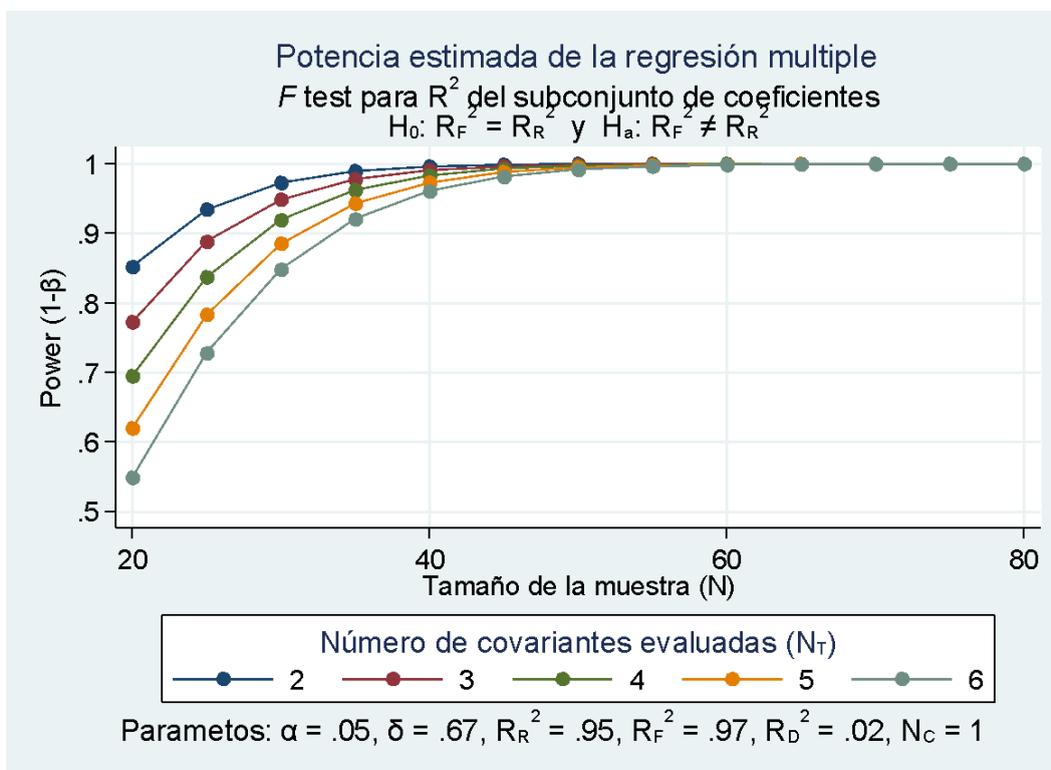


Gráfico 4.4. análisis de potencia de la regresión lineal múltiple para el total de la población

4. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

Usualmente, los efluentes líquidos residuales provenientes de las curtiembres se caracterizan por tener valores altos en la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y en la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5), así como una baja relación en DBO_5/DQO [25; 26].

En particular, la relación DBO_5/DQO permite determinar que cantidad de la DQO (materia orgánica e inorgánica contenida en la muestra) de un vertido es susceptible de ser depurada por los microorganismos en cinco días (DBO_5) y por tanto el carácter de biodegradabilidad del efluente. El tratamiento de las aguas residuales de este tipo de industria siempre ha sido problemático para lograr los estándares de efluentes deseados, debido a la existencia de una amplia variedad de compuestos químicos orgánicos bastante complejos y resistentes a la degradación biológica. Por esta razón, es permanente la evaluación que se hace de los sistemas de tratamiento actuales, en pos de alcanzar las eficiencias de remoción para los que fueron diseñados o de definir acciones correctivas cuando no se logran los resultados esperados.

Los cocientes DQO/DBO_5 obtenidos en los casos de estudio tienen una dispersión estadística baja, lo que valida los resultados obtenidos. La dispersión de la constante de biodegradabilidad (K) en el caso de la industria 1 es claramente más alta ($\pm 14\%$ con respecto al promedio) frente las industrias 2 y 3 ($\pm 7\%$). La explicación de este fenómeno puede asociarse a la presencia en mayor proporción, de sustancias inhibitorias en el efluente (en promedio, mayor contenido de cromo y sólidos sedimentables 1 hora que para las industrias 2 y 3) que inciden directamente en la determinación de la DBO_5 ³ la que sólo refleja una pequeña fracción del contenido orgánico presente en el efluente (sería oportuno hacer una caracterización que permita conocer de manera más completa, la composición del efluente en términos de las diferentes tasas de degradación de las fracciones de la DQO, o sea, determinar las fracciones biodegradables e inertes) [27].

En base a los resultados globales obtenidos, es posible entonces afirmar que la predicción de la DBO_5 en una muestra, mejora en un 95.91% conociendo solamente el valor de la DQO, que al utilizar como pronóstico el valor medio de la DBO_5 .

Se observa luego del análisis global de los datos obtenidos para los tres casos de estudio, que para el ramo curtiembres vacunas, la relación DQO/DBO_5 es 2,54 para el intervalo de confianza definido por los límites [2,42; 2,68] y que esta relación corresponde a un índice de biodegradabilidad de 0.3933205.

En función del rango de valores obtenido para esta relación, puede concluirse que el efluente residual proveniente de las actividades asociadas a las curtiembres es poco biodegradable, es decir que aproximadamente un 60% de la materia orgánica e inorgánica (DQO) presente en el vertido no es oxidable bioquímicamente. Por lo tanto, el valor determinado de 2,54 permite asegurar que los

³ La $DBO_{5,20}$ no es un buen parámetro de referencia cuando se trata de efluentes de curtiembres, debido a que la compleja matriz de compuestos tóxicos y no tóxicos que la conforman, son inhibitorios para la prueba de $DBO_{5,20}$

tratamientos realizados en las plantas de tratamiento evaluadas, podrían eventualmente optimizarse mediante la incorporación de tecnologías más modernas para lograr una mayor remoción de los contaminantes de naturaleza orgánica presentes en el efluente.

El Cuadro 4.6 resume los resultados obtenidos con el modelo de regresión lineal múltiple para comprobar relaciones explicativas (si el conjunto de variables independientes o covariables se relacionan con la variable dependiente DBO₅)

Cuadro 4.6. Resumen del Modelo de Regresión Lineal Múltiple

	Variable significativa (p ≤ 0,05)						Relación con valores de DBO ₅ vs Variable Significativa (Coeficiente beta)					
	DQO	pH	Cromo	Sulfuros	Aceites y Grasas	Sol. Sed. 1 hora	DQO	pH	Cromo	Sulfuros	Aceites y Grasas	Sol. Sed. 1 hora
Industria 1	x	x		x	x	x	↑	↓		↑	↑	↓
Industria 2	x		x		x		↑		↓		↑	
Industria 3	x						↑					
Global Ramo Curtiembres	x	x	x		x		↑	↓	↓		↑	

Luego de aplicar el modelo de regresión lineal simple para la población de datos, se obtiene un r² de 0,9597(indica que el modelo explica el 95,97% de la varianza de la variable dependiente), cuando se agregan las otras variables al aplicar el modelo de regresión lineal múltiple, se llega a un r² de 0,9747, esto permite concluir que este conjunto de variables independientes seleccionadas aportan muy poco a la varianza explicada, o sea la DBO₅ se explica principalmente por la DQO.

Por tanto, si bien en algún caso puede ser útil medir las otras variables, la mayor parte de la varianza explicada viene dada por la DQO, lo más relevante es la relación DQO/DBO₅ sin ajustes debido a los otros parámetros.

Considerando los resultados obtenidos en el presente trabajo y las características de desempeño del método analítico empleado para la determinación de la DQO⁴, se puede afirmar no solo que se trata de un método confiable y robusto, sino además, que una vez obtenido el índice de biodegradabilidad, es una buena opción controlar la operación de un sistema de tratamiento ó evaluar las modificaciones que en él se implementen, de manera rápida, realizando el análisis de DQO.

A nivel local, los resultados obtenidos son innovadores y su aplicación permite optimizar recursos económicos y tiempo, en pos de definir acciones rápidas para controlar situaciones fuera de control con la consiguiente mejora en el desempeño ambiental.

⁴ Es importante mencionar que los resultados obtenidos en el presente trabajo se consideran válidos en el marco de los rangos de DBO y DQO trabajados y del tipo de industria considerada (procesos, sistemas de tratamiento). En situaciones fuera de estas condiciones se deberán proponer mecanismos de verificación del cumplimiento de la relación determinada (corresponderá en dicho caso por ejemplo, definir el número de muestras necesarias según el nivel de confianza deseado para la verificación)

5. POSIBLE CONTINUACIÓN DEL TRABAJO

Tradicionalmente la caracterización de un agua residual se realiza mediante la determinación de datos experimentales como la DQO, DBO_5 , Sólidos suspendidos totales (SST), Nitrógeno y Fósforo. El obtener estos datos analíticamente, insume además de trabajo y dinero, tiempo; éste último factor es muy importante a la hora de tomar decisiones en relación a ajustes en los sistemas de tratamiento, razón por la que en el presente trabajo se trató de determinar el valor de la constante DQO/ DBO_5 en particular para el rubro curtiembres. Algunas de las alternativas que quedan planteadas a partir de este trabajo son:

- 1) ampliar la investigación a otros rubros industriales.
- 2) determinar otras importantes relaciones como la (DQO: N), (DQO: P), (DBO_5 : N) y (DBO_5 : P) ya que además de la importancia que tiene la relación N:P en la eutrofización, estas relaciones permiten fijar los parámetros para el diseño y simulación de los procesos de tratamiento .
- 3) realizar una caracterización que permita identificar las distintas fracciones orgánicas e inorgánicas presentes en las aguas residuales descritas en los diferentes modelos y proponer relaciones matemáticas probables. Sería por tanto interesante conocer la composición del efluente en términos de las diferentes tasas de degradación de las fracciones de la DQO (fraccionamiento) e identificar las fracciones biodegradables e inertes en el efluente, como una forma alternativa de evaluar el desempeño del sistema de tratamiento, establecer criterios de diseño, realizar simulaciones y definir los ajustes a implementar.
- 4) ampliar el objeto de estudio a otros parámetros, con la finalidad de determinar si es posible encontrar mediante el uso de modelos estadísticos sencillos, correlaciones entre cada uno de ellos y la DBO_5 para ser utilizadas con los mismos fines que la constante K.
- 5) investigar si existe alguna correlación entre la relación DQO/ DBO_5 o independientemente de alguna de ellas (DBO_5 y DQO) con la toxicidad de los efluentes de curtiembres evaluada por medio de bioensayos. Particularmente es relevante conocer si la relación DQO/ DBO_5 se altera en presencia de determinados niveles de toxicidad y definir cuáles bioensayos son más adecuados para obtener mejores predicciones.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Metcalf- Eddy. "Ingeniería Sanitaria" (Tomo I) Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. Segunda Edición. Editorial Labor S.A, 1985
- (2) Metcalf- Eddy. "Ingeniería Sanitaria" (Tomo II) Redes de alcantarillado y bombeo de aguas residuales. Primera Edición. Editorial Labor S.A, 1985.
- (3) Intendencia Municipal de Montevideo - Departamento de Desarrollo Ambiental - Unidad de Efluentes Industriales. "Evaluación de la Contaminación de Origen Industrial, Capítulo VI" - Informes Anuales 2009-2015
- (4) Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) / Organización Panamericana de la Salud (OPS)/ Organización Mundial de la Salud. "Manual de Disposición de Aguas Residuales" (Tomos I y II). Origen, Descarga, Tratamiento y Análisis de las Aguas Residuales. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ)GmbH. Lima 1991.
- (5) www.unep.fr/scp/presme/pdfs/UNEP_PRE_SME_ITH_Chapter_9.pdf
- (6) Manahan, S. E. "Introducción a la Química Ambiental"- Universidad Nacional Autónoma de México- Ed. Reverté – 2007 cap.4; pág 145-200.
- (7) Ramalho, R.S. "Tratamiento de Aguas Residuales". Editorial Reverté, S.A, 1993 (1ª ed.) cap.2
- (8) Spiro, Thomas G.; Stigliani, William M. "Química Medioambiental". Traducción de Yolanda Madrid Albarrán. Madrid: Pearson-Prentice Hall, 2004 (2ªed.) pág. 313-338
- (9) Eckenfelder, W.W. Jr and Ford, D.L; Water Pollution Control, Pemberton Press, Jenkins Publishing Co, Austin, New York, 1970
- (10) Doménech, Xavier; Peral, José. "Química Ambiental de Sistemas Terrestres" Editorial Reverté S.A, 2006. cap. 3; pág 102-115- cap. 5; pág 186-190
- (11) W.H. Schlesinger (1997). Biochemistry: An Analysis of Global Change (2nd ed.)(San Diego; Academic Press)
- (12) APHA, AWWA WWCF - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington DC, 2005
- (13) Henry, J. Glynn; Heinke, Gary W. "Ingeniería Ambiental" Ed. Prentice Hall Hispanoamericana S.A., México, 1999 (2a. Edición)
- (14) Romero Rojas, J.A. "Calidad del Agua". Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. 3ª Edición. Colombia. 2009
- (15) Sawyer, Clair N.; Perri, L. McCarty, Gene F. Parkin. "Química para la Ingeniería Industrial" Mc Graw- Hill Inc, 4ª Edición. Bogotá. Colombia. 2001

- (16)** Boluda Botella, Nuria. "Agua, tecnologías de tratamiento y medio ambiente: Aguas Naturales y Contaminación: Parámetros de Caracterización: Químicos Orgánicos" Redes Tecnológicas de Innovación Educativa-Departamento de Ingeniería Química- Universidad de Alicante, Año 2007
- (17)** Seoáñez Calvo, Mariano. "Depuración de las Aguas Residuales por Tecnologías Ecológicas y de Bajo Costo" Ediciones Mundi- Prensa, España. 2004. cap. 7 y 10
- (18)** Sánchez Ramírez, Javier. "Estudio estadístico para la obtención de las relaciones necesarias entre parámetros analíticos de las aguas residuales para su caracterización según los modelos matemáticos de fangos activados". Universidad Politécnica de Valencia- Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente- Tesina de Máster. Noviembre 2008
- (19)** Fry, JC. "Bivariate regression. En: Fry, JC. (Ed.) Biological data analysis: A practical approach". pág 81-125. 1993.
- (20)** Iles, TC. Multiple regression. En: Fry, JC. (Ed.) Biological data analysis: A practical approach, 1993. pág 127-172.
- (21)** StataCorp. 2017. Stata power and sample size reference manual release 15. College Station, TX: StataCorp LLC.
- (22)** González, Espitia; Giovanni, Carlos. "Aprendiendo a usar STATA" Departamento de Economía- Universidad ICESI
- (23)** Pagano, Juan Pablo; Rossi, Ianina; Rossi, Máximo; Triunfo, Patricia. "Introducción a STATA" Nota Docente No. 17 – Departamento de Economía – Facultad de Ciencias Sociales, UDELAR
- (24)** StataCorp. 2017. Stata: Release 15. Statistical Software. College Station, TX: StataCorp LLC.
- (25)** BLC Leather Technology Center. "Tanning industry in Colombia". International tannery magazine. United Kingdom, 2000.
- (26)** "United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), (1991). *Typical tannery effluent and residual sludge treatment. India*
- (27)** Von Sperling, Marcos. *Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 4. de. Belo Horizonte: Dpto de Engenharia Sanitária e Ambiental- Universidade Federal de Minas Gerais, 2014
- (28)** Centro Nacional de Producción Más Limpia y Tecnologías Ambientales "Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de Curtiembre en Colombia- Sistema de Referenciación Ambiental (SIRAC) para el sector curtiembre en Colombia"; febrero 2004
- (29)** Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles-CPTS. "Guía técnica de producción más limpia para curtiembres". La Paz- Bolivia, Junio 2003
- (30)** Intendencia Municipal de Montevideo - Departamento de Desarrollo Ambiental - División Saneamiento. "Evaluación de la Contaminación de Origen Industrial, 1 ° Semestre 2000- Préstamo BID 948/OC-UR saneamiento de la ciudad de Montevideo y Área Metropolitana – III Etapa- Subproyecto A" – Octubre 2000
- (31)** Gius, Grossa. "Curtición de cueros y pieles – Manual práctico del curtidor" . 3ª Ed. – 1975 – ISBN: 84-302-0526-8
- (32)** MVOTMA-FREPLATA- Victor Emmer, María José del Campo. "Guía técnica de producción más limpia en el sector curtiembres". Montevideo, Uruguay – 2014

- (33) *Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Negociaciones Comerciales Internacionales, Sub Sector Curtiembre, Propuesta de LMP Dirección de Asuntos Ambientales - Perú - (JULIO – 2001)*
- (34) *MVOTMA - DINAMA: Departamento Laboratorio Ambiental. “Determinación de Demanda Química de Oxígeno en efluentes líquidos domésticos e industriales, aguas contaminadas y naturales- Método espectrofotométrico , reflujó cerrado” Manual de Procedimientos Analíticos para muestras ambientales, 2009UY DQO/ Versión 5 / Diciembre 2009*
- (35) *Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. “Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados “ (1ª ed. 2016)*
- (36) *Intendencia Municipal de Montevideo - Departamento de Desarrollo Ambiental - Servicio de Evaluación de la Calidad y Control Ambiental - Unidad Analítica - “PR-Q01. V5.: Procedimiento para la Validación de Métodos de análisis”*
- (37) *Farías, Silvia. “Aseguramiento de la Calidad” Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas. Lima- Perú, Diciembre 2007*
- (38) *Jiménez, Blanca Elena. “La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada” Editorial Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA, 2001. cap.2*
- (39) *León Gil, Carlos “Estandarización y Validación de una técnica para medición de la Demanda Bioquímica de Oxígeno por el método respirométrico y la Demanda Química de Oxígeno por el método colorimétrico”- Universidad Tecnológica de Pereira- Facultad de Tecnología Química. Año 2009*
- (40) *Maroto Sanchez, Alicia. “Incertidumbre en métodos analíticos de rutina”. Tesis de doctorado. Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Área de Química Analítica; Tarragona, octubre de 2002.*
- (41) *Miller, James N; Miller, Jane C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª Edición ; Editorial Prentice Hall*
- (42) *Instituto Uruguayo de Normas Técnicas - Norma ISO 15705:2002 (E) - “Water quality - Determination at the chemical oxygen demand index (ST-COD) small-scale sealed-tube method”*

7. AGRADECIMIENTOS

A las entidades que de una manera u otra apoyaron este trabajo, Intendencia de Montevideo, Departamento de Desarrollo Ambiental, Servicio de Evaluación de la Calidad y Control Ambiental, Unidad de Efluentes Industriales y Unidad Analítica, por permitirme utilizar recursos e instalaciones para ejecutar este trabajo.

A la Facultad de Química de la UDELAR, por haberme formado con excelencia gracias a su cuerpo docente y planes de estudio.

A Beatriz, guía experta y generosa, quien con sus consejos y sugerencias, hizo que me planteara desafíos de manera permanente y perfeccionara mis conocimientos y presentaciones.

A Hernán, mi amigo, por confiar en que podía lograrlo, por creer en mí.

A Cristina por recibirme en la Unidad Analítica, por facilitarme los resultados de los ensayos de DBO_5 y por permitirme utilizar las instalaciones para realizar las determinaciones de DQO.

A Gustavo y Adriana, por tantas horas dedicadas, por sus enseñanzas, paciencia y cariño.

A las personas que me acompañaron y colaboraron en todo el proceso, Silvia, Alejandro, Mariángeles, Mary y Leonardo.

A mis hermanas de la vida y compañeras de estudio, Analía y Cecilia, ustedes saben cuánto las quiero.

A Roberto, mi querido amigo y referente, gracias por tanto.

A mi Mamá y mi Papá por siempre apoyarme en todas mis decisiones con amor.

A mi hermana, por acompañarme incondicionalmente y por cuidar de Julieta.

A mi hija Julieta, te dedico todo este esfuerzo, en el intento de que te sientas orgullosa de esta mamá que te ha tocado.

¡¡Alegría de vivir!! Sin dudas, lo mejor está por venir!!!

Generalidades

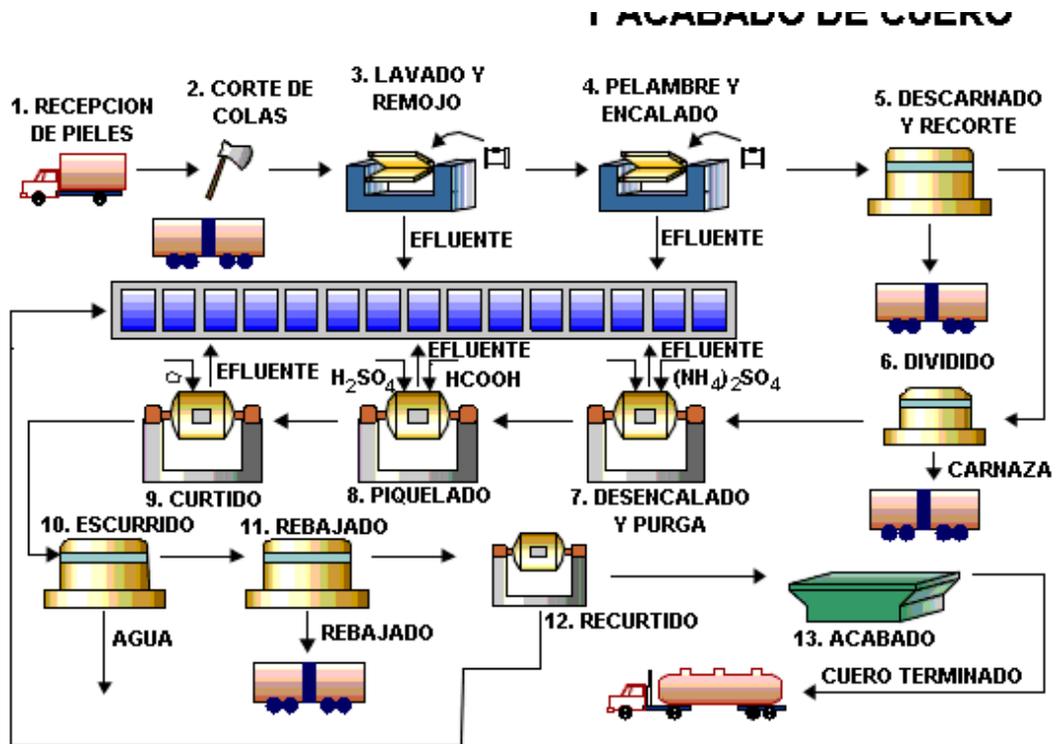


Figura A.1-1: Diagrama de flujo del proceso de curtido y acabado de cuero vacuno [28; 29]

El proceso productivo de la curtiembre consiste en la transformación de la piel animal a través de numerosas etapas en el producto final. Las pieles, luego de ser limpiadas de sus grasas, restos de carne, y pelos o lanas, son sometidas en varias etapas a la acción de agentes químicos que interaccionan con las fibras del colágeno para obtener un cuero estable y durable.(Figura 2)



Recepción de pieles



Corte de colas



Existen algunas variaciones según sea el tipo de piel, la tecnología disponible y las características finales a alcanzar en el cuero. Los principales subprocesos líquidos se realizan en grandes recipientes, en los cuales se ingresan los cueros, el agua y los reactivos químicos necesarios (fulones, batanes).



Cuero semi-terminado o crust



Fulones

No todos los subprocesos son húmedos también existen procesos secos sin generación de efluentes, en algunos casos con generación de sólidos e incluso de gases (por ejemplo vapor de agua en el secado).



Estampado



Planchado



Acondicionamiento para Togglin



Secado en Togglin



Túnel de Napalizado



Medición y pesada

Los residuos líquidos y sólidos de las curtiembres que se generan, se caracterizan por su elevada carga orgánica (grasas, pelos, etc), así como la presencia de agentes químicos que pueden tener efectos tóxicos, como es el caso del sulfuro, el cromo y el plomo. Las variaciones en cuanto al volumen de los residuos y a la concentración de la carga contaminante se presentan de acuerdo a la materia prima procesada y a la tecnología empleada. En general la carga de material contaminante en los efluentes líquidos de las curtiembres es producto de la materia prima utilizada y de los insumos químicos. A lo anterior se suma el hecho que el proceso de una curtiembre es intensivo en el uso de agua, estimándose que el consumo de agua puede variar entre 25 y 80 litros por kilogramo de piel. Por esta razón siempre el proceso de curtido estuvo relacionado con la contaminación de las aguas.

La etapa de pelambre (ribera) genera efluentes con alto contenido de sólidos biodegradables, sulfuros y alcalinidad, mientras que la etapa de curtido produce efluentes con elevada concentración de cromo y fibras de cuero. Las aguas residuales se van cargando con proteínas solubles liberadas por los cueros y con remanentes químicos de los productos utilizados, que afectan el medio ambiente por su toxicidad. Como se explicó anteriormente, las proteínas y otras sustancias orgánicas tales como taninos sintéticos y vegetales, aceites y grasas consumen oxígeno del medio a donde se descargan. Esta contaminación orgánica es expresada como DBO y DQO y si es muy elevada puede resultar en daño al ecosistema. Afortunadamente estas sustancias orgánicas son relativamente fáciles de degradar biológicamente por distintos procesos de tratamiento de efluentes, por lo que técnicamente es posible reducir los valores de DBO y DQO a niveles aceptables o compatibles con las normativas ambientales vigentes.

La piel, extraída de los vacunos, se le conoce como “piel verde” y debe ser sometida a un proceso en etapas, destinados a quitarle el sebo, el pelo, etc. que constituyen parte de la piel del animal, y que no formarán parte del cuero, producto final de esta industria. El sebo y otras capas de grasas se eliminan por **métodos físicos**, mientras que para eliminar el pelo se recurre a **compuestos químicos**, siendo los **sulfuros** los más utilizados. Actualmente se usan también preparados orgánicos, de origen enzimático conocidos como **agentes depilantes**.

El cuero curtido se distingue por tener características imputrescibles, lo cual se logra con la coagulación de las proteínas mediante el agregado de diferentes agentes químicos, denominados **agentes curtientes**. Estos pueden ser de diferentes orígenes:

- vegetal (extracto de quebracho, castaño, mimosa, etc.)
- sintético (emulsiones acrílicas)
- mineral (sulfato de cromo)

En la tabla 3 se listan algunos de los compuestos químicos utilizados durante el proceso industrial

Cuadro A.1-1: Algunos insumos químicos

<ul style="list-style-type: none"> • sales(cloruro de sodio, sulfato de amonio) • ácidos (sulfúrico, fórmico) • tensoactivos • aceites nutrientes • biocidas
--

Consumos Específicos

Las estimaciones promedio más aceptadas en Uruguay para una curtiembre vacuna son:

Cuadro A.1-2: Consumos específicos en proceso

Fuente: [30]

Consumos Medios Específicos Curtiembres Vacunas en Uruguay	
Agua	800 a 1000 litros por cuero con terminado integral 400 a 500 litros por cuero semi-terminado
Sulfuros	1 a 3% como sulfuro de sodio sobre el peso de piel
Cromo	5 a 7% como sal básica de cromo sobre el peso de piel (el cromo residual alcanza al 40% de las sales utilizadas)

Los sulfuros y las sales de cromo presentes en las aguas residuales constituyen elementos altamente contaminantes debido, entre otros aspectos, a la corrosión y destrucción de las instalaciones de saneamiento que provocan los primeros y a la toxicidad y no degradabilidad de las segundas. A estos productos se agregan **altas concentraciones de materia orgánica, grasas y aceites**, así como **sólidos suspendidos**, los cuales sedimentan y taponan las instalaciones de conducción. [31; 32; 33]

Caracterización de Efluentes

El líquido efluente de una curtiembre integral, de pieles vacunas con curtido mineral, sin ningún tratamiento, presenta las siguientes concentraciones promedio:

Cuadro A. 1-3 concentraciones promedio de efluente bruto

Fuente: [30]

Efluentes de Curtiembres Vacunas sin Tratamiento Rangos de concentraciones Características (Teóricos)	
DQO	3000 a 6000 mg/L
DBO ₅	1500 a 3000 mg/L
Sulfuros Totales	120 a 180 mg/L como sulfuros
Cromo	100 a 200 mg/L como cromo
Aceite y Grasas	400 a 800 mg/L como mg de sustancias extraíbles por el solvente orgánico utilizado por litro de muestra)

Los valores anteriormente indicados se presentarán reducidos en el efluente final, en función del tipo de sistema de depuración que aplique cada empresa.

ANEXO 2: SISTEMAS DE TRATAMIENTO

Cromo: se tiende a la reutilización de este elemento, para lo cual, se separa el líquido del proceso de curtido, se le neutraliza y precipita el metal como hidróxido mediante el agregado de **cal o soda cáustica**. El lodo resultante, se envía a una empresa que lo convierte en sal básica de cromo que se utiliza en el proceso nuevamente. Los rendimientos esperados en remoción de cromo oscilan entre 95-97 % [Anexo 3]

Sulfuros: se procede a su oxidación mediante procesos discontinuos que llegan a alcanzar 12 horas de duración. Se agrega un catalizador (**sales de manganeso**), se inyecta aire comprimido y en algunos casos se agrega también **agua oxigenada**. Los rendimientos que se logran en las industrias que lo han implementado oscilan entre **90 y 99 %**. [Anexo 3]

Carga Orgánica y Grasas: algunas empresas de plaza reducen su carga orgánica final mediante el uso de **procesos de floculación** seguidos de sedimentación o por flotación con aire disuelto. Como alternativa se encuentra a los **procesos del tipo biológico**, como ser lagunas de estabilización, filtros biológicos, lodos activados. No existe, entre las empresas consideradas, ninguna que posea alguno de estos tipos de tratamiento. Las eficiencias que se pueden esperar varían según el tipo de tratamiento y se muestran en el Cuadro A.2-1

Cuadro A.2-1 Eficiencias de remoción esperadas
Fuente: [1; 30] y Anexo 3

Tipo de Tratamiento	Rangos de Eficiencia en Remoción de DBO ₅ (%)
Sedimentación	25 – 60
Flotación con aire disuelto (DAF)	60 – 80
Coagulación Química	40 – 70
Laguna de estabilización	70
Filtros Biológicos	65 – 80
Lodos activados	85 - 95

Adicionalmente los tratamientos listados en el cuadro A.2-1, experimentan una reducción del contenido de **grasas y aceites** y de los **sólidos suspendidos totales** entre el **70 y el 95 %**. Los tratamientos biológicos sólo son recomendables en caso de que exista un tratamiento químico anterior o eventualmente cuando sea posible su mezcla con efluentes domésticos. En todo caso, son tratamientos poco comunes entre las curtiembres locales y se utilizan principalmente en zonas rurales, debido al requerimiento de espacio necesario. Al no existir este tipo de tratamiento, en principio no se consideran en este análisis.

Regulación de caudal: como toda industria con procesos discontinuos, presenta grandes variaciones de caudal, pudiendo llegar a valores pico de seis veces el valor del caudal medio. Para resolver este problema se hace imprescindible la presencia de tanques de compensación con volúmenes adecuados.

Evaluación de los tratamientos actuales

Concentraciones Medias Ponderadas: A partir de los datos presentados de caracterización del líquido descargado por el proceso y las eficiencias esperadas, se pueden calcular las concentraciones promedio en el efluente final y así compararlas con los máximos admitidos por la normativa. Se han obtenido para el conjunto de los cuatro principales establecimientos, las siguientes concentraciones promedio, ponderadas según el caudal de cada industria en promedio durante el período evaluado:

Cuadro A.2-2 concentraciones alcanzadas en efluente final
Fuente: [3] y Anexo 3

Curtiembres de Cueros Vacunos	
Parámetro	Concentración media ponderada (mg/L)
DBO ₅	830
Grasas y Aceites	100
Sulfuros	16
Cromo	3

Parámetros de Control: Los principales parámetros a controlar en este tipo de industrias son: cromo, sulfuros y carga orgánica (medido como DBO₅). A ellos deben agregarse: grasas y aceites y, para vertidos a curso de agua, sólidos suspendidos totales.[32]

Grado de Tratamiento Necesario: Para realizar un análisis del grado de tratamiento necesario, se consideran solamente las tecnologías actualmente disponibles y/o utilizadas por empresas del sector, que son las siguientes:

✓ **Sulfuros:** proceso batch con agregado de sales de manganeso y aire comprimido. Se

aplica a los líquidos de ribera

✓ **Cromo:** proceso batch, precipitación como hidróxido de cromo, con agregado de cal o soda cáustica. Se aplica a los líquidos de curtido y eventualmente terminación.

✓ **Carga orgánica (DBO₅):** coagulación con sulfato de aluminio y sedimentación (o flotación). Se aplica a todo el efluente previamente ecualizado en tanque de homogeneización.

Como complemento de estos tratamientos, se debe implementar la deshidratación de los lodos producidos tanto en el proceso de remoción de cromo (por medio de filtro prensa) como en la sedimentación o DAF (utilizando centrífuga).

A partir de los datos relevados en las industrias del ramo, se confecciona la siguiente tabla resumen:

Cuadro A.2-3. Eficiencias de remoción de contaminantes para el ramo considerado

Fuente: [30] y Anexo 3

Parámetro	Eficiencias de remoción (%)	
	Proceso particular	Proceso global
		Actual
Sulfuro	98	80
Cromo	80	96
Carga orgánica (DBO ₅)	70-80	74

Referencias:

Proceso particular: tratamiento para remover determinado agente contaminante

Proceso Global: sistema total de tratamiento

Las eficiencias particulares en remoción de sulfuros son similares en las industrias consideradas (mayores a 90%).

La eficiencia actual que se indica para el tratamiento de remoción de cromo, es el valor promedio para el período evaluado. Se obtiene una muy buena remoción de cromo (mayor a 95%) en los tres casos estudiados. En lo que respecta a la remoción de carga orgánica las 3 empresas realizan coagulación química y sedimentación y obtienen buenos resultados (75%).

En función de los rendimientos indicados, se calculan las **concentraciones mínimas que se pueden alcanzar** con el tipo de proceso descrito anteriormente. Se agrega una columna indicando las concentraciones que se deben alcanzar para cumplir con lo establecido por el Decreto 253/79 para vertimientos a colector:

Cuadro A.2-4. Comparación por contaminantes entre la situación alcanzable y la normativa

Parámetro	Concentración en Efluente Bruto (mg/L)	Eficiencia de Remoción alcanzable (%)	Concentración alcanzable en efluente tratado (mg/L)	Valor máximo admisible Decreto 253/79 (mg/L)
Sulfuros	49	80	9,8	5
Cromo	111	96	4	3
Carga Orgánica (DBO ₅)	2833	74	737	700

Las concentraciones consideradas surgen de datos aportados por las empresas

Se puede observar que las concentraciones que se pueden alcanzar son del mismo orden que las indicadas por la normativa aunque los valores tienden a estar en el límite del valor máximo admisible e incluso ser algo superiores.

- En **tintada** los cueros son teñidos con anilinas, adquiriendo su color.
 - Posteriormente se procede al **acondicionado** de los cueros, los mismos son secados y mediante un fulonado se ajusta la blandura del artículo.
 - Algunos artículos son **lijados** y las imperfecciones son rellenadas con un fondo llenante.
 - Se pintan superficialmente los cueros mediante la aplicación de **fondo** y se secan en túneles dispuestos para ese fin.
 - Se realiza el **grabado** que estampa el diseño del dibujo superficial al cuero y se procede a **fulonar** los cueros, dando ajuste final al nivel de blandura deseado para el artículo.
 - La aplicación de **pintura y top** en esta etapa son secados por el mismo sistema que en el **fondo**.
- La maquinaria industrial es nueva, automatizada y controlada por sistemas computarizados. El estado de conservación y funcionamiento, incluido el mantenimiento mecánico de los equipos, es muy bueno.
 - Producción: 2000 pieles vacunas por día
 - Consumo de agua: 1526 m³/día.
 - Productos químicos utilizados en el proceso de producción:

Depilado: en esta etapa son utilizados productos tales como NaHS , Cal y Jabón en proporciones de 0.27:0.67:0.13 (kg/cuero) respectivamente.

Desencalado y Purga: aquí es utilizado el ácido fórmico al 10% 0.23 kg/cuero.

Piquelado: los productos químicos utilizados en este proceso son NaCl y H₂SO₄, en proporciones 1.1:1.1 (kg/cuero) respectivamente.

Curtido: se realiza utilizando sales de cromo al 25%, 0.85 kg/cuero.

Precurtido libre de cromo: 0.58 kg/cuero de curtiente sin cromo.

Recurtido, teñido y engrasado: se utiliza 0.1 kg/cuero de anilinas y entre las etapas de pintado se utilizan 2.26 kg/cuero de pintura.

Producción diaria actual: del orden de los 2000 cueros vacunos en ribera y 5500 cueros vacunos en terminación. Al proceso ingresan 2500 cueros semiterminados por día, los que representan un 45% del total.

Consumo de agua: del orden de los 1526 m³ diarios, que en un total de 20 horas de jornada equivale a un caudal medio de 76.3 m³/h. Este valor fue tomado del promedio de agua consumida en el período evaluado (37.394 m³/mes), según informes cuatrimestrales.

El 80% del agua utilizada proviene de perforaciones propias de la industria, siendo el 20% restante agua de OSE.

Cuadro A.3-1.1 Insumos del Proceso Productivo para industria N ° 1

Insumos del proceso	Consumo específico por piel vacuna	Consumo diario	Etapas del proceso en que se agrega
Agua	0.85 m ³	1700m ³	-----
Sulfuro de sodio	270 gr	540 kg	ribera (pelado)
Cal	670 gr	1340 kg	ribera (pelado)
Ácido Fórmico (10 %)	230gr	460 kg	Desencalado y purga
Cromo (25%)	850 gr	1700 kg	curtido
Cloruro de Sodio	1100 gr	220 kg	piquelado
Ácido Sulfúrico	1100	2200 kg	piquelado
Jabón	130	260 kg	Depilado, engrase, etc
Curtiente Cromo sin	580	1160 kg	curtido
Anilinas	130	260 kg	Teñido y engrase
Pintura	2260	4520 kg	Teñido y engrase

1.b Tratamiento de Efluentes

De las estimaciones realizadas por la industria el líquido bruto a tratar es del orden de los 2140 m³/día, provenientes de los sectores de Curtido (40 m³/d), Pelambres (80 m³/d), Planta 1 (1550 m³/d), Planta 2 (50 m³/d) y Planta 3 (420 m³/d).

Todos los líquidos son volcados sobre canales ubicados en el piso, separados por sector. Cada sector tiene un proceso inicial independiente.

- Aguas de ribera: (pelado, descarte): un caudal de 80 m³/d, pasa por filtro de pelo y de ahí a un pozo de bombeo desde donde el efluente es enviado a planta de tratamiento al tanque de oxidación de pelambre de 300 m³ que recibe el efluente durante 10 horas. Posteriormente a la descarga del último fulón de pelambre se oxida con oxígeno líquido durante 4 horas con el agregado simultáneo de sulfato de manganeso como catalizador. El oxígeno proviene de un tanque de 10 kg de Air Liquide, la agitación y dispersión se realiza con Ventoxales (Venturis) por recirculación con la misma bomba de descarga, luego de finalizado este proceso se realiza el bombeo del efluente resultante hacia el tanque de homogenización a razón de 250 m³/h como mínimo.

- Aguas de curtido: El efluente de cromo, en un caudal de 40 m³/d, es bombeado desde Planta 1 previo pasaje por un tamiz autolimpiante de 3 mm. El efluente se recibe en un pozo de bombeo de 8 m³ aprox. En seguida es bombeado hacía un filtro de discos giratorios tipo “Clean Disc” para su remoción de la pelusa y disminuir los inertes. Luego se acumula en dos tanques de 90 m³ cada uno, mientras uno se llena el otro tanque se neutraliza con soda cáustica hasta pH 9 a 9.5 (pH ingreso 4 a.4.5). Se agita con aire para realizar la mezcla y se bombea a un filtro de placas de 1600 litros de capacidad, generando 1 tonelada de torta de cromo. El efluente resultante se bombea al tanque de homogeneización.

Ambos efluentes son reunidos en el primer tanque de homogeneización de 700 m³, en el que se inyecta aire. Este tanque funciona completamente lleno y vierte por desborde al segundo tanque de homogeneización.

El efluente que desborda a la segunda pileta de homogeneización de 1400 m³, también recibe la acción de un mezclador aireador y de estos el efluente pasa a las unidades de Flotación por Aire Disuelto (DAF) de volumen 8 m³.

Dichas unidades son utilizadas tanto para recircular el efluente, como para generar el efluente final. Los lodos que estas unidades extraen del efluente son acumulados en el tanque de lodos de 150 m³, los cuales cuentan con un sistema de aireación. El lodo de dicha unidad es bombeado a una centrífuga y los barros secos desde las centrífugas a una volqueta para su disposición en un vertedero, mientras que el líquido extraído pasa a la primera pileta de homogeneización.

Tanto el agua como los componentes agregados forman parte del efluente, a excepción del cromo que en un 60% queda incorporado al producto final.

1.c Otros Residuos Generados

- ✓ En recepción de pieles frescas se retira aproximadamente un recorte de 1.8 kg/cuero
- ✓ Del pre trinchado se extrae grasa fresca en el orden de 2.4 kg/cuero
- ✓ En el depilado se obtiene pelo en 1.7 kg/cuero
- ✓ En trinchado se obtiene recorte de tripa 1 kg/cuero y grasa con sulfuros en 4.4 kg/cuero
- ✓ En el escurrido se extraen como recorte de Wet Blue unos 0.6 kg/cuero

- ✓ En rebajado, la viruta se estima en 3.6 kg/cuero
- ✓ De la reja previa al bombeo de Planta 1 a planta de tratamiento se retira 1 m³ diario de residuo seco y es acumulado en una volqueta.

La planta de tratamiento final, está instrumentando algunos cambios y reestructuras en los procesos de tratamiento, así como también la inclusión de nuevos dispositivos, como por ejemplo; torre lavadora de gases.

1.d Caracterización de líquidos intermedios, efluentes y lodos

Cuadro A.3-1.2 Caracterización de Efluentes Líquidos Vertidos al Sistema de Saneamiento

Parámetro	Efluente(*)	Efluente (**)
Caudal medio (m ³ /d)	1700	1550
pH	7,1	7,2
Sólidos sedimentables 1h (ml/L)	0,2	1
DBO ₅ (mg/L)	430	710
Grasas y Aceites (mg/L)	50	60
Sulfuros (mg/L)	3	9
Cromo (mg/L)	4	2,9
Plomo (mg/L)	0,3	0.3

Referencias:

(*) Valores suministrados por la empresa

(**) Valor representativo del período de tiempo estudiado, monitoreo realizado por la Unidad de Efluentes Industriales de la IdeM.

Cuadro A.3-1.3 Caracterización de lodos de la industria N ° 1

Parámetro	Unidades	Total	DAF	Tanque Cr	Filtro Prensa	Centrífuga
Días prom. p/mes		25				
Producción	m3/mes	333	150	100		
Humedad	%		96	99	50	67

Cuadro A.3-1.4 Residuos sólidos generados en la industria N ° 1

Tipo Residuo	Valor	Unidades
Grasas Sulfuradas	22	ton/mes
Barro	260	ton/mes
Viruta	150	ton/mes
Recortes	50	ton/mes

Referencias: *Valores suministrados por la empresa*

2. Análisis de información – Cálculos y Balances

A partir de los datos presentados anteriormente, se realizan algunos cálculos y balances tanto del proceso productivo como del proceso de tratamiento.

2.a Cargas resultantes en el efluente líquido

Cuadro A.3-1.5 Carga diaria y específica del efluente líquido

Parámetro	Carga específica (*)	Carga diaria
Caudal de agua	850 L/ cuero	1700m ³ /día
Sólidos sedimentables	0.0002L/cuero	0.34m ³ /día
DBO ₅	0.37Kg/cuero	731Kg/día
Grasas	0.043kg/cuero	85kg/día
Sulfuros	2.550gr/cuero	5.1kg/día
Cromo	1.870gr/cuero	3,7kg/día

Referencias: (*) – *Los valores de carga específica se indican por cuero terminado.*

2.b Balance diario de cromo

Entrada de Tratamiento

- Cálculo teórico de la cantidad de cromo utilizada:

0,85 kg de sal de Cr/cuero curtido x 2000 cueros/día = 1.700 kg de sal de Cr.
1.700 kg sal de Cr al 25% en óxido de Cromo, que contiene 67% de Cr = 285 kg Cr/día

- Fracción del cromo que pasa al cuero: 55%
- Cromo que ingresa al tratamiento de efluentes: 128 kg Cr/día

Salida del tratamiento

- Efluentes: $2.2/1000 \text{ kg/L de Cr} \times 1.700 \text{ m}^3/\text{día} = 4 \text{ kg Cr/día}$

Balance diario

- Cromo con destino no identificado = $(128 - 4) \text{ kg Cr/día}$

Con la puesta en operación del sistema de remoción de cromo, se ha obtenido una eficiencia de:

- Eficiencia :
$$\frac{(128 - 4 \text{ kg/L de cromo salida})}{128 \text{ kg/L de cromo entrada}} * 100 = 97\%$$

2.c Eficiencia en remoción de sulfuros

Al no disponer de otros datos, se recurre a un valor teórico de concentración de sulfuros en la entrada del tratamiento.

Entrada al tratamiento

- Concentración teórica en la entrada del tratamiento: 540 kg. de sulfuro de sodio al 60%, que contiene 50% de sulfuros = 38 kg/día.

Salida del tratamiento

- Concentración de sulfuros en el efluente = 5 kg/L
- Eficiencia en remoción de sulfuros =
$$\frac{(38 - 5 \text{ kg/L de sulfuros salida})}{38 \text{ kg/L de sulfuros entrada}} * 100 = 87 \%$$

2.d Eficiencia en remoción de DBO_5

Para medir la eficiencia en remoción de DBO_5 de la totalidad del tratamiento de efluentes se parte de un valor teórico de 3000 mg/L para el líquido generado en el proceso productivo.

- Eficiencia del tratamiento total =
$$\frac{(3000 - 430) \text{ mg/L removidos}}{3000 \text{ mg/L entrada}} * 100 = 86 \%$$

2.e Resumen final

Cuadro A.3-1.6 Cuadro resumen

Proceso	Carga Entrada al Tratamiento	Carga a la salida del tratamiento	Eficiencia
Remoción de Cromo	128 Kg Cr/día	4 KgCr/día	97%
Remoción de Sulfuros	38 KgS ⁻ /día	5 KgS ⁻ /día	87%
Remoción de DBO ₅	3000 mg/L	430 mg/L	86%
Sólidos Sedimentables	50 ml/L	0,2 ml/L	100%
Remoción de Grasas	2300 kg/día	85kg/día	96%

INDUSTRIA N ° 2

Información Básica

La misma se encuentra en la cuenca del Miguelete y el vertido de sus efluentes líquidos industriales se realiza al colector, a través de una conexión.

1. a Datos del proceso productivo

- Productos: Cuero semi-terminado
Wet Blue

Cuadro A.3-2.1 Producción por tipo de producto final para industria N ° 2

	Wet Blue	Semi - terminado
Capacidad de Producción diaria	1800	750
Producción diaria en el período evaluado	1206	345
Producción total en el período evaluado	359000	103000

*NOTA: parte del wet blue se utiliza para el semi-terminado

Cuadro A.3-2.2 Consumos de agua para industria N ° 2

Agua Consumida	
OSE m ³ /mes	17158
Consumo m ³ /d	603

- Características del proceso de producción:

El cuero se recibe fresco directamente del frigorífico, se recorta y va a la etapa de trinchado (ocasionalmente se recibe recortado). Se procede luego al proceso de pelambre, que se compone de las etapas de lavado, remojo alcalino y pelambre propiamente dicha.

Después va a lavado, enjuague, desencalado, purgado, lavado, enjuague y piquelado ácido. El cuero piquelado se divide y se obtiene el descarte por un lado, que es despachado como tal y la flor por otro, que va a la etapa de curtido, escurrido y rebajado, donde se obtiene el wet blue, que es un producto terminado.

También se produce cuero semiterminado, en donde intervienen las etapas de engrase, recurtido, tintado, escurrido, secado y acondicionado.

Cuadro A.3-2.3 Insumos del Proceso Productivo para industria N ° 2

Insumos del proceso	Consumo específico por piel vacuna	Consumo diario	Etapas del proceso en que se agrega
Agua	0.55 m ³	603 m ³	-----
Cal	1150 gr	1387 kg	Pelambre
Sulfato de amonio	1150 gr	1387 kg	Desencalado
Sulfato de cromo	850 gr	1025 kg	Curtido
Sal	3000 gr	3618 kg	Piquelado
Ácido Sulfúrico	650 gr	784 kg	Piquelado
Fung. y bactericida	95 gr	115 kg	Pelambre/Curtido
Ceniza de Soda	150 gr	181 kg	Pelambre/ remojo alcalino
Tensoactivos	270 gr	326 kg	Todo
Mercaptan, sulfuros, sulfhidratos	1100 gr	1327 kg	Pelambre

1. b Tratamiento de efluentes

- Tratamiento Primario

Debido a la amplia dispersión de tamaño de los sólidos presentes en el líquido que proviene de planta, se encuentran instaladas una batería de 5 rejillas en las canaletas, para la retención de los sólidos más gruesos, la limpieza de las mismas se desarrolla en forma manual por un operario, quien dispone de los sólidos en un canasto que escurre hacia la misma canaleta, donde luego de escurridos son depositados en una volqueta.

Luego del pasaje del líquido por el sistema de rejillas éstos son conducidos a una pileta de aproximadamente 40 m³. Una segunda pileta de aprox. 10 m³ aumenta la capacidad pulmón de efluente. La primera pileta tiene un sistema de agitación mecánica para mantener en suspensión el pelo resultante del proceso de depilado. Mediante el agregado de una suspensión de Cal se mantiene el pH por encima de 9 para evitar la generación de gas sulfhídrico. Esta pileta cuenta con una bomba de alimentación al filtro de pelo, con un caudal del orden de 50m³/h.

El filtro de pelo rotativo consta de 4 discos con malla metálica. Su capacidad es de 40 m³/h. Al líquido bombeado de la primera pileta se le extrae pelo, algo de grasa y sólidos suspendidos, estos sólidos caen directamente a una volqueta, que luego es dispuesta en el vertedero municipal.

- Tratamiento Secundario

De la primera pileta los líquidos son vertidos en una pileta de aprox. 90m³. La pileta cuenta con un sistema de inyección de aire el cual logra flotar aceites y grasas, los que son removidos a un tanque auxiliar para concentrarlos y depositarlos en volqueta.

En esta pileta se dan los procesos de eliminación de aceites y grasas y en menor medida oxidación de sulfuro a azufre.

El líquido de la pileta de homogeneización es bombeado a un caudal entre 40 a 50 m³/h a 3 tanques de oxidación en serie de 200 m³ cada uno. En el interior de cada uno se encuentran instaladas 140 boquillas difusoras de disco. El caudal de inyección de aire es 400 m³/h por tanque. En los tanques se dosifica Sulfato de Manganeso que actúa como catalizador en la oxidación de sulfuros. En el último tanque se realiza un ajuste de pH mediante el agregado de una solución de Ácido Sulfúrico.

De estas unidades el efluente es enviado a dos reactores de madera de 10 m³ cada uno, y que cuentan en su interior con agitadores de paleta. En el primero de los reactores donde se produce una agitación violenta, se agrega sulfato de aluminio y luego en el segundo reactor mediante una agitación lenta se adiciona polielectrolito promoviendo una rápida decantación del precipitado de hidróxido de aluminio que arrastrará a los precipitados de hidróxido de cromo, sólidos sedimentables, grasas y proteínas adsorbidas.

Desde aquí se pasa a la unidad de sedimentación de aprox. 30 m³, desde donde los lodos que se depositan en el fondo son bombeados para su tratamiento y donde el efluente resultante va directo al sector de aforo y luego es vertido al colector.

Los lodos del tanque sedimentador son bombeados directamente al decanter centrífugo junto con solución de polímero para lograr su coagulación y deshidratación. Los barros obtenidos son depositados en volquetas para su posterior disposición en vertedero, mientras que el líquido obtenido va directo al sector de aforo y luego es vertido al colector.

1. c Caracterización de efluentes y lodos

Cuadro A.3-2.4 Caracterización de Efluentes Líquidos Vertidos al Sistema de Saneamiento

Parámetro	Efluente	Efluente (*)
Caudal medio (m ³ /d)	603	700
pH	7,3	7,4
Temperatura (°C)		30
Sólidos sedimentables 1h (ml/l)	5,5	0,7
DBO ₅ (mg/l)	950	1113
Grasas (mg/l)	130	180
Sulfuros (mg/l)	0,7	0,7
Cromo (mg/l)	1	1,5

Referencias: (*) valor representativo durante el período evaluado, monitoreo realizado por la Unidad de Efluentes Industriales de la IdEM

Cuadro A.3-2.5 Caracterización de lodos de la industria N ° 2

Parámetro	Rejas	Filtro	Pileta de Homogeneización	Superdecanter
Producción (m ³ /d)	-	1.5	0.5	6.5
Humedad (%)	-	78	72	75
Cromo (mg/L)	-	1.5	3	2
pH	-	9.5	10	7.5
Mat. Orgánica (%ST)	-	-	-	-

2. Análisis de información – Cálculos y Balances

A partir de los datos presentados anteriormente, se realizan algunos cálculos y balances tanto del proceso productivo como del proceso de tratamiento.

2. a Cargas resultantes en el efluente líquido

Cuadro A.3-2.6 Carga diaria y específica del efluente líquido

Parámetro	Carga específica	Carga diaria
Caudal efluente	550 L/cuero	603 m ³ /día
Sólidos Sed. 1h	2,75 L/cuero	3,32 m ³ /día
DBO ₅	0,48 L/cuero	573 kg/día
Grasas	0.07 kg/cuero	78,4 kg/día
Sulfuros	0,35 gr/cuero	0,42 kg/día
Cromo	0,5 gr/cuero	0,6 kg/día

2. b Balance de Cromo

Se evalúa la eficiencia del tratamiento del efluente producido por el curtido de un cuero vacuno.

Entrada al tratamiento

- Cálculo teórico de la cantidad de cromo utilizada

784 sulfato de Cr al 25% en óxido de Cr, que contiene 67% de Cr = 131 kg Cr/día

- Parte del cromo que pasa al cuero: 90 %
- Cromo que ingresa al tratamiento de efluentes: 13 kg Cr/día

Salida del tratamiento

- Efluente: 1,0 mg/L de Cr x 603 m³/día = 0.60 kg Cr/día

Eficiencia en remoción de Cromo

- Eficiencia del tratamiento =
$$\frac{(13-0.6) \text{ kg de Cr/día removido} * 100}{13 \text{ kg de Cr/día ingresado}} = 95 \%$$

2. c Remoción de Sulfuros

Entrada al tratamiento

- Cálculo teórico de la cantidad de sulfuros que ingresan al tratamiento

1327 kg sulfuro de sodio al 60%, que contiene 50% de sulfuro = 38 kg sulf/día

Salida del tratamiento

- Efluente: 0,70 mg/L de sulfuros x 603 m³/día = 0.42 kg sulf/día

Eficiencia en remoción de Sulfuros

- Eficiencia del tratamiento =
$$\frac{(38-0.42) \text{ kg de sulf/día removido} * 100}{38 \text{ kg de sulf/día ingresado}} = 99 \%$$

2. d Remoción de la DBO₅

Para medir la eficiencia en remoción de DBO₅ de la totalidad del tratamiento de efluentes se parte de un valor teórico de 3000 mg/L para el líquido generado en el proceso productivo.

- $$\text{Eficiencia del tratamiento} = \frac{(3000-950) \text{ mg/L removidos} * 100}{3000 \text{ mg/L ingresados}} = 68 \%$$

2. e Eficiencia en remoción de Grasas

Para medir la eficiencia en remoción de grasas de la totalidad del tratamiento de efluentes se parte de un valor teórico de 1150 kg/día para el líquido generado en el proceso productivo.

- $$\text{Eficiencia del tratamiento total} = \frac{(1150 - 78,4) \text{ kg/día removidos} * 100}{1150 \text{ kg/día ingresados}} = 93 \%$$

2. f Eficiencia en remoción de Sólidos Sedimentables

Para medir la eficiencia en remoción de sólidos sedimentables de la totalidad del tratamiento de efluentes, partimos de un valor teórico de 70 ml/L para el líquido generado en el proceso productivo.

- $$\text{Eficiencia del tratamiento total} = \frac{(70 - 5,5) \text{ ml/L removidos} * 100}{70 \text{ ml/L ingresados}} = 92 \%$$

2. g Resumen final

Cuadro A.3-2.7 Cuadro resumen

Proceso	Carga Entrada al Tratamiento	Carga a la salida del tratamiento	Eficiencia
Remoción de Cromo	69 Kg Cr/día	0.60 Kg Cr/día	95 %
Remoción de Sulfuros	38 KgS ⁼ /día	0.42 KgS ⁼ /día	99 %
Remoción de DBO ₅	3000 mg/L	950 mg/L	68 %
Sólidos Sedimentables	70 ml/L	5.5 ml/L	92 %
Remoción de Grasas	1050 kg/día	78,4 kg/día	93 %

2. h Producción de sólidos y cromo en el lodo retirado

Para la totalidad de los productos retirados como residuos sólidos, en forma de volqueta se tiene que:

Cuadro A.3-2.8 Cargas en el Lodo de Tratamiento

Parámetro	Valor diario	Valor específico
Volumen total	25 m ³	0,02 m ³ /cuero
Sólidos totales	1750 kg	1.5 kg/cuero
Cromo	75kg	62 gr/cuero

INDUSTRIA N ° 3

Información Básica

Esta curtiembre se dedica a la confección de cueros vacunos terminados, y comprende todas las operaciones; desde la recepción y almacenamiento de las pieles, hasta el terminado y su producción logra un nivel de cuero terminado destinado exclusivamente a la exportación.

La misma se encuentra ubicada en la cuenca del arroyo pantanoso y el vertido de sus efluentes líquidos industriales se realiza a colector, a través de dos conexiones.

1. a Datos del proceso productivo

- Productos: Cuero vacuno terminado
Cuero ovino con lana (napalan, gamulan)

Cuadro A.3-3.1 Producción por tipo de producto final para industria N ° 3

	Pieles Vacunas	Pieles Lanares
Capacidad de Producción diaria	1000	2000
Producción diaria al año 2007	644	1130
Producción total al año 2007	195596	343464

Cuadro A.3-3.2 Consumos de agua para industria N ° 3

Agua Consumida	
Pozo m³/mes	OSE m³/mes
10300	3360
246768 m³ en el período evaluado	

- Características del proceso de producción:

La fabricación de cueros vacunos comprende por su orden las siguientes etapas: recortado, remojo, pelambre, descarnado, desencalado, piquelado, curtido, dividido, rebajado, recurtido, teñido, secado, acondicionado, terminación (pintura), control de calidad y empaque.

En la etapa de remojo se emplean detergentes, ceniza de soda y bactericida. En el proceso de pelambre, se destaca la inmunización de pelo, microfiltración intermedia mediante micro filtro rotativo para su eliminación y microfiltrado final de los efluentes y donde se utiliza sulfuros y cal.

El piquelado se lleva a cabo con el uso de sal, ácido fórmico y ácido sulfúrico. Y en el curtido se emplea ácido fórmico, cromo y anilina.

Cuadro A.3-3.3 Insumos del Proceso Productivo para industria N ° 3

Insumos del proceso	Consumo específico por piel vacuna	Consumo diario	Etapas del proceso en que se agrega
Agua	0.46 m ³	600m ³	-----
Sulfuro de sodio	180 gr	116 kg	ribera (pelado)
Cal	900gr	580 kg	ribera (pelado)
Sulfato de amonio	880 gr	567 kg	desencalado
Sulfato de cromo	1800gr	1159 kg	curtido
Bicarbonato de sodio	1gr	0.64 kg	basificado
Ácido sulfúrico	0.31 L	200 L	piquelado

1. b Tratamiento de efluentes

Los líquidos residuales de los diferentes procesos de producción, pueden dividirse en tres grupos; los provenientes de la operación de pelambre de vacunos, los provenientes de las operaciones de curtido y recurtido de vacunos y lanares y los efluentes generales, que incluyen los provenientes de las operaciones de remojo, teñido, curtidos libres de cromo, terminación y limpieza general.

En los dos primeros casos, los líquidos son sometidos a tratamiento preliminar y reutilización, respectivamente, para finalmente unirse a los efluentes generales

- **Tratamiento Preliminar**

El agua residual proveniente de los fulones de pelambre es bombeada a la pileta de recepción, donde por estacionamiento e inyección de aire se recupera la mayor cantidad de aceites y grasas por flotación. La misma se retira de la unidad de forma manual y se dispone en tarrinas para su disposición final.

El efluente, desgrasado en forma gruesa, pasa por una trampa, la cual retiene grasa remanente a la pileta de primera aireación. Allí se produce la oxidación de reductores, principalmente sulfuros, a través de aireadores de superficie.

El efluente desulfurizado es enviado mediante bombeo por cañerías y desemboca en una cámara, donde se une al resto de los efluentes industriales, y continúa escurriendo hacia la planta de tratamiento final.

- Recuperación de Cromo

Las líneas de efluentes de curtido pasan a piletas de almacenamiento y posteriormente a piletas de precipitación. En esta última se produce la formación del precipitado de hidróxido de cromo, por agregado de álcali. Este es separado mediante filtros prensa.

La pasta de cromo formada es disuelta en agua en medio ácido, y es reutilizada en producción. El líquido residual es, en su mayor parte, reutilizado en el remojo de lanares, uniéndose posteriormente al efluente general. Una parte menor va directamente al tratamiento final sin reuso.

- Tratamiento Final

Todos los líquidos residuales llegan a la planta de tratamiento final. Pasan en primer lugar por un sistema de rejillas, en él se retienen los sólidos gruesos, los que son removidos posteriormente en forma manual y dispuestos en volquetas. El líquido luego es bombeado hacia un microfiltro de línea rotativo, en el que se separan sólidos de menor tamaño (hasta 1 mm), éstos son dispuestos, una vez extraídos, también en volquetas.

El líquido desemboca en un tanque de homogeneización – aireación, que tiene un volumen útil de 600 m³ y está dotado de dos aireadores, uno de superficie y el otro sumergido, del tipo flojet. Estos contribuyen a la mezcla, resuspenden, disminuyen carga orgánica y trazas de sulfuro remanentes y que se forman por acumulación de lodos en zonas muertas.

Por medio de bombeo, el líquido del tanque homogeneizador, es enviado al decantador y donde en la misma línea de conducción se adiciona sulfato de aluminio y polielectrolito a través de bombas volumétricas positivas.

El líquido sobrenadante en el decantador desborda y pasa a constituir el efluente final, los lodos decantados son bombeados a un decanter donde son separados los sólidos en forma de barros, los que se disponen en volquetas para su posterior envío al relleno sanitario. El líquido que sale del decanter se une al desbordado del decantador.

La planta de tratamiento cuenta con dos lechos de secado para el espesamiento de lodos acumulados en las zonas muertas del tanque homogeneizador. El líquido filtrado que emana es recirculado al tanque homogeneizador y los barros son acondicionados y colocados en volquetas para su disposición final.

1. c Caracterización de efluentes líquidos y lodos

Cuadro A.3-3.4 Caracterización de Efluentes Líquidos Vertidos al Sistema de Saneamiento

Parámetro	Efluente (*)
Caudal medio (m ³ /d)	600
pH	7,1
Temperatura (°C)	25
Sólidos sedimentables 1h (ml/l)	1,9
DBO ₅ (mg/l)	780
Grasas (mg/l)	90
Sulfuros (mg/l)	30
Cromo (mg/l)	5,3

Referencias: (*) valor representativo durante el período evaluado, monitoreo realizado por la Unidad de Efluentes Industriales de la IdeM

Cuadro A.3-3.5 Determinaciones en líquidos intermedios

Líquido	Parámetro	Valor
Entrada a cámara de desulfurado	Sulfuros	1240 mg/L
Salida de cámara de desulfurado	Sulfuros	25 mg/L
Entrada a cámara de eliminación de cromo	Cromo	120 mg/L

Cuadro A.3-3.6 Caracterización de lodos de la industria N^o 3

Parámetro	Cámara de desulfurado	Cámara de eliminación de Cr	Microfiltro rotativo
Producción (m ³ /d)	1	1	1
Humedad (%)	70,8	68,6	62
Cromo (% total)		4,8	
Materia orgánica (% sólidos totales)	80	27,1	
pH			9.1

(Valores obtenidos por muestreos puntuales realizados durante el período evaluado)

Cuadro A.3-3.7 Residuos sólidos generados en la industria N^o 3

Tipo Residuo	Valor	Unidades
Eliminación Grasas	3000	kg/día

2. Análisis de información – Cálculos y Balances

A partir de los datos presentados anteriormente, se realizan algunos cálculos y balances tanto del proceso productivo como del tratamiento de los efluentes.

2. a Cargas resultantes en el efluente líquido

Para el cálculo de los valores específicos de los contaminantes se considera la carga total y solamente el número de cueros vacunos producidos ya que no es posible discriminar los vertidos de ambos procesos.

Cuadro A.3-3.8 Carga diaria y específica del efluente líquido

Parámetro	Carga específica	Carga diaria
Caudal de agua	460 L/cuero	600 m ³ /día
Sólidos sedimentables	1.8 L/cuero	1.14 m ³ /día
DBO ₅	0.7 kg/cuero	468 kg/día
Grasas	0.1 kg/cuero	54 kg/día
Sulfuros	28 gr/cuero	18 kg/día
Cromo	5 gr/cuero	3.2 kg/día

(Valores obtenidos por muestreos puntuales realizados por la empresa durante el período evaluado)

2. b Balance diario de cromo

Entrada al tratamiento:

- ✓ Cálculo teórico de la cantidad de cromo utilizadas:

1159 kg sulfato de Cr al 25% en óxido de Cr, que contiene 67% de Cr = 194 kg Cr/día

- ✓ Parte del cromo que pasa al cuero: 55%
- ✓ Cromo que ingresa al tratamiento de efluentes: 87 kg Cr/día

Salida del tratamiento:

- ✓ En el efluente: 5.3 mg/L de Cr x 600 m³/día = 3 kg Cr/día
- ✓ En lodos de cámara de eliminación de Cr: 1 m³/d x 4,8 % = 48 kgCr/día

Eficiencia en remoción de Cromo:

- ✓ Eficiencia del tratamiento = $(87 - 3) \text{ kg de Cr/día removidos} \cdot 100 = 96 \%$

87 kg de Cr/día entrada

2. c Eficiencia en remoción de sulfuros

Para medir la eficiencia en remoción de sulfuros en la cámara de desulfurización, se comparan los valores de concentración en la entrada y en la salida:

$$\checkmark \text{ Eficiencia de desulfurización} = \frac{(1240 - 25) \text{ mg/L de sulfuros removidos} * 100}{1240 \text{ mg/L de sulfuros entrada}} = 98 \%$$

Esta eficiencia no es representativa del total del tratamiento ya que hay fuentes de sulfuros que no son tratados en la cámara de desulfurización. Es por ello que para evaluar la eficiencia global de todo el tratamiento se recurre al siguiente cálculo:

Entrada al tratamiento:

$$\checkmark \text{ Cálculo teórico de la cantidad de sulfuros que ingresan al tratamiento de efluentes:}$$

$$116 \text{ kg sulfuro de sodio al } 60\%, \text{ que contiene } 50\% \text{ de sulfuros} = 38 \text{ kg sulfuros/día}$$

Salida del tratamiento:

$$\checkmark \text{ Efluente: } 30 \text{ mg/L de sulfuros} * 600 \text{ m}^3/\text{día} = 18 \text{ kg sulfuros/día}$$

Eficiencia global en remoción de sulfuros:

$$\checkmark \text{ Eficiencia de desulfuración} = \frac{(38 - 18) \text{ kg de sulfuros removidos} * 100}{38 \text{ kg de sulfuros entrada}} = 52 \%$$

2. d Eficiencia en remoción de DBO₅

Para medir la eficiencia en remoción de DBO de la totalidad del tratamiento de efluentes se parte de un valor teórico de 2500 mg/L para el líquido generado en el proceso productivo.

$$\checkmark \text{ Eficiencia del tratamiento total} = \frac{(2500 - 780) \text{ mg/L removidos} * 100}{2500 \text{ mg/l entrada}} = 69 \%$$

2. e Eficiencia en remoción de Grasas

Para medir la eficiencia en remoción de grasas de la totalidad del tratamiento de efluentes se parte de un valor teórico de 1050 kg/día para el líquido generado en el proceso productivo.

$$\checkmark \text{ Eficiencia del tratamiento total} = \frac{(1050 - 54) \text{ kg/día removidos} * 100}{1050 \text{ kg/día ingresados}} = 95 \%$$

2. f Eficiencia en remoción de Sólidos Sedimentables

Para medir la eficiencia en remoción de sólidos sedimentables de la totalidad del tratamiento de efluentes, partimos de un valor teórico de 70 ml/L para el líquido generado en el proceso productivo.

$$\checkmark \text{ Eficiencia del tratamiento total} = \frac{(70 - 1,9) \text{ ml/L removidos} * 100}{70 \text{ ml/L ingresados}} = 97 \%$$

2. g Resumen final

Cuadro A.3-3.9 Cuadro resumen

Proceso	Carga Entrada al Tratamiento	Carga Salida del tratamiento	Eficiencia
Remoción de Cromo	87 Kg Cr/día	3 Kg Cr/día	96 %
Remoción de Sulfuros Global	38 KgS ² /día	18 KgS ² /día	52 %
Remoción de DBO ₅	2500 mg/L	780 mg/L	69 %
Sólidos Sedimentables	70 ml/L	1.9 ml/L	97 %
Remoción de Grasas	1050 kg/día	54 kg/día	95 %

2. h Producción de sólidos y cromo en el lodo retirado

Para la totalidad de los productos retirados como residuos sólidos, se tiene que:

Cuadro A.3-3.10 Cargas en el Lodo de Tratamiento

Parámetro	Valor diario	Valor específico
Volumen total	7 m ³	0,01 m ³ /cuero
Sólidos totales	2100 kg	3 kg/cuero
Cromo	48 kg	69 gr/cuero

ANEXO 4: CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO DEL PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS DE DQO

Validar un método o procedimiento, requisito importante en la práctica de los análisis químicos, es básicamente el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. Se pretende en este anexo, lograr la confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos especificados en la determinación analítica de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) [34; Anexo 5].

La validación debe ser tan amplia como sea necesario, para cumplir con los requisitos en relación con el uso dado, su alcance dependerá de la aplicación, la naturaleza de los cambios realizados y de las circunstancias en que el método se va a utilizar, en particular para este trabajo, las características de desempeño que se evalúan, se justifican con lo sugerido en el siguiente cuadro:

Cuadro A.4-1 Características de desempeño a evaluar

Característica de desempeño	Tipo de aplicación analítica			
	Ensayo de identificación	Ensayo de cuantificación de impurezas	Ensayo de límite de impurezas	Cuantificación del componente principal
Selectividad	x	x	x	x
Límite de detección			x	
Límite de cuantificación		x		
Intervalo de trabajo incluyendo linealidad		x		x
Veracidad (sesgo)		x		x
Precisión (repetibilidad y precisión intermedia)		x		x
Extensión de la validación para cuatro tipos de aplicación. "x" significa una característica de desempeño que normalmente se valida [35]				

La DQO como se expresó previamente, se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas.

La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno: mgO₂ /L.

El método colorimétrico se basa en la oxidación de la materia orgánica por medio de un oxidante fuerte como el dicromato, el cromo Cr⁺⁶ de color naranja presente en la solución de análisis se reduce a Cr⁺³ de color verde, la reducción del cromo depende directamente de su reacción con la materia orgánica total existente en la muestra, lo que permite cuantificar la materia orgánica presente en la muestra por medio del método colorimétrico que mide la Absorbancia del Cr⁺³ a 600nm [35].

El estudio de las fuentes de variabilidad, del error sistemático y aleatorio del procedimiento, etc., permiten verificar que los parámetros de desempeño de dicho método son adecuados para el uso en un problema analítico específico, en particular para el presente trabajo, donde las muestras extraídas

fueron los resultantes de la actividad experimental efectuada por quien ejecutó esta propuesta, los parámetros escogidos (límite de detección, límite de cuantificación, linealidad y rango de trabajo, veracidad expresada como %E y precisión)[36]; son evaluados bajo las condiciones del método de determinación de la demanda química de oxígeno. Para la aplicación de las herramientas estadísticas, se trabajó con un nivel de confianza de 95% (nivel de significancia 5%, $\alpha = 0.05$).

4.1 Linealidad y Rango de trabajo:

El rango de trabajo es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior de este intervalo de trabajo está determinado por el límite de cuantificación (LOQ) y el superior, está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica [35]. Se debe verificar que entre el LOQ y el extremo superior del rango de trabajo del instrumento, la respuesta de éste sigue una relación conocida, en este caso lineal.

La linealidad del método se evalúa mediante una inspección visual del gráfico, con el apoyo de estadísticas (pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de correlación) y un gráfico de residuales de una regresión lineal.

Con cada curva de calibración se calcula la concentración de la muestra a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{DQO} = a * ((\text{Abs BCO} - \text{Abs STD}) + b) * \text{dilución/toma}$$

donde:

a: pendiente de la curva de calibración

b: ordenada de la curva de calibración

Los resultados se deben expresar en mgO_2/L , sin decimales.

Criterios de aceptación:

1. el límite de detección es $< 20 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en función de los valores de la población de datos
2. los valores de absorbancia individuales deben cumplir ($x_{\text{prom}} \pm 10\%$)
3. el valor del null debe cumplir con ($x_{\text{prom. Blanco}} \pm 10\%$)

Es necesario para todo método cuantitativo, determinar el intervalo de concentraciones del analito sobre los cuales el método puede aplicarse. El rango validado es el intervalo de concentración del analito dentro del cual el método puede considerarse validado.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal, se tendrá entonces en ese intervalo lineal, una señal de respuesta con una relación lineal con la concentración del analito. Se determina la linealidad midiendo la señal de respuesta para una serie de soluciones estándares del analito de concentraciones diferentes. Los resultados obtenidos se utilizan para construir una curva de calibración mediante el método de los mínimos cuadrados (criterio de aceptación: coeficiente de correlación igual o mayor a 0.995). Se construyen las curvas de calibración por cada vez que se prepara una nueva solución de digestión y/o una nueva solución estándar. Debido a que la solución

estándar tiene una vida útil de 3 meses, en el presente trabajo se realizaron curvas de calibración cada ese período de tiempo. Las curvas de calibración fueron construidas con los siguientes valores nominales de concentración de estándar: 200, 400, 600, 800 por dilución adecuada de la solución estándar y 1000 mg O₂/L (se utilizó la solución concentrada como punto de la curva); realizando triplicados para los tres primeros y duplicados para los restantes estándares empleados. Se procesaron los promedios de las medidas de los estándares y a partir de estos promedios (x_{prom}) se realizaron las curvas de calibración. Los valores de absorbancia individuales cumplen que ($x_{prom} \pm 10\%$) y fueron graficados contra la concentración del mensurando (eje x), calculando luego el coeficiente apropiado de regresión (método de los mínimos cuadrados). Se calculó y graficó los valores residuales (diferencia entre el valor observado de y, y del valor predicho en la línea de regresión, para cada valor de x). La distribución aleatoria (ausencia de tendencias sistemáticas) alrededor de la línea de regresión confirma linealidad en el rango de trabajo (gráfico 2).

En resumen, fueron considerados y evaluados en cada curva de calibración:

- La inspección visual de las curvas
- El valor de la pendiente (para el modelo lineal)
- La ordenada en el origen (para el modelo lineal)
- El coeficiente de correlación elevado al cuadrado (R^2)
- Los gráficos de residuos

Tabla A.4-1: Datos de absorbancia para las curvas de calibración de DQO

Concentración (mgO ₂ /L)	Absorbancia por curva				Promedio Absorbancia	Valores predichos	Residuales
	1	2	3	4			
Blanco	0,000	0,015	0,006	0,006	0,0068	0,0078	0,0010
200	0,139	0,144	0,133	0,134	0,1375	0,1387	0,0012
400	0,266	0,281	0,256	0,269	0,2680	0,2695	0,0015
600	0,402	0,426	0,397	0,397	0,4055	0,4004	-0,0051
800	0,505	0,564	0,531	0,543	0,5358	0,5312	-0,0046
1000	0,625	0,676	0,658	0,665	0,6560	0,6621	0,0061

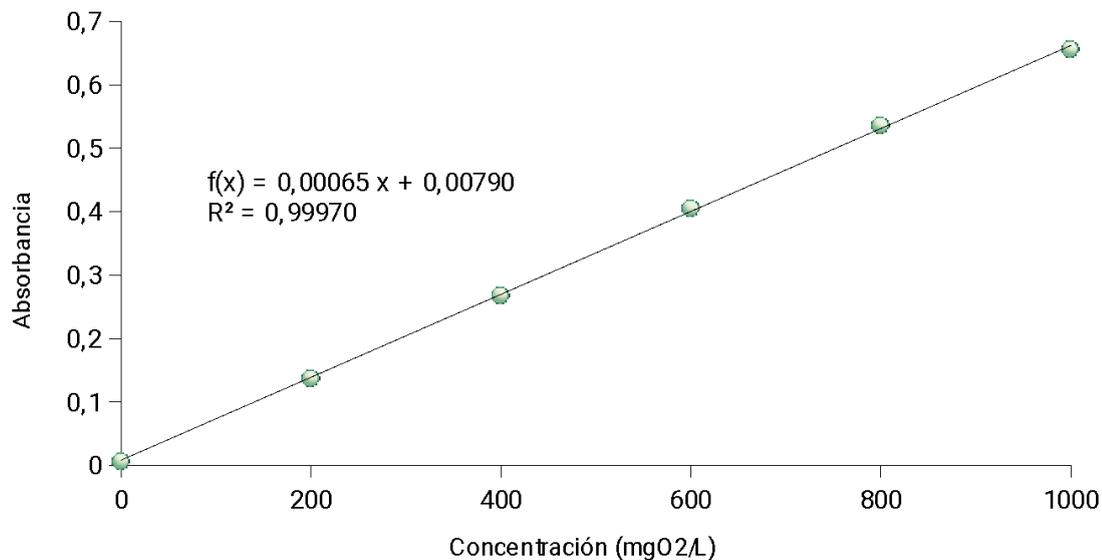


Gráfico A.4-1: relación entre concentración vs absorbancia durante el análisis de la DQO

La gráfica anterior representa los resultados de los promedios obtenidos en la tabla 1 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la concentración vs absorbancia durante el análisis de DQO.

Se obtuvo un coeficiente de correlación y de regresión lineal $r = 0.9999$ y $r^2 = 0.9997$ que evidencia una alta correspondencia entre la concentración y la respuesta analítica para las determinaciones realizadas.

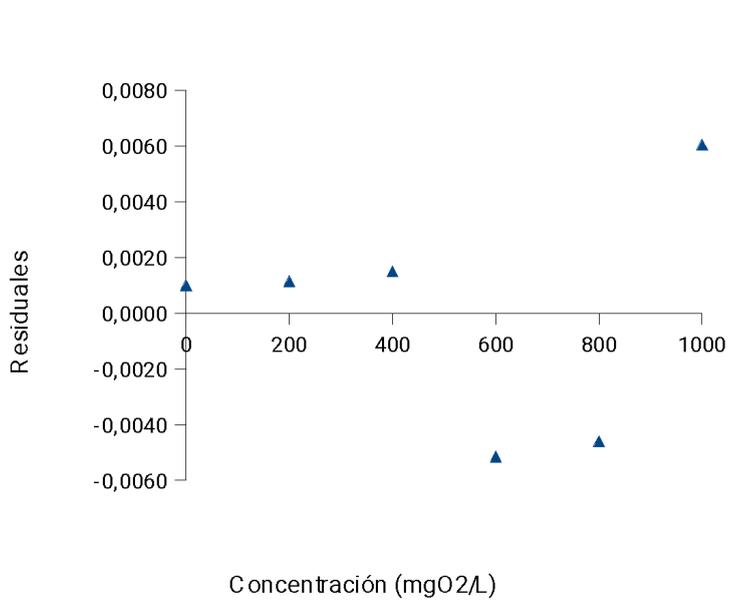


Gráfico A.4-2: Residuales vs concentración

La gráfica anterior indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango de concentraciones considerado (200-1000mgO₂/L).

4.2 Límite de detección (LOD):

El límite de detección se define como la cantidad o concentración más pequeña de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con exactitud, generalmente a un nivel de confianza de 95% [37].

La definición para límite de detección, es la concentración de analito que da una señal igual al blanco más 3 veces la desviación estándar del blanco, calculada de al menos 10 determinaciones del blanco (estimación de LOD según Guía Eurachem: medidas replicadas de muestras blanco, o sea matrices que no contengan cantidades detectables del analito o medidas replicadas de la muestra de ensayo con una baja concentración del analito)

- Una estimación de la desviación estándar (σ), mediante el estadístico s
- Una estimación del valor medio (μ), mediante el cálculo del promedio de las medidas obtenidas (X_B)

Para el cálculo de LOD se utilizó el criterio “3s”, el cual fue determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{LOD} = \text{LOQ} = X_B + 3 s$$

Donde:

s : estimación de la desviación estándar de la serie de medidas

X_B : media de los blancos

4.3 Límite de cuantificación (LOQ):

El límite de cuantificación se define como la cantidad o concentración más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable.

Es la concentración más baja de analito de una muestra que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, de repetibilidad y veracidad. También se define como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco.

Para el cálculo de LOQ se utilizó el criterio “10s”, el cual fue determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{LOQ} = X_B + 10 s$$

Donde:

s: estimación de la desviación estándar de la serie de medidas

X_B : media de los blancos

Para calcular los valores de LOD y LOQ se analizaron 36 blancos de muestras independientes, se procedió a medir su absorbancia, se calculó la desviación estándar, y se graficaron los valores de absorbancia en función de concentración para las cuatro curvas de calibración. Los resultados se muestran en las tablas siguientes:

Tabla A.4-2: Absorbancia vs Concentración para las 4 curvas de calibración

CURVA	BLANCO	ABSORBANCIA		
		1	1	-0,008
1	2	0,000	-0,001	-0,001
	3	0,000	0,002	0,001
	Desviación estándar $s_1 = 0,003$			
2	1	0,000	0,000	0,000
	2	0,015	0,014	0,018
	3	0,014	0,016	0,010
Desviación estándar $s_2 = 0,008$				
3	1	0,000	0,000	0,000
	2	0,009	0,009	0,009
	3	0,004	0,003	0,003
Desviación estándar $s_3 = 0,004$				
4	1	0,000	0,000	0,000
	2	0,008	0,008	0,010
	3	0,005	0,002	0,003
Desviación estándar $s_4 = 0,004$				

Tabla A.4-3: límite de detección y límite de cuantificación por curva

CURVA	PENDIENTE	ORDENADA	Xprom blanco	S blanco	LOD	LOQ
1	0,00062	0,01148	-0,002	0,003	-5,8	30,7
2	0,00067	0,01457	0,010	0,008	26,5	105,4
3	0,00066	0,00195	0,004	0,004	21,2	63,1
4	0,00066	0,00352	0,004	0,004	18,5	59,9
PROMEDIOS (mg O₂/L)					18	65
ESTABILIDAD PENDIENTE					Promedio	0,00065
					desv	2,21736E ⁻⁰⁵
					Desviación típica relativa (CV%)	3,41

En términos generales con estos resultados de LOQ y LOD se puede asegurar que los valores arrojados por la curva de calibración son cuantificables.

La estabilidad en el tiempo de las pendientes de las curvas de calibración es adecuada, podría haber utilizado la misma curva durante todo el período de tiempo en el que se desarrolló el estudio (un año).

Los cálculos fueron realizados considerando valores absolutos y realizando la conversión de la absorbancia medida a unidades de concentración mediante el uso de las correspondientes curvas de calibración para cada caso. Otra forma de proceder podría haber sido promediar las pendientes de las cuatro curvas y utilizar para la conversión la curva cuya pendiente fuera la más próxima al promedio (en este caso se trata de la curva $y = 0,00065x + 0,0079$) (tabla 1) .

Los resultados obtenidos resultaron razonables, de acuerdo a los parámetros analíticos manejados, el instrumental y la técnica aplicada. El método analítico resulta adecuado para los objetivos que se fijaron.

A partir de los resultados obtenidos se afirma que el método para la determinación de la DQO que se ha validado, puede analizar muestras cuya concentración sea superior a 65 mg O₂/L.

4.4 Precisión:

La precisión usualmente se expresa con la desviación estándar o con la desviación estándar relativa.

El procedimiento a seguir en el cálculo de la precisión consiste en:

- Tomar y tabular los datos obtenidos.
- Calcular el promedio de los datos \bar{X} y la desviación estándar s (en términos de la diferencia absoluta).
- Calcular el coeficiente de variación (% RSD).

Si el % RSD es menor o igual al 10% se acepta que el método de análisis es preciso, de lo contrario se cuestiona su precisión.

Curva de Calibración 1:

Tabla A.4-4: Datos de Concentración de Oxígeno vs Absorbancia

Concentración (mgO ₂ /L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales	Residuales ²
Blanco	0,000	0,011	-0,011	0,000121
200	0,139	0,135	0,004	0,000016
400	0,266	0,259	0,007	0,000049
600	0,402	0,383	0,019	0,00036
800	0,505	0,507	-0,002	0,000004
1000	0,625	0,631	-0,006	0,000036

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal **Sr= 0,011**

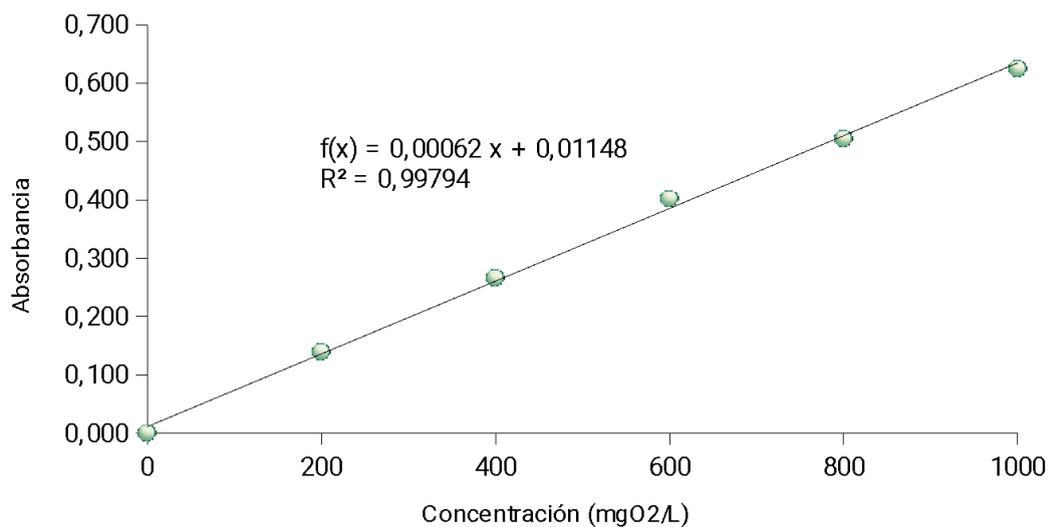


Gráfico A.4-3: curva de calibración 1

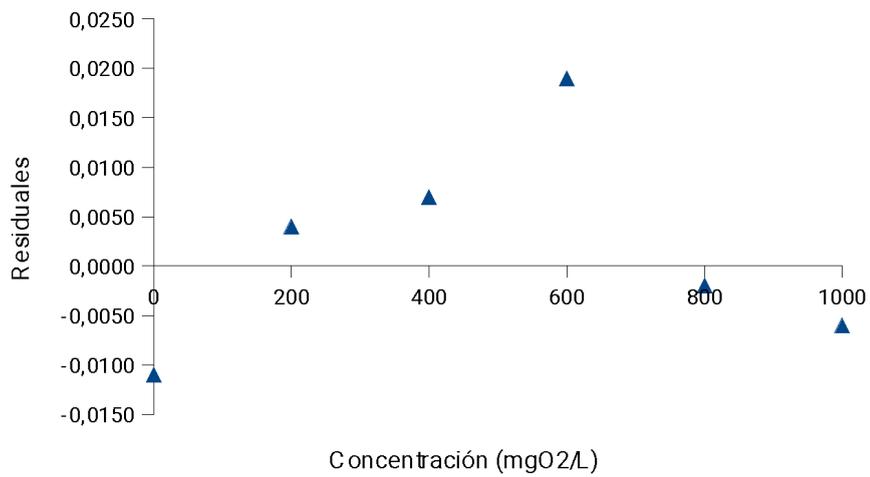


Gráfico A.4-4: Gráfico de residuos: residuos vs concentración de curva de calibración 1

La gráfica A.4-4 de residuos indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

Curva de Calibración 2:

Tabla A.4-5: Datos de Concentración de Oxígeno vs Absorbancia

Concentración (mgO ₂ /L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales	Residuales ²
Blanco	0,015	0,015	0	0,000
200	0,144	0,149	-0,005	0,000025
400	0,281	0,283	-0,002	0,000004
600	0,426	0,417	0,009	0,000081
800	0,564	0,551	0,013	0,000169
1000	0,676	0,685	-0,009	0,000081

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal **Sr= 0,0084**

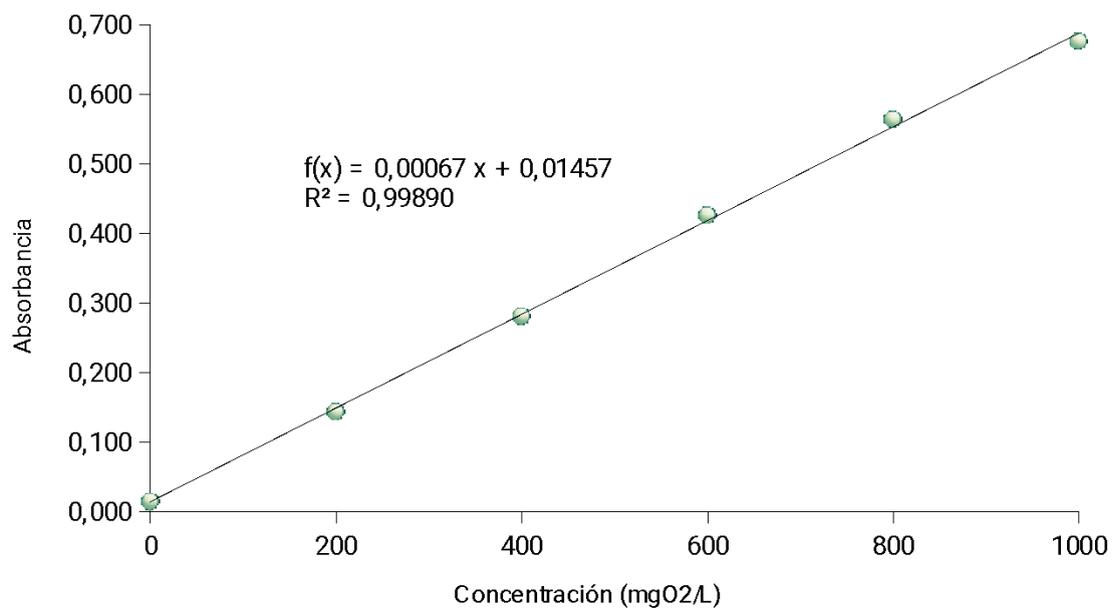


Gráfico A.4-5: curva de calibración 2

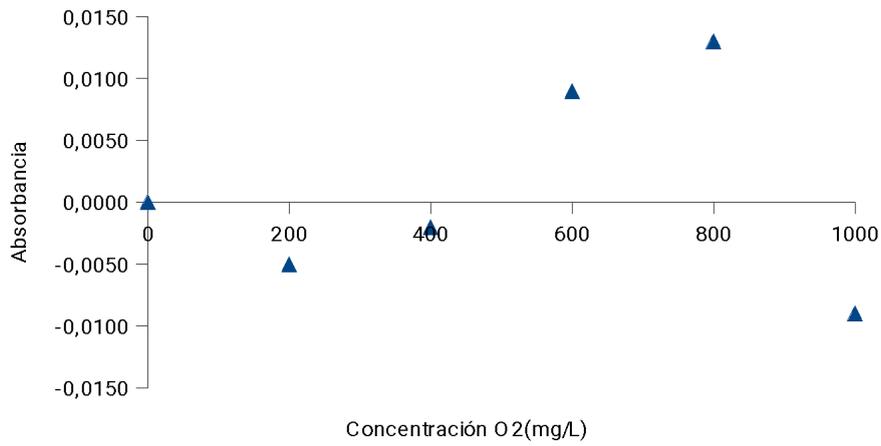


Gráfico A.4-6: Gráfico de residuos: residuales vs concentración de curva de calibración 2

La gráfica A.4-6 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

Curva de Calibración 3:

Tabla A.4-6: Datos de Concentración de Oxígeno vs Absorbancia

Concentración (mgO ₂ /L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales	Residuales ²
Blanco	0,006	0,002	0,004	0,00001
200	0,133	0,134	-0,001	0,000001
400	0,256	0,266	-0,01	0,0001
600	0,397	0,398	-0,001	0,000001
800	0,531	0,550	0,001	0,000001
1000	0,658	0,662	-0,004	0,000016
Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal Sr=0,0048				

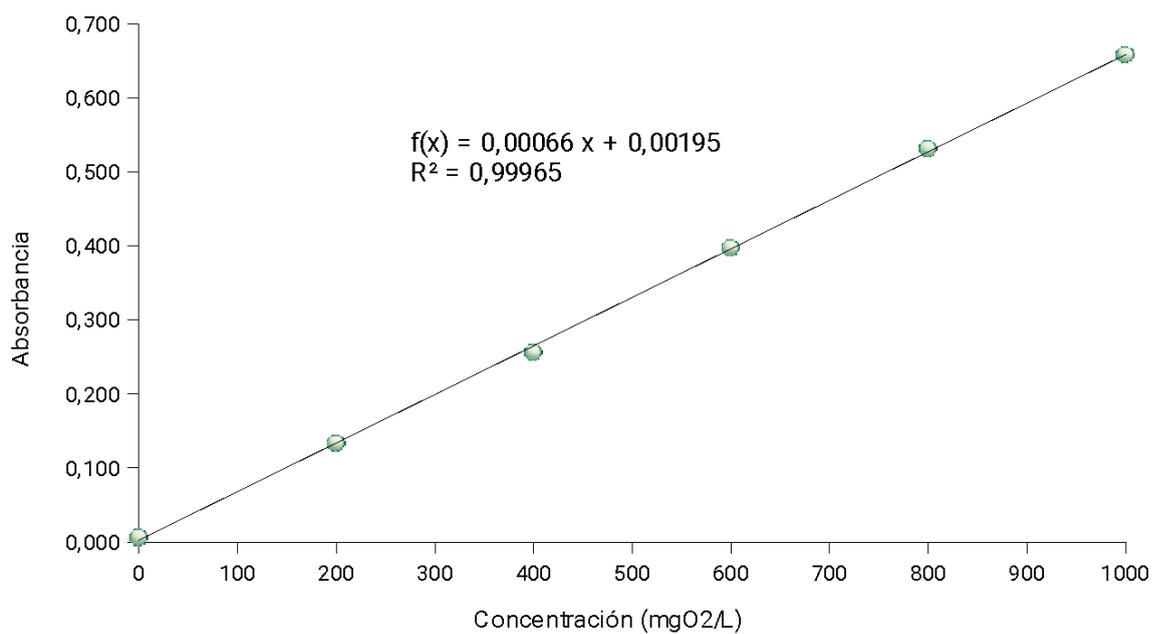


Gráfico A.4-7: curva de calibración 3

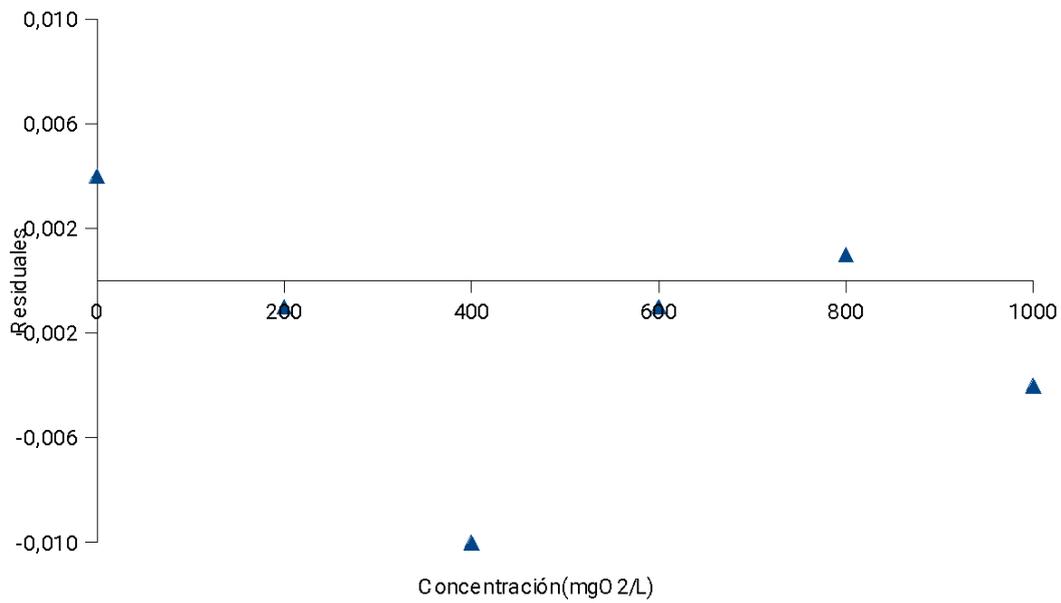


Gráfico A.4-8: Gráfico de residuales: residuales vs concentración de curva de calibración 3

La gráfica A.4-8 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

Curva de Calibración 4:

Tabla A.4-7: Datos de Concentración de Oxígeno vs Absorbancia

Concentración (mgO ₂ /L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales	Residuales ²
Blanco	0,006	0,004	0,002	0,000004
200	0,134	0,136	-0,002	0,000004
400	0,269	0,268	0,001	0,000001
600	0,397	0,399	-0,002	0,000004
800	0,543	0,532	0,011	0,000121
1000	0,665	0,664	0,001	0,000001

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal **Sr=0,0048**

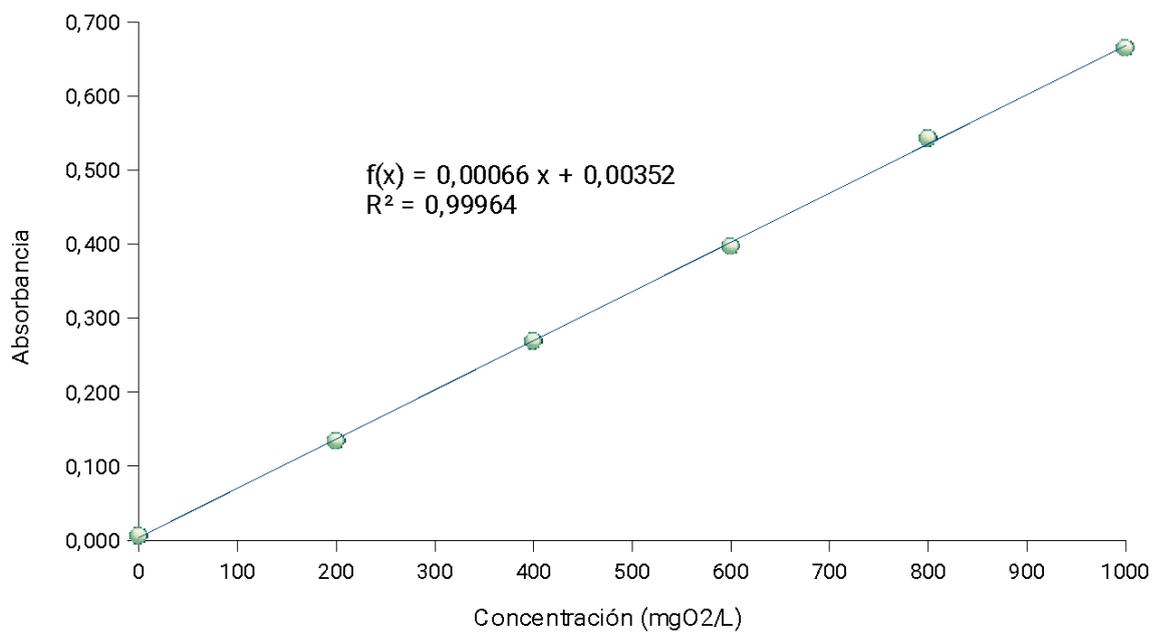


Gráfico A.4-9: curva de calibración 4

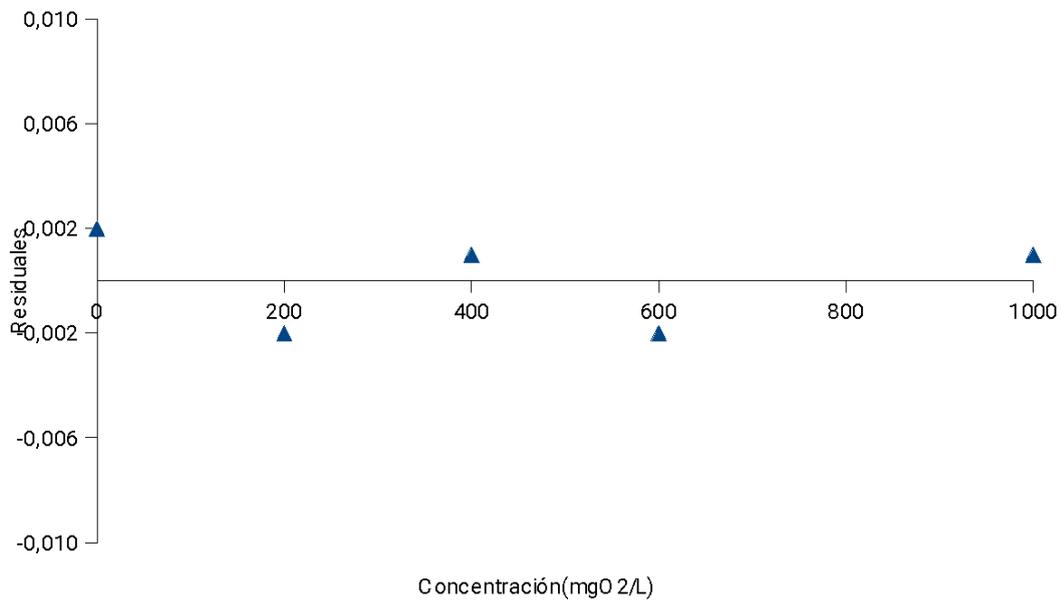


Gráfico A.4-10: Gráfico de residuales: residuales vs concentración de curva de calibración 4

La gráfica A.4-10 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

4.4.1 Test de Fisher para DQO con seguridad estadística P= 95%

Tabla A.4-8. Comparación entre las curvas de calibración para verificar condición de repetibilidad

Comparación entre curvas	Sr	F _{exp}	F _{tab}
1/2	0,011	1,31	5,05
	0,0084		
1/3	0,011	2,29	5,05
	0,0048		
1/4	0,011	2,29	5,05
	0,0048		
2/3	0,0084	1,75	5,05
	0,0048		
2/4	0,0084	1,75	5,05
	0,0048		
3/4	0,0048	1,00	5,05
	0,0048		

Para los casos en que $F_{exp} < F_{tab}$ se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando, todos los ensayos son homogéneos entre sí y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

4.4.2 Evaluación de la repetibilidad:

Tabla A.4-9

Concentración (mg/L)	Curva 1 $y=0.00061x+0.0240$	Curva 2 $y=0.00067x+0.0141$	Curva 3 $y=0.00066x-0.0023$	Curva 4 $y=0.00067x+0.0002$	Promedio (mg/L)	Desviación estándar (mg/L)	%RSD
200	188,5	193,9	205,0	199,7	196,8	7,140	3,629
400	396,7	398,4	391,4	401,2	396,9	4,121	1,039
600	619,7	614,8	605,0	592,2	607,9	12,134	1,996
800	788,5	820,7	808,0	810,1	806,8	13,421	1,664
1000	985,2	987,9	1000,5	992,2	991,5	6,687	0,674
PROMEDIO %RSD 1,8							

Se observa que $\% RSD < 10\%$, entonces se concluye que el método de análisis es preciso.

4.4.3 Precisión para muestras entre misma dilución:

Tabla A.4-10: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 1

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C ₁ mg/LO2	C ₁ -C ₂	Promedio (C ₁ -C ₂)	DIF.% (C ₁ -C ₂ /promC ₁ -C ₂)*100
2	Día 1	0,649 0,657	2579 2610	31,6	2594,4	1,2
3		0,343 0,362	2638 2789	151,1	2713,2	5,6
4		0,697 0,692	2778 2754	23,4	2777,8	0,8
1		0,664 0,715	2639 2849	210,2	2744,1	7,7
2	Día 2	0,573 0,466	2265 1824	441,0	2044,9	21,6
3		0,373 0,377	2882 2915	33,0	2898,6	1,1
1		0,514 0,580	2022 2293	270,6	2157,5	12,5
2	Día 3	0,395 0,373	3066 3885	181,3	2975,3	6,1
3		0,501 0,524	3937 4124	187,1	4030,8	4,6
1		0,314 0,336	2393 2575	181,3	2484,0	7,3
2	Día 4	0,327 0,333	2503 2550	46,7	2526,3	1,8
3		0,404 0,386	3138 2987	151,1	3062,1	4,9
1		0,372 0,389	1437 1506	69,4	1471,6	4,7

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-11: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 2

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C ₁ mg/LO ₂	C ₁ -C ₂	Promedio (C ₁ -C ₂)	DIF.% (C ₁ -C ₂ /promC ₁ -C ₂)*100
1	Día 5	0,204 0,205	1415 1420	4,9	1417,8	0,3
1		0,322 0,332	1145 1181	35,8	1162,6	3,1
3		0,285 0,274	2010 1931	79,0	2010,4	3,9
2		0,285 0,274	2161 2317	155,6	2238,8	6,9
2		0,597 0,602	2161 2179	18,5	2170,1	0,9
1	Día 6	0,134 0,143	894 961	66,7	927,6	7,2
1		0,299 0,301	1058 1066	7,4	1062,0	0,7
3		0,276 0,273	1946 1924	22,2	1935,1	1,1
3		0,615 0,557	2229 2014	214,8	2121,3	10,1
2		0,161 0,133	1097 884	212,4	990,6	21,4
2		0,341 0,326	1214 1160	54,3	1186,7	4,6
1	Día 7	0,195 0,186	1344 1279	64,2	1311,6	4,9
1		0,371 0,383	1325 1369	44,4	1347,2	3,3
3		0,364 0,353	2596 2519	76,5	2557,3	3,0
2		0,111 0,123	726 815	88,9	770,8	11,5
2		0,238 0,238	834 834	0,0	833,6	0,0
1	Día 8	0,249 0,255	1744 1788	44,4	1765,9	2,5
1		0,511 0,474	1842 1708	134,6	1775,0	7,6
3		0,353 0,346	2519 2462	56,8	2490,7	2,3
2		0,529 0,587	3820 4248	427,2	4034,0	10,6
2		0,717 0,672	2608 2440	167,9	2523,8	6,7
1	Día 9	0,155 0,166	1047 1134	86,4	1090,6	7,9
1		0,323 0,359	1148 1279	130,9	1213,9	10,8
3		0,345 0,288	2457 2035	422,2	2246,2	18,8
2		0,197 0,180	1361 1238	123,5	1299,2	9,5
2		0,364 0,372	1300 1329	28,4	1314,5	2,2
1	Día 10	0,378 0,362	2699 2586	113,6	2642,5	4,3
1		0,693 0,668	2518 2424	93,8	2470,7	3,8
3		0,283 0,288	1996 2038	42,0	2016,6	2,1
2		0,747 0,686	5438 4983	454,3	5210,6	8,7
2		0,351 0,340	5344 5172	172	5258	3,3

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-12: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 3

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C ₁ mg/LO ₂	C ₁ -C ₂	Promedio (C ₁ -C ₂)	DIF.% (C ₁ -C ₂ /promC ₁ -C ₂)*100
1	Día 11	0,303 0,291	2307 2216	90,6	2261,2	4,0
1		0,541 0,542	2050 2057	6,3	2053,6	0,3
3		0,292 0,282	2223 2150	73,0	2187,0	3,3
2		0,176 0,225	2700 3436	736,0	3068,0	24,0
2		0,365 0,395	2777 3001	224,0	2889,1	7,8
1	Día 12	0,390 0,416	2963 3162	198,8	3062,7	6,5
1		0,193 0,189	2952 2896	56,0	2924,0	1,9
3		0,397 0,405	3014 3074	60,4	3043,9	2,0
2		0,085 0,092	2644 2844	200,0	2744,0	7,3
2		0,330 0,332	1255 1263	7,5	1259,0	0,6
1	Día 13	0,399 0,379	3031 2878	153,5	2954,5	5,2
1		0,192 0,191	2944 2920	24,0	2932,0	0,8
3		0,322 0,310	2450 2357	93,1	2403,4	3,9
2		0,403 0,447	3059 3394	334,7	3226,3	10,4
2		0,651 0,657	2466 2488	22,6	2477,0	0,9
1	Día 14	0,220 0,229	3356 3500	144,0	3428,0	4,2
1		0,668 0,722	2532 2736	203,8	2634,2	7,7
3		0,333 0,324	2533 2463	70,5	2497,8	2,8
2		0,235 0,238	1796 1818	22,6	1807,0	1,3
2		0,127 0,118	1960 1820	140,0	1890,0	7,4
1	Día 15	0,344 0,326	2614 2483	130,9	2548,1	5,1
1		0,631 0,609	2390 2307	83,0	2348,6	3,5
3		0,297 0,321	2264 2442	178,7	2353,1	7,6
2		0,306 0,312	2332 2372	40,3	2351,8	1,7
2		0,157 0,159	2404 2440	36,0	2422,0	1,5

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-13: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 4

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C ₁ mg/LO ₂	C ₁ -C ₂	Promedio (C ₁ -C ₂)	DIF.% (C ₁ -C ₂ /promC ₁ -C ₂)*100
1	Día 16	0,445 0,442	3326 3304	22,4	3315,0	0,7
1		0,227 0,227	3394 3394	0,0	3394,0	0,0
3		0,363 0,339	2711 2534	176,9	2622,4	6,7
2		0,197 0,186	738 695	42,4	716,3	5,9
2		0,047 0,049	696 736	40,0	716,0	5,6
2		0,105 0,117	785 877	92,2	931,0	11,1
1	Día 17	0,345 0,344	2581 2571	10,0	2576,3	0,4
1		0,651 0,665	2434 2487	52,3	2460,4	2,1
3		0,277 0,259	2068 1938	129,6	2003,2	6,5
2		0,433 0,424	3239 3172	67,3	3205,4	2,1
2		0,204 0,206	3044 3076	32,0	3060,0	1,0
1	Día 18	0,202 0,208	1507 1555	47,3	1531,1	3,1
1		0,413 0,413	1544 1544	0,0	1544,0	0,0
3		0,337 0,335	2519 2507	12,5	2512,8	0,5
1	Día 19	0,261 0,270	1951 2021	69,8	1985,8	3,5
1		0,541 0,508	2023 1897	125,8	1960,2	6,4
3		0,435 0,362	3251 2708	543,1	1979,9	18,2
2		0,172 0,178	2568 2660	92,0	2614,0	3,5
2		0,658 0,619	2459 2312	147,0	2385,6	6,2
1	Día 20	0,268 0,271	2001 2028	27,4	2014,5	1,4
1		0,569 0,501	2128 1874	254,1	2000,7	12,7
3		0,290 0,323	2170 2414	244,2	2292,3	10,7
2		0,549 0,541	4106 4041	64,8	4073,7	1,6
2		0,273 0,259	4080 3872	208,0	3976,0	5,2
1	Día 21	0,259 0,226	1936 1689	246,7	1812,6	13,6
1		0,442 0,451	1652 1687	34,9	1669,3	2,1
3		0,339 0,372	2531 2781	249,2	2656,0	9,4
2		0,419 0,413	3129 3087	42,4	3108,2	1,4
2		0,255 0,200	3808 2988	820,0	3398,0	24,1

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-14. Tabla resumen de la precisión para muestras entre misma dilución

CURVA	PROM DIF% entre duplicados
1	6,2
2	5,9
3	4,9
4	5,7
PROMEDIO	5,7

Se observa en la tabla A.4-14 que %RSD < 10%, entonces se concluye que el método de análisis es preciso.

4.4.4 Precisión para muestras entre diferentes diluciones:

En las corridas realizadas con la curva de calibración 1 no se realizaron diluciones a las muestras extraídas.

Tabla A.4-15: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 2

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C _i mg/LO2	Promedio (C ₁ -C ₂)	dil ₁ -dil ₂	Prom (dil ₁ -dil ₂)	DIF.% (dil1-dil2 /Prom dil ₁ -dil ₂)*100
1	Día 5	0,204 0,205	1415 1420	1418	255	1291	19,8
		0,322 0,332	1145 1181	1163			
2		0,305 0,326	2161 2317	2239	69	2204	3,1
		0,597 0,602	2161 2179	2170			
1	Día 6	0,134 0,143	894 961	928	134	995	13,5
		0,299 0,301	1058 1066	1062			
3		0,276 0,273	1946 1924	1935	186	2028	9,2
		0,615 0,557	2229 2014	2121			
2		0,161 0,133	1097 884	991	196	1089	18,0
		0,341 0,326	1214 1160	1187			
1	Día 7	0,195 0,186	1344 1279	1312	36	1329	2,7
		0,371 0,383	1325 1369	1347			
2		0,111 0,123	726 815	771	63	802	7,8
		0,238 0,238	834 834	834			
1	Día 8	0,249 0,255	1744 1788	1766	9	1770	0,5
		0,511 0,474	1842 1708	1775			
1	Día 9	0,155 0,166	1047 1134	1091	123	1152	10,7
		0,323 0,359	1148 1279	1214			
2		0,197 0,180	1361 1238	1299	15	1307	1,2
		0,364 0,372	1300 1329	1314			
1	Día 10	0,378 0,362	2699 2586	2643	172	2557	6,7
		0,693 0,668	2518 2424	2471			
2		0,747 0,686	5438 4983	5211	45	5233	0,9
		0,351 0,340	5344 5172	5258			

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-16: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 3

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C _i mg/LO2	Promedio (C ₁ -C ₂)	dil ₁ -dil ₂	Prom (dil ₁ -dil ₂)	DIF.% (dil ₁ -dil ₂ /Prom dil ₁ -dil ₂)*100
1	Día 11	0,303 0,291	2307 2216	2261	207	2158	9,6
		0,541 0,542	2050 2057	2054			
2		0,176 0,225	2700 3436	3068	179	2979	6,0
		0,365 0,395	2777 3001	2889			
1	Día 12	0,390 0,416	2693 3162	3063	139	2993	4,6
		0,193 0,189	2952 2896	2924			
2		0,085 0,092	1320 1424	1372	113	1316	8,6
		0,330 0,332	1255 1263	1259			
1	Día 13	0,399 0,379	3031 2878	2955	23	2943	0,8
		0,192 0,191	2944 2920	2932			
2		0,403 0,447	3059 3394	3226	749	2852	26,3
		0,651 0,657	2466 2488	2477			
1	Día 14	0,220 0,229	3356 3500	3428	794	3031	26,2
		0,668 0,722	2532 2736	2634			
		0,235 0,238	1796 1818	1807	83	1849	4,5
		0,127 0,118	1960 1820	1890			
1	Día 15	0,344 0,326	2614 2483	2548	199	2448	8,2
		0,631 0,609	2390 2307	2349			
2		0,306 0,312	2332 2372	2352	70	2387	2,9
		0,157 0,159	2404 2440	2422			

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-17: Muestras analizadas con CURVA DE CALIBRACIÓN 4

Empresa	Fecha	Muestra Unidades de Absorbancia (*)	[] =C _i mg/LO2	Promedio (C ₁ -C ₂)	dil ₁ -dil ₂	Prom (dil ₁ -dil ₂)	DIF.% (dil ₁ -dil ₂ /Prom dil ₁ -dil ₂)*100
1	Día 16	0,445 0,442	3326 3304	3315	79	3355	2,4
		0,227 0,227	3394 3394	3394			
2		0,197 0,186	738 695	716	115	754	15,3
		0,047 0,049	696 736	716			
		0,105 0,117	785 877	831			
1		Día 17	0,345 0,344	2581 2571	2576	116	2518
	0,651 0,665		2434 2487	2460			
2	0,433 0,424		3239 3172	3205	145	3133	4,6
	0,204 0,206		3044 3076	3060			
1	Día 18	0,202 0,208	1507 1555	1531	13	1538	0,8
		0,413 0,413	1544 1544	1544			
1	Día 19	0,261 0,270	1951 2021	1986	26	1973	1,3
		0,541 0,508	2023 1897	1960			
2		0,172 0,178	2568 2660	2614	228	2500	9,1
		0,658 0,619	2459 2312	2386			
1	Día 20	0,268 0,271	2001 2028	2014	13	2008	0,7
		0,569 0,501	2128 1874	2001			
2		0,549 0,541	4106 4041	4074	98	4025	2,4
		0,273 0,259	4080 3872	3976			
1	Día 21	0,259 0,226	1936 1689	1813	144	1741	8,2
		0,442 0,451	1652 1687	1669			
2		0,419 0,413	3129 3087	3108	290	3253	8,9
		0,255 0,200	3808 2988	3398			

(*) Cada valor de absorbancia se obtuvo del promedio de 3 lecturas por muestra rotando los tubos Hatch. Se realizaron por muestra 2 réplicas

Tabla A.4-18. Tabla resumen de la precisión para muestras entre diferentes diluciones

CURVA	PROM DIF% entre duplicados
2	7,8
3	9,8
4	5,3
PROMEDIO	7,6

Se observa que %RSD < 10%, entonces se concluye que el método de análisis es preciso.

4.5 Sensibilidad de calibración del método

Al construir una curva de calibración se obtiene una ecuación algebraica de tipo lineal, así:

$$y = mx + b$$

Donde:

y = Absorbancia

m = Sensibilidad de calibración del método

x = Concentración

b = Intercepto, o error sistemático

En la tabla siguiente se registra cada una de las sensibilidades de calibración de todas las curvas construidas durante el presente trabajo, el intercepto b y el ajuste o coeficiente de determinación R.

Tabla A.4-19. Sensibilidades de calibración de las curvas utilizadas

Curva	Sensibilidad de calibración	Intercepto b	R ²
1	0,00062	0,01148	0,99794
2	0,00067	0,01457	0,9989
3	0,00066	0,00195	0,99965
4	0,00066	0,00352	0,99964
Curva Promedio	0,0006525	0,00788	0,9990

El método es sensible en $6,5E^{-04}$ unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de Oxígeno .

4.6 Veracidad (expresada como %E):

La veracidad del método se expresa como porcentaje de error, mediante la ecuación:

$$\% \text{ error (E\%)} = (\text{promedio concentración calculada} - \text{concentración conocida}) / \text{concentración conocida} * 100$$

Se recomienda que para esta metodología de análisis que el porcentaje de error no sea mayor que el $\pm 15\%$ [38; 39; 40; 41]

Tabla A.4-20 datos obtenidos para el estándar de concentración 200 mg/L en la validación del ensayo de DQO

	Estándar concentración teórica 200 mg O ₂ /L			
	1	2	3	4
Medida 1	0,128	0,144	0,134	0,133
Medida 2	0,136	0,137	0,133	0,135
Medida 3	0,154	0,151	0,133	0,132
X predicho	0,145	0,148	0,130	0,134
Xm	0,139	0,144	0,133	0,133
s	0,013	0,007	0,001	0,002
%CV	9,56	4,86	0,43	1,15
%E	-4,14	-2,70	2,31	-0,75

El test t demuestra que la curva 3 presenta diferencias significativas con las demás curvas, sin embargo, se cumple con el criterio de aceptación siendo el %E máximo el valor 4,14 para el estándar de concentración 200 mg O₂/L

Tabla A.4-21 datos obtenidos para el estándar de concentración 600 mg/L en la validación del ensayo de DQO

	Estándar concentración teórica 600 mg O ₂ /L			
	1	2	3	4
Medida 1	0,381	0,431	0,395	0,397
Medida 2	0,419	0,424	0,395	0,395
Medida 3	0,406	0,424	0,398	0,396
X predicho	0,387	0,418	0,395	0,401
Xm	0,402	0,426	0,397	0,396
s	0,019	0,004	0,002	0,001
%CV	4,80	0,95	0,44	0,25
%E	3,88	1,99	0,38	-1,25

El test t demuestra que la curva 4 presenta diferencias significativas con las demás curvas, sin embargo cumple con el criterio de aceptación así el %E máximo es 3,88 para el estándar de concentración 600 mg O₂/L

Tabla A.4-22 datos obtenidos para el estándar de concentración 1000 mg/L en la validación del ensayo de DQO

	Estándar concentración teórica 1000 mg O ₂ /L			
	1	2	3	4
Medida 1	0,620	0,674	0,649	0,669
Medida 2	0,631	0,678	0,667	0,661
Xpredicho	0,630	0,688	0,660	0,669
Xm	0,625	0,676	0,658	0,665
s	0,008	0,003	0,013	0,006
%CV	1,24	0,42	1,93	0,85
%E	-0,79	-1,74	-0,30	-0,60

El test t demuestra que la curva 2 presenta diferencias significativas con las demás curvas, sin embargo cumple con el criterio de aceptación siendo el %E máximo igual a 1,74 para el estándar de concentración 1000 mg O₂/L

4.7 Estimación de la Incertidumbre

A partir de los datos de estudios colaborativos para la validación del método de DQO según la norma ISO 6060, es posible estimar la incertidumbre objetivo en el procedimiento de análisis de DQO. Considerando que el componente mayoritario en la incertidumbre del método es la repetibilidad, utilizando un factor de cobertura igual $k = 2$, se puede estimar la incertidumbre ($U = SDR \times k$). Para el caso de efluente industrial tipo 2 (Tabla G.2 de la norma ISO 15705:2002 con datos de norma ISO 6060) [42], con media de DQO = 526.5 mg/L, SDR = 45.97, la incertidumbre estimada sería 92 mg/L; o sea 17% del valor informado. Como las desviaciones determinadas en todo el rango de trabajo, son menores a lo establecido en la norma mencionada, el criterio de conformidad de repetibilidad está por debajo de los parámetros establecidos en la norma, resultando adecuada la incertidumbre del procedimiento de análisis de DQO del presente trabajo.

Tabla A.4-23: Resumen de resultados de características de desempeño del método

Parámetro	Valor	Criterios de aceptación supuestos
Veracidad (%E)	4,14%	Porcentaje de error < 15%
Repetibilidad	1,8%	Si RSD < 10% es repetible
Repetibilidad	Tabla A.4-8: todos los $F_{exp} < F_{tab}$	$F_{exp} < F_{tab}$, el método utilizado para el análisis de la DQO es repetible en el rango de trabajo establecido
Límite de detección	18 mg/L	20 mg/L
Límite de cuantificación	65 mg/L	150 mg/L
Rango utilizado	200 – 1000 mg/L	—
Rango de trabajo	65 – 1000 mg/L	—
Precisión entre misma dilución	5,7%	Método preciso cuando < 10%
Precisión entre diferente dilución	7,6 %	Método preciso cuando < 10%
Sensibilidad	$6,5E^{-4}$	Pendiente de la curva
Curva de calibración	$y = 0.00065 x + 0.00788$	

El método para la determinación de la DQO reportó un límite de cuantificación de 65 mg/L. Como la legislación nacional vigente no establece para este parámetro, límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público, se utiliza como valor de aceptación el que surge de calcular con la constante hallada y la DBO de 60 mg/L (límite más restrictivo vigente en la normativa nacional) .

El rango utilizado fue de 200 a 1000 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones de 200 hasta 1000 mg/L.

El máximo valor de porcentaje de error del método es del 4,14 %, el cual se encuentra por debajo del 15% del error aceptable para esta metodología de análisis.

Para todos los casos de comparaciones entre las determinaciones de las curvas se cumple que $F_{exp} < F_{tab}$, es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95% hay una hipótesis nula, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se está comparando, por lo que se confirma que el método para el análisis de la DQO es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en $6,5E^{-04}$ unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de Oxígeno .

La curva de calibración promedio obtenida fue $y = 0.00065x + 0.00788$, donde 0.00065 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.00788 es la intercepción con el eje de las ordenadas.

El método se entiende validado y adecuado al uso con los fines previstos.

A.5.1 PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO

(Referencia: Standard Methods for the examination of water and wastewater, 23rd Edition, 2017.
Método 5210-B Método 5-Day BOD test.)

1. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

1.1 Material de vidrio: Frascos de DBO, pipetas aforadas y graduadas

- Probetas 100 mL
- Bidón de 10 L

1.2 Equipos:

- Oxímetro
- Incubadora a 20°C (que no le ingrese luz para evitar la formación fotosintética de oxígeno)
- Balanza analítica

1.3 Reactivos

- FeCl₃
- MgSO₄·7H₂O
- KH₂PO₄ (fosfato monobásico de potasio)
- K₂HPO₄ (fosfato dibásico de potasio)
- Na₂HPO₄ (fosfato dibásico de sodio)
- NH₄Cl
- CaCl₂
- Glucosa
- Ácido glutámico
- NaOH
- H₂SO₄

2. ACTIVIDADES

La muestra puede conservarse refrigerada 24 hs posteriores a su extracción. En caso de ser necesario, se puede postergar el análisis hasta 48 hs de extraída, manteniendo la muestra refrigerada y sin cámara de aire.

2.1 Preparación de reactivos

2.1.1 Solución de Cloruro férrico (FeCl_3): Se disuelven 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se lleva a un volumen final de 1 litro.

2.1.2 Solución de Sulfato de Magnesio (MgSO_4): Se disuelven 22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se lleva a un volumen final de 1 litro.

2.1.3 Solución de Buffer fosfato: Se disuelven en 500 mL de agua destilada:

- 8,5 g de KH_2PO_4 (fosfato monobásico de potasio)
- 21,75 g de K_2HPO_4 (fosfato dibásico de potasio)
- 33,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (fosfato dibásico de sodio heptahidratado) ó 22,5 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 1,7 g NH_4Cl (cloruro de amonio)

Esta solución se lleva a un volumen final de 1 litro con agua destilada.

2.1.4 Solución de Cloruro de calcio (CaCl_2): Se disuelven 27,5 g de CaCl_2 ó 36,43 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se lleva a un volumen final de 1 litro.

Nota: Los reactivos anteriores se conservan en heladera, si presentan precipitación o crecimiento bacteriano deben descartarse.

2.1.5 Estándar de Glucosa / Ác. Glutámico: Se secan los reactivos durante 1 hora a aproximadamente 100°C . Se disuelven 150 mg de ácido glutámico y 150 mg de glucosa en agua destilada y se llevan a un volumen final de 1 litro. Se fracciona esa solución en alícuotas de 8 mL en tubos de vidrio (tipo Hach) y se conservan en freezer.

2.1.6 Solución ácida o básica para neutralizar:

- Básica: Se disuelven 40 g NaOH en 1 L de agua destilada (1M).
- Ácida: Se agregan 28 mL de H_2SO_4 conc. y se lleva a un volumen final de 1 litro con agua destilada (0,5 M)

2.2 Preparación del líquido de dilución

El volumen de líquido de dilución a preparar se calcula como

$$V \text{ total (L)} = N^{\circ} \text{ frascos} * 0,3 + 4$$

Se separa el volumen calculado anteriormente de agua recién destilada, en el bidón de 10 L, y luego se agrega por cada litro de agua, 1 mL de cada uno de los siguientes reactivos:

- Solución de Cloruro Férrico (FeCl_3)
- Solución de Sulfato de Magnesio (MgSO_4)
- Solución buffer fosfato
- Solución de Cloruro de Calcio (CaCl_2)

Una vez agregados los reactivos se agita vigorosamente el bidón de líquido de dilución.

2.3 Preparación de estándares como control de calidad

Se descongelan dos tubos tipo "Hach" (conteniendo estándar) previamente a ser utilizados para la siembra.

2.4 Procedimiento

2.4.1 Se debe verificar que el pH de la muestra se encuentre entre 6,0 y 8,0. En caso contrario se evalúa el ajustar el pH a 7,0, utilizando una solución 0,5 M de H_2SO_4 o una solución 1 M de NaOH según corresponda.

2.4.2 Se deben considerar 2 blancos y 2 estándares para cada corrida. En general, para cada muestra se realizan un mínimo de 2 diluciones a un máximo de 4. Se registran los datos de los blancos y los estándares y de la muestra a la que se le siembran de 2 a 4 diluciones.

- - OD inicial BCO es el Oxígeno disuelto inicial del líquido de dilución
- - OD final BCO es el Oxígeno disuelto luego de 5 días de incubación de los blancos
- - Dil. 1, 2,... es el volumen de muestra (en mL) que se coloca en cada frasco de DBO
- - OD final estándar es el Oxígeno disuelto luego de 5 días de incubación de los estándares
- - OD inicial Muestra es el Oxígeno disuelto inicial de la muestra (se mide cuando se siembran volúmenes de muestra > 25 mL)
- - OD final Muestra es el Oxígeno disuelto al final (luego de 5 días de incubación)

de las distintas diluciones de cada muestra.

2.4.3 Como referencia general se pueden usar las diluciones de la siguiente imagen:

Cuadro A.5-1: Diluciones recomendadas en función del tipo de muestra

Tipo de muestra	Rango de DBO (mg/L)	Diluciones
Curso de agua	< 20	25 -100 - 300
	20 -100	10 - 25 -100
Efluentes	< 200	1-3 -10 -25
	200 -1000	0,3 -1-3 -10
	1000 -10000	0,1 - 0,3 -1-3
	10000 - 50000	0,03 - 0,1 - 0,3 - 1
	> 50000	0,01 - 0,03 - 0,1 - 0,3

2.4.4 Una vez elegidas las diluciones para cada muestra, se asignan los frascos correspondientes a las diluciones y se ordenan los mismos en la mesa de trabajo en forma ascendente de concentración.

2.4.5 Se debe leer el oxígeno disuelto (OD) inicial del líquido de dilución verificando que el oxímetro esté ajustado según el Instructivo de uso y ajuste del mismo. Se registra en el cuadro correspondiente (BCO OD_{inicial}). El OD inicial debe ser superior a 7,0 mg/L y la temperatura del líquido de dilución debe estar próxima a 20° C (conviene que esté entre 19 y 25°C)

2.4.6 Se llenan con líquido de dilución los frascos designados como blancos, de manera tal que no se produzca la aireación del mismo (ejemplo: que la manguera del bidón que contiene el líquido de dilución quede sumergida en líquido). Una vez colocada la tapa debe quedar solución por encima de la misma para que ésta actúe como sello. Luego se coloca el capuchón de plástico verificando que no queden burbujas, y los blancos están prontos para incubar.

2.4.7 A cada frasco asignado como estándar se agrega líquido de dilución hasta la mitad, teniendo en cuenta la recomendación anterior de no aireación del líquido de dilución. Se toman 6 mL del estándar previamente descongelado y se vierten en el frasco de DBO teniendo en cuenta que la punta de la pipeta quede sumergida en el líquido de dilución. Se completa el volumen total de los frascos con líquido de dilución. Una vez colocada la tapa debe quedar solución por encima de la misma para que ésta actúe como sello. Luego se coloca el capuchón de plástico verificando que no quedan burbujas, y los estándares están prontos para incubar.

2.4.8 Al conjunto de frascos de DBO que pertenecen a la misma muestra se agrega líquido de dilución hasta la mitad del frasco (si se siembran 300 mL entonces no se agrega líquido de dilución). Se agregan los volúmenes de muestra indicados a cada uno de los frascos de DBO (según la dilución asignada) teniendo en cuenta que la punta de la pipeta quede sumergida en el líquido de dilución. Se completa el volumen total de los frascos con

líquido de dilución, tomando las precauciones anteriores. Una vez colocada la tapa debe quedar solución por encima de la misma para que ésta actúe como sello. Luego se coloca el capuchón de plástico verificando que no queden burbujas, y los frascos están prontos para incubar.

Nota: Para la preparación de las diluciones, se debe tener en cuenta lo siguiente: Si se indican volúmenes de muestra $\leq 0,3$ mL, se prepara una dilución 10/100 de la muestra (en probeta y con agua destilada) y a partir de ésta se realiza la toma correspondiente. Ejemplo si se indica un volumen de 0,1 mL, se toma 1 mL de la dilución 10/100 de la muestra.

2.4.9 En el caso de que la muestra requiera que se siembren volúmenes de muestra >25 mL, se debe leer el OD inicial y registrarlo en el cuaderno de DBO_5 .

2.4.10 Una vez que todos los frascos (muestras, estándares y blancos) están llenos y con sus capuchones de plástico, se almacenan por 5 días en la incubadora de DBO a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.4.11 Una vez pasados los 5 días, se retiran los frascos de la incubadora y se mide el oxígeno disuelto (OD) para cada muestra, estándares y blancos.

Nota: Se consideran válidos para realizar cálculos: valores de OD final superiores o iguales a 1 mg/L y/o consumo de oxígeno durante la incubación mayores o iguales a 2 mg/L.

2.5 Cálculos

$$DBO_5 \text{ (mg/L)} = \left[OD_{o \text{ muestra}} * \frac{V_{\text{muestra}}}{300} + OD_{f \text{ blanco}} \frac{(300 - V_{\text{muestra}})}{300} - OD_{f \text{ muestra}} \right] * \frac{300}{V_m}$$

Donde:

- $OD_{o \text{ muestra}}$ = Oxígeno disuelto inicial de la muestra (mg/L). El $OD_{o \text{ muestra}}$ se considera en general, sólo cuando se siembran 25 mL o más de muestra
- $OD_{f \text{ muestra}}$ = Oxígeno disuelto final de la muestra (mg/L), luego de incubar 5 días
- $OD_{f \text{ blanco}}$ = Oxígeno final del blanco (mg/L), luego de incubar 5 días

Controles de calidad:

- La temperatura de incubación debe ser $20 \pm 1^\circ\text{C}$
- El consumo de oxígeno de los blancos al cabo de 5 días debe ser < 1 mg/L.
- El valor de DBO_5 de los estándares debe estar en el rango de $198 \pm 30,5$ mg/L.

Si se incumplen los 3 controles, se anula la corrida. En caso de incumplimiento de 1 o 2 de los controles se evalúa si se acepta o no el ensayo (ver cuadro 2).

Cuadro A.5-2: Cuadro de controles de calidad para la siembra de DBO₅

Situación	Cumple	No cumple	Decisión
1	Temperatura Blanco Estándar	-	Se acepta la corrida
2	Temperatura Blanco	Estándar	Se acepta la corrida
3	Temperatura Estándar	Blanco	Se evalúan causas y se decide si se acepta la corrida
4	Blanco Estándar	Temperatura	Se evalúan circunstancias y se decide si se acepta la corrida
5	Blanco	Temperatura Estándar	Se evalúan circunstancias y se decide si se acepta la corrida
6	Estándar	Temperatura Blanco	Se evalúan circunstancias y se decide si se acepta la corrida
7	Temperatura	Blanco Estándar	Se evalúan circunstancias y se decide si se acepta la corrida
8	-	Temperatura Blanco Estándar	No se acepta la corrida

A.5.2 PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

(Referencia: Standard Methods for the examination of water and wastewater, 23rd Edition, 2017. Method)

1. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

1.1 Material de vidrio: tubos tipo Hach de 10 mL resistentes al calor, pipetas aforadas, pipetas graduadas, matraces aforados.

1.2 Cinta teflón

1.3 Equipos

- Bloque calefactor para tubos
- Balanza analítica ($d=0,0001g$)
- Espectrofotómetro UV-Visible

1.4 Reactivos:

- Biftalato de potasio (KHP) calidad ppa
- $K_2Cr_2O_7$ calidad pa
- H_2SO_4 calidad pa
- $HgSO_4$ calidad pa
- Ag_2SO_4 calidad pa
- Agua destilada

2. ACTIVIDADES

2.1 Preparación de reactivos

2.1.1 Solución estándar concentrada (1000 mg/L): Se disuelven 425 mg de biftalato de potasio (previamente secado a 110 °C durante 2 horas) en agua destilada, y se lleva a un volumen final de 500 mL (con agua destilada). El valor de DQO teórico del KHP es 1,176 mg O_2 por cada mg de biftalato de potasio, y la solución así preparada tiene un valor teórico de DQO de 1000 mg/L. Este estándar tiene una vida útil de 3 meses. Se debe conservar refrigerado en heladera, y se descarta si se observa crecimiento microbiano. **Nota:** Si se pesa una masa diferente a 425 mg, tener en cuenta para el cálculo de concentración la relación antes planteada.

2.1.2 Solución de digestión (0,208N): Se disuelven 10,21 g de $K_2Cr_2O_7$ (previamente secado a 150 °C durante 2 horas) en 500 mL de agua destilada (se debe utilizar un matraz de 1000 mL). Se agregan 167 mL de H_2SO_4 concentrado de manera lenta por las paredes del matraz. Se adicionan 33,3 g de $HgSO_4$ y se deja enfriar. Se diluye a 1 litro con agua destilada.

Solución ácido sulfúrico-sulfato de plata: Se agregan 10 g de Ag_2SO_4 a 1 L de H_2SO_4 concentrado. Se deja disolver por 1-2 días. Esta solución es estable por 6 meses.

Nota: Para la preparación de estas soluciones se deben tomar todas las medidas de seguridad correspondientes: en campana, con elementos de protección personal: guantes y lentes).

2.1.3 Soluciones control (Se preparan para cada corrida de muestras):

2.1.3.1 De concentración 200 mg/L : Se prepara una dilución 5/25 en agua destilada a partir de la solución estándar concentrada de 1000 mg/L. Se prepara por duplicado.

2.1.3.2 De concentración 800 mg/L : Se prepara una dilución 20/25 en agua destilada a partir de la solución estándar concentrada de 1000 mg/L. Se prepara por duplicado.

2.2 Preparación de la curva de calibración

2.2.1 La curva de calibración se prepara cada vez que se realiza una nueva solución de digestión. Si se van a medir las muestras con una curva almacenada, se debe omitir este punto y pasar al **2.3**.

2.2.2 Se prepara las soluciones para la curva de calibración en agua destilada según la siguiente tabla:

Cuadro A.5-3 preparación de la curva de calibración

Concentración (mg O_2 /L)	Toma de solución concentrada de 1000 mg O_2 /L (mL)	Volumen Final (mL)
100	10	100
250	25	100
500	25	50
800	20	25
1000	Sin dilución	Sin dilución

2.2.3 Se toman 1,5 mL de las soluciones preparadas según la tabla anterior y se colocan en tubos tipo Hach de 10 mL, se realiza este procedimiento por duplicado y además se preparan dos blancos utilizando 1,5 mL de agua destilada.

2.3 Preparación de las muestras

2.3.1 Si la muestra no se analiza inmediatamente, se puede conservar por 7 días, refrigerada y a $\text{pH} < 2$: se debe acidificar con 20 μL H_2SO_4 concentrado o con 1 mL de H_2SO_4 4 M cada 100 mL de muestra. En caso de ser necesario postergar el análisis, el mismo debe realizarse antes de los 28 días de extraída la muestra.

2.3.2 Se rotulan los tubos Hach (2 tubos por cada muestra). A cada tubo se le agregan 1,5 mL de la muestra, o 1,5 mL de una dilución correspondiente de la misma.

2. 4 Tratamiento (digestión) de estándares, blancos y muestras

2.4.1 A cada tubo que contiene 1,5 mL de solución (blanco, estándar o muestra) se le agrega 1,0 mL de la solución de digestión y 2,0 mL de H₂SO₄ con Ag₂SO₄, lentamente y con el tubo inclinado (en campana, con elementos de protección: guantes y lentes).

2.4.2 Se cubre la boca de los tubos con cinta teflón y luego se coloca la tapa.

2.4.3 Se agitan los tubos suavemente para homogeneizar, teniendo en cuenta que la reacción libera calor. Verificar que la solución quede homogénea antes de llevar a digerir.

2.4.4 Se colocan los tubos en el bloque digestor y se realiza la digestión de las muestras por 2 horas a una temperatura de 150 °C. El equipo debe estar en un recinto que proteja al operador de posibles proyecciones ocasionadas por roturas de tubos (en campana cerrada). Una vez finalizado el ciclo, se dejan los tubos en reposo hasta que alcancen temperatura ambiente y sedimente el precipitado formado (en general 24 horas).

2.5 Medida de Absorbancia (longitud de onda 600 nm)

2.5.1 Se enciende el espectrofotómetro por lo menos 30 minutos antes de la medida según el instructivo correspondiente, y se ajusta la longitud de onda a 600 nm.

2.5.2 Antes de realizar la medida de absorbancia, se limpian las paredes de los tubos con alcohol teniendo la precaución de no borrar la identificación del tubo.

2.5.3 Ajuste de cero: Se colocan en el portacelda de referencia y en el portacelda de muestra dos tubos con agua destilada, y se procede a realizar el cero del equipo.

Nota: En el portaceldas de referencia se puede usar una cubeta rectangular si el equipo no admite la utilización de tubos cilíndricos en esa posición.

2.5.4 Medida: Se mide la absorbancia por lo menos en cuatro posiciones del tubo (rotándolo).

Nota: Los tubos NO se agitan antes de la medida

2.6 Cálculos:

2.6.1 En el caso que se realice la curva de calibración, se deben procesar los promedios de las medidas de los estándares y luego se debe realizar la curva de calibración.

2.6.2 Con la curva de calibración, y a partir de las absorbancias se calcula la concentración de la muestra:

$$\text{DQO (mg/L)} = (A * \text{Abs} + B) * \text{Dilución}$$

Donde:

A: pendiente de la curva de calibración

B: Ordenada de la curva de calibración

Los resultados se deben expresar en mg/L de O₂.

Criterio de aceptación del ensayo: la concentración obtenida por interpolación de los controles en la curva de calibración debe estar comprendida en el rango 80 - 120% de la concentración teórica. En caso contrario se evalúa si se realiza corrección por recuperación o se repite el ensayo.