



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTADES DE INGENIERÍA, MEDICINA Y CIENCIAS
QUÍMICAS

PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES

ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES
POR EL MÉTODO DE DESCONVOLUCIÓN DE ESPECTROS

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

IAI. PATRICIA DÍAZ ROSALES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ANTONI ESCALAS CAÑELLAS

COMITÉ TUTELAR:

DRA. NANCY VISAIRO CRUZ

DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., 19 DE MARZO DE 2010

**ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES POR
EL MÉTODO DE DESCONVOLUCIÓN DE ESPECTROS**

IAI. Patricia Díaz Rosales

RECONOCIMIENTO DE APOYOS ECONÓMICOS

Proyecto realizado en:

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

Financiado con beca a la estudiante de maestría

Patricia Díaz Rosales:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT).

Becario No. 231220. Período: agosto 2007 a junio 2009.

Financiado mediante los proyectos de investigación:

- Proyecto CONACYT: *Evaluación, comparación y aplicación de los métodos de fraccionamiento de la DQO*. Convocatoria 2006 para el Apoyo Complementario a Proyectos de Investigación Científica para Investigadores en Proceso de Consolidación. Proyecto No. 52427. Responsable del proyecto: Dr. Antoni Escalas Cañellas.
- Proyecto FAI (UASLP). *Evaluación, comparación y aplicación de los métodos de fraccionamiento de la DQO*. Estudio financiado con Fondos de Ayuda a la Investigación de la UASLP. Convenio C07-FAI-11-33.69. Responsable del proyecto: Dr. Antoni Escalas Cañellas.
- Programa Integral de Fortalecimiento Institucional de la UASLP: PIFI 3.2 y 3.3., Plan de Desarrollo del CA de Tecnología Ambiental, Proyecto P/CA-116 2006-24-36 y P/CA-116-2007-24-42.

A Dios y a mis padres,
Jorge Fco. Díaz Monjarás y
Patricia Rosales de Díaz.

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis es el fruto del trabajo que realicé durante dos años y medio, el cual no hubiera concluido sin el apoyo de numerosas personas, que con su ayuda, enseñanzas y amistad incondicional, me alentaron a concluirlo.

Le agradezco a **Dios** por darme vida, la fe e ímpetu para alcanzar mis metas.

A mi *familia*, que es mi gran apoyo. A mis padres que amo profundamente, **Jorge Fco. Díaz Monjarás y Patricia Rosales de Díaz** quienes han creído en mí y me han alentado, guiado y ayudado en esté y en todos los proyectos de mi vida.

A mis hermanas **Adriana y Alejandra**, que en todo momento me han alentado para lograr mis objetivos.

Al **CONACYT**, por el apoyo brindado para realizar mis estudios de maestría.

Al *Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales* por darme la oportunidad de continuar mis estudios, en especial al **Dr. Juan Antonio Reyes Agüero**, quien me animó en todo momento y a la **Dra. Ma. Deogracias Ortiz Pérez** que ha estado pendiente de la conclusión de mi investigación.

A mi *director de tesis*, el **Dr. Antoni Escalas Cañellas** por brindarme la oportunidad de crecer y compartir todas sus enseñanzas conmigo.

A mis *asesoras de proyecto* durante el posgrado, la **Dra. María Guadalupe Barajas López**, de quien tuve la oportunidad de aprender y a la **Dra. Nancy Visairo Cruz** que enriqueció el proyecto de investigación con sus aportaciones.

A mis *sinodales*, el **Dr. Alfredo Ávila Galarza y el Dr. Roberto Briones Gallardo** por su valiosa contribución en la conclusión de la presente investigación.

A la **Facultad de Ingeniería** de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, mi alma mater, que siempre me ha acogido en la realización de mis estudios, en especial al **ME Regulo Chávez Vázquez y la MH Silvia Guerrero Nava**, quienes me apoyaron amablemente durante mis campañas de muestreo.

A la *Comisión Estatal del Agua de San Luis Potosí*, por su amable cooperación en los muestreos efectuados en las plantas de tratamiento del Tanque Tenorio – Villa de Reyes y del Parque Tangamanga. Un reconocimiento especial a su director general el **Ing. Alberto Rojas Ramírez**.

A *Dégremont de México S.A. de C.V.*, en especial al **Dr. Felipe Medina Haro** y a sus operadores por su disponibilidad en el muestreo en la Planta del Tanque Tenorio – Villa de Reyes.

A *Grupo Proaqua S.A. de C.V.*, por el apoyo brindado en las campañas de muestreo efectuadas, en especial al Dr. **Juan Pedro Escobar Latapí** director general del grupo, al **Ing. Manuel Olvera Delgado**, a la **Q.F.B. Miriam Hernández Guzmán**, a la **Q.F.B. Lupita Juárez Bustamante** y a los operarios, quienes amablemente participaron en el proyecto.

A mis *compañeros y amigos de laboratorio*, **Ma. De los Ángeles Ortiz Balderas**, **Claudia Margarita Martínez Rodríguez** y **Carlos Joel Abrego Góngora**, quienes me apoyaron en mi aprendizaje y desarrollo de mi proyecto y con los que reí y lloré en estos años. Muy especialmente a **Iván Napoleón Sánchez Carrasco**, mi copiloto, quién me apoyo en mis apretadas campañas de muestreo brindándome su ayuda y enseñanzas.

A **Edith Priscila Juárez Martínez**, que participó en el desarrollo del programa empleado para la estimación de los parámetros del proyecto, así mismo por brindarme su amistad y apoyo.

A **Naty Martínez Neri**, que al realizar su *servicio social* en el laboratorio de investigación de aguas residuales, contribuyo ampliamente a la realización de mi trabajo de investigación.

A mis *amigos*, que sin sus palabras de aliento no hubiera podido concluir este proyecto **Laura, Gaby y Karlita Aguilar, Nash Balderas, Kena Cano, Bere De La Rosa, Maricarmen Durán, Sandra Esparza, Oscar Grau, Ricardo Herrera, Mario Lotfe, Laura Araceli Martínez, Blanca Esther Martínez, Eduardo Martínez, Marisol Miranda, Tere Miranda, Blanca Pascual Leone, Marilo Peña, Gaby Rivera, Jordán Rodríguez, Javier Vázquez, Lety Vega, Yessica Willie, Pili Zamarrón y Cinthia Zamora.**

Con profundo cariño y agradecimiento,

Paty Díaz

**ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES
POR EL MÉTODO DE DESCONVOLUCIÓN DE ESPECTROS**

IAI. Patricia Díaz Rosales

Descargo

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

Estimation of readily biodegradable fraction of the chemical oxygen demand for deconvolution spectra in municipal wastewater

Abstract

A set of mathematical models for estimation of readily biodegradable COD (RBCOD) through deconvolution of wastewater spectra (both UV and UV-Visible) were developed, calibrated and validated using two modifications of the Thomas *et al.* (1996) semideterministic method. 64 wastewater samples from two municipal wastewater treatment plants from San Luis Potosí, Mexico, were used for calibration and validation. The RBCOD reference method was the Mamais *et al.* (1993) physicochemical method. The 5 reference spectra used by Thomas *et al.* (1996) were determined for the local wastewaters (B1 models). A fractionated filtration of influent and effluent was designed in order to determine the spectrum of the biodegradable fraction of the dissolved matter, thus defining a 6-component base of spectra (B2 models). An alternative fractionation using the Mamais *et al.* (1993) coagulation and filtration procedure was designed for separation of colloidal and dissolved matter.

First, common models for both plants were essayed, resulting in fair to poor quality calibrations. So, plant-specific models were developed, which showed better calibration results. A reduced set of plant-specific B1 models using deconvolution parameters from TSS, colloidal matter, surfactants and dissolved matter (b1b4 models) presented good calibration parameters, namely, high R^2 , low standard error of estimate, and reasonable detection limits and quantification limits. However, repeatability was tested on 10 of these models by calibrating each of them with two different sets of data from the same sampling campaign. For each model, the two RBCOD estimates were very different for each couple of data set, with relative standard deviations in the 41-82% range. This results indicate low repeatability. Also, 2 of the best models were validated against 24 wastewater samples from the winter season. Accuracy, measured as percent recovery, was very poor, ranging 33-284%, with 85% of samples having a recovery lower than 90% or higher than 110%, concluding that the estimation models did not pass the validation test. It can be hypothesized that wastewater composition is too variable (especially at one of the plants), so the model obtained with a number of samples is not able to explain most of samples from other sampling campaigns.

Estimación de la fracción fácilmente biodegradable de la demanda química de oxígeno en aguas residuales municipales por el método de desconvolución de espectros

Resumen

Se desarrollaron una serie de modelos matemáticos para la valoración de la DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) por desconvolución de espectros de aguas residuales (tanto UV como UV-Visible) los cuales se calibraron y validaron usando dos modificaciones del método semideterminista de Thomas *et al.* (1996). 64 muestras de aguas residuales de dos plantas de tratamiento municipales de San Luis Potosí, México, fueron usadas para la calibración y la validación. El método de referencia de la DQOFB fue el método fisicoquímico de Mamais *et al.* (1993). Los 5 espectros de referencia usados por Thomas *et al.* (1996) fueron determinados para aguas residuales locales (modelos B1). Se diseñó una filtración fraccionada para el afluente y el efluente para determinar el espectro de la fracción biodegradable de la materia disuelta, así fue definida una base de 6 componentes de espectros (modelos B2). Un fraccionamiento alternativo que usa la coagulación y filtración del método de Mamais *et al.* (1993) se empleó para la separación de la materia coloidal y disuelta.

Primero se probaron modelos comunes para ambas plantas, dando como resultado una serie de calibraciones de calidad regular o mala. Por ello fueron desarrollados modelos específicos para cada planta, los cuales mostraron mejores resultados en las calibraciones. Un conjunto reducido de modelos B1 específicos de planta, que emplearon para su desconvolución parámetros como SST, materia coloidal, surfactantes y materia disuelta (modelos b_1, b_4) presentó buenos parámetros de calibración, a saber, de un alto R^2 , un bajo error estándar de estimación y límites de detección y cuantificación razonables. Sin embargo, se probó la repetibilidad en 10 de estos modelos calibrando cada uno de ellos con dos juegos diferentes de datos de la misma campaña de muestreo. Para cada los modelo, las dos estimaciones de la DQOFB fueron muy diferentes, con desviaciones estándar relativas en un rango de 41-82%. Estos resultados indican baja reproducibilidad. Además, 2 de los mejores modelos fueron validados contra 24 muestras de aguas residuales de la estación invernal. La exactitud, como porcentaje de recuperación fue muy pobre, variando entre 33 y 284%, teniendo el 85% de muestras una recuperación por abajo del 90% o por arriba del 110%. Se concluye que los modelos de estimación no pasaron la prueba de validación. Puede suponerse que la composición de las aguas residuales es muy variable (sobre todo en una de las plantas), entonces el modelo obtenido con un número específico de muestras no es capaz de explicar la mayor parte de muestras de otras campañas de muestreo.

Símbolos, abreviaturas y siglas

AC	Alta carga
APHA	American Public Health Association
AR	Agua residual
ARM	Agua residual municipal
COD	Carbono orgánico disuelto
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días
DBS	Duodecibencenosulfonato de sodio
Desv. Est.	Desviación estándar
DQO	Demanda química de oxígeno
DQOFB	DQO fácilmente biodegradable
DQOLB	DQO lentamente biodegradable
DQONBS	DQO no biodegradable soluble o DQO soluble inerte
DQONBP	DQO no biodegradable particulada
DQOs	DQO soluble
DQOVS	DQO verdaderamente soluble
Ef	Efluente
ER	Espectro de referencia
F/M	Carga másica mg DQO/(mg SSV·d)
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
LM	Licor mezclado
nm	Nanómetro
NUR	Velocidad de utilización de nitrato
OD	Oxígeno disuelto
OUR	Velocidad de utilización de oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
PPT	Planta del Parque Tangamanga
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
RLM	Regresión lineal múltiple
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
TTV	Planta del Tanque Tenorio – Villa de Reyes
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visible
V _{LM}	Volumen de licor mezclado



Índice de contenidos

Abstract	III
Resumen	IV
Símbolos.....	V
Introducción	1
Planteamiento.....	2
Justificación	3
Hipótesis.....	4
Objetivo general.....	4
Objetivos particulares	4
Capítulo 1. Determinación la DQO fácilmente biodegradable y técnicas de desconvolución de espectros para la estimación rápida de parámetros de las aguas residuales	5
1.1. Componentes de la DQO fraccionada.....	6
1.1.1. Materia orgánica fácilmente biodegradable	7
1.1.2. Materia orgánica rápidamente hidrolizable	7
1.1.3. Materia orgánica lentamente hidrolizable	8
1.1.4. Materia orgánica suspendida inerte.....	8
1.2. Métodos para la determinación de la DQOFB.....	9
1.2.1. Métodos Biológicos	9
1.2.2.1. Método discontinuo en el proceso de lodos activados	9
1.2.2.2. Método aerobio en reactor secuencial.....	10
1.2.2.3. Método anóxico en reactor secuencial	11
1.2.2. Métodos Físicos	12
1.3. Análisis espectrofotométrico y desconvolución de espectros	12
1.3.1. El origen del espectro, radiación de los átomos, iones y moléculas por absorción.....	13
1.3.2. Leyes cuantitativas de atenuación de la luz	14
1.3.3. Proceso óptico de la espectrofotometría	15



1.3.4. Factores que afectan la calidad de los espectros	16
1.3.5. Criterios instrumentales.....	17
1.3.5.1. Calibración y calidad del espectrofotómetro	17
1.3.5.2. Resolución	17
1.4. Comparación de espectros	18
1.4.1. Espectro diferencial.....	18
1.4.2. Comparación directa	19
1.5. Normalización	19
1.6. Método semideterminista	20
1.6. 1. Estimación UV de los parámetros de las aguas residuales	22
1.6.2. Modelación de espectros UV.....	23
1.6.3. Cálculo de parámetros y calibración.....	25
1.6.4. Validación de modelos de espectros de referencia	26
1.7. Aguas residuales domésticas.....	27
1.8. Efecto de la lluvia.....	28
1.9. Tratamiento de aguas residuales	29
1.9.1. Sedimentación primaria	30
1.9.2. Tratamiento fisicoquímico	30
1.9.3. Procesos biológicos	31
1.10 Aguas residuales industriales.....	31
Capítulo 2. Materiales y métodos	33
2.1. Metodología general	33
2.2. Métodos de muestreo y análisis.....	35
2.2.1. Planta RBS del parque Tangamanga I (PPT).....	35
2.2.2. Planta del Tanque Tenorio – Villa de Reyes (TTV).....	36
2.3. Muestreo.....	38
2.4. Análisis normalizados	39
2.4.1. Calibración de pipeta	39
2.4.2. Sólidos suspendidos totales (SST).....	41
2.4.3. Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	42
2.4.4. Demanda química de oxígeno.....	42



2.4.5. Nitrato	43
2.5. DQO verdaderamente soluble y DQO fácilmente biodegradable (Método de Mamais)	43
2.6. Validación de la DQO	44
Capítulo 3. Estimación de la DQOFB de aguas residuales municipales mediante la desconvolución de sus espectros UV y UV-visible	45
3.1. Método de Thomas <i>et al.</i> (1996) para la estimación de parámetros de las aguas residuales	46
3.1.1. Corrección de coeficientes negativos del nitrato.....	47
3.1.2. Reconstrucción de espectros	47
3.1.3. Estimación de parámetros en aguas residuales	48
3.1.4. Calibración del método.....	48
3.2. Fundamentos y descripción de los métodos propuestos para la estimación de la DQO fácilmente biodegradable.....	49
3.2.1. Método B1: espectros de referencia y modelos de estimación	50
3.2.1.1. Filtración fraccionada según Thomas et al. (1996)	50
3.2.1.2. Filtración fraccionada modificada en esta investigación	52
3.2.1.3. Espectro del sulfato de zinc añadido (S_{11}).....	53
3.2.1.4. Espectro del hidróxido sódico añadido	53
3.2.1.5. Corrección por el sulfato de zinc y el hidróxido sódico añadidos	54
3.2.1.6. Materia coloidal	54
3.2.1.7. Normalización de S_{32} y S_{33}	55
3.2.1.8. Obtención del espectro S_{04} de los tensioactivos.....	55
3.2.1.9. Obtención del espectro S_{05} del nitrato	55
3.2.2. Método B2.....	56
3.2.2.1. Filtración fraccionada modificada del afluente para esta investigación.....	56
3.2.2.2. Filtración y procesamiento de espectros del efluente	57
3.2.2.3. Espectros S_{04} y S_{05}	59
3.2.3. Normalización de espectros para obtener los espectros de referencia	59
3.2.3.1. Procedimiento matemático de normalización de un espectro	60



3.2.4. Modelos de estimación empleados	62
3.2.4.1. Bases de ER empleadas.....	62
3.2.4.2. Ecuaciones de estimación empleadas	64
3.2.4.3. Conjuntos de datos empleados para calibrar los modelos de estimación	64
3.2.5. Validación de métodos	66
3.3. Muestreos y análisis: metodología general	66
3.3.1. Obtención de espectros de referencia y calibración	67
3.4. Muestreo de mayo – julio 2008 para obtención de espectros de referencia, calibración y validación	68
3.4.1. Calibración de ambos modelos de estimación para las dos plantas de tratamiento	71
3.4.2. Calibración de ambos modelos de estimación para cada planta de tratamiento.....	72
3.4.3. Validación del método de estimación de la DQOFB	73
3.5. Muestreo de febrero - marzo 2009 para determinar la exactitud del método	76
3.6. Resultados de la DQOVS, DQOFB y espectros de las muestras	78
3.7. Resultados de las calibraciones de los modelos de estimación	79
3.7.1. Modelos B1 comunes a las dos plantas	80
3.7.1.1. Empleo o no de los efluentes de las plantas en los modelos de DQOFB.....	82
3.7.2. Modelos B2 comunes a las dos plantas	83
3.7.3. Modelos B1 específicos de cada planta (PPT y TTV).....	85
3.7.4. Depuración de los espectros de referencia	87
3.7.4.1. Filtración fraccionada de Thomas et al. (1997) o según Mamais et al. (1993)	87
3.7.4.2. Mejores ajustes de los modelos B1	89
3.7.5. Modelos B2 específicos de cada planta	90
3.8. Resultados de la validación de los modelos.....	92
3.8.1. Exactitud y validación frente a un conjunto de muestras del invierno	94
Conclusiones y recomendaciones.....	99



Referencias	103
Anexos	109
Anexo 2.1. Resultados de la validación de la DQO	111
Anexo 3.1. Procesamiento inicial de los espectros	115
Anexo 3.2. Modelos calibrados	119
Anexo 3.3. Resultados de las calibraciones del modelo B1	123
Anexo 3.4. Resultados de las calibraciones del modelo B2	129
Anexo 3.5. Resultados del modelo B1 del muestreo de validación de febrero – marzo 2009	131
Anexo 3.6. Resultados del modelo B2 del muestreo de validación de febrero – marzo 2009	133
Anexo 3.7. Construcción de un respirómetro para la determinación de la DQO fácilmente biodegradable por el método de Ekama <i>et al.</i> (1986).....	135
Anexo 3.8. Protocolo del método aerobio discontinuo de Ekama (adaptado de Ortiz, 2008).....	143



Índice de tablas

Tabla 1.1. Origen de espectros de referencia	26
Tabla 1.2. Generalidades de la validación de experimentación UV en muestras que presentan materia orgánica	27
Tabla 1.3. Resultados de la validación de experimentación UV en muestras que presentan materia orgánica	27
Tabla 1.4. Concentraciones promedio de agua residual en sequia y temporal.....	29
Tabla 2.1. Valores establecidos de exactitud y precisión para pipeta de precisión de 1 a 10 mL	41
Tabla 3.1. Bases de ER desarrolladas en la investigación.....	63
Tabla 3.2. Combinaciones de muestras para las calibraciones para el modelo B1	65
Tabla 3.3. Combinaciones de muestras para las calibraciones para el modelo B2	65
Tabla 3.4. Diseño experimental	69
Tabla 3.5. Diseño del primer muestreo de mayo – julio 2008.....	70
Tabla 3.6. Diseño del segundo muestreo de mayo – julio 2008	70
Tabla 3.7. Muestras que repitieron del TTV de mayo – julio 2008.....	71
Tabla 3.8. Modelos B1 calibrados para ambas PTAR	71
Tabla 3.9. Modelos B2 calibrados para ambas PTAR.....	72
Tabla 3.10. Modelos calibrados para plantas separadas	73
Tabla 3.11. Muestreo de validación	77
Tabla 3.12. Resultados del análisis fisicoquímico del muestreo mayo – julio 2008	78
Tabla 3.13. Resultados del análisis fisicoquímico del muestreo febrero – marzo 2009.....	79
Tabla 3.14. Resultado de las calibraciones de los modelos B1 comunes a ambas PTAR. Se presentan los mejores y peores modelos en términos de R^2	80
Tabla 3.15. Resultado de las calibraciones de los modelos B2 comunes a ambas PTAR ..	83
Tabla 3.16. Resultados de las calibraciones de las bases del PPT y del TTV.....	85
Tabla 3.17. Resultados de las calibraciones de las bases depuradas del PPT	87



Tabla 3.18. Comparación de error estándar (s) y R ² obtenidos con los modelos B1 tipo b1b4 al emplear bases de espectros basadas en dos filtraciones fraccionadas diferentes: a) Filtración por 0,8 y 0,45 μm y b) Filtración por 0,8 μm y coagulación-filtración según Mamais <i>et al.</i> (1993) para diferentes modelos B1 tipo b ₁ b ₄	88
Tabla 3.19. Resultados de las calibraciones con las bases del PPT para 16 muestras.....	90
Tabla 3.20. Resultados de la calibración de modelos B2 específicos de cada planta.....	91
Tabla 3.21. Resultados de la validación del muestreo de febrero – marzo 2009	93
Tabla 3.22. Exactitud como porcentaje de recuperación, validando dos modelos de estimación frente a la DQOFB de 24 muestras de febrero – marzo 2009	25



Índice de figuras

Figura 1.1. Fraccionamiento de la DQO, adaptado de Dold <i>et al.</i> (1980)	7
Figura 1.2. Respuesta de la OUR en un ensayo aerobio de flujo discontinuo (Ekama <i>et al.</i> , 1986)	11
Figura 1.3. Velocidades de desnitrificación en un ensayo anóxico discontinuo (Barajas, 2002)	12
Figura 1. 4. Ejemplos de espectros de referencia, propuestos por Thomas <i>et al.</i> (1996).	22
Figura 1. 5. Espectros de referencia normalizados de “bases universales” (Thomas <i>et al.</i> , 1993).....	25
Figura 2.1. Metodología general de la investigación	34
Figura 2.2 Planta de tratamiento del PPT	35
Figura 2.3 Puntos de muestreo en el PPT	36
Figura 2.4. Planta de tratamiento del TTV.....	37
Figura 2.5. Puntos de muestreo del TTV.....	37
Figura 2.6. Laboratorio de investigación del tratamiento de aguas residuales	38
Figura 3.1. Filtración fraccionada de Thomas <i>et al.</i> (1996)	51
Figura 3.2. Método modificado de la filtración fraccionada.....	52
Figura 3.3. Perturbación en los espectros de S_{09} debida al sulfato de zinc	53
Figura 3.4. Obtención de S_{12} (“blanco” de Mamais)	54
Figura 3.5. Procedimiento de filtración fraccionada para el afluente y el efluente del modelo B2	57
Figura 3.6. Esquema del procedimiento para obtener el espectro de referencia S_{R01}	59
Figura 3.7. Proceso de normalización de un espectro para $A_{SN} = 25$	61
Figura 3.8. Esquema general de la metodología.....	67
Figura 3.9. Esquema general de los ER y su calibración	68
Figura 3.10. Grafico de la calibración del mejor ajuste con las bases conjuntas	82
Figura 3.11. Grafico de la calibración del ajuste más desfavorable de las bases conjuntas.....	83



Figura 3.12. Grafico de la calibración del mejor ajuste con las bases conjuntas del modelo B2.....	84
Figura 3.13. Grafico de la calibración del peor ajuste con las bases conjuntas del modelo B2.....	85
Figura 3.14. Grafico de la calibración del mejor ajuste de la PPT para el rango del ultravioleta	89
Figura 3.15. Grafico de la calibración del mejor ajuste de la TTV para el rango del ultravioleta	90
Figura 3.16. Valores de la DQOFB estimados con el modelo CAL-2M-FB-b1b4-8- BPPTM2_PPT_UV0 frente a valores medidos por el método de Mamais, en 24 muestras tomadas en febrero-marzo de 2009 en la PPT.....	96
Figura 3.17. Valores de la DQOFB estimados con el modelo CAL-2M-FB-b1b4-8- BPPTM2_PPT_IS0 frente a valores medidos por el método de Mamais, en 24 muestras tomadas en febrero-marzo de 2009 en la PPT.....	97



Introducción

Las aguas residuales resultan de las actividades industriales, agrícolas y municipales. Dichas aguas están compuestas por sustancias y/o materiales indeseables de muy distinta naturaleza, (compuestos orgánicos, metales, microorganismos, etc.) convirtiéndose en un problema al momento de la descarga y su tratamiento.

La gran diversidad que presentan las aguas residuales hace necesario realizar un estudio concreto de caracterización, en especial cuando se desean definir las estrategias de tratamiento y aplicación de tecnologías adecuadas que aseguren la conformidad con la normativa de vertido a causas receptores (Barajas, 2002). Es importante realizar tratamientos a las aguas con la finalidad de depurarlas, variando su calidad dependiendo del uso final para el que serán destinadas. En las plantas de tratamiento se realizan los principales tratamientos para la eliminación de residuos, que a través de sedimentación, sistemas biológicos (lodos activados u otros) o tratamientos fisicoquímicos logran depurar las aguas residuales.

Dentro de los parámetros más importantes a determinar de las aguas residuales urbanas (ARU) a efectos de estimar la contaminación del recurso, se encuentran los parámetros físicos como sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV), que dan idea de la cantidad de materia orgánica suspendida total presente en el vertido; y los químicos como pH, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno, fósforo, amoníaco y cloruros principalmente.

En años recientes las aguas residuales han sido estudiadas a través de espectrofotometría UV, debido a que la contaminación orgánica está formada de compuestos no saturados, que permiten la relación entre los valores del espectro UV y los componentes de la demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), efectuando las determinaciones de forma práctica y rápida (Thomas *et al.*, 2007a).



Planteamiento

El tratamiento de aguas residuales es un proceso que ha sido ampliamente estudiado, generando diversos modelos que involucran distintos parámetros para el diseño de las plantas de tratamiento. Los modelos para los lodos activados han sido desarrollados por el comité internacional bajo la responsabilidad de la IAWQ (Internacional Association on Water Quality), actual IWA, que a la fecha ha desarrollado cuatro generaciones de modelos de la IWA, el ASM1 original y el muy reciente ASM3, capaces de predecir la degradación de la materia orgánica, nitrificación y desnitrificación en lodos únicos, y el ASM2 y su versión modificada ASM2d que incluyen además la remoción biológica del fósforo.

En la actualidad, existe una gran necesidad de difusión del tema y actualización de los especialistas en modelación de los procesos de tratamiento de agua. Es necesario dar seguimiento a la investigación de los aspectos de caracterización y mecanismos bioquímicos, así como la simplificación de los modelos y protocolos de simulación (Cheikh, 2003). El enfoque de la modelación dinámica en tratamiento de aguas está en vía de generalizarse a muchos otros tipos de sistemas y constituye, sin duda alguna, uno de los polos con mayor potencial de desarrollo en el futuro para la investigación en tratamiento de aguas residuales (Reichert, 2001).

Uno de los desarrollos más significativos, logrado para mejorar la comprensión del proceso de lodos activados fue la adopción de la DQO como componente modelo para el sustrato. Entre la DBO, COT y DQO, Henze *et al.* (1987) propuso utilizar la demanda química de oxígeno, por ser el único parámetro que permite establecer una liga clara entre los equivalentes de electrones del sustrato orgánico, la biomasa activa y el oxígeno utilizado (Sozen *et al.*, 1998). De esta forma se pueden realizar balances de masas que cierran. Los ensayos de DQO son además fácilmente reproducibles, aunque requieren de tiempo. Sin embargo, se ha observado claramente que la DQO total, por sí sola, no es suficiente para predecir la producción de lodo y el consumo de oxígeno.

Se ha determinado que la materia orgánica es heterogénea, siendo formada por una gama diversa de compuestos, pero las observaciones experimentales permitieron llegar al consenso de que la materia orgánica biodegradable puede representarse dividiéndola en dos grupos de compuestos, como se mostró en el modelo de bi-sustrato, el cual presenta una diferencia marcada entre sus tasas de degradación (Sozen *et al.*, 1998). Los grupos fueron identificados



como la fracción de DQO fácilmente biodegradable y su contraparte lentamente biodegradable, las cuales fueron corroboradas por evidencias respirométricas.

Para la estimación de la DQOFB existen varios métodos, entre los que destacan los biológicos como son los respirométricos que requieren de 3 a 5 h y el equipo adecuado para su estimación; y los físicoquímicos como el método de Mamais *et al.* (1993), que es relativamente sencillo pero también demanda de 3 h como mínimo, haciéndose necesario desarrollar técnicas más sencillas que valoren la DQOFB de forma rápida.

Justificación

Desarrollar y validar la estimación de la DQOFB por *desconvolución de espectros* representaría una alternativa sencilla, que contribuiría a la reducción de los tiempos de análisis físicoquímico en las plantas de tratamiento de aguas residuales, permitiendo operar más eficientemente sus procesos y por ende favoreciendo la disminución de los residuos tóxicos generados a través de las determinaciones.

El método de desconvolución de espectros es una técnica relativamente nueva, (Thomas y Theraulaz, 2007) y a últimas fechas ha tenido una gran aceptación, ha probado su efectividad en la estimación de parámetros como la DQO, DBO, SST, COT (Thomas y Cerda, 2007); hasta el momento no se encuentran reportes de la estimación de fracciones de la DQO como la fácilmente biodegradable y la verdaderamente soluble, que son determinadas con técnicas como la de Mamais *et al.* (1993), que involucran un largo proceso. Por ello la presente investigación pretende estimar la DQOFB por desconvolución de espectros, a través de bases de espectros locales.

Para el desarrollo del proyecto es necesario realizar muestreos en las plantas de tratamiento de agua residuales locales, de los cuales a través de procesamiento de datos se obtendrán las bases de espectros con las que se estimarán los parámetros de agua residual.

Las muestras serán procesadas por la técnica de desconvolución de espectros propuesta por Thomas *et al.* (1996), así mismo se analizarán con un modelo propuesto el cual emplea para la conformación de sus espectros, muestras analizadas por el método de Mamais *et al.* (1993) para la estimación de la DQOFB.



Hipótesis

Se puede estimar la DQOFB de un agua residual municipal mediante la desconvolución del espectro UV y UV-Vis de la misma:

- a) La DQOFB puede estimarse por la desconvolución de su espectro por medio de las bases de espectros de referencia obtenidas por el método de Thomas *et al.* (1996) a través de la filtración fraccionada de las muestras de agua residual.
- b) La DQOFB puede estimarse por la desconvolución de espectros empleando las bases de espectros de referencia obtenidas por el método propuesto que incorpora la metodología de Mamaís *et al.* (1993) para la obtención de la materia disuelta de las muestras de agua residual.

Objetivo general

Establecer y evaluar dos métodos para estimar la DQO fácilmente biodegradable a partir de la desconvolución del espectro UV y UV-visible de las muestras de agua residual (AR).

Objetivos particulares

1. Construir, calibrar y validar un modelo de estimación de la DQOFB fundamentado en las bases de espectros de Thomas *et al.* (1996) y Escalas *et al.* (2003), obteniendo estas bases de las aguas residuales locales.
2. Construir, calibrar y validar un modelo de estimación de la DQOFB fundamentado en una base de espectros que contenga un espectro específico característico de la DQOFB.



Capítulo 1

Determinación la DQO fácilmente biodegradable y técnicas de desconvolución de espectros para la estimación rápida de parámetros de las aguas residuales

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte (NMX-AA-030-SCFI-2001), representa una medida de la contaminación de un efluente siendo un parámetro a controlar dentro de las distintas normativas de vertidos y proporciona una idea muy real del grado de toxicidad del vertido.

Las características físicas de los efluentes son relevantes para la determinación del proceso de tratamiento; aunque, en la rutina de caracterización de efluentes se determinan parámetros agregados como carga en DQO, medidas de carga y biodegradabilidad como la DBO5, y dos caracterizaciones principales de materiales particulados: sólidos sedimentables y sólidos suspendidos.

Uno de los aspectos más importantes en la comprensión y el modelado de los sistemas de lodos activados en los últimos años ha sido el reconocimiento de la existencia en los sustratos de fracciones con diferentes velocidades de degradación. Esto ha llevado a identificar en los efluentes las fracciones de DQO fácilmente y lentamente biodegradables y a adoptar el fraccionamiento del DQO total del efluente como una parte integral de la caracterización de las aguas residuales (Orhon *et al.*, 1989; Orhon y Cokgör, 1997).

1.1. Componentes de la DQO fraccionada

Los conceptos sobre fraccionamiento de la DQO fueron revisados en Barajas (2002), documento que ha servido de base para esta parte de la revisión bibliográfica. La materia orgánica ha sido caracterizada en distintas fracciones a partir de la velocidad de degradación. El fraccionamiento de la DQO fue presentado por primera vez por Dold *et al.* (1980) con un modelo de biosustrato. Según el cual divide la DQO del afluente en dos fracciones la DQO biodegradable total (DQO BT) y la DQO no biodegradable total (DQO NBT). La fracción biodegradable se divide a su vez en DQO fácilmente biodegradable (DQO FB) y la lentamente biodegradable (DQO LB). La porción inerte se divide también en DQO no biodegradable soluble (DQO NBs) y la DQO no biodegradable particulada (DQO NBp); como se puede observar en la Figura 1.1.

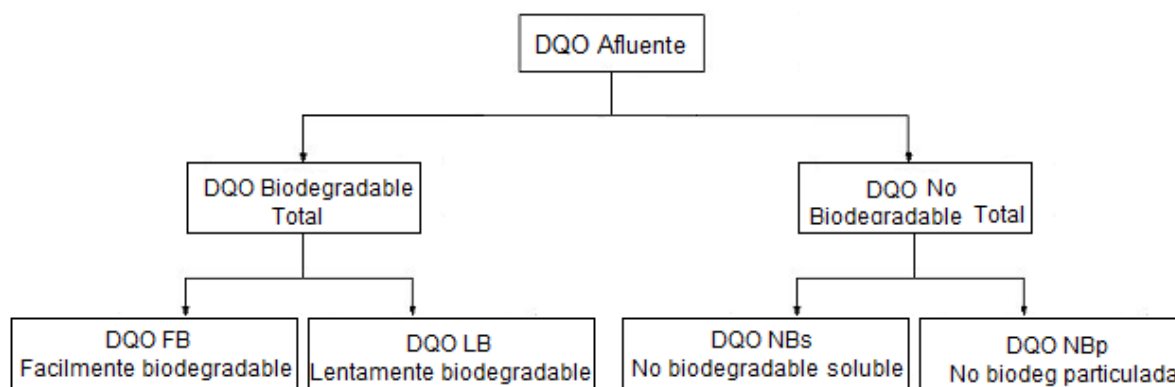


Figura 1.1. Fraccionamiento de la DQO, adaptado de Dold *et al.* (1980) y Ekama *et al.* (1984).

La propuesta de Dold *et al.*, (1980) ha sido importante para el diseño, control y modelado de los procesos de lodos activados siendo la parte más representativa la DQO BT, la cual fue dividida con base en observaciones experimentales que mostraban una diferencia entre las velocidades de degradación de las fracciones.

El fraccionamiento de la DQO ha tenido aplicación en la modelación matemática de plantas de tratamiento según los modelos de la International Water Association (ASM1, ASM2D, ASM3,) por manejar en sus modelos las fracciones de la DQO. Las investigaciones



realizadas por dicho grupo han modificado el esquema de Dold *et al.*, (1980), dando como resultado la modificación de la fracción de la DQO BT, al ser dividida en tres componentes en lugar de dos es decir que la fracción de la DQO LB definida originalmente como la materia orgánica particulada fue dividida en DQO rápidamente hidrolizable (DQO RH) y DQO lentamente hidrolizable (DQO LH) según lo ha definido Henze *et al.* (1992).

1.1.1. Materia orgánica fácilmente biodegradable

Esta fracción soluble constituye del 10 al 15% del total de la DQO del agua residual cruda los compuestos orgánicos que pueden ser directamente metabolizados están limitados a pequeñas moléculas de ácidos grasos volátiles, hidratos de carbono, alcoholes, peptonas y aminoácidos. Los ácidos grasos volátiles, especialmente el ácido acético son los responsables de la mayor parte de esta fracción, como se ha estimado en el contenido típico de estos compuestos en el agua residual cruda con un total de 400 g/m³ de DQO (Henze *et al.*, 1992). Ekama *et al.* (1986) y Orhon y Artan (1994) indican en sus ensayos de respirometría para esta fracción velocidades de consumo de oxígeno de 30 y 40 mg O₂/(L·h).

1.1.2. Materia orgánica rápidamente hidrolizable

Esta fracción que pertenece a la parte soluble de la materia orgánica, puede encontrarse del 15 al 25% del agua residual municipal cruda. La hidrólisis bajo condiciones aerobias es rápida y podría ser terminada en unas pocas horas. Por lo tanto, el sistema de transporte de alcantarillado puede influenciar esta fracción considerablemente (Henze *et al.*, 1992).

Los compuestos rápidamente hidrolizables se encuentran primeramente en la fracción soluble del agua residual (AR), con tasas de consumo de oxígeno de 15 mg O₂/(L·h) (Ziglio *et al.*, 2001). Los diversos compuestos presentes en esta poseen diversas velocidades de hidrólisis. Algunos compuestos solubles hidrolizan lentamente y algunos suspendidos hidrolizan rápidamente (Henze *et al.* 1992).



1.1.3. Materia orgánica lentamente hidrolizable

En el modelo original de Dold *et al.* (1980) la mayor parte de la materia orgánica biodegradable fue encontrada en esta fracción, aproximadamente del 40 al 60 % de la DQO presente en el agua residual cruda; lo que resulta importante para la modelación de acuerdo al ASM1.

La velocidad de biodegradación en condiciones aerobias, como en condiciones anaerobias de esta fracción, está limitada por la hidrólisis, que depende de la cantidad de sustancias presentes en el agua y puede variar considerablemente (Ziglio *et al.*, 2001) desde rápida (15 mg O₂/(L·h)), lenta (10 mg O₂/(L·h)) y muy lenta (8 mg O₂/(L·h)) (cuando decae la biomasa), lo que para Henze *et al.* (1992) representa un argumento significativo para dividir nuevamente esta fracción en dos o tres fracciones más.

Las fracciones lentamente biodegradables son absorbidas en los lodos y solubilizadas por un proceso de hidrólisis a sustrato fácilmente biodegradable, siendo en este caso la hidrólisis una etapa más lenta que el crecimiento heterótrofo y por lo tanto será el paso controlante del proceso de lodos activados (Orhon *et al.*, 1999).

1.1.4. Materia orgánica suspendida inerte

Una parte del material inerte se encuentra presente en el agua residual cruda y otra parte de compuestos orgánicos suspendidos inertes se produce durante el metabolismo de los lodos activados. Las partículas suspendidas inertes provocaron la separación de la fracción (residuo endógeno) en el ASM1, y de este modo la porción inerte suspendida en el agua residual cruda no se modifica con el tratamiento. La materia orgánica suspendida inerte producida durante el metabolismo de los lodos activados se ha tomado como la biomasa neta que ha decaído, típicamente reportada en un 20 % (Henze *et al.*, 1992), con tasas de consumo de oxígeno de 4 mg O₂/(L·h) (Ziglio *et al.*, 2001).



1.2. Métodos para la determinación de la DQOFB

La caracterización y fraccionamiento del agua residual es un tema ya abordado desde los años 80 (Dold *et al.*, 1980), y distintos investigadores se han basado en métodos biológicos, físicos o combinados para la determinación de éstos. La diferencia principal entre los métodos biológicos y los físicos es el tiempo en que se realizan, siendo los físicos destacados por su sencillez y velocidad (Mamais *et al.*, 1993; Zhiqiang *et al.*, 2002).

Los métodos biológicos realizados por respirometría tienden a ser más lentos y se llevan a cabo tanto en condiciones aerobias como anaerobias, ya sea en reactores continuos o discontinuos (Ekama *et al.*, 1986; Orthon *et al.*, 1999).

1.2.1. Métodos biológicos

Los métodos biológicos se basan en la tasa de consumo de oxígeno (OUR) por la biomasa y la velocidad de utilización del nitrato (NUR). Estos métodos han tomado como base los desarrollados por Ekama *et al.* (1986), el cual describió tres métodos para determinar la concentración de la DQOFB en el efluente de agua residual municipal, que se presentan a continuación.

1.2.1.1. Método discontinuo en el proceso de lodos activados

El método incluye el monitoreo de la velocidad de consumo de oxígeno (OUR, por sus siglas en inglés) en un reactor de lodos activados de mezcla completa y recirculación de lodos, operado con edades de lodo de 2 a 3 días, en condiciones cíclicas (alimentación durante 12 horas y 12 horas sin alimentación). Cuando se ha consumido todo el alimento, se presenta una caída del consumo de la OUR, seguida de un periodo constante asociado a la respiración endógena.

En este método se controla la carga de la DQO, por lo que la OUR debe mantenerse por arriba de 25 mg de O₂/(L·h) antes de que concluya la alimentación, sin importar la presencia o no de la nitrificación en el reactor.

Normalmente la nitrificación no afecta la determinación de la DQOFB, siempre que haya suficiente amonio en el medio, ya que entonces la velocidad de nitrificación es constante en las fases del proceso. Sí la concentración de amoníaco es menor de 5 mg de N/L pueden provocar error en la determinación de dicha fracción en el afluente, por los cambios que puede provocar en la OUR a consecuencia de su presencia.

1.2.1.2. Método aerobio en reactor secuencial

El método se basa en mezclar dos volúmenes conocidos de agua residual y licor mezclado de los cuales se conoce su concentración de DQO y los sólidos suspendidos volátiles de licor mezclado (SSVLM), en un reactor discontinuo con agitación y aireación constantes. Inmediatamente después de la mezcla se mide la OUR cada 5 ó 10 minutos aproximadamente, durante 4 ó 5 h, tiempo suficiente para el consumo de la DQOFB.

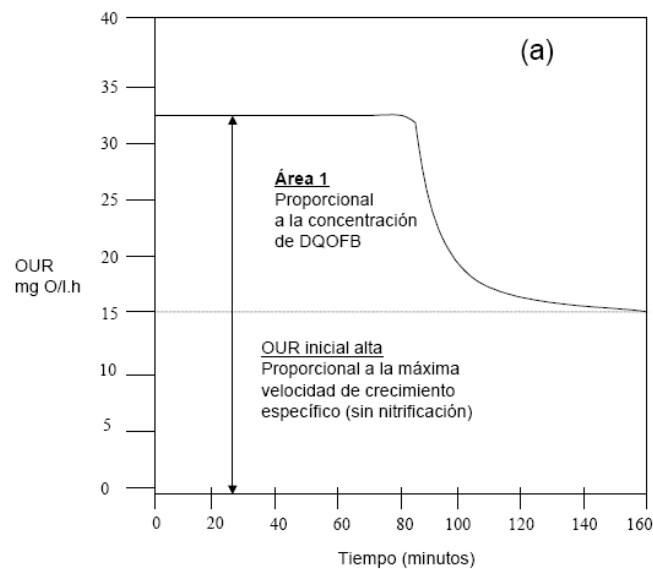


Figura 1.2. Respuesta de la OUR en un ensayo aerobio de flujo discontinuo (Barajas, 2002; Ekama *et al.*, 1986).

La Figura 1.2 muestra un ejemplo de la velocidad de consumo de la OUR en un reactor aerobio para la determinación de la concentración de la fracción fácilmente biodegradable de la DQO y el máximo crecimiento obtenido por los microorganismos.

1.2.1.3. Método anóxico en reactor secuencial

La base del método es idéntica a la del método aerobio, ya antes descrito. La única diferencia es que en lugar de airear y determinar la OUR, se agrega una concentración conocida de nitrato al inicio de la prueba para así determinar la velocidad del consumo de nitrato (NUR) durante 4 ó 5 horas, ya que en ausencia del oxígeno disuelto el nitrato hace la función de aceptor de electrones. Durante la prueba, la concentración de nitrato va disminuyendo a velocidad constante, lo que significa que se está llevando a cabo la asimilación de la DQOFB, conocida como desnitrificación y ocurre a tres velocidades distintas como se muestra en la Figura 1.3, donde la primera se relaciona con la DQO fácilmente biodegradable, la segunda con la DQO lentamente biodegradable y la tercera se asocia con las DQO proveniente de la respiración endógena.

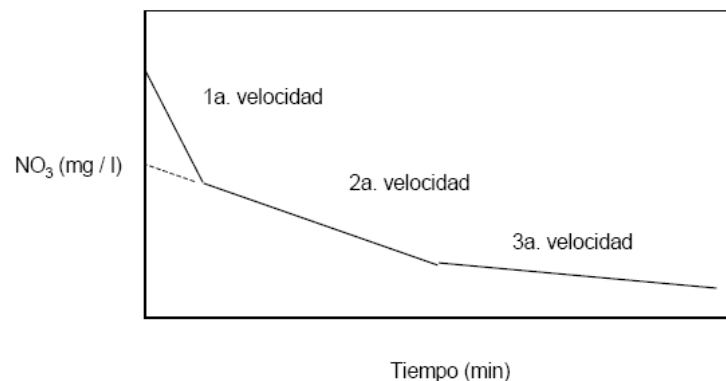


Figura 1.3. Velocidades de desnitrificación en un ensayo anóxico discontinuo (Barajas, 2002).

Ekama *et al.* (1986) describieron la medida de la OUR, pero posteriormente ésta ha sido desarrollada por Kappeler y Gujer (1992) y por Wentzel *et al.* (1995). Los sistemas aerobios



de flujo continuo han sido muy empleados por ser considerados métodos que obtienen buenas estimaciones de la DQOFB (Ekama *et al.*, 1986; Henze, 1992; Wentzel *et al.*, 1995; Vanrolleghem *et al.*, 1999; Spérandio y Paul, 2000).

En cuanto a los métodos de flujo discontinuo, tanto aerobios como anóxicos han presentado dificultades para la obtención de lodos activados adecuados para los requerimientos de dicha determinaciones (Wentzel *et al.*, 1995).

1.2.2. Métodos físicos

Estos métodos toman en consideración el tamaño de las moléculas, es decir que la fracción fácilmente biodegradable estará compuesta por sustancias solubles, fácilmente asimilables por los microorganismos, a diferencia de las fracciones lentamente biodegradables, que son particuladas y requieren hidrolizarse para su asimilación (Wentzel *et al.*, 1995)

Diversos investigadores han analizado la separación física con el uso de filtros, tal es el caso de Mamais *et al.* (1993), que investigó la floculación del material coloidal de la DQOLB, empleando sulfato de zinc de pH 10.5, para posteriormente filtrar el sobrenadante a través de membranas de 0.45 μm , logrando así obtener un filtrado libre de materia coloidal para determinar la DQO verdaderamente soluble (consiste en una fracción fácilmente biodegradable y una fracción no biodegradable) (Mamais *et al.*, 1993).

Dicho estudio ha sido probado por Zhiquiang *et al.* (2002), para determinar su precisión demostrando que el uso de ZnSO_4 o del catión trivalente de AlCl_3 , son apropiados para estimar rápidamente la DQO verdaderamente soluble en el agua residual.

1.3. Análisis espectrofotométrico y desconvolución de espectros

En la década de los 80 surgió un novedoso sistema para la estimación rápida de parámetros en AR, basados en análisis espectroscópicos, asumiendo que la radiación electromagnética (REM) actúa recíprocamente con átomos y moléculas reservadamente



para producir una absorción característica o perfiles de emisión (Thomas y Theraulaz, 2007).

La propiedad de la REM que determina el rango de coloración percibida es la longitud de onda λ , que es la distancia entre picos adyacentes o aristas. Sin embargo, el mecanismo de interacción de la REM con la materia es de importancia principal.

1.3.1. El origen del espectro, radiación de los átomos, iones y moléculas por absorción

La energía de un fotón, por ejemplo de 240 nm es de 7.131×10^{-19} J al actuar recíprocamente con la nube de electrones de una molécula particular, causa el impulso de un electrón en estado de fundamental a excitado. La diferencia en los niveles de energía moleculares, $E_2 - E_1$, en la molécula corresponde exactamente a la energía de fotón (Burgess, 2007).

La conversión de esta energía en longitud de onda, se efectúa a través de la Ecuación 1.1:

$$\Delta E = h\nu \quad (1.1)$$

Donde: ΔE = la diferencia de energía de las partículas de luz (fotones)

h = constante

ν = frecuencia

Dicho proceso de excitación ocurrió en una longitud de onda de 240 nm, esta es una transición electrónica en la parte ultravioleta del espectro. Si fuera la única transición que la molécula fuera capaz de sufrir, esto formaría una sola línea aguda espectral.

Los espectros moleculares no son sacados únicamente de transiciones electrónicas entre los estados de excitación y tierra. Las transiciones ocurren también entre los estados vibracionales dentro de cada estado electrónico y entre subniveles rotatorios. La longitud de onda de cada absorción depende de la diferencia entre los niveles de energía. Algunas



transiciones requieren menos energía y por consiguiente aparecen en longitudes de onda más largas (Burgess, 2007).

1.3.2. Leyes cuantitativas de atenuación de la luz.

La intensidad de radiación I_0 de un rayo de longitud de onda λ , que pasa a través de una celda de grosor b , que contiene una solución, sin tomar en cuenta las pérdidas por dispersión o reflexión, emerge atenuada por el proceso de absorción a una intensidad I .

Para asegurar la exactitud en un trabajo de investigación, debe ser usada la misma celda tanto para el blanco como para las soluciones de referencia para asegurar que la dispersión y pérdidas de reflexión sean compensadas y reducidas al mínimo.

El cambio de la intensidad de la incidencia de la luz dI causada por el grosor db de la solución de absorción, se expresan según la ley de Lambert (Ec. 1.2):

$$dI = -k_{\lambda}db \quad (1.2)$$

Donde k_{λ} es la constante de la longitud de onda.

Reorganizando e integrando entre los límites de intensidad de I_0 a I y la longitud del grosor de 0 a b , la ecuación se convierte en una similar, donde el cambio de la intensidad del haz de luz incidente, dI , causado por el incremento de concentración de un material de absorción, dM , en el grosor de solución, db , se obtiene según la ley de Beer, donde M es la concentración de la solución que absorbe en moles por dm^3 , como se muestra en la Ecuación 1.3:

$$dI = -k_{\lambda}dM \quad (1.3)$$

Donde k_{λ} es otra constante de la longitud de onda.

Estas dos leyes se han combinado, dando origen a la conocida Ley de Beer – Lambert, expresada en la Ecuación 1.4:



$$\log_{10} \frac{l_0}{l} = \frac{k'_\lambda bM}{2.303} \quad (1.4)$$

Donde la constante $k'_\lambda / 2.303$ es llamada absorbancia molar, y es por ello que el lado izquierdo de la ecuación es absorbancia, A.

La Ley de Beer – Lambert se expresa usualmente con una longitud de onda simple y un componente sencillo, como se observa en la Ecuación 1.4:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda bM \quad (1.5)$$

De ahí, para una longitud de onda dada y un sólo componente, la absorbancia se expresa como una función lineal de concentración de aquel componente. Sin embargo, esta ecuación está basada en varias suposiciones, que estiman:

- La radiación es absolutamente monocromática.
- No hay pérdidas que no puedan ser compensadas, debido a la dispersión o la reflexión.
- El rayo de radiación atraviesa la celda con incidencia normal.
- No hay interacciones moleculares entre el absorbente y otras moléculas en la solución.
- La temperatura permanece constante.

Estas suposiciones no siempre se cumplen y pueden causar desviaciones en el comportamiento ideal de la Ley de Beer – Lambert (Burgess, 2007).

1.3.3. Proceso óptico de la espectrofotometría

Al realizar mediciones espectrales es necesario considerar los procesos ópticos y no únicamente las transiciones electrónicas y moleculares. Cuando una partícula es iluminada por un haz de luz, atraviesa en todas direcciones el espacio, a este fenómeno se le conoce como difusión y posee cuatro componentes: refracción, reflexión, difracción y absorción (Thomas y Gallot, 1990; Thomas *et al.*, 1990a; Thomas *et al.*, 1990b; Thomas *et al.*, 1993;



Thomas *et al.*, 1996; Reynolds y Ahmad, 1997; Thomas *et al.*, 1997; Azema *et al.*, 2002; Finch *et al.*, 1998; Thomas y Burgess, 2007).

Dichos procesos junto con errores instrumentales, se combinan para deformar o degradar la calidad del espectro, por lo que es necesario que el analista conozca estos peligros y así logre reducir al mínimo su impacto (Gallot y Thomas, 1993; Thomas *et al.*, 1996; Reynolds y Ahmad, 1997; Thomas *et al.*, 1997; Finch *et al.*, 1998; Escalas *et al.*, 2003; Baurès, 2004; Burgess, 2007).

1.3.4. Factores que afectan la calidad de los espectros

Thomas y Burgess (2007) presentaron una serie de buenas prácticas espectroscópicas que ayudan a asegurar la determinación confiable y precisa para las soluciones a analizar por el espectrofotómetro; siendo los pasos más importantes los que se describen a continuación:

- a) El espectrofotómetro estará bien calibrado y deberá cuidarse su mantenimiento.
- b) La concentración de una solución debe estar libre de errores térmicos y volumétricos.
- c) El compuesto a ser examinado debe estar completamente disuelto; se recomienda un tratamiento ultrasónico como rutina.
- d) La solución no debe encontrarse turbia, si es necesario debe ser filtrada y no debe haber burbujas de aire sobre las paredes de la celda.
- e) No debe haber absorción sobre las paredes de la celda.
- f) La celda deberá estar limpia y orientada correctamente hacia el rayo de luz.
- g) El solvente de referencia está sujeto exactamente al mismo procedimiento que el blanco de la solución.
- h) La medición en las regiones más importantes del espectro de la muestra se encuentran entre 0.8 y 1.5 de absorbancia. Es necesario ajustar la longitud de onda de la celda a dichas concentraciones.
- i) La verificación de la exactitud de la absorbancia y la longitud de onda se efectúan a intervalos regulares, comprobando con el blanco si la luz se encuentra dentro de las especificaciones.



- j) El instrumento debe encontrarse en un ambiente limpio y libre de interferencias externas. La atención se centra en interferencias eléctricas, variaciones térmicas y radiación solar.
- k) El personal que opera el espectrofotómetro y/o prepara las muestras debe estar capacitado adecuadamente en procedimientos y prácticas.

1.3.5. Criterios instrumentales

El instrumento más importante para la adquisición de datos es el espectrofotómetro, dicho proceso es fundamental para la obtención del resultado final. Si no se tiene seguridad en la fiabilidad de la señal analítica básica dentro de los límites predeterminados, entonces la información generada será completamente inútil (Thomas y Gallot, 1990; Thomas *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1996; Thomas *et al.*, 1997; Bertho *et al.*, 2004; Vargas y Buitrón, 2006).

La confiabilidad de la calidad de los datos está vinculada a las normas de funcionamiento del espectrofotómetro y al programa de mantenimiento regular del mismo.

1.3.5.1. Calibración y calidad del espectrofotómetro

Los factores clave involucrados en la obtención de buenos datos espectroscópicos de un espectrofotómetro UV en la medición de soluciones, son la exactitud de longitud de onda y la reproducibilidad, la exactitud de la absorbancia y la reproducibilidad de la luz. Para la mayor parte de objetivos, una amplitud de banda espectral conveniente es de 1-2 nm (Burgess, 2007).

1.3.5.2. Resolución

El funcionamiento óptimo de un espectrofotómetro se logra para la absorbancia como para la longitud de onda en función de la anchura de la apertura y dispersión del instrumento. Los instrumentos modernos poseen rejillas monocromáticas, que proveen una dispersión constante de la longitud de onda (Burgess, 2007).



La amplitud de banda espectral más pequeña posee mayor resolución, es por tanto necesario seleccionar la anchura de apertura lo más pequeña posible que proporciona un nivel de error aceptable. Midiendo una absorbancia en un instrumento de alta resolución, se recomienda que la amplitud de banda espectral (ABE) no exceda el 10 % del ancho de la banda (NBW), comprobando de forma simple para la resolución del instrumento.

1.4. Comparación de espectros

La comparación de dos espectros a menudo puede ser de gran interés, más aún que el espectro caracterizado. Para lo cual se emplean métodos como la diferencia de espectros y la comparación directa.

1.4.1. Espectro diferencial.

Esta operación es simple pero muy útil, y puede ser realizada con la mayoría de los espectrofotómetros, a través de la sustracción de un espectro por otro, tomando la diferencia de los valores de absorbancia para cada longitud de onda, el resultado puede dar la información relevante, como la eliminación provisional de interferencias (Thomas *et al.*, 1990c; Thomas *et al.*, 1996; Thomas *et al.*, 1997; Reynolds y Ahmad, 1997; Thomas *et al.*, 1999; Azema *et al.*, 2002; Domeizel *et al.*, 2004; Bertho *et al.*, 2004; Thomas y Burgess, 2007).

La diferencia entre espectros puede ser empleada entre los espectros de la muestra cruda y la filtrada, dando como resultado el espectro de los sólidos retenidos en el filtro.

La limitante de este método se presenta absorbiendo compuestos como el nitrato, donde la diferencia entre la entrada y la salida conduce a los valores negativos de absorbancia, lo que físicamente es imposible.

Otro modo de proceder es restar del espectro original, una contribución espectral correspondiente a la presencia de un compuesto de absorción dado. En el caso del agua natural, la presencia de nitrato puede ocultar la respuesta óptica de compuestos orgánicos, incluso si el agua ha sido filtrada con una membrana de poro muy fino. La determinación de



concentración de nitrato permite restar la parte del espectro relacionado con nitratos del espectro inicial.

1.4.2. Comparación directa.

Esté método de aprovechamiento de los datos es menos usado (Suryani *et al.*, 1995) pero es interesante si la comparación entre los espectros es requerida para comprobar la calidad general y el origen de aguas residuales, por ejemplo. Para cada longitud de onda, el valor de absorbancia del primer espectro es trazado contrario al segundo espectro. La forma de espectros inicial se pierde, pero la relación gráfica obtenida es de relevancia. Considerando que el resultado sea una línea recta o una curva, los espectros estudiados pueden tener la misma forma o ser muy diferentes.

1.5. Normalización

En varios casos, la normalización de espectros es un paso preliminar del estudio. Esta operación conduce a dar la misma área (arbitrariamente seleccionada) bajo los espectros estudiados (Thomas *et al.*, 1996; Finch *et al.*, 1998; Azema *et al.*, 2002; Berho *et al.*, 2004; Burgess, 2007). Considerando que los espectros UV de muestras acuosas a menudo están relacionados con fenómenos de dilución, el paso de normalización trata de prevenir este efecto. En la práctica, el área de los espectros está determinada por la suma de la absorbancia de los espectros entre dos longitudes de onda dadas (200 y 350 nm). Generalmente, si los valores de absorbancia son adquiridos cada “n” nanómetros, el área puede ser calculada por la Ecuación 1.5:

$$\text{Área} = \sum_{\lambda=200}^{350} A(\lambda) \times h \quad (1.6)$$

Para una constante seleccionada, los valores de absorbancia corregidos $A(\lambda)$ deben ser calculados por el producto de los valores de absorbancia de cada espectro por la proporción del valor de la constante dividida por el área del espectro.



$$A(\lambda) = A(\lambda) \frac{\text{Constante}}{\text{Área}} \quad (1.7)$$

En el caso de comparación directa de muestras, dos espectros normalizados del mismo tipo conducirían a una línea recta con una pendiente igual a 1. En el caso general, donde la forma de espectros varía de un espectro al otro, el paso de normalización conduce a espectros que se cruzan.

1.6. Método semideterminista

Las técnicas empleadas en esta investigación corresponden a métodos semideterministas, cuyos fundamentos se presentan a continuación. En estos métodos se asume que cada espectro puede ser considerado una combinación lineal de p , número reducido de espectros particulares, llamados "espectros de referencia" (Thomas et al., 1996) (Ecuación 1.8):

$$S_u = \sum_{i=1}^p S_{ref_i} + S_{res} \quad (1.8)$$

donde S_u y S_{ref_i} son, respectivamente los espectros de una muestra desconocida y el espectro de referencia de i (entre p) y el espectro residual S_{res} es la diferencia entre los espectros adquiridos y reconstruido.

Los espectros como muestra la Figura 1.4, fueron presentados por Thomas *et al.* (1996), representan los espectros de compuestos específicos o el conjunto matrices (sólidos disueltos, materia coloidal, sólidos suspendidos, surfactantes y nitratos). El primer grupo de espectros, muy reproducibles, es la parte determinista del modelo. Esto incluye los compuestos que pueden ser encontrados en el tipo de muestra a ser examinada. El

segundo, que ser de naturaleza experimental o matemática (por diferencia de espectros), puede ser considerado como la parte aleatoria del modelo. Además, algunos de estos espectros en realidad pueden ser relacionados con los componentes principales generados de la matriz residual. La selección se realiza entre distintos espectros, permitiendo tener en cuenta el efecto de las principales interferencias.

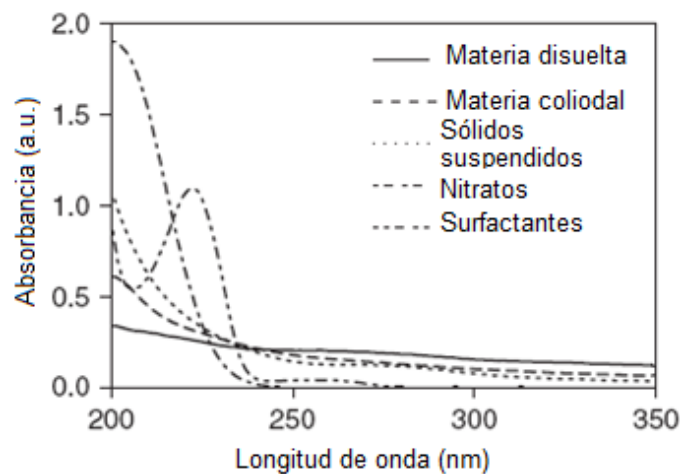


Figura 1.4. Ejemplos de espectros de referencia, propuestos por Thomas et al. (1996)

El espectro obtenido de los sólidos suspendidos es el resultado de la diferencia entre el espectro de la muestra cruda y el espectro de dicha muestra filtrada por un filtro de poro de 1 μm . De igual forma, el espectro de la fracción coloidal es la diferencia entre el espectro de la solución después de su filtración por un tamiz de 1 μm y la muestra obtenida utilizando un filtro de 0.025 μm . Finalmente, las interferencias relacionadas con la materia orgánica pueden representarse por el espectro de la muestra antes filtrada por un filtro de 0.025 μm . La base de espectros de referencia es completada por los espectros de nitrato y surfactantes, considerada como la parte determinista del modelo (Thomas *et al.*, 1996).

Desde un punto de vista matemático la combinación lineal de coeficientes, se calcula por un sistema basado en la relación establecida para cada longitud de onda (Ec. 1.9) (Thomas y Cerdà, 2007):



$$A_{\lambda_j}^u = \sum_{i=1}^p a_i A_{\lambda_j}^{ref\ i} + r_j \quad (1.9)$$

donde A^u y A^{ref} son respectivamente, los valores de absorbancia del espectro de la muestra y del espectro de referencia, para una longitud de onda dada i ; a_i es el coeficiente de contribución de los espectros de referencia para el espectro de la muestra y r_j es el error.

La suma proporciona a la validación del modelo los valores de error en cada longitud de onda, que deben ser tan bajos como sea posible, el valor estándar establecido para el límite del error cuadrado se ha establecido como 0.1 (Thomas et al, 1996; Escalas et al., 2004; Thomas y Cerdà, 2007). Además, la variación del valor del error con la longitud de onda debe considerarse. Tomando la Ecuación 1.10, cualquier parámetro aditivo (como el COT) puede ser calculado usando la siguiente ecuación:

$$P_u = \sum_{i=1}^p a_i P_i \quad (1.10)$$

donde P_u y P_i son, respectivamente, los valores de parámetro de la muestra de los espectros de referencia, y a_i el coeficiente antes deliberado.

1.6.1. Estimación UV de los parámetros de las aguas residuales

Valorar los principales compuestos orgánicos del agua y las aguas residuales es uno de los principales usos de espectrofotometría UV, ya que muchos de estos absorben en la región UV, resultando de fácil aplicación para la determinación rápida de la DQO, DBO o COT (Thomas y Theraulaz, 2007), proponiéndose dos métodos de estimación principales, dependiendo del número de longitudes de onda a considerarse.

El primer método es muy simple, parte de una correlación entre la longitud de onda de una absorbancia medida y el valor del parámetro correspondiente. Esta absorciometría simple



ha sido efectuada sin éxito real, empleando de una lámpara de mercurio de baja presión que emite principalmente a 254 nm (Thomas y Theraulaz, 2007). Este método fue propuesto más por economía que por motivos científicos, ya que la fuente luminosa UV es barata. Aunque se ha buscado compensar las interferencias del método, empleando una segunda longitud de onda (en la gama visible) no se ha observado una mejoría en la calidad de los resultados.

Sin entrar en detalle de los diferentes estudios relacionados en la utilización y uso de los espectros UV, es obvio que los métodos de multilongitud de onda empleados son más robustos. Algunos trabajos proponen el empleo del procedimiento parcial de mínimos cuadrados para la valoración la DQO, pero el empleo de la desconvolución de espectros a través de un procedimiento semideterminista es más significativa (Thomas *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1996).

El principio matemático del procedimiento ha sido usado para estimar los parámetros de la materia orgánica; realizando dos pasos principales en el procedimiento. El primero es la desconvolución matemática con una base de espectros de referencia dada, completado por la certificación de la calidad a través del estudio del error entre el espectro real y el reconstruido, después de la desconvolución. El segundo paso es el cálculo de los parámetros de calibración.

1.6.2. Modelación de espectros UV.

Emplear la espectrofotometría UV para caracterizar la contaminación orgánica y valorar la calidad del agua es un proceso obvio, debido a la presencia en las aguas de los muchos compuestos que absorben en la región UV. Aunque es posible encontrar algunas moléculas orgánicas que no son absorbidas por un espectro UV, como es el caso de hidrocarburos saturados, pequeñas moléculas, azúcares, etc presentes en el agua y aguas residuales, pero la frecuencia es muy escasa (Thomas y Theraulaz, 2007).

Un estudio compuesto de miles de muestras de aguas residuales urbanas, ha propuesto una primera base de espectros de referencia, para uso concerniente a la calidad de aguas

residuales tratadas (Thomas *et al.*, 1993). Los espectros de referencia seleccionados se muestran en la Figura 1.5.

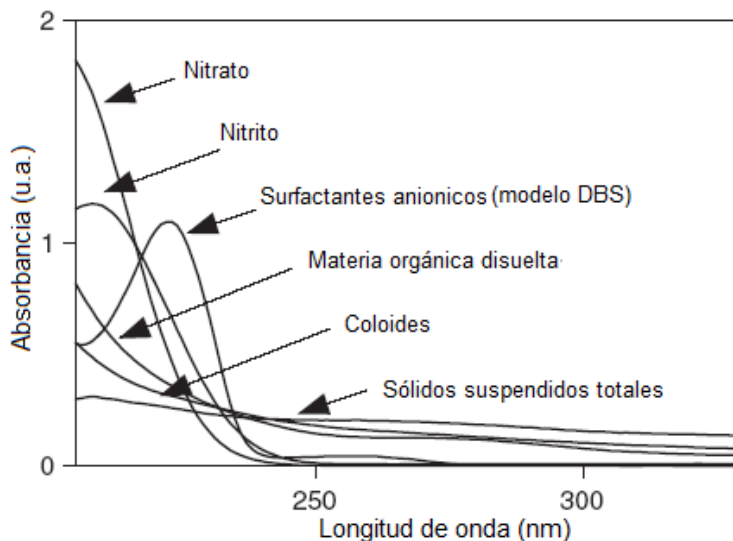


Figura 1.5. Espectros de referencia normalizados (Thomas *et al.*, 1993).

La opción de espectros de referencia se realizó, acompañada de verdaderos espectros (deterministas), tomando en consideración espectros conocidos (nitrato, nitrito y surfactantes). Se completó con un procedimiento matemático (Gallot y Thomas, 1993) que permite la selección de los espectros más relevantes para el modelo, siendo capaz de explicar por una combinación lineal la forma de los espectros UV del agua o aguas residuales. Este último procedimiento puede ser substituido por cualquier algoritmo avanzado estadístico o por el software comercial (como UVPRO® de Secomam) (Thomas y Theraulaz, 2007).

Este acercamiento semideterminista es interesante, porque la base de ER empleados para la modelación de muestras reales, se compone de mezclas, minerales específicos o compuestos orgánicos. Los espectros de referencia de mezclas, son estadísticamente muestras representativas de las distintas fracciones heterogéneas de AR, seleccionados del fraccionamiento de AR. Para cada muestra de AR, se realizan varias filtraciones (1 y 0.025 μm), y se adquieren los espectros del filtrado (Thomas y Theraulaz, 2007). Los espectros



diferenciales considerados para la construcción de la base de espectros, se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Origen de espectros de referencia

Espectro de referencia	Origen (Agua residual urbana)
Sólidos suspendidos totales	Diferencia entre el espectro del agua residual cruda y la muestra filtrada por $1\mu\text{m}$
Coloides	Diferencia entre la muestras filtradas de 1 y $0.025\mu\text{m}$
Materia orgánica disuelta	Espectro del filtrado por $0.025\mu\text{m}$

Este procedimiento puede ser generalizado para el estudio de aguas superficiales o marinas, en estos casos, algunos espectros de referencia (sólidos suspendidos, materia coloidal, surfactantes) son substituidos por espectros más relevantes para el medio, como sustancias húmicas, minerales suspendidos, o cloruros) para constituir la base de referencia específica "bastante universal" (Thomas *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1997).

1.6.3. Cálculo de parámetros y calibración

Después de la desconvolución, dados los coeficientes de contribución de los espectros de referencia, el cálculo de los posibles parámetros se realiza usando los mismos coeficientes y un archivo de calibración. Este archivo de calibración incluye las concentraciones correspondientes para compuestos específicos (nitrato, nitrito, surfactantes aniónicos, etc.) y valores relacionados con los espectros de referencia (Thomas *et al.*, 1996; Escalas *et al.*, 2004; Thomas y Theraulaz, 2007). Estadísticamente se calcula a través de de regresión lineal múltiple, de al menos 30 muestras (con 30 parámetros y 30 coeficientes de contribución).

Para cada base de espectros de referencia, es necesario conocer el origen de la muestra y el valor del error de reconstrucción, empleando el archivo de calibración correspondiente. En realidad, los modelos (base de espectros de referencia y archivo de calibración) son suficientes para los principales usos que conciernen al agua y la de calidad de las aguas residuales tratadas.



1.6.4. Validación de modelos de espectros de referencia

Varios experimentos de validación se han realizado para el agua y la calidad de las aguas residuales. Las Tablas 1.2 y 1.3 presentan las condiciones generales y los resultados de valoración UV de parámetros agregados orgánicos (Thomas y Theraulaz, 2007).

Tabla 1.2. Generalidades de la validación de experimentación UV en muestras que presentan materia orgánica

Parámetro	Método de referencia	Muestras	Número	Observación
DBO ₅	Dilución	AR urbana	120	Cruda y tratada
		Agua natural	55	Agua superficial
DQO	Dicromato de potasio	AR urbana	140	Cruda y tratada
		Agua natural	55	Agua superficial
COT	Alta temperatura	AR urbana	75	Cruda y tratada
		Agua natural	40	Agua superficial

Tabla 1.3. Resultados de la validación de experimentación UV en muestras que presentan materia orgánica

Parámetro	Muestras	Rango	Coefficiente de determinación	Intercepción
DBO ₅	AR urbana	5-250 mg O ₂ L ⁻¹	0.89	22.6
	Agua natural	1-15 mg O ₂ L ⁻¹	0.92	0.7
DQO	AR urbana	10-500 mg O ₂ L ⁻¹	0.91	2.0
	Agua natural	2-50 mg O ₂ L ⁻¹	0.93	0.6
COT	AR urbana	5-150 mg O ₂ L ⁻¹	0.96	2.5
	Agua natural	0.5-10 mg O ₂ L ⁻¹	0.98	0.1

El método UV propuesto, ha sido probado en muestras de distintos tipos de agua real obtenidas de plantas de tratamiento, ríos o lagos con un mínimo de 30 muestras para cada tipo de agua. Los resultados obtenidos han sido comparados con métodos de referencia, escogidos entre normas internacionales. La comparación se realizó para cada parámetro calculando el coeficiente de determinación (R^2) y los parámetros de regresión lineal. El ajuste entre los valores medidos y estimados de los parámetros es bastante satisfactorio, con una pendiente e intercepción cercana al 1 y 0, respectivamente (Thomas *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1996; Thomas y Theraulaz, 2007).



1.7. Aguas residuales domesticas

Las aguas residuales urbanas (ARU) son probablemente el mejor campo experimental para el empleo de la espectrofotometría UV; debido a que la contaminación orgánica está compuesta de elementos insaturados, que permiten el encuentro para cualquier relación de la muestra simple entre su espectro UV y el valor de parámetros agregados como la DQO, DBO, etc.

Como consecuencia, existen diversas investigaciones acerca de las aguas residuales urbanas, desarrollados durante más de 30 años (Thomas *et al.*, 1996). Dichos autores propusieron la determinación de absorbancia en 254 nm. Incluso esta longitud de onda parece corresponder a un “hombro” en el espectro, debido a las posibles interferencias de descargas las industriales.

El principal componente de los efluentes urbanos lo constituyen las aguas residuales domésticas. La cantidad y la calidad del efluente, varía según el tiempo y el espacio. Otros dos factores deben ser considerados para explicar algunas variaciones específicas: precipitación para alcantarillas unitarias, y descargas industriales (Thomas *et al.*, 1996).

Las aguas residuales de origen doméstico se componen de elementos solubles, materia coloidal y sólidos suspendidos producidos por la actividad fisiológica y doméstica de los seres humanos, tales como orina, excremento, detergentes, materia particulada, grasa y otros agentes contaminantes comunes que diariamente son arrojados a las aguas residuales (Thomas *et al.*, 1996; Escalas *et al.*, 2004; Thomas *et al.*, 2007a). Entre todos estos compuestos, la orina es probablemente la más importante, en lo que concierne a la absorción UV y orgánica debido a la concentración de nitrógeno. Los detergentes también absorben fuertemente (en particular los derivados bencénicos) y pueden explicar el pico a menudo encontrado a 225 nm.

Como el factor de evolución más simple de aguas residuales es seguramente debido a la presencia de partículas, es interesante estudiar la distribución del tamaño de partícula. Se han realizado experimentos sencillos en muestras de aguas residuales, donde el espectro UV de la muestra cruda es comparado a los espectros de los filtrados obtenidos a través de poros de 1 μm , 0.45 μm , 0.1 μm , 0.01 μm). El efecto de las diferentes fracciones que constituyen las fases coloidales y sólidas, puede ser relacionado con la variación de



espectros ya que la absorbancia de cada uno disminuye conforme pasa por filtros de poro más cerrado.

1.8. Efecto de la lluvia

Un rasgo llamativo de las tormentas es la gran variabilidad de las aguas residuales urbanas, presentando una contaminación bastante heterogénea de cargas y concentraciones. Esta variabilidad está estrechamente unida a la naturaleza de la lluvia, siendo que cada precipitación es diferente de otra e induce fenómenos específicos (Thomas *et al*, 2007a). Sin embargo, destacan valores medios, permitiendo así una comparación con aguas residuales en condiciones meteorológicas secas como se muestra en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Concentraciones promedio de AR en sequía y temporal (Thomas *et al.*, 2007)

Parámetro	Agua residual con presencia de lluvia	Agua residual
SST (mg/L)	176 – 2500	150 – 500
Fracción volátil SSV (%)	40 – 65	70 – 80
DQO (mg de O ₂ /L)	42 – 900	300 – 1000
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)	15 – 301	100 – 400
Razón DQO/ DBO ₅	3.4 – 6.0	2
Nitrógeno total Kjeldhal (mg N/L)	21.0 – 28.5	30 – 100

Esta comparación muestra un efecto de dilución de la contaminación disuelta pero un aumento de sólidos suspendidos. Otra conclusión es un cambio de la naturaleza de la contaminación suspendida, sobre todo orgánica en períodos secos y más inorgánicos durante las lluvias. Este fenómeno se explica por la afluencia de materia suspendida, conduciendo un máximo de concentración que es cinco veces más importante que para aguas residuales. Además, la carga orgánica parece ser menos biodegradable, que se refleja en indica por una proporción elevada de DQO/DBO₅ (Thomas *et al.*, 2007a).



Thomas *et al.*, 2007a presentaron un caso típico de la evolución del espectro del AR urbana a lo largo de una tormenta. La muestra meteorológica seca fue tomada después de la cámara de arena y la húmeda se tomó sobre el flujo del colector principal que conduce a la planta de tratamiento. El sistema de alcantarillado en dicha ciudad es combinado en el centro y separado en las afueras. La primera muestra meteorológica húmeda (muestra 2) fue sumamente concentrada ya que presentaba valores de absorbancia dos veces más elevados que los de la muestra seca (1). Después de esta primera carga, la siguiente muestra (3) se presentó diluida, mostrando valores de absorbancia más bajos en sus espectros. Entonces, la concentración de la muestra aumenta paulatinamente para hacerse ligeramente más alta durante la muestra seca (1) que al final de la lluvia (muestra 6) (Thomas *et al.*, 2007a).

Respecto a los espectros normalizados de la evolución del AR durante una tormenta, la cuesta entre 200 y 240 nm gradualmente se hace más pronunciada mientras que la absorbancia encima de 250 nm se disminuye relativamente. La forma de espectros tiende a parecerse cada vez más al espectro del tiempo meteorológico seco. Este fenómeno ocurre alrededor de un punto de isobéptico localizado en aproximadamente 234 nm, demostrando que las AR pueden ser comparadas por una mezcla de dos componentes principales (Gallot y Thomas, 1993).

La cuesta más pronunciada en la primera parte de espectros meteorológicos secos indica que la materia soluble es preponderante durante dichas condiciones meteorológicas, mientras que los valores elevados de absorbancia encima de 250 nm sugieren que los sólidos suspendidos predominan durante lluvias.

1.9. Tratamiento de aguas residuales

La espectrofotometría UV, es empleada para la caracterización de las aguas residuales urbanas, donde el estudio de UV de las fracciones por cromatografía de gel revela varios grupos de los compuestos que pueden ser clasificados por su peso molecular.

El uso de la espectrofotometría UV para el estudio de los procesos de tratamiento depende en gran manera de las necesidades del usuario (Matsché y Stumwöhrer, 1996). Desde el



tratamiento primario a la valoración de eficacia global de la planta de tratamiento, puede ser evaluada con esta metodología.

1.9.1. Sedimentación primaria

El objetivo de la sedimentación primaria es la remoción de sólidos, aproximadamente del 50 al 70 % de SST y del 30 al 40 % de la DBO₅ pueden ser eliminados durante esta operación, que requiere para su proceso aproximadamente de 2 h.

Durante la sedimentación, la absorbancia del espectro entero disminuye, sobre todo entre 230 y 350 nm donde los SST son responsables de la absorbancia difusa, indicando que se han retirado aproximadamente 54 % de los sólidos suspendido y el 29 % de la DQO. En realidad, SST también son constituidos en una parte de coloides que pueden ser atrapados con los sólidos más grandes durante la operación de sedimentación (Thomas *et al.*, 2007a).

1.9.2. Tratamiento fisicoquímico

El objetivo de tratamiento químico se basa en la coagulación y floculación, para eliminar sólidos suspendidos y coloides, tanto orgánicos como inorgánicos de las aguas residuales. La desestabilización de coloides por la adición de coagulantes (como cloruro férrico) conduce a la aglomeración de la materia particulada. La floculación puede mejorarse por adición de polímeros orgánicos o minerales. La separación del lodo químico producido por la coagulación floculación del agua tratada es tratada por sedimentación. Dicho tratamiento conduce a una producción del 80 al 90 % de SST y del 70 al 80 % de la DQO y DBO₅, además del fósforo, aunque la materia soluble no es removida (Thomas *et al.*, 2007a).

El estudio espectrofotométrico UV en tratamiento fisicoquímico permite el control de la dosificación de cloruro férrico, observándose una disminución de la absorbancia a lo largo del espectro, sobre todo entre 230 y 350 nm donde los coloides y SST son los responsables de absorbancia. La disminución del “hombro” localizado alrededor de 225 nm, característica de los surfactantes aniónicos (Thomas *et al.*, 2007a), muestra que el proceso químico permite el retiro de una parte de los detergentes.



1.9.3. Procesos biológicos

Los procesos biológicos son ampliamente usados para el tratamiento de aguas residuales, debido a que una parte importante de la materia orgánica presente en las aguas residuales es biodegradable; la presencia de microorganismos en el proceso degrada esta forma de contaminación principal. La fracción afectada es estimada por la determinación de la DBO_5 , principio con el que se reproduce este fenómeno. En contraste con el proceso fisicoquímico, el objetivo de los procesos biológicos es eliminar la parte biodegradable soluble de la materia orgánica, generalmente por aireación, siendo las ventajas la mineralización de la materia y la producción de lodo. Este último punto es muy importante porque productos solubles son convertidos en sólidos fácilmente removidos por precipitación en un sedimentador (y recirculados nuevamente).

El interés de la espectrofotometría UV para el estudio de biodegradación ha sido demostrado con el estudio de muestras para la determinación de la DBO ; una evolución similar se ha observado para plantas de tratamiento de aguas residuales biológicas.

Las características de aguas residuales tratadas obviamente dependen del proceso instalado en la planta, aunque nadie puede eliminar completamente la contaminación orgánica, la eficacia de la planta de tratamiento (integrando la eficacia de la sedimentación primaria conformada por los SST y parámetros relacionados), generalmente aumenta con el tiempo de residencia en los procesos.

1.10. Aguas residuales industriales.

La opción de aplicar la espectrofotometría UV al estudio de aguas residuales industriales puede ser considerada como poco realista, debido a la presencia potencial de compuestos que no absorben en el UV, como es el caso de los derivados de compuestos fenólicos, además de la gran variedad de efluentes liberados por las diferentes actividades industriales. Sin embargo, dichos efluentes industriales de naturaleza compleja, aunque poseen ciertos compuestos que no absorben, a menudo están acompañados por otras sustancias de absorción, lo que explica probablemente que más del 95 % de muestras de aguas residuales industriales presenta un espectro UV bien estructurado. Es posible



proponer una tipología para la obtención de los espectros UV de las aguas residuales industriales, teniendo en cuenta la presencia de agentes contaminantes, su degradación a lo largo de sistemas de tratamiento y el sistema de alcantarillado (Thomas *et al.*, 2007b).

Los efluentes industriales pueden ser clasificados según la naturaleza dominante de la contaminación, ya sea orgánica o mineral y pueden ser caracterizados por una alta concentración de compuestos, por cantidades mínimas de contaminantes principales (como es el caso de efluentes de industria química), o por un gran número de moléculas.



Capítulo 2

Materiales y métodos

El presente capítulo muestra la metodología general empleada en la tesis, así mismo los métodos normalizados usados en este proyecto de investigación. Además se incluye la calibración de pipetas y la validación de la DQO. Los métodos no estandarizados que se aplicaron y desarrollaron en la investigación se han descrito en el capítulo 3. Los planes de muestreo y el detalle de los análisis aplicados a cada muestra se presentan también en el capítulo 3.

2.1. Metodología general

La investigación desarrollada pretende determinar la DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) a través del método de desconvolución de espectros descrito por Thomas *et al.* (1996), modificando a partir de los espectros UV y UV-Vis de muestras de agua residual de las plantas del parque Tangamanga y el Tanque Tenorio – Villa de Reyes, empleando la metodología tradicional para determinar la DQOFB y por el método fisicoquímico de Mamais *et al.* (1993).

Se presenta de forma general el desarrollo de la investigación, para posteriormente en el capítulo 3 describir a detalle el método de desconvolución de espectros propuesto para la determinación de la DQOFB, así como otros parámetros de interés para las aguas residuales como: sólidos, surfactantes y nitrato.

La Figura 2.1 muestra un esquema general del proceso seguido durante la investigación que ha dado lugar a esta tesis. En un inicio se realizó una revisión bibliográfica del tema y a la par la capacitación en las pruebas fisicoquímicas; posteriormente se realizó la validación del método estandarizado de la DQO (Método de Reflujo Cerrado 5220-D; APHA-AWWA-WEF, 1998); que se empleó durante toda la investigación en las

determinaciones del afluente de agua residual y el efluente. Los métodos analíticos fueron empleados en el desarrollo de las técnicas espectrofotométricas, con los que se obtuvieron espectros de referencia ER, que fueron evaluados y calibrados por desconvolución de espectros, que generaron cuatro modelos que se validaron y evaluaron.

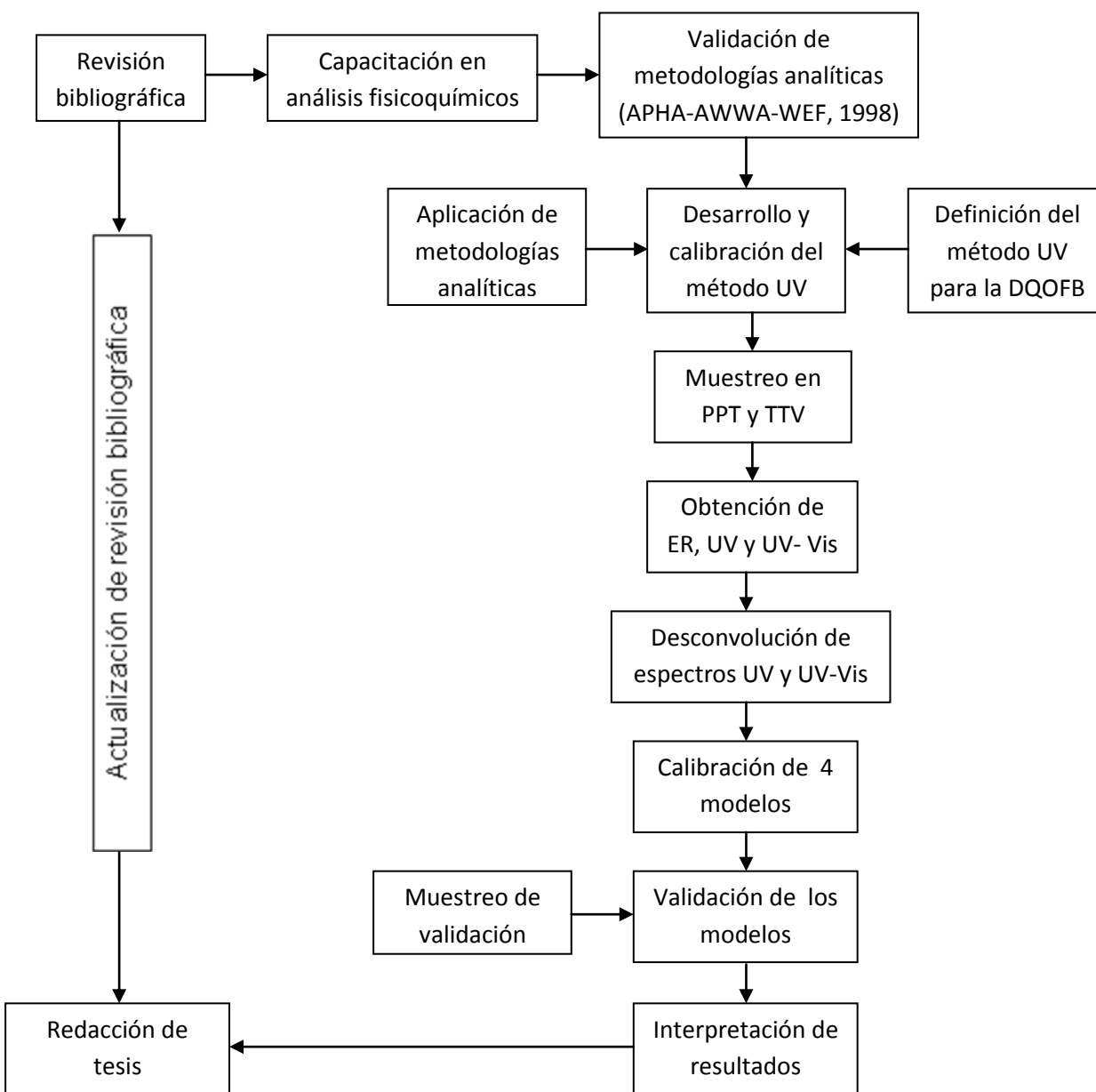


Figura 2.1. Metodología general de la investigación.



2.2. Métodos de muestreo y análisis

Se muestrearon las plantas del Parque Tangamanga y el Tanque Tenorio – Villa de Reyes, transportando el agua residual según la norma mexicana NMX – AA – 003 – 1980, y los análisis fisicoquímicos se realizaron con las técnicas estandarizadas definidas en la obra *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA-AWWA-WEF, 1998).

2.2.1. Planta RBS del parque Tangamanga I (PPT)

La planta de tratamiento de aguas residuales del parque Tangamanga I mostrada en la Figura 2.2, trata 110 L/s a base de lodos activados en la modalidad de reactor biológico secuencial (RBS). Cubre una superficie de 1.3 ha y cuenta con dos reactores biológicos secuenciales que operan alternándose, cubriendo 5 ciclos por día cada uno; digestor aerobio de lodos, sistemas de cloración y tanque de almacenamiento de agua tratada, para su posterior uso en el riego de las áreas verdes del mismo parque. El lodo secundario es deshidratado en lechos de secado para su disposición (Grupo Proaqua).



Figura 2.2 Planta de tratamiento del PPT

(<http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/foro4/17marzo/business/sanea.pdf>).

Se tomaron 16 muestras de afluente y efluente de su respectivo ciclo de tratamiento en horarios de alta y baja carga tomando las franjas horarias de DQO total establecidas por Ortiz (2008). Las muestras de afluente se tomaron de la descarga de la tubería de llenado del RBS que se encontraba en fase de llenado en el momento del muestreo; las de efluente se tomaron de la fase de vaciado de la decantación, como se muestra en la Figura 2.3.

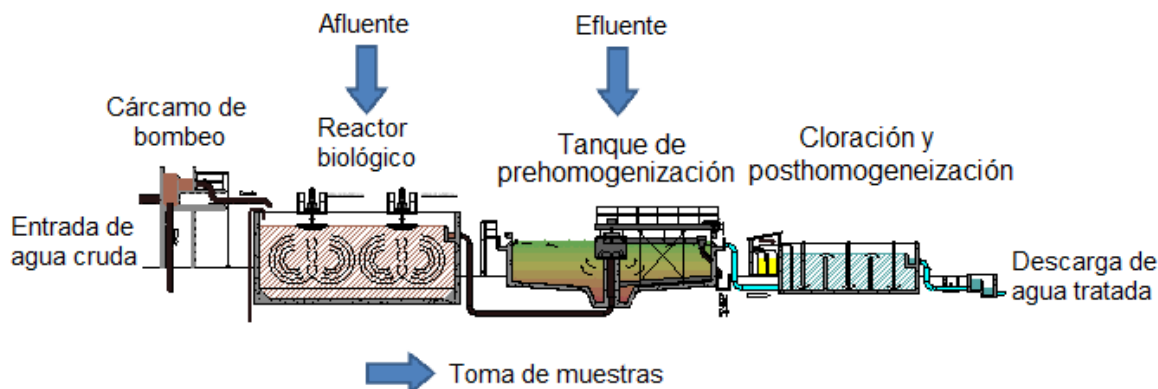


Figura 2.3 Puntos de muestreo en el PPT.

Las muestras de afluente y efluente se almacenaron a 4°C en el laboratorio de la PTAR y fueron transportadas al laboratorio de la Facultad. El volumen de muestra fue de 1 L, tanto de afluente como de efluente. Para todas las muestras se determinó la DQO total, filtración fraccionada, DQOVS y DQOFB por el método de Mamais *et al.* (1993), SST, SSV y nitratos.

2.2.2. Planta del Tanque Tenorio – Villa de Reyes (TTV)

La Planta del Tanque Tenorio – Villa de Reyes se muestra en la Figura 2.3., trata 760 L/s de AR de siete colectores de la zona conurbada de composición mixta, es decir urbana e industrial. El sistema de tratamiento es de flujo continuo, y consta de pretratamiento, coagulación – floculación, sedimentación primaria, lodos activados y tratamiento terciario.



Figura 2.4. Planta de tratamiento del TTV (Díaz de León, 2006).

En la planta del TTV las muestras de afluente y efluente se tomaron simultáneamente durante el muestreo, debido al sistema continuo de la misma. Se tomaron dos muestras de afluente, el crudo en el cárcamo de bombeo y el afluente del tratamiento primario que alimenta a los reactores biológicos; las muestras de efluente se tomaron de la caja derivadora que recibe el agua residual tratada de los tres clarificadores secundarios de la planta, como se muestra en la Figura 2.5 de los puntos de muestreo del TTV. Se evito tomar el efluente de la planta para prevenir las interferencias del tratamiento terciario en el espectro de las muestras (precipitación química, cloración).

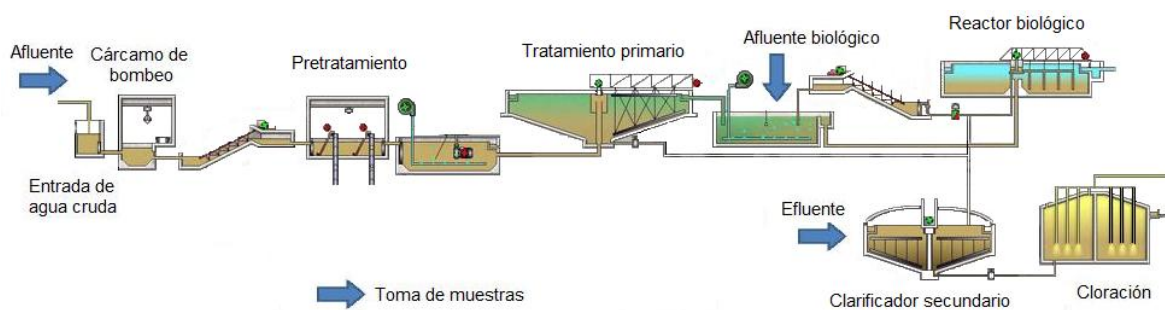


Figura 2.5 muestra los puntos de muestreo del TTV.

Siguiendo el mismo procedimiento que en la planta del PPT, las muestras a analizar se tomaron en los horarios de alta y baja carga definidos por Ortiz Balderas (2008).

2.3. Muestreo

Las muestras de agua residual fueron tomadas por personal capacitado de ambas plantas de tratamiento donde se realizaron los muestreos, empleándose recipientes de 1 L con tapa hermética, lavados y enjuagados con agua tridestilada previamente.

Cada muestra se identificaba con un código anotado en el recipiente, que contenía la fecha, hora del muestreo, sitio de muestreo y tipo de muestra (afluente, salida del fisicoquímico o efluente).



Figura 2.6. Laboratorio de Investigación en el Tratamiento de Aguas Residuales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Cada muestra era representativa de las condiciones del sitio, en la fecha y hora del muestreo, obteniéndose el volumen necesario para determinar los análisis de DQO total, DQOFB, DQOVS, filtración fraccionada, SST, SSV, nitrato y análisis espectrofotométrico.

Las muestras fueron llevadas para su análisis al Laboratorio de Investigación en el Tratamiento de Aguas Residuales (LITAR) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí que se presenta en la figura 2.6, transportadas en hieleras.



Todas las muestras se conservaron en refrigeración hasta un máximo de 12 h antes de su análisis y/o su transporte al LITAR, y se transportaron en hieleras.

2.4. Análisis normalizados

Los análisis fisicoquímicos comunes empleados en el desarrollo de este trabajo de investigación son técnicas estandarizadas establecidas por APHA-AWWA-WEF (1998), como se muestra a continuación.

2.4.1. Calibración de pipeta

La pipeta empleada en el LITAR para la determinación de los volúmenes de las muestras y los reactivos, es la Finnpiquette FOCUS de Thermo Electron que posee un rango de 1 a 10 ml. El principio de trabajo de dicha pipeta se basa en el desplazamiento de aire, empleando puntas de polipropileno. Para el correcto funcionamiento de la pipeta, es necesario realizar calibraciones cada 6 meses, de esta manera se evitarán las variaciones en los volúmenes medidos, asegurando así la confiabilidad en los resultados obtenidos con este equipo.

Para la calibrar la pipeta es necesario verificar que ésta no contenga restos de polvo o suciedad. Asimismo las puntas deben estar limpias, las partes móviles se lubrican y el equipo se y limpia con etanol al 70%. Se emplea material volumétrico, balanza analítica y agua destilada en un lugar donde libre de corrientes de aire.

En un inicio se determinan las pérdidas por evaporación debidas al medio ambiente con ayuda de un matraz volumétrico de 10 ml, que se llena hasta el tope, se pesa y se determinan las variaciones del peso en los próximos 30 segundos. En el cálculo se realiza una corrección por 10 segundos, que es tiempo que se tarda en pipetear el agua.

Posteriormente, se vuelve a pesar otro matraz de 10 ml al que se estabilizará su peso en la balanza. Se toman tres volúmenes de 1 ml y el cuarto se vacía y se registra su peso; este proceso se repite sucesivamente 10 veces a volumen mínimo y 10 a volumen máximo (10 ml). A partir de los resultados obtenidos se realiza una conversión de masa a volumen, como muestra la ecuación 2.1:



$$V = (w + e) \times Z \quad (2.1)$$

Donde:

V = volumen (μl)

w = peso (mg)

e = pérdida por evaporación (mg)

Z = factor de conversión (mg/ μL)

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

Con los datos obtenidos se calcula la exactitud (A) y precisión (CV) de cada serie, empleando las Ecuaciones 2.2 y 2.3. Los resultados se comparan con los de la Tabla 2.1.

$$A = \bar{V} - V_0 \quad (2.2)$$

Donde:

A = exactitud

V = volumen medio

V_0 = volumen nominal

$$CV = \frac{S \cdot 100\%}{\bar{V}} \quad (2.3)$$

Donde:

CV = precisión (coeficiente de valoración)

S = desviación estándar

V = volumen medio



Tabla 2.1. Valores establecidos de exactitud y precisión para pipeta de precisión de 1 a 10 mL

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

En caso necesario debe ajustarse la pipeta con la herramienta de servicio (pequeña palanca). La herramienta de servicio se inserta en la abertura de la tuerca de calibración, que se encuentra en la parte superior del mango de la pipeta. Para aumentar el volumen y se gira finamente en el sentido de las manecillas del reloj cuando y al contrario si se desea disminuirlo. Una vez ajustado el volumen, se comprueba la calibración, repitiendo el procedimiento antes descrito.

2.4.2. Sólidos suspendidos totales (SST)

Se determinaron los sólidos suspendidos totales (SST) de las muestras de afluente, efluente y salida del fisicoquímico (en el caso del TTV); para su determinación se emplearon filtros de celulosa (Watman, GF/C de 47 mm de diámetro de 0.8 µm de poro) lavados previamente, secados por 24 h en estufa Fisher Scientific Isotemp Standard Oven 600 series, y llevados a peso constante. El desarrollo de la técnica se hizo de acuerdo al método 2540 D descrito por la APHA-AWWA-WEF, (1998). Las muestras fueron homogeneizadas, filtradas con ayuda de una bomba de vacío General Electric de ¾ HP y secadas a 105° C por 24 h.

Los SST se determinaron, con los residuos obtenidos, como se muestra en la ecuación 2.4:

$$mg \text{ de SST} / L = \frac{(A - B) \times 1000}{ml \text{ de la muestra}} \quad (2.4)$$

Donde:

A = Peso del filtro con el residuo seco
B = Peso del filtro



Conforme el Standard Methods (APHA-AWWA-WEF, 1998), el filtro debe contener un mínimo de 2.5 mg/L de sólidos para garantizar la confiabilidad de los resultados de la muestra de agua residual.

2.4.3. Sólidos suspendidos volátiles (SSV)

La determinación de los sólidos suspendidos volátiles (SSV) se emplea comúnmente en el control de AR ya que representa un aproximado de la materia orgánica presente en la fracción sólida del AR. Los SSV se obtuvieron por el método 2540 E descrito por la APHA-AWWA-WEF, a partir de la determinación de los SST, calculados anteriormente a través de la ecuación 2.4. La determinación de la fracción volátil se llevó a cabo por calcinación del residuo obtenido de los SST. La calcinación se realizó en la mufla Barnstead Thermolyne, tipo 47900, serie 1284 a 550°C, durante 15 minutos, ya que a dicha temperatura se volatilizan todos los orgánicos. El filtro se lleva a peso constante y se determina el peso. Los SSV se determinaron por la ecuación 2.5:

$$\text{mg de SST} / L = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{ml de la muestra}} \quad (2.4)$$

$$\text{mg de SSV} / L = \frac{(B - C) \times 1000}{\text{ml de la muestra}} \quad (2.5)$$

donde:

- A = Peso del filtro con el residuo antes de calcinarse seco en mg
- B = Peso del filtro con el residuo después de calcinarse seco en mg
- C = Peso del filtro en mg

2.4.4. Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es definida como la cantidad de materia orgánica presente en el agua residual susceptible de ser oxidada por medios químicos, expresada en mg O₂/L. La determinación de la DQO se realizó por el método colorimétrico de reflujo



cerrado 5220 B de APHA-AWWA-WEF (1998), a través de una digestión que empleó viales Hach en el reactor de DQO Bioscience 949201 para 30 viales y el reactor electrónico Hach DRB200 para 15 viales, además se utilizó el espectrofotómetro Hach, DR/4000, modelo 48000. Para los cálculos de la concentración de DQO, tanto para bajo como alto rango, se emplearon curvas de calibración de 10 a 90 mg/L y de 50 a 500 mg/L, respectivamente.

2.4.5. Nitrato

Para la determinación de nitratos se empleó el método 4500 - NO_3^- de reducción en columna de cadmio tomado de APHA-AWWA-WEF (1998), que emplea gránulos de cadmio tratados con sulfato de cobre (CuSO_4) una columna de vidrio y el espectrofotómetro Hach DR/4000, modelo 48000. El método aprovecha la reducción de nitrato (NO_3^-) a nitrito (NO_2^-) en presencia de cadmio (Cd), reaccionando por diazonización con la sulfanilamida para formar un diazocompuesto, que a su vez reacciona con 1-naftil-etilendiamina-dihidrocloruro. El compuesto así producido tiene un color rosado y su intensidad es proporcional a la concentración de NO_3^- presente en la muestra.

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

La determinación de la DQO verdaderamente soluble y fácilmente biodegradable fue desarrollada por Mamais *et al.* (1993) y retomada por Melcer (2004) en el manual de IWA-WEF para caracterización de lodos activados para modelación. El método se basa en la floculación de la muestra de AR a través de la adición de la solución de sulfato de zinc 0.16 M (ZnSO_4) y ajustando el pH a 10.5 utilizando soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 2 y 6 M. El sobrenadante generado por el proceso mencionado y unos minutos de reposo, se filtra a través de membranas de 0.45 μm (filtros de nitrato de celulosa Whatman, 47 mm de diámetro), garantizando así que el filtrado contiene solamente la materia orgánica verdaderamente soluble. El proceso se concluye con la determinación de la DQO de la muestra filtrada a través del método colorimétrico de reflujo cerrado 5220 B de APHA-AWWA-WEF (1998).



2.6. Validación de la DQO.

La validación de la DQO es un punto clave para asegurar la calidad en los análisis realizados con el método colorimétrico de reflujó cerrado 5220 B de APHA-AWWA-WEF (1998). Permite confiar en nuestros resultados y certificar su comparación con los resultados de otros investigadores.

Para validar la DQO por alto y bajo rango se obtuvieron tres curvas de calibración de cada rango, las cuales fueron promediadas para obtener una cuarta curva como curva de validación. La validación de la DQO se realizó aplicando varios parámetros como la linealidad y la repetibilidad, mismos que se presentan en el anexo 2.1.

Respecto a la repetibilidad, en esta tesis se refiere al concepto definido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como el grado de proximidad entre dos resultados independientes obtenidos con el mismo método en materiales de prueba idénticos, bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio, y después de cortos intervalos de tiempo). La repetibilidad se diferencia de la reproducibilidad en que ésta se determina con diferentes operadores, aparatos y laboratorios, y/o en diferentes intervalos de tiempo (IUPAC, 2010).



Capítulo 3

Estimación de la DQOFB de aguas residuales municipales mediante la desconvolución de sus espectros UV y UV-visible

Diferentes componentes orgánicos e inorgánicos de las aguas residuales absorben en la región del ultravioleta (Thomas y Gallot, 1990a; Reynolds y Ahmad, 1990; Matsché y Stumwöhler, 1996; Finch *et al.*, 1998). Por ello, se han desarrollado diferentes métodos de espectroscopía UV para medir la concentración de parámetros específicos o agregados de las aguas residuales. Inicialmente se desarrollaron métodos simples basados en la lectura de la absorbancia en una sola longitud de onda para estimar la concentración de materia orgánica en aguas residuales y efluentes de plantas de tratamiento. Posteriormente se desarrollaron diferentes procedimientos basados en múltiples longitudes de onda, que han permitido determinar parámetros agregados como SST, DQO, o COT, o parámetros específicos como el fenol o nitrato. Hay varias técnicas de múltiples longitudes de onda, destacando las basadas en la segunda derivada, la restitución de interferencias por polinomios y los métodos multicomponentes (Domeizel *et al.*, 2004; Thomas y Cerdà, 2007). En el capítulo 1 se han revisado de manera general estos métodos. Posteriormente, otros autores han incorporado el espectro UV-vis como fuente de información para el análisis químico de las aguas residuales (Berho *et al.*, 2004; Langergraber *et al.*, 2004a; Langergraber *et al.*, 2004b; Thomas y Burgess, 2007).

El método semideterminista de desconvolución lineal de espectros empleado en esta tesis (Thomas *et al.*, 1996; Escalas *et al.*, 2003) asume que el agua residual contiene un número limitado de componentes, ya sean sustancias o especies químicas (como el nitrato) o bien pseudocomponentes agregados (como los SST o la DQO). Se supone que cada componente tiene un espectro UV o UV-Vis bien definido y conocido. Así, para un universo más o menos restringido de aguas residuales municipales es posible establecer una base de componentes que explican la composición de todas las muestras. Cada



componente de esta base tiene su espectro característico, llamado espectro de referencia, y el conjunto de espectros de referencia constituye la llamada base de espectros de referencia.

Este método supone también que para muestras diluidas (o empleando celdas suficientemente estrechas) se cumple la aditividad de los espectros, de manera que el espectro de un agua residual cualquiera puede explicarse como una combinación lineal de los espectros de referencia de las aguas residuales. Éstos pueden seleccionarse de compuestos específicos, de espectros independientes de muestras reales estadísticamente seleccionadas, o de una combinación de compuestos específicos y muestras reales (Thomas *et al.*, 1996), siendo esta última la opción más viable para su determinación, debido a la complejidad para conocer todos los elementos de los que se componen las AR.

Es importante remarcar que esta técnica ha sido efectiva en estimar la composición de aguas residuales municipales. Sin embargo, la gran variabilidad y la presencia de compuestos muy específicos en las aguas residuales industriales supone un grave obstáculo para aplicar esta técnica a este tipo de aguas (Thomas *et al.*, 2007b).

3.1. Método de Thomas *et al.* (1996) para la estimación de parámetros de las aguas residuales

El procedimiento general del método semideterminista de desconvolución de espectros establecido por Thomas *et al.* (1996) fue explicado a detalle por Escalas *et al.* (2003). El espectro UV de una muestra de agua residual municipal se describió como un vector columna (**S**) que contiene las absorbancias de la muestra (A_1, A_2, \dots, A_n) a n longitudes de onda ($\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$). El vector columna **S** puede representarse como la combinación lineal de un conjunto de p espectros de referencia (ER) que constituyen los componentes típicos de las AR. Los ER se escribieron en las columnas en una matriz **R** ($n \times p$). Suponiendo que las absorbancias a cada longitud de onda se pueden calcular como una combinación lineal de las absorbancias de los espectros de referencia a cada longitud de onda, se determina entonces, que la contribución de los coeficientes de los ER es constante a lo largo del rango de longitud de onda. Así las absorbancias (A_i) pueden ser expresadas como:



$$\begin{aligned} A_1 &= \beta_1 Ar_{1,1} + \dots + \beta_i Ar_{1,i} + \dots + \beta_p Ar_{1,p} + \varepsilon_1 \\ &\vdots \\ A_i &= \beta_1 Ar_{i,1} + \dots + \beta_i Ar_{i,i} + \dots + \beta_p Ar_{i,p} + \varepsilon_i \\ &\vdots \\ A_n &= \beta_1 Ar_{n,1} + \dots + \beta_j Ar_{n,i} + \dots + \beta_p Ar_{n,p} + \varepsilon_n \end{aligned} \quad (3.1)$$

El sistema de ecuaciones presentado en forma matricial, (Escalas *et al.* (2003):

$$\mathbf{S} = \mathbf{R}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (3.2)$$

Donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ es un vector columna con los errores de estimación de las observaciones.

Los coeficientes de contribución $\boldsymbol{\beta}$, se pueden estimar por regresión lineal múltiple:

$$\mathbf{b} = \hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{R}'\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}'\mathbf{S} \quad (3.3)$$

Donde \mathbf{b} estima los mínimos cuadrados de $\boldsymbol{\beta}$, y \mathbf{R}' representa la matriz transpuesta de \mathbf{R} .

3.1.1. Corrección de coeficientes negativos del nitrato

Escalas *et al.* (2003) observaron que en una regresión lineal múltiple, sin restricciones de negatividad a los coeficientes b_j , se obtenían a menudo valores negativos del coeficiente b_j del nitrato. Como ello no tiene ningún significado físico, propusieron una desconvolución en dos etapas: si en una primera regresión con todos los ER se obtiene un coeficiente b_j del nitrato negativo, entonces esta b_j se fija a un valor nulo, y se repite la regresión empleando únicamente las restantes variables.

3.1.2. Reconstrucción de espectros

Es importante comprobar la calidad de la desconvolución de espectros, para lo cual, el espectro de la muestra se recalcula:



$$\hat{S} = Rb \quad (3.4)$$

La calidad del espectro reconstruido de la muestra es un indicador de la validez del método, en particular la capacidad que tienen los espectros de referencia para explicar los espectros de las muestras (Escalas, 2002). Los parámetros de calidad para la reconstrucción de espectros son el error estándar de la estimación y el coeficiente de determinación (R^2); Thomas *et al.* (1996) propusieron como valor máximo permitido 0.1 para el error cuadrático y Escalas *et al.* (2003) adoptaron también dicho valor para la estimación del error estándar.

3.1.3. Estimación de parámetros en aguas residuales.

Mediante la desconvolución del espectro de una muestra de agua residual se determina la contribución b_j de cada espectro de referencia al espectro de la muestra. Asimismo, se puede considerar que el espectro de referencia j corresponde a una solución o suspensión que contiene una concentración determinada del componente j , y que ésta solución o suspensión tiene una concentración determinada del parámetro P (por ejemplo, la DQO o los SST) que se denomina γ_j (mg/L). Si el espectro de un agua residual tiene una contribución b_j del ER j , entonces la contribución de este componente al valor del parámetro P de la muestra es el producto $\gamma_j b_j$. En una muestra real, con componentes p , el valor de parámetro P será calculado como la combinación lineal de:

$$P = \gamma_1 b_1 + \dots + \gamma_j b_j + \dots + \gamma_p b_p + \varepsilon_p \quad (3.5)$$

donde los coeficientes γ_j tienen que ser determinados en un proceso de calibración. En forma matricial:

$$P = \gamma' \mathbf{b} + \varepsilon \quad (3.6)$$

3.1.4. Calibración del método

Para la calibración del método, un número (q) de muestras de aguas residual es analizado para obtener el parámetro estándar P y sus espectros UV. Se realiza la desconvolución



UV de los espectros, obteniendo así los coeficientes b para cada muestra. Entonces, como se muestra en la Ecuación 3.7, se puede escribir para cada muestra:

$$\begin{aligned} P_1 &= \gamma_1 b_{1,1} + \dots + \gamma_j b_{1,j} + \dots + \gamma_p b_{1,p} + \varepsilon_{p,1} \\ &\vdots \\ P_k &= \gamma_1 b_{k,1} + \dots + \gamma_j b_{k,j} + \dots + \gamma_p b_{k,p} + \varepsilon_{p,k} \\ &\vdots \\ P_q &= \gamma_1 b_{q,1} + \dots + \gamma_j b_{q,j} + \dots + \gamma_p b_{q,p} + \varepsilon_{p,q} \end{aligned} \quad (3.7)$$

O expresado en forma matricial:

$$\mathbf{P} = \mathbf{B}\boldsymbol{\gamma} + \boldsymbol{\varepsilon}_p \quad (3.8)$$

El vector columna $\boldsymbol{\gamma}$ se puede estimar por regresión lineal múltiple:

$$\mathbf{g} = \hat{\boldsymbol{\gamma}} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{P} \quad (3.9)$$

El coeficiente de determinación múltiple y el error estándar de la estimación se usan nuevamente como los parámetros para medir la linealidad y la precisión del método, respectivamente.

3.2. Fundamentos y descripción de los métodos propuestos para la estimación de la DQO fácilmente biodegradable

En esta investigación se propusieron dos métodos para la estimación espectroscópica de la DQOFB. En el primero se aplicó el método de Thomas *et al.* (1997) modificado por Escalas *et al.* (2003) para estimar la DQOFB, basándose en la misma base de espectros propuesta por Thomas *et al.* (1997) pero obteniendo dicha base de las aguas residuales locales. Esta base de espectros y sus variantes se denominaron en este estudio bases B1. En el segundo método, se propuso y aplicó un procedimiento para obtener el espectro característico de la DQOFB e incorporarlo a una base de espectros, denominada base B2.



Los métodos, cada uno de los cuales incluyó numerosas variantes que fueron evaluadas, se denominaron métodos B1 y B2, respectivamente.

3.2.1. Método B1: espectros de referencia y modelos de estimación

Este método propuesto para el proyecto de investigación, empleó para su estimación los siguientes espectros de referencia normalizados definidos en Thomas *et al.* (1996):

S_{R01}	Sólidos suspendidos totales (SST)
S_{R02}	Materia coloidal (MC)
S_{R03}	Materia disuelta (MD)
S_{R04}	Tensioactivos
S_{R05}	Nitrato

Las bases de espectros B1 se obtuvieron para el ultravioleta (bases B1_UV) y para el UV-VIS (denominadas bases B1_IS). Los ER S_{R04} y S_{R05} se obtuvieron, respectivamente, de soluciones de concentración conocida de dodecilmecanosulfonato sódico y de nitrato sódico, como se indica en los apartados 3.2.1.8 y 3.2.1.9. Los ER S_{R1} a S_{R3} se obtuvieron mediante el proceso de filtración fraccionada descrito por Thomas *et al.* (1996). Estos ER se determinaron tanto para la región UV (205-350 nm) como para la UV-VIS (205-700 nm), dando lugar a bases B1_UV y B1_IS, respectivamente. A su vez, los ER S_{R02} (de la materia coloidal) y el S_{R03} (de la materia disuelta), se obtuvieron mediante dos variantes del método. En la primera se aplicó directamente la filtración fraccionada de Thomas *et al.* (1996), en la que la materia coloidal y disuelta se diferencian filtrando la muestra a través de un filtro de 0.45 μm . Esta variante dio lugar a las bases de espectros "..._0": B1_UV_0 y B1_IS_0. En la otra variante, la materia disuelta se determina aplicando el método de coagulación y filtración de Mamais. Esto dio lugar a las variantes "..._1": B1_UV_1 y B1_IS_1.

3.2.1.1. Filtración fraccionada según Thomas *et al.* (1996)

Para la obtención de los espectros de referencia se realizaron una serie de experimentos sencillos denominados filtración fraccionada que, como se puede observar en la Figura 3.1, consiste en filtrar el agua residual cruda llamada S_{00} , empleando un filtro de celulosa

Watman, GF/C de 47 mm de diámetro y de 0.8 μm de poro, obteniéndose el filtrado S_{08} ; dicho filtrado es sometido a una segunda filtración a través de una membrana de fibra de vidrio de 0.45 μm (filtros de nitrato de celulosa Whatman, 47 mm de diámetro), a través de la cual se obtiene el espectro S_{03} . Empleando dichas filtraciones se obtuvieron por diferencia de espectros, los espectros de los sólidos suspendidos, materia coloidal y materia disuelta.

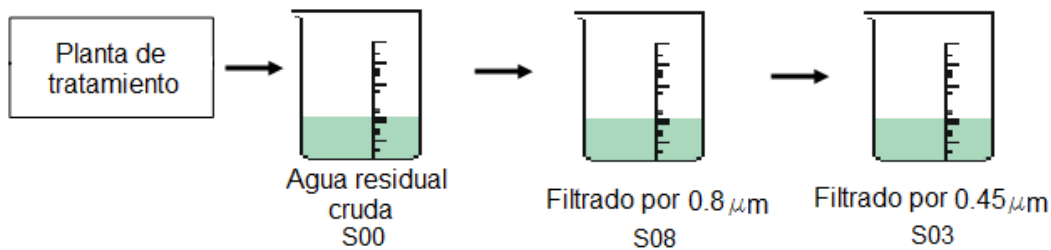


Figura 3.1. Filtración fraccionada de Thomas *et al.* (1996).

El espectro de los sólidos suspendidos denominado S_{01} , se obtuvo a través de la Ecuación 3.10:

$$S_{01} = S_{00} - S_{08} \quad (3.10)$$

la diferencia entre el agua residual cruda y el filtrado por 0.8 μm . Así mismo, se obtuvo el espectro de la materia coloidal, mediante la Ecuación 3.11:

$$S_{02} = S_{08} - S_{03} \quad (3.11)$$

del filtrado por 0.8 μm y el de 0.45 μm . La materia disuelta (S_{03}) es el filtrado por 0.45 μm , como se muestra en la Figura 3.1.

Cada espectro de referencia obtenido fue normalizado para conformar las bases de espectros, a dichos espectros ya normalizados se les llamó: S_{R01} , S_{R02} y S_{R03} . El procedimiento de la normalización se describe en el apartado 3.2.3.

3.2.1.2. Filtración fraccionada modificada en esta investigación

En el presente proyecto de investigación se modificó la filtración fraccionada para los espectros de la materia coloidal y la materia disuelta. Empleando el método de Mamais *et al.* (1993), se descartó la filtración directa a través de la membrana de $0.45\ \mu\text{m}$ y en su lugar se efectuó una coagulación-floculación como se describió en el apartado 2.5 de esta investigación, a través del cual se obtuvo el espectro S_{09} (Figura 3.2), que sustituye al S_{03} .

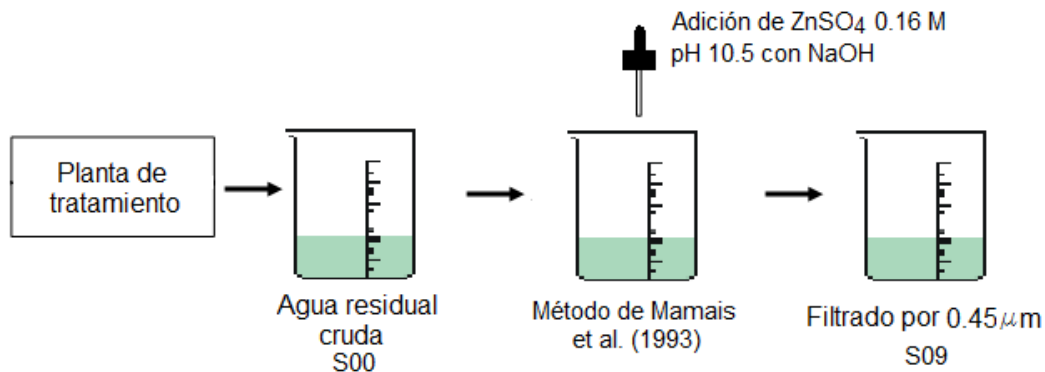


Figura 3.2. Método modificado de la filtración fraccionada.

Inicialmente se pensó en obtener el espectro de la materia disuelta a partir del filtrado de Mamais (MD= S_{09}), ya que así se eliminaba la materia coloidal que es capaz de pasar por un filtro de $0.45\ \mu\text{m}$ sin coagulación previa.

Sin embargo esta solución se descartó, ya que pronto se observó que S_{09} era a menudo menos intenso que S_{03} (véase Figura 3.3), lo cual no era consistente con la menor presencia de materia coloidal en S_{09} . Por ello se pensó que la materia disuelta introducida en la muestra al aplicar el método de Mamais perturbaba el espectro S_{09} , aumentando su absorbancia, especialmente cerca de los 205 nm. Esta perturbación se atribuyó a la presencia de sulfato de zinc, y a la adición de hidróxido de sodio a la muestra. Por ello se introdujeron dos correcciones. Al espectro S_{09} se le restó por un lado el espectro debido al sulfato de cinc añadido (S_{11}) (este espectro se debe más al sulfato, ya que el zinc precipita para formar su hidróxido), y por otro lado se restó el espectro del hidróxido sódico añadido (básicamente el sodio, pues el hidróxido precipita con el zinc).

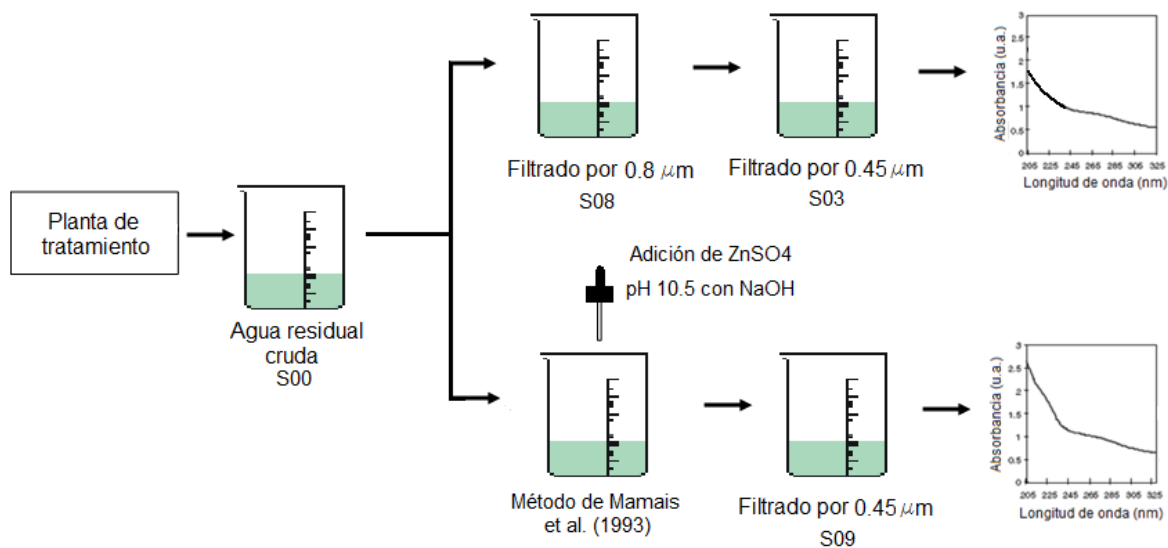


Figura 3.3. Perturbación en los espectros de S_{09} debido al sulfato de zinc.

3.2.1.3. Espectro del sulfato de zinc añadido (S_{11})

100 mL de agua desionizada se trataron como en el procedimiento de Mamais *et al.* (1993). Es decir, se añadió el $ZnSO_4$ indicado y se ajustó el pH con una pequeña cantidad de NaOH. Esta prueba se realizó por triplicado. Se adquirieron los espectros de los filtrados finales y se promediaron. Con ello se obtuvo el espectro S_{11} .

3.2.1.4. Espectro del hidróxido sódico añadido

Se observó que las muestras de agua residual consumían más NaOH que el blanco, por lo que se procedió a hacer una corrección adicional por el NaOH añadido. De la práctica de laboratorio se observó que se añadían aproximadamente 0.1 mL de NaOH 6N y 1.2 mL de NaOH 2N para muestras de afluente de alta carga, 0.05 mL de NaOH 6N y 0.9 mL de NaOH 2N para muestras de afluente de baja carga. Para obtener el espectro del NaOH se añadieron 0.05 mL de NaOH de concentración 6N y 0.5 mL de NaOH 2N a un volumen de 100 mL de agua desionizada y se adquirió el espectro S_{12} del “blanco” de Mamais (Figura 3.4).

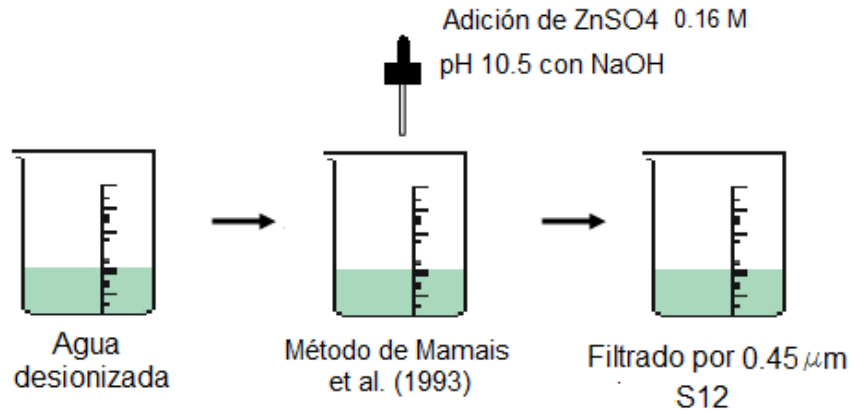


Figura 3.4. Obtención de S_{12} (“blanco” de Mamais)

3.2.1.5. Corrección por el sulfato de zinc y el hidróxido sódico añadidos

El espectro corregido (S_{33} , para diferenciarlo de S_{03}) de la materia disuelta obtenida por el método de Mamais se calculó de la siguiente manera (Ec. 3.12):

$$S_{33} = S_{09} - S_{11} - \frac{V_{NaO,m}}{V_{NaOH,ref}} S_{12} \quad (3.12)$$

donde:

S_{33} Espectro corregido de la materia disuelta según la filtración fraccionada modificada

S_{09} Espectro de la materia disuelta obtenido del filtrado de Mamais

S_{11} Espectro debido a la aportación de $ZnSO_4$ 0.16 M del método de Mamais

S_{12} Espectro de la solución de referencia de NaOH

$V_{NaOH,m}$ Volumen de NaOH 6N y 2N añadido a una muestra de agua residuales en el método de Mamais

$V_{NaOH,ref}$ Volumen de NaOH 6N y 2N añadido a 100 mL de agua desionizada (solución de referencia) (100 mL)

3.2.1.6. Materia coloidal

La materia coloidal se obtuvo entonces como la diferencia entre el espectro del filtrado de $0.8 \mu m$ (S_{08}) y el espectro corregido de la materia disuelta (S_{33})

$$S_{32} = S_{08} - S_{33} \quad (3.13)$$



3.2.1.7. Normalización de S_{32} y S_{33}

De igual forma que S_{01} , los espectros S_{32} y S_{33} se normalizaron para dar lugar a los espectros S_{R32} y S_{R33} . El procedimiento de normalización se detalla más adelante.

3.2.1.8. Obtención del espectro S_{04} de los tensioactivos

Para la obtención del espectro de los tensioactivos, se empleó dodecilsulfonato sódico (DBS), con el cual se prepararon tres soluciones de 10 mg/L. Se obtuvieron los espectros UV-VIS de cada solución en un rango de 200 a 900 nm, los cuales fueron reordenados y redondeados. De estos archivos se extrajeron los espectros UV y UV-VIS, todo según el Anexo 3.1 del Procesamiento inicial de los espectros.

Los espectros UV y UV-Vis obtenidos se normalizaron, según procedimiento explicado en el apartado 3.2.3.1, obteniéndose así el ER S_{R04} , que forma parte de las bases de espectros.

3.2.1.9. Obtención del espectro S_{05} del nitrato

Se preparó una solución de nitrato de sodio, de concentración 15 mg NO_3^-/L , concentración empleada por Thomas *et al.* (1996). La absorbancia máxima fue verificada para el intervalo de 205 a 900 nm, para que no superara 1.5. Obtenida la concentración, se calculó la concentración de N- NO_3 en la muestra como nitrógeno.

De igual forma se prepararon tres soluciones de N- NO_3 para adquirir sus espectros UV-VIS. Los archivos se reordenaron y redondearon para extraer los espectros UV y UV-VIS, todo según el procedimiento mostrado en el Anexo 3.1. Los espectros UV y UV-Vis obtenidos se normalizaron, según procedimiento explicado en el apartado 3.2.3.1, obteniéndose así el ER S_{R05} .



3.2.2. Método B2

El método B2 se modificó para la determinación de la DQOFB, empleando para su estimación los siguientes espectros de referencia normalizados:

S _{R01}	Sólidos suspendidos totales (SST)
S _{R32}	Materia coloidal (MC)
S _{R40}	DQO fácilmente biodegradable
S _{R25}	Materia disuelta inorgánica (MDI) + DQO no biodegradable soluble
S _{R04}	Tensioactivos
S _{R05}	Nitrato

Las bases de espectros B2, al igual que para las bases B1, se obtuvieron para el ultravioleta (base B2_UV) y para el UV-VIS (base B2_IS). En el caso del método B2, la formación de las bases de ER se conformó empleando la metodología propuesta en la investigación, dando lugar a las variantes: B2_UV_1, B2_IS_1, B2_PPT_UV_1, B2_PPT_IS_1, B2_TTV_UV_1 y B2_TTV_IS_1.

3.2.2.1. Filtración fraccionada modificada del afluente para esta investigación

La modificación realizada a la filtración fraccionada es de especial relevancia en este modelo, ya que las bases de espectros se conforman en su mayoría con los espectros obtenidos de dicha modificación. Como es el caso del ER S₃₂, que se obtuvo para el afluente como se mencionó en el apartado 3.2.1.2.

La Figura 3.5 muestra el proceso de filtración fraccionada aplicado a afluente y efluente de la planta para obtener la base de espectros de dicho modelo de estimación.

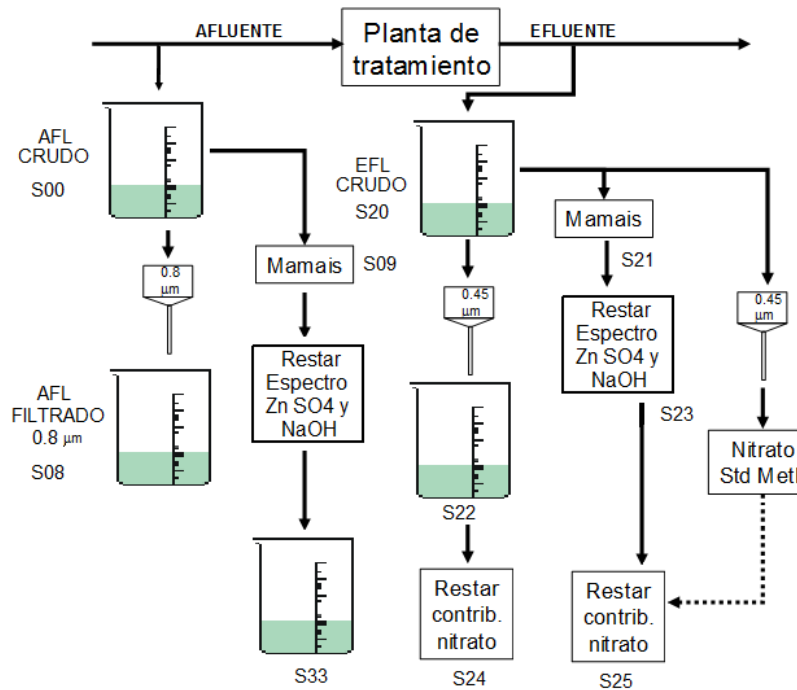


Figura 3.5. Procedimiento de filtración fraccionada para el afluente y el efluente del modelo B2

3.2.2.2. Filtración y procesamiento de espectros del efluente

En el caso de los espectros de los efluentes, fueron tratados con la metodología de la filtración modificada, empleando el método de Mamais *et al.* (1993). El espectro del efluente crudo se denominó S_{21} , al que, al igual que los afluentes del método modificado, fue necesario eliminar la contribución del sulfato de zinc ($ZnSO_4$) (espectro S_{11}) y la contribución del hidróxido de sodio, como se muestra en la Ecuación 3.14, que da lugar al espectro S_{23} .

$$S_{23} = S_{21} - S_{11} - \frac{V_{NaOH,m}}{V_{NaOH,ref}} \cdot S_{12} \quad (3.14)$$

El espectro S_{23} posee aún las interferencias provocadas por la contribución del nitrato en los efluentes, para lo cual fue necesario eliminar el aporte de este, obteniendo así el espectro S_{25} :

$$S_{25} = S_{23} - b_5 S_{R05} \quad (3.15)$$



Donde:

- S_{23} Espectro del efluente tratado con el método de Mamais *et al.*, (1993) (espectro sin normalizar)
- S_{R05} Espectro de referencia normalizado del nitrato (determinado previamente)
- S_{25} Contribución del espectro de la MDI en el espectro S_{23}
- b_5 Factor de contribución del espectro del nitrato al espectro S_{23} .

Cabe destacar que la corrección por el nitrato se efectuó únicamente sobre los espectros del efluente, ya que se ha observado que el nitrato se forma por nitrificación en la PTAR, por lo que el afluente no contiene nitrato.

El factor de contribución del nitrato al espectro b_5 , se determina mediante la Ecuación 3.16:

$$b_5 = \frac{(c_{N-NO_3})_{S_{23}}}{(c_{N-NO_3})_{ER}} \quad (3.16)$$

Donde:

- $(c_{N-NO_3})_{S_{23}}$ Concentración de N-NO₃ en el filtrado de 0.45 μm del efluente
- $(c_{N-NO_3})_{ER}$ Concentración de N-NO₃ en la solución del espectro de referencia normalizado del nitrato.

De forma tal que cada efluente posee un factor de contribución de nitrato distinto.

Así el espectro S_{40} que representa la DQOFB fue obtenido como la diferencia entre los espectros S_{33} y S_{25} , es decir, la diferencia entre el afluente y el efluente procesados con el método de Mamais *et al.* (1993). Efectivamente S_{33} y S_{25} representan la materia disuelta del afluente y efluente, respectivamente y la diferencia entre ambos es la DQOFB, que se asume fue eliminada completamente en el tratamiento biológico. Por tanto la DQOFB es (Ecuación 3.17).

$$S_{40} = S_{33} - S_{25} \quad (3.17)$$

3.2.2.3. Espectros S_{04} y S_{05}

Los espectros S_{04} y S_{05} de los tensioactivos y nitrato respectivamente, se obtuvieron de igual manera, siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 3.2.1.8 y 3.2.1.9; siendo los mismos para ambas bases de ER.

3.2.3. Normalización de espectros para obtener los espectros de referencia

Para cada muestra de las bases B1 y B2, los espectros mencionados fueron normalizados para un área bajo la curva de $A_s = 25.00$. Así, se obtuvieron 16 espectros normalizados para cada uno de los espectros S_{01} , S_{02} , S_{03} , S_{10} , S_{32} y S_{33} . Se obtuvo entonces, el espectro promedio de cada uno de los espectros de referencia y se normalizaron de nuevo. El procedimiento se muestra esquemáticamente para el caso S_{01} en la Figura 3.6.

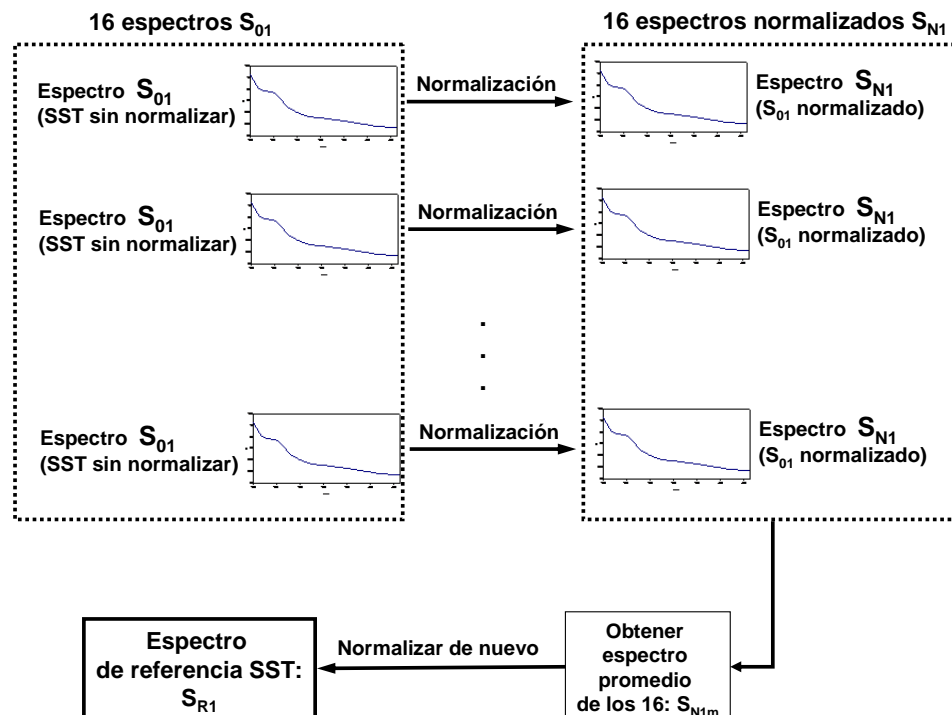


Figura 3.6. Esquema del procedimiento para obtener el espectro de referencia S_{R01} .



3.2.3.1. Procedimiento matemático de normalización de un espectro

En la presente investigación se tomaron los criterios de Thomas *et al.* (1996), donde un espectro normalizado es aquél que posee un área predeterminada (A_{SN}) bajo la curva de absorbancia frente a longitud de onda (para esta investigación se tomó arbitrariamente $A_{SN} = 25.00$ (Thomas y Cerdà, 2007). El área bajo la curva de un espectro (A_s) se calcula como se muestra en la Ecuación 3.18:

$$A_s = \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} A_\lambda d\lambda \quad (3.18)$$

Donde:

- A_s Área bajo la curva del espectro (UA·m)
- A_λ Absorbancia a la longitud de onda λ (UA)
- λ Longitud de onda (nm)

Cabe destacar que el área de los espectros adquiridos no es igual al valor normalizado A_{SN} .

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} A_\lambda d\lambda \neq A_{SN} \quad (3.19)$$

Para que se cumpliera con dicha condición ($A_s=A_{SN}$), y normalizar los espectros, se multiplicó cada absorbancia A_λ por un factor de normalización f_n obteniéndose como se muestra en la Ecuación 3.20:

$$A'_\lambda = f_n A_\lambda, \quad \forall \lambda \in [\lambda_0, \lambda_f] \quad (3.20)$$

Las condiciones de normalización fueron verificadas, según la ecuación 3.21:

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} A'_\lambda d\lambda = A_{SN} \quad (3.21)$$

El factor de normalización f_n fue obtenido sustituyendo en la Ecuación 3.19 A'_λ por su expresión de la Ecuación 3.18:

$$f_n = \frac{A_{SN}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} A_\lambda d\lambda} \quad (3.22)$$

La integral $\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} A_\lambda d\lambda$ se calculó por el método de los trapecios, como se muestra en la

Ecuación 3.23:

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} A_\lambda d\lambda \approx \sum_{i=1}^f \frac{A_{\lambda_i} + A_{\lambda_{i-1}}}{2} (\lambda_i - \lambda_{i-1}) \quad (3.23)$$

Cada espectro normalizado se nombró con una letra N añadida al inicio del subíndice y sustituyendo al cero. El proceso de normalización de un espectro se resume en la Figura 3.7.

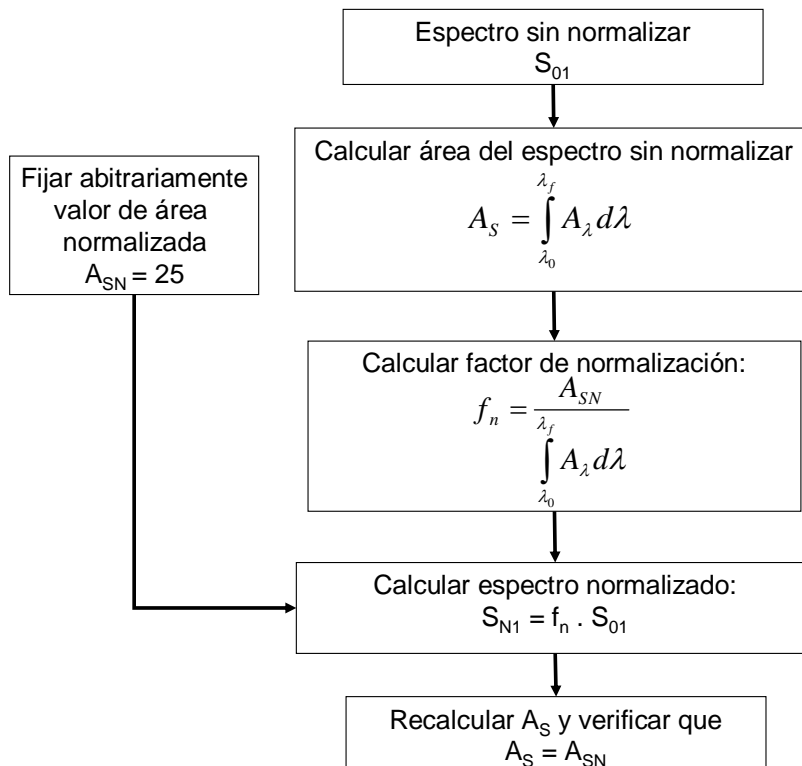


Figura 3.7. Proceso de normalización de un espectro para $A_{SN} = 25$ (Thomas y Cerdà, 2007).



3.2.4. Modelos de estimación empleados

Un modelo de estimación se compone de los siguientes elementos:

- a) Una base de espectros de referencia
- b) Una ecuación de estimación como la Ecuación 3.8
- c) Un conjunto de muestras de agua residual que se emplearon para calibrar el modelo

En esta investigación se combinaron diferentes bases de ER y diferentes ecuaciones de estimación. Por otro lado, se emplearon diferentes conjuntos de datos, para obtener modelos generales para las dos plantas de tratamiento o modelos específicos de cada planta. Todo ello dio lugar a un elevado número de modelos de estimación.

A continuación se describen las diferentes bases de ER, ecuaciones de estimación y conjuntos de datos empleados.

3.2.4.1. Bases de ER empleadas

Como se menciona en los apartados 3.2.1 y 3.2.2 de este capítulo, se formaron dos bases de ER principales la B1 y la B2, las cuales dieron origen a dos divisiones importantes de acuerdo a la longitud de onda empleada para el análisis, así se formaron los modelos B1_UV y B1_IS, para la base B1 del ultravioleta y para el ultravioleta visible, respectivamente. Igualmente, se formaron los modelos B2_UV y B2_IS, en el caso del modelo B2 para el ultravioleta y el ultravioleta visible. Así mismo, para la base B1 y para los dos rangos de longitud de onda, se conformaron bases empleando el modelo descrito por Thomas *et al.* (1996), a las que se denominó con la extensión _0, por ejemplo: B1_UV_0; y con el método modificado en la presente investigación a las que se le identificó al finalizar con _1, por ejemplo: B1_UV_1. En el caso de la base B2, se formaron únicamente empleando los datos del modelo modificado para las bases conjuntas y las separadas en el caso de ambas plantas.

Para el caso del modelo de la base B1 se desarrollaron bases separadas para cada PTAR, de esa manera se generaron las bases B1_PPT y B1_TTV, las cuales fueron analizadas tanto para el ultravioleta, como para el ultravioleta visible; igualmente empleando el método de Thomas *et al.* (1996) y la metodología que se ha propuesto. En la Tabla 3.1, se hace una recopilación de todas las bases desarrolladas para la estimación de la DQOFB.



Tabla 3.1. Bases de ER desarrolladas en la investigación

Base de espectros	Código de identificación	Descripción
B1	B1_UV_0	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta, con el método de Thomas <i>et al.</i> (1996)
	B1_IS_0	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta visible, con el método de Thomas <i>et al.</i> (1996)
	B1_UV_1	Modelo formado con 5 ER, del ultravioleta, con el método propuesto para la investigación
	B1_IS_1	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta visible, con el método propuesto para la investigación
	B1.1_UV_0	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta, con los mejores espectros obtenidos por el método de Thomas <i>et al.</i> (1996)
	B1.1_IS_0	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta visible, con los mejores espectros obtenidos por el método de Thomas <i>et al.</i> (1996)
	B1.1_UV_1	Modelo formado con 5 ER, del ultravioleta, con los mejores espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación
	B1.1_IS_1	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta visible, con los mejores espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación
	B1_PPT_UV_0	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta, con los espectros del PPT obtenidos por el método de Thomas <i>et al.</i> (1996)
	B1_PPT_UV_1	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta visible, con los espectros del PTT obtenidos por el método propuesto para la investigación
	B1_TTV_UV_0	Modelo formado con 5 ER, del ultravioleta, con los espectros del TTV obtenidos por el método de Thomas <i>et al.</i> (1996)
	B1_TTV_UV_1	Modelo formado con 5 ER, en el ultravioleta visible, con los espectros del TTV obtenidos por el método propuesto para la investigación
B2	B2_UV_1	Modelo formado con 6 ER, del ultravioleta, con los espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación
	B2_IS_1	Modelo formado con 6 ER, del ultravioleta visible, con los mejores espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación
	B2_PPT_UV_1	Modelo formado con 6 ER, del ultravioleta, con los espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación de la PPT
	B2_PPT_IS_1	Modelo formado con 6 ER, del ultravioleta visible, con los mejores espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación de la PPT
	B2_TTV_UV_1	Modelo formado con 6 ER, en el ultravioleta, con los espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación del TTV
	B2_TTV_IS_1	Modelo formado con 6 ER, en el ultravioleta visible, con los mejores espectros obtenidos por el método propuesto para la investigación del TTV



3.2.4.2. Ecuaciones de estimación empleadas

Se emplearon diferentes variables independientes para la estimación de la DQOFB del agua residual; se adoptó un modelo en que la DQOFB es función únicamente de la concentración de materia disuelta y de la concentración de tensioactivos, los dos componentes solubles o parcialmente solubles de la base de espectros. Este modelo se denominó b_3b_4 .

Además se consideró otro modelo (b_1b_4) para la base B1, en que la DQFB es función de la concentración de los cuatro componentes de referencia que contienen materia orgánica: sólidos suspendidos, materia coloidal, materia disuelta y tensioactivos. Este segundo modelo responde al hecho que la materia coloidal puede contribuir a la DQOFB (Henze, 1992). Asimismo se consideró que un parte de la DQOFB pudiera estar adsorbida sobre los sólidos suspendidos o la materia coloidal.

Fue estimado un tercer modelo también llamado b_1b_4 para la base B2, en el que se estimaron cinco componentes de referencia de la materia orgánica, como son: sólidos suspendidos, materia coloidal, DQO fácilmente biodegradable, materia disuelta inorgánica (MDI) y DQO no biodegradable soluble, así como tensioactivos. Con los que se buscó estimar directamente la DQOFB.

La calibración del modelo consistió en encontrar los parámetros (γ_j) g_j del modelo, y en determinar la calidad del ajuste de la regresión lineal aplicada. En este estudio de emplearon diferentes conjuntos de datos para realizar un elevado número de calibraciones.

3.2.4.3. Conjuntos de datos empleados para calibrar los modelos de estimación

La calibración de modelos se efectuó para las distintas bases de ER que se mencionaron en el apartado 3.2.6.1, empleando distintas combinaciones de las muestras, es decir con el total de estas: afluente (AFL), efluente del proceso físico-químico (EFQ) y efluente de la planta (EFL); con los AFL y EFL, con los AFL y EFQ y únicamente con los efluentes.



Tabla 3.2. Combinaciones de muestras para las calibraciones para el modelo B1.

Núm. de muestras	Combinación de muestras	Variables de estimación	Bases de ER		
40	AFL+EFQ+EFL	b_1b_4 y b_3b_4	B1_UV_0	B1_PPT_UV_0	B1_PPT_IS_0
32	AFL+EFL	b_1b_4 y b_3b_4	B1_IS_0	B1_PPT_UV_1	B1_PPT_IS_1
24	AFL+EFQ	b_1b_4 y b_3b_4	B1_UV_1	B1_TTV_UV_0	B1_TTV_IS_0
16	Sólo AFL	b_1b_4 y b_3b_4	B1_IS_1	B1_TTV_UV_1	B1_TTV_IS_1
8	Sólo AFL del PPT	b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_UV_0	B1_PPTM2_UV_0	B1_PPTM2_IS_0
8	Sólo AFL del TTV	b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_IS_0	B1_PPTM2_UV_1	B1_PPTM2_IS_1
8	Sólo AFL del TTV	b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_UV_1	B1_TTVM2_UV_0	B1_TTVM2_IS_0
			B1.1_IS_1	B1_TTVM2_UV_1	B1_TTVM2_IS_1

Tabla 3.3. Combinaciones de muestras para las calibraciones para el modelo B2.

Núm. de muestras	Combinación de muestras	Variables de estimación	Bases de ER
24	AFL+EFQ	b_1b_4 y $b_{40}b_4$	B2_UV_1, B2_IS_1
16	Sólo AFL	b_1b_4 y $b_{40}b_4$	B2_PPT_UV_1
8	Sólo AFL del PPT	b_1b_4 y $b_{40}b_4$	B2_TTV_UV_1
8	Sólo AFL del TTV	b_1b_4 y $b_{40}b_4$	B2_PPT_IS_1
			B2_TTV_IS_1

Las distintas combinaciones de las muestras empleadas en las calibraciones se presentan en la tabla 3.2 y 3.3, de forma tal que se obtuvo un total de 158 calibraciones para el modelo B1 y 20 para el modelo B2, que en base a la experiencia con el modelo B1, se trabajo directamente con los modelos que incluían los mejores espectros. El proceso inicio con las bases de ER mixtas para ambos modelos, es decir con las muestras de la PPT y del TTV. Se calibró para 40 y 32 muestras, que incluían AFL, EFQ y EFL, y AFL y EFL respectivamente, únicamente para el modelo B1; ambas combinaciones incluían los efluentes, que en posteriores calibraciones fueron descartados por considerárseles “blancos” de la DQOFB, por lo que no fueron calibradas en el modelo B2. La calibración con 24 muestras, que incluyó los AFL y los EFQ también fue descartada por no presentar el ajuste adecuado; por lo que se probó únicamente con las 16 muestras de los afluentes, y en este caso se observó claramente las diferencias entre los afluentes de ambas plantas, ya el TTV recibe aguas con un porcentaje de descarga industrial y el PPT tiene AR de tipo doméstico y comercial. Por lo que se dividieron las bases de ER y las calibraciones se efectuaron separadamente. En el Anexo 3.3, se presentan los resultados



de las calibraciones del modelo B1 y en el Anexo 3.4 se encuentran los resultados del modelo B2.

3.2.5. Validación de métodos

El desarrollo de una metodología requiere del empleo de métodos analíticos que permitan cuantificar con un alto grado de confiabilidad; por lo que ha sido necesario validar el método de forma analítica, con la finalidad de establecer la calidad del mismo. Para dichos fines se ha fundamentado en la determinación de diversos parámetros de cada modelo de estimación, como son la linealidad, precisión, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación y reproducibilidad.

La validación se efectuó con los datos del muestreo de febrero y marzo de 2009, empleando las bases BPTTM2_UV0 y BPTTM2_IS0, para la materia disuelta y los tensioactivos, empleando los coeficientes b_3b_4 , siendo el código de identificación MV_BPTTM2_UV0_ b_3b_4 y MV_BPTTM2_IS0_ b_3b_4 . Se efectuó la otra validación con los mismos datos del muestreo de febrero y marzo de 2009, empleando las mismas bases separadas de PPT, para validar con los cuatro elementos que contienen materia orgánica: sólidos suspendidos, materia coloidal, materia disuelta y tensioactivos al que se le denominó b_1b_4 .

3.3. Muestreos y análisis: metodología general

La metodología empleada en el proyecto de investigación, dio inicio con la primera serie de muestreos efectuada en el verano de 2008 en dos PTAR municipales: la planta del parque Tangamanga (PPT) y la planta del Tanque Tenorio – Villa de Reyes (TTV), como se muestra en la Figura 3.4; con las que se obtuvieron los ER de para los SST (S_{R1}), MC (S_{R2} y S_{R32}), MD (S_{R3} y S_{R33}), DQOFB (S_{R40}) y MDE(S_{R25}).

Con dichos ER se formaron distintos modelos de estimación de espectros, como se mencionó en el apartado 3.2.6.1, los cuales fueron calibrados y evaluados, para determinar los modelos con los que se validaría el proyecto, iniciando con la primera serie del muestreo del verano de 2008, mostrando la necesidad de hacer una división entre los ER de la PPT y del TTV, de tal modo que el muestreo de validación de febrero y marzo de 2009 se efectuó únicamente en la PPT.

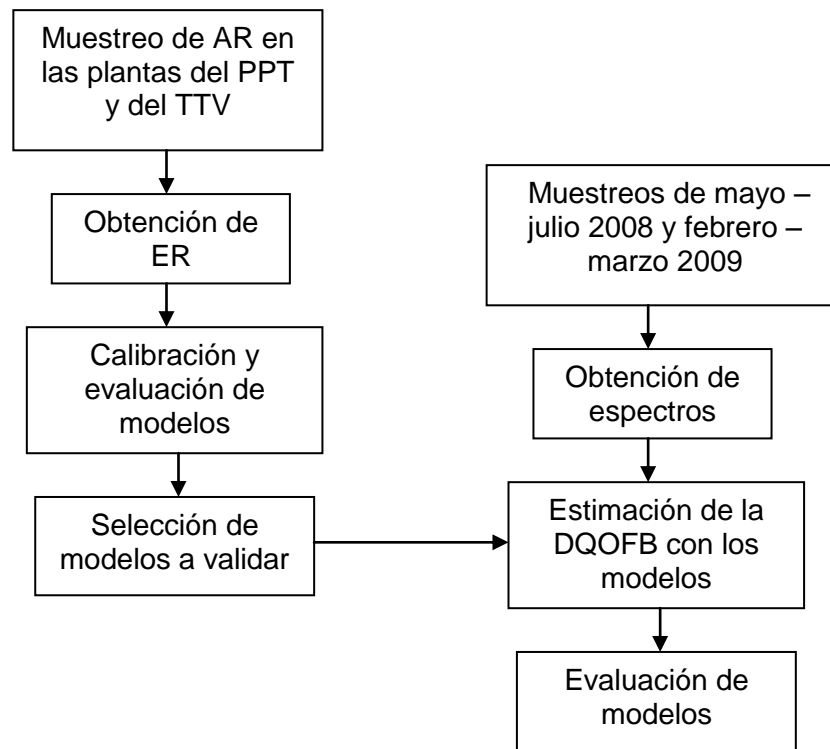


Figura 3.8. Esquema general de la metodología.

3.3.1. Obtención de espectros de referencia y calibración

En el desarrollo de los ER ha sido importante el proceso de filtración fraccionada, a partir del cual, aunado a procesos matemáticos y de normalización se obtuvieron los ER que componen las bases de espectros. Con cada base formada se realizó la desconvolución de los espectros de los afluentes de las AR de los muestreos mayo - julio 2008 y de febrero - marzo 2009, a partir de las que se obtuvieron los coeficientes de determinación b_j , a partir de los cuales y con distintas combinaciones de estos, se realizó la calibración de los modelos. Posteriormente se realizó una evaluación de los modelos calibrados para seleccionar los mejores modelos, que luego se validaron, como se presenta en la Figura 3.9.

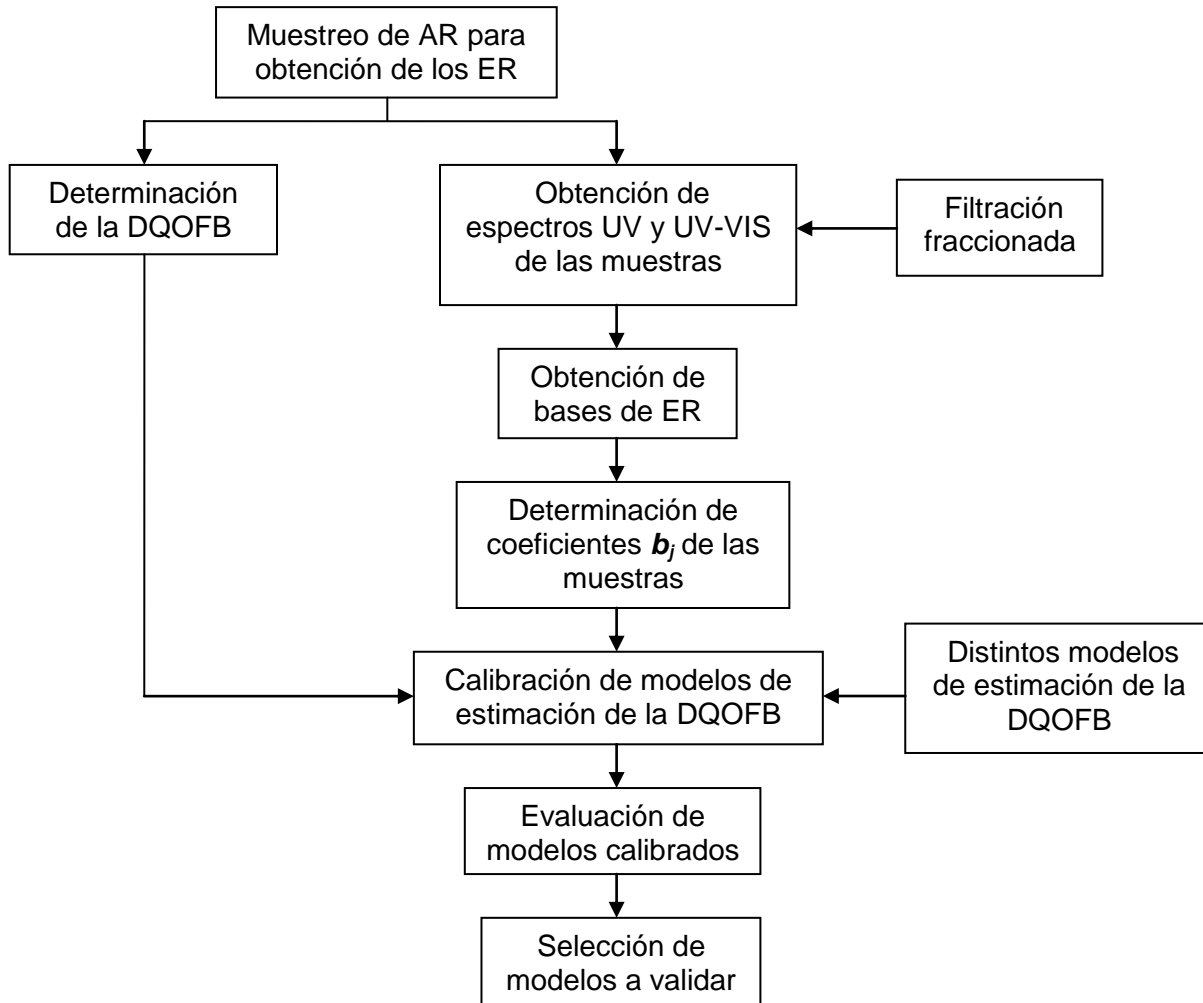


Figura 3.9. Esquema general de los ER y su calibración.

3.4. Muestreo de mayo – julio 2008 para obtención de espectros de referencia, calibración y validación

Se tomaron dos series de 16 muestras: cada una de ellas con 8 del PPT y 8 del TTV; para obtener los ER y proceder a la calibración de los métodos. La serie número 2 se empleó inicialmente para obtener ER comunes para las dos plantas y para calibrar los métodos. La primera serie de muestras se empleó para validar los métodos. Sin embargo, debido a que era difícil obtener buenas bases y buenas calibraciones trabajando ambas plantas conjuntamente, posteriormente se decidió obtener bases de espectros diferenciadas para cada planta: en este caso los datos de las dos series de muestras obtenidas en cada planta se juntaron para obtener ER y modelos diferentes para cada planta.



Tabla 3.4. Diseño experimental.

Orden aleatorio por bloques	Exp. No. (orden estándar)	PTAR	Carga
1	3	-	+
2	4	+	+
3	1	-	-
4	2	+	-
5	7	-	+
6	6	+	-
7	8	+	+
8	5	-	-
9	9	-	-
10	11	-	+
11	10	+	-
12	12	+	+
13	14	+	-
14	16	+	+
15	15	-	+
16	13	-	-

Planta de tratamiento - Planta Tanque Tenorio - Villa de Reyes (TTV)
+ Planta RBS del Parque Tangamanga

Baja o alta carga - Horas de baja carga
+ Horas de alta carga

Con el fin de asegurar una buena representatividad de las muestras de afluente, las variables incluidas para el diseño fueron: carga del afluente (alta/baja) y PTAR (TTV/PPT) como se muestra en la Tabla 3.4, se empleó un diseño factorial a dos niveles con 4 réplicas. Se decidió tomar 8 muestras de alta carga y 8 de baja carga, tomando en cuenta el estudio de Ortiz Balderas (2008) que definió los horarios de carga.

El primer muestreo de mayo-julio 2008 se efectuó como se muestra en la Tabla 3.5, del cual se tuvieron que repetir las muestras del TTV, debido a que al momento del muestreo se tomaron erróneamente después de la cloración, afectando así al análisis fisicoquímico y a la determinación de los espectros; así dichas muestras se repitieron como se muestra en la Tabla 3.6. Dichas muestras fueron empleadas para validar los modelos.



Tabla 3.5. Diseño del primer muestreo mayo – julio de 2008.

Muestra	PTAR	Carga	Hora	Fecha
1	+	+	13:20 h	28/05/2008
2	-	+	16 h	28/05/2008
3	+	-	5:20 h	29/05/2008
4	-	-	6 h	29/05/2008
5	+	-	8 h	02/06/2008
6	-	+	18 h	02/06/2008
7	-	-	8 h	03/06/2008
8	+	+	16 h	03/06/2008
9	-	-	10 h	04/06/2008
10	-	+	20 h	04/06/2008
11	+	-	8 h	05/06/2008
12	+	+	18:40 h	05/06/2008
13	+	-	10: 40 h	10/06/2008
14	+	+	21:20 h	10/06/2008
15	-	-	12 h	11/06/2008
16	-	+	22 h	11/06/2008

Planta de tratamiento - Planta Tanque Tenorio - Villa de Reyes (TTV)
+ Planta RBS del Parque Tangamanga

Baja o alta carga - Horas de baja carga
+ Horas de alta carga

Como se comentó, el segundo muestreo del verano 2008, que se presenta en la Tabla 3.6, fue empleado en la obtención y calibración de las bases conjuntas de los ER.

Tabla 3.6. Diseño del segundo muestreo de mayo – julio 2008.

Muestra	PTAR	Carga	Hora	Fecha
1	+	-	8 h	12/06/2008
2	+	-	5:20 h	17/06/2008
3	-	-	8 h	19/06/2008
4	+	+	16 h	19/06/2008
5	-	-	10 h	23/06/2008
6	+	-	8 h	24/06/2008
7	+	-	10: 40 h	25/06/2008
8	+	+	21:20 h	25/06/2008
9	-	-	12 h	26/06/2008
10	-	+	22 h	26/06/2008
11	+	+	13:20 h	30/06/2008
12	+	+	18:40 h	30/06/2008
13	-	+	20 h	01/07/2008
14	-	+	18 h	02/07/2008
15	-	-	6 h	07/07/2008
16	-	+	16 h	07/07/2008



Planta de tratamiento - Planta Tanque Tenorio - Villa de Reyes (TTV)
+ Planta RBS del Parque Tangamanga

Baja o alta carga - Horas de baja carga
+ Horas de alta carga

Tabla 3.7. Muestras que repitieron del TTV de mayo – julio 2008.

Muestra	PTAR	Carga	Hora	Fecha
1	-	-	6 h	08/07/2008
2	-	+	16 h	08/07/2008
3	-	-	8 h	09/07/2008
4	-	+	18 h	09/07/2008
5	-	-	10 h	10/07/2008
6	-	-	12 h	14/07/2008
7	-	+	20 h	14/07/2008
8	-	+	22 h	15/07/2008

Planta de tratamiento - Planta Tanque Tenorio - Villa de Reyes (TTV)

Baja o alta carga - Horas de baja carga
+ Horas de alta carga

3.4.1. Calibración de ambos modelos de estimación para las dos plantas de tratamiento

Se emplearon las bases de espectros y ecuaciones de estimación indicados en 3.2.6. Específicamente la obtención de las bases conjuntas dio origen a los modelos de calibración que se presentan en la Tabla 3.8:

Tabla 3.8. Modelos B1 calibrados para ambas PTAR.

Variables de estimación	Bases de ER	Calibraciones	
b_1b_4 y b_3b_4	B1_UV_0	CAL_2M_B1_UV_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1_UV_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1_IS_0	CAL_2M_B1_IS_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1_IS_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1_UV_1	CAL_2M_B1_UV_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1_UV_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1_IS_1	CAL_2M_B1_IS_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1_IS_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_UV_0	CAL_2M_B1.1_UV_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1.1_UV_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_IS_0	CAL_2M_B1.1_IS_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1.1_IS_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_UV_1	CAL_2M_B1.1_UV_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1.1_UV_0_X_ b_3b_4
b_1b_4 y b_3b_4	B1.1_IS_1	CAL_2M_B1.1_IS_0_X_ b_1b_4	CAL_2M_B1.1_IS_0_X_ b_3b_4

La "X" representa el número de muestras empleadas en la calibración, al emplear AFL, EFQ o EFL



Tabla 3.9. Modelos B2 calibrados para ambas PTAR.

Variables de estimación	Bases de ER	Calibraciones	
b_1b_4 y $b_{40}b_4$	B2_UV_1	CAL_2M_B2_UV_1_X_ b_1b_4	CAL_2M_B2_UV_1_X_ $b_{40}b_4$
b_1b_4 y $b_{40}b_4$	B2_IS_1	CAL_2M_B2_IS_1_X_ b_1b_4	CAL_2M_B2_IS_1_X_ $b_{40}b_4$

La "X" representa el número de muestras empleadas en la calibración, al emplear AFL ó EFQ

Como se puede observar en las Tablas 3.8 y 3.9 las calibraciones de la bases para ambos modelos se realizaron para el segundo muestreo del verano 2008, que en el código de identificación de la calibración se presenta como "2M", y como se comentó en el apartado 3.2.4.1, las variables de estimación se formaban con los cuatro componentes de referencia de la materia orgánica (b_1b_4) y únicamente con la materia disuelta y los tensioactivos (b_3b_4) en el modelo B1 y para el modelo B2 se estimó con cinco parámetros de referencia, que además incluían la DQOFB (b_1b_4) y de forma similar se estimó para la DQOFB, la materia disuelta del efluente y los tensioactivos ($b_{40}b_4$), para las distintas combinaciones de muestras que se comentaron en el apartado 3.2.4.3. Las combinaciones de estas variables estudiadas dieron lugar a 64 modelos de estimación calibrados para el modelo B1 y 8 modelos del modelo B2, que se presentan en el Anexo 3.2.

3.4.2. Calibración de ambos modelos de estimación para cada planta de tratamiento

Con la finalidad de obtener calibraciones más precisas, busco separar los espectros de ambas PTAR, obteniéndose modelos independientes, los cuales incorporaron las mismas variaciones que en los modelos conjuntos para las dos plantas, como se muestra en la tabla 3.10. Se obtuvieron y calibraron 104 modelos para la base B1 y 13 calibraciones para la base B2, que se presentan en el Anexo 3.2.



Tabla 3.10. Modelos calibrados para plantas separadas

Variables de estimación	Bases de ER	Calibraciones	
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPT_UV_0	CAL_2M_B1_PPT_UV_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPT_UV_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPT_UV_1	CAL_2M_B1_PPT_UV_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPT_UV_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTV_UV_0	CAL_2M_B1_TTV_UV_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTV_UV_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTV_UV_1	CAL_2M_B1_TTV_UV_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTV_UV_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPTM2_UV_0	CAL_2M_B1_PPTM2_UV_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPTM2_UV_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPTM2_UV_1	CAL_2M_B1_PPTM2_UV_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPTM2_UV_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTVM2_UV_0	CAL_2M_B1_TTVM2_UV_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTVM2_UV_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTVM2_UV_1	CAL_2M_B1_TTVM2_UV_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTVM2_UV_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPT_IS_0	CAL_2M_B1_PPT_IS_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPT_IS_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPT_IS_1	CAL_2M_B1_PPT_IS_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPT_IS_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTV_IS_0	CAL_2M_B1_TTV_IS_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTV_IS_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTV_IS_1	CAL_2M_B1_TTV_IS_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTV_IS_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPTM2_IS_0	CAL_2M_B1_PPTM2_IS_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPTM2_IS_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_PPTM2_IS_1	CAL_2M_B1_PPTM2_IS_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_PPTM2_IS_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTVM2_IS_0	CAL_2M_B1_TTVM2_IS_0_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTVM2_IS_0_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₃ b ₄	B1_TTVM2_IS_1	CAL_2M_B1_TTVM2_IS_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B1_TTVM2_IS_1_X_b ₃ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₄₀ b ₄	B2_PPT_UV_1	CAL_2M_B2_PPT_UV_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B2_PPT_UV_1_X_b ₄₀ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₄₀ b ₄	B2_TTV_UV_1	CAL_2M_B2_TTV_UV_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B2_TTV_UV_1_X_b ₄₀ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₄₀ b ₄	B2_PPT_IS_1	CAL_2M_B2_PPT_IS_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B2_PPT_IS_1_X_b ₄₀ b ₄
b ₁ b ₄ y b ₄₀ b ₄	B2_TTV_IS_1	CAL_2M_B2_TTV_IS_1_X_b ₁ b ₄	CAL_2M_B2_TTV_IS_1_X_b ₄₀ b ₄

La "X" representa el número de muestras empleadas en la calibración, al emplear AFL, EFQ o EFL

3.4.3. Validación del método de estimación de la DQOFB

Los métodos espectroscópicos empleados para la estimación de la DQOFB utilizan calibraciones basadas en modelos lineales de estimación, aunque son modelos multivariados. Por ello, se pueden generalizar algunos de los métodos de validación aplicados a los métodos analíticos basados en regresión lineal de una sola variable.

Así, para la determinar la linealidad del método se empleó el coeficiente de correlación múltiple R^2 , equivalente al coeficiente de correlación empleado en la determinación de la linealidad en métodos de la regresión simple (Miller y Miller, 2002). Este parámetro se determinó en todas las calibraciones efectuadas. El coeficiente de R^2 está definido como:

$$R^2 = \frac{SS_R}{S_{yy}} = 1 - \frac{SS_E}{S_{yy}} \quad (3.24)$$

Donde SS_R es la suma de los cuadrados de la regresión, obtenidos como se muestra en la Ecuación 3.25:



$$SS_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (3.25)$$

SS_{yy} es la suma total de cuadrados corregida de y , expresada:

$$SS_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.26)$$

SS_E es la suma de cuadrados de los errores (Miller y Miller, 2002):

$$SS_E = \sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2 - \hat{\beta}_1 S_{xy} \quad (3.27)$$

Donde n es el número de observaciones

β es la pendiente o el cambio promedio de y con respecto de x

R^2 es una medida de la magnitud de la reducción en la variabilidad de y obtenida mediante el empleo de las variables de regresión, empleado frecuentemente para juzgar la adecuación del modelo de regresión; por lo que un valor grande de R^2 no necesariamente implica que el modelo de regresión sea bueno (Montgomery y Runger, 2003).

Para determinar el límite de detección (LD) del método se calculó como la concentración de la DQOFB que produce una señal igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco (Miller y Miller, 2002):

$$\text{Limite de detección} = y_B + 3s_B \quad (3.28)$$

Siguiendo el criterio de Miller y Miller (2002), se tomó como señal del blanco la ordenada en el origen del modelo de regresión y s_B como la desviación estándar de la ordenada en el origen. Ambos ya son directamente concentraciones de DQOFB y como tal se tomaron como LD.

Análogamente se calculó el límite de cuantificación de cada método como:

$$\text{Limite de cuantificación} = y_B + 5s_B \quad (3.29)$$



y_B y S_B se obtuvieron de igual forma que el límite de detección.

Para determinar la precisión del método, se utilizó en el modelo de calibración el error estándar de la estimación la ordenada, ya que en este modelo la concentración es la variable dependiente. Para el cálculo de los intervalos de confianza para una estimación de la DQOFB, se realizó la regresión de los valores estimados de la DQOFB (método espectroscópico) frente a los valores medidos (Mamais *et al.*, 1993), y se aplicó la ecuación para el intervalo de confianza de la y estimada en la regresión simple (Miller y Miller, 2002) (Ec. 3.30):

$$IC_{95\%}(\hat{y}_0) = \hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\alpha^2 \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}} \right]} \quad (3.30)$$

Donde α	nivel de confianza
X_0	variable aleatoria independiente
\bar{X}	media de las variables aleatorias independientes
n	grados de libertad
SS_{xx}	varianza muestral

Como las b_j y las concentraciones de DQOFB fueron muy variadas, se calculó el intervalo de confianza medio, mínimo y máximo.

Para la reproducibilidad se recomienda preparar 3 curvas de calibración en el mismo día (Eurachem, 1998). Sin embargo, dada la complejidad involucrada en los análisis requeridos para un proceso de calibración, no fue posible realizar varias calibraciones en un solo día. Entonces, se decidió hacer una calibración con cada uno de los muestreos realizados en el verano de 2008, y obtener la desviación estándar relativa entre los valores de DQOFB estimados para diferentes valores de las abscisas, es decir, de las b_j . A diferencia de las calibraciones normalmente realizadas en análisis instrumental, ni las concentraciones ni las b_j obtenidas eran valores prefijados, sino que variaron con cada una de las muestras que se tomaron. Las concentraciones medidas de DQOFB no eran las mismas en cada muestreo, por lo que no era posible comparar los datos estimados para una misma concentración medida. Para evitar ese inconveniente, se determinaron



los intervalos de variación de cada una de las b_j en cada uno de los muestreos y se determinó el intervalo común de cada b_j en los dos muestreos. Para esos intervalos comunes se obtuvieron de manera aleatoria 100 puntos del espacio de las b_j , y se estimó la DQOFB para cada uno de ellos por los dos modelos calibrados. Para la obtención de esos 100 puntos, se generaron 100 valores aleatorios para cada b_j , mediante una distribución uniforme en el espacio de cada b_j , empleando la herramienta de generación de números aleatorios del Excel. A continuación se determinó la desviación estándar relativa (RSD) entre cada par de valores estimados de la DQOFB, y se calculó la RSD media para los 100 puntos. El empleo de la RSD para valorar la reproducibilidad ha sido propuesto en Eurachem (1998).

3.5. Muestreo de febrero - marzo 2009 para determinar la exactitud del método

Para determinar la exactitud del método espectroscópico se empleó el método de Mamais *et al.* (1993) como técnica de referencia. Se tomaron muestras de AR del primer muestreo de mayo-julio 2008 y del segundo muestreo de febrero-marzo 2009 y se determinó su DQOFB por el método de referencia de Mamais *et al.*, (1993). A su vez se estimó la DQOFB mediante los modelos de estimación espectroscópica seleccionados para la validación. Cabe remarcar que las muestras empleadas la validación no fueron empleadas en la obtención y calibración de los modelos de estimación. La exactitud se expresó como porcentaje de recuperación, según la Ecuación 3.31:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{DQOFB_{\text{est}} - DQOFB_{\text{med}}}{DQOFB_{\text{med}}} \quad (3.31)$$

Donde DQOFB est DQOFB estimada con el modelo espectroscópico correspondiente (mg/L)

DQOFB med DQOFB determinada por el método de Mamais *et al.*, (1993)

La exactitud se determinó para 20 modelos B1 y 10 modelos B2 que fueron seleccionados por presentar R^2 elevados y errores estándares bajos. En esos 30 modelos se incluyen modelos específicos del PPT y del TTV, para el rango UV y para el UV-Vis, del modelo de



Thomas *et al.* (1996) y de la modificación propuesta en esta investigación. Los modelos seleccionados para validación se listan en los Anexos 3.5 y 3.6.

A continuación (Tabla 3.11) se presenta el diseño del muestreo de validación de febrero-marzo 2009 (el primer muestreo de mayo-julio 2008 ya fue presentado anteriormente).

Tabla 3.11. Muestreo de validación

Muestra	PTAR	Carga	Hora	Fecha
1	+	-	0 h	23/02/2009
2	+	-	5:20 h	23/02/2009
3	+	+	13:20 h	23/02/2009
4	+	+	18:40 h	23/02/2009
5	+	-	2:40 h	24/02/2009
6	+	-	8 h	24/02/2009
7	+	+	16 h	24/02/2009
8	+	+	21:20 h	24/02/2009
9	+	-	10:40 h	25/02/2009
10	+	+	18:40 h	25/02/2009
11	+	-	0 h	26/02/2009
12	+	-	5:20 h	26/02/2009
13	+	+	16 h	26/02/2009
14	+	+	21:20 h	26/02/2009
15	+	-	2:40 h	27/02/2009
16	+	-	8 h	02/03/2009
17	+	-	10:40 h	02/03/2009
18	+	+	13:20 h	02/03/2009
19	+	+	18:40 h	02/03/2009
20	+	-	2:40 h	03/03/2009
21	+	-	5:20 h	03/03/2009
22	+	+	16 h	03/03/2009
23	+	+	21:20 h	03/03/2009
24	+	-	0 h	04/03/2009

Planta de tratamiento + Planta RBS del Parque Tangamanga

Baja o alta carga - Horas de baja carga
+ Horas de alta carga

El muestreo efectuado en febrero y marzo de 2009, se realizó exclusivamente con la finalidad de validar los mejores modelos calibrados, por lo que únicamente se tomaron 24



muestras de la PPT, para trabajar con las bases de ER obtenidas para las plantas. De igual forma, se tomaron muestras de alta y baja carga en distintos horarios, para asegurar la representatividad del muestreo, como se observa en la Tabla 3.9.

3.6. Resultados de la DQOVS, DQOFB y espectros de las muestras.

La tabla 3.12 recoge la DQOVS de afluente y efluente y la DQOFB de las muestras correspondientes al muestreo mayo-julio 2008, mientras que la tabla 3.13 agrupa los del muestreo febrero-marzo 2009.

Tabla 3.12. Resultados del análisis fisicoquímico del muestreo mayo-julio 2008

Código muestra	DQO (mg/L)	DQOs (0.45), (mg/L)	DQOVS (MM), (mg/L)	DQOVS efl (mg/L)	DQOFB (mg/L)
20080612_PPT_AFL_S00_1-5_UV	468.3	164.0	145.3	21.8	123.6
20080617_PPT_AFL_S00_1-5_UV	323.0	78.3	84.5	23.8	60.6
20080619_PPT_AFL_S00_1-5_UV	503.1	164.0	159.0	27.2	131.9
20080619_TTV_AFL_S00_1-5_UV	498.1	150.3	160.3	22.4	137.9
20080623_TTV_AFL_S00_1-5_UV	334.2	89.4	90.7	6.6	84.1
20080624_PPT_AFL_S00_1-5_UV	129.2	36.0	41.0	27.4	13.6
20080625AM_PPT_AFL_S00_1-5_UV	498.1	106.8	116.8	13.9	102.9
20080625PM_PPT_AFL_S00_1-5_UV	409.9	123.0	125.5	14.7	110.8
20080626_TTV_AFL_S00_1-5_UV	316.8	130.4	142.9	20.5	122.3
20080626_TTV_AFL_S00_1-5_UV	993.8	252.2	254.7	4.4	250.3
20080630AM_PPT_AFL_S00_1-5_UV	668.3	177.6	168.9	29.2	139.7
20080630PM_PPT_AFL_S00_1-5_UV	698.1	190.1	196.3	30.7	165.6
20080701_TTV_AFL_S00_1-5_UV	591.3	249.7	242.2	29.0	213.2
20080702_TTV_AFL_S00_1-5_UV	631.1	254.7	221.1	16.4	204.7
20080707AM_TTV_AFL_S00_1-5_UV	334.2	105.6	93.2	18.2	74.9
20080707PM_TTV_AFL_S00_1-5_UV	737.9	289.4	268.3	19.1	249.3
20080619_TTV_SFQ_S00_1-5_UV	326.7	178.9	187.6	27.2	160.4
20080623_TTV_SFQ_S00_1-5_UV	128.0	43.5	53.4	6.6	46.8
20080701_TTV_SFQ_S00_1-5_UV	344.1	187.6	183.9	29.0	154.8
20080702_TTV_SFQ_S00_1-5_UV	378.9	190.1	195.0	16.4	178.7
20080707AM_TTV_SFQ_S00_1-5_UV	180.1	89.4	93.2	18.2	74.9
20080707PM_TTV_SFQ_S00_1-5_UV	514.3	183.9	170.2	19.1	151.1
20080612_PPT_EFL_S20_1-5_UV	27.6	23.0	21.8		
20080617_PPT_EFL_S20_1-5_UV	14.5	20.5	23.8		
20080619_PPT_EFL_S20_1-5_UV	26.7	25.9	27.2		
20080619_TTV_EFL_S20_1-5_UV	14.9	16.4	22.4		
20080623_TTV_EFL_S20_1-5_UV	10.6	5.8	6.6		
20080624_PPT_EFL_S20_1-5_UV	24.0	25.3	27.4		
20080625AM_PPT_EFL_S20_1-5_UV	22.6	12.0	13.9		
20080625PM_PPT_EFL_S20_1-5_UV	7.3	11.6	14.7		
20080626_TTV_EFL_S20_1-5_UV	7.5	19.9	20.5		
20080626_TTV_EFL_S20_1-5_UV	7.9	6.6	4.4		
20080630AM_PPT_EFL_S20_1-5_UV	23.4	28.0	29.2		
20080630PM_PPT_EFL_S20_1-5_UV	28.8	29.2	30.7		
20080701_TTV_EFL_S20_1-5_UV	29.8	29.2	29.0		
20080702_TTV_EFL_S20_1-5_UV	9.7	12.2	16.4		
20080707AM_TTV_EFL_S20_1-5_UV	21.8	17.6	18.2		
20080707PM_TTV_EFL_S20_1-5_UV	14.5	18.2	19.1		



Tabla 3.13. Resultados del análisis fisicoquímico del muestreo febrero-marzo 2009

Código muestra	DQO, mg/L	DQOVS (MM), (mg/L)	DQOVS efl (mg/L)	DQOFB (mg/L)
2009_02_23_PPT_AFL_00-00_1-5	276.9	97.2	27.3	69.9
2009_02_23_PPT_AFL_05-20_1-1	57.9	25.9	17.9	7.9
2009_02_23_PPT_AFL_13-20_1-5	526.8	89.9	30.9	58.9
2009_02_23_PPT_AFL_18-40_1-5	523.1	102.2	25.3	76.9
2009_02_24_PPT_AFL_02-40_1-5	259.7	52.9	25.5	27.5
2009_02_24_PPT_AFL_08-00_1-1	96.0	29.5	19.6	9.9
2009_02_24_PPT_AFL_16-00_1-5	567.4	232.6	25.3	207.3
2009_02_24_PPT_AFL_21-20_1-5	424.6	125.5	19.3	106.3
2009_02_25_PPT_AFL_10-00_1-5	468.9	114.5	25.7	88.8
2009_02_25_PPT_AFL_18-40_1-5	429.5	116.9	24.7	92.2
2009_02_26_PPT_AFL_00-00_1-5	449.2	169.9	33.7	136.1
2009_02_26_PPT_AFL_05-20_1-1	119.4	60.3	25.3	35.0
2009_02_26_PPT_AFL_16-00_1-5	427.1	114.5	19.3	95.2
2009_02_26_PPT_AFL_21-20_1-5	328.6	80.0	23.0	57.0
2009_02_27_PPT_AFL_02-40_1-1	89.9	52.9	17.8	35.2
2009_03_02_PPT_AFL_08-00_1-1	134.2	48.0	21.7	26.3
2009_03_02_PPT_AFL_10-40_1-5	503.4	121.9	26.0	95.8
2009_03_02_PPT_AFL_13-20_1-5	331.1	180.9	27.9	153.0
2009_03_02_PPT_AFL_18-40_1-5	503.4	109.5	18.1	91.4
2009_03_03_PPT_AFL_02-40_1-1	109.5	35.7	21.1	14.6
2009_03_03_PPT_AFL_05-40_1-1	120.6	34.5	17.4	17.1
2009_03_03_PPT_AFL_16-00_1-5	478.8	134.2	16.6	117.5
2009_03_03_PPT_AFL_21-20_1-5	461.5	173.5	26.8	146.8
2009_03_04_PPT_AFL_00-00_1-5	518.2	87.4	23.2	64.2

Los espectros de las muestras así como los resultados de la desconvolución de cada espectro, según las diferentes bases que se aplicarán representan un conjunto muy extenso de datos, que no se presentan en este documento, sino que se archivan en formato electrónico.

Cabe indicar que en la desconvolución se obtuvieron valores elevados de R^2 y errores estándares bajos, inferiores a 0.1 unidades de absorbancia. Las bases de espectros de referencia obtenidas se conservan también en formato electrónico.

3.7. Resultados de las calibraciones de los modelos de estimación.

Con el conjunto de bases de ER se efectuaron un total de 158 calibraciones para la base B1 y 20 calibraciones para la base B2, con las cuales se tomó la decisión de separar de las PTAR, como ya se había comentado, así mismo se realizó la selección de los modelos que fueron validados. Por su mayor sencillez se abordaron en primer lugar las bases B1, que se presentan a continuación. La experiencia con las bases B1 permitió reducir el número de modelos a observar con las bases B2. Éstas se presentan en el apartado 3.7.2.



3.7.1. Modelos B1 comunes a las dos plantas

En primer lugar se presentan los modelos B1 comunes (conjuntos) para las dos plantas, empleando modelos de regresión de 2 y 4 componentes (b_3b_4 y b_1b_4 , respectivamente). Inicialmente se ajustaron únicamente modelos b_3b_4 , ya que los componentes 3 y 4 son los únicos que deberían contener DQOFB. Sin embargo, como se verá, los relativamente bajos ajustes obtenidos con estos modelos recomendaron probar modelos que incluyeran también los componentes 1 y 2 (sólidos suspendidos y materia coloidal).

En la Tabla 3.14 se presentan los 10 mejores y los 10 peores resultados (en términos de R^2 de los valores estimados del modelo frente a los valores medidos por el modelo calibrado) de las calibraciones realizadas con las bases B1 conjuntas de ambas PTAR.

Tabla 3.14. Resultado de las calibraciones de los modelos B1 comunes a ambas PTAR. Se presentan los mejores y peores modelos en términos de R^2 .

CÓDIGO CALIBRACIÓN	R^2 del modelo multivariable	s (mg/L)	R^2 estimado frente a medido
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_UV1	0.970	19.8	0.957
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_UV0	0.950	25.6	0.922
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_UV1	0.984	22.1	0.914
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_IS1	0.949	26.9	0.906
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_IS0	0.943	38.7	0.906
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_UV0	0.944	27.1	0.905
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_UV1	0.941	27.7	0.902
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_UV1	0.979	25.1	0.897
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_IS1	0.979	25.1	0.897
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_UV1	0.949	26.9	0.894
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_UV1	0.840	64.6	0.256
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_UV1	0.846	60.7	0.248
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_UV0	0.730	83.9	0.202
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_UV0	0.801	72.0	0.194
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_UV0	0.781	72.4	0.165
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_IS0	0.795	69.9	0.113
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_IS0	0.795	69.9	0.113
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_UV0	0.573	100.9	0.085
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_IS0	0.748	81.2	0.069
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_IS0	0.748	19.8	0.069

Como se observa en la Tabla 3.14, los 10 mejores modelos B1 comunes fueron todos modelos b_1b_4 , mientras que los 10 peores fueron todos modelos b_3b_4 . De hecho, analizando la totalidad de modelos (Anexo 3.3), la mayor parte de modelos b_3b_4 aparecen entre los 32 peores modelos comunes (50% inferior). Eso indica que el modelo b_3b_4 , que



involucra solamente la materia disuelta y los detergentes explica bastante mal la DQOFB, con R^2 menores a 0.900 y error estándar superiores a 30 mg/L, llegando a valores superiores a 80 mg/L. Los 5 mejores modelos b_1b_4 , en cambio, ofrecieron R^2 entre 0.906 y 0.957, con errores estándar entre 19.8 y 26.7 mg/L. El mejor desempeño de los modelos b_1b_4 puede interpretarse como que la separación de componentes no es adecuada en la filtración fraccionada y en las bases de espectros resultantes. Es decir, que una parte de la DQOFB queda repartida entre la materia coloidal y la materia suspendida (además de los componentes solubles), por lo que deben incluirse estos componentes en los modelos de estimación.

A continuación debe evaluarse si el error estándar de los mejores modelos comunes es adecuado para su empleo analítico. Es decir, 19,8 mg/L (o más) de error estándar en la estimación de la DQOFB ¿es un error aceptable en este tipo de técnicas analíticas?. Escalas *et al.* (2009) determinaron el error estándar del método de Mamais *et al.* (1993) en muestras de aguas residuales de las plantas PPT y TTV. Fue de 7.1 mg/L para una determinación simple. Es un error relativamente bajo para una técnica de este tipo. Sin embargo, la estimación mediante modelos de espectroscopía UV o UV-Vis comunes para las dos plantas PPT y TTV presenta en este estudio, en el mejor de los casos, errores estándares casi tres veces mayores, es decir, el método de estimación espectroscópica triplica la imprecisión. Sin embargo, Thomas *et al.* (1996) estimaron la DQO total de aguas residuales por técnicas de desconvolución UV, obteniendo un error estándar de 32 mg/L y $R^2 = 0.940$. Teniendo en cuenta que la DQOFB es una técnica más compleja que la DQO, que incluye la determinación de la DQO en su procedimiento, los mejores resultados obtenidos con los modelos comunes B1 con 4 variables ($s=19.8$ mg/L, $R^2=0.957$) son algo mejores en términos de R^2 y bastante mejores en términos de error estándar que en Thomas *et al.* (1996). Cabe indicar que esto se observa en la calibración de los modelos, requiriéndose todavía una validación de los mismos con muestras independientes de las mismas plantas, lo que se presenta más adelante.

Por otro lado, se consideró que la diferencia de composición entre las aguas residuales de las plantas (domésticas al PPT, y una mezcla de industriales y domésticas al TTV) podía ser responsable de la imprecisión de los modelos comunes, por lo que se decidió obtener y evaluar también modelos específicos para cada planta de tratamiento (apartado 3.7.3).

3.7.1.1. Empleo o no de los efluentes de las plantas en los modelos de DQOFB

En el método de Mamais *et al.* (1993) el efluente de la planta tienen una DQOFB=0 por las hipótesis del método. Por tanto, no existe una determinación analítica de la DQOFB de estas muestras. Las DQOFB del efluente se definen como nulas. No son por tanto, datos experimentales y, en consecuencia no pueden incluirse en las calibraciones del modelo. Por ello, los dos primeros modelos “-40-” de la Tabla 3.14 no deben ser considerados, ya que incluyen los efluentes. Entonces, el mejor modelo B1 común que se debe considerar es el CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1 ($s=22.1$ mg/L, $R^2=0,914$). Este modelo es inferior en R^2 a los resultados de Thomas *et al* (1996) para la DQO total, aunque no en términos de error estándar. Estos resultados respaldan más, si cabe, la opción de buscar mejores ajustes con modelos específicos de cada planta, y de explorar las bases B2 como estaba previsto.

La Figura 3.10 muestra la recta de calibración mejor ajustada correspondiente al mencionado modelo CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1. Debido a su bajo ajuste no se muestran los peores resultados de los modelos b3b4, pero sí el peor ajuste de los modelos b1b4, correspondiente a la calibración CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1 (Figura 3.11).

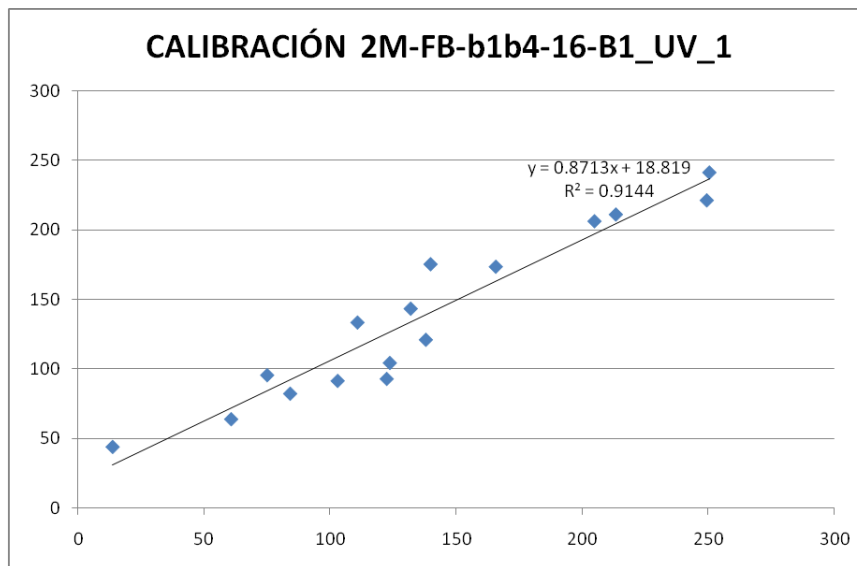


Figura 3.10. Gráfico de la calibración del mejor ajuste con las bases conjuntas de la base B1

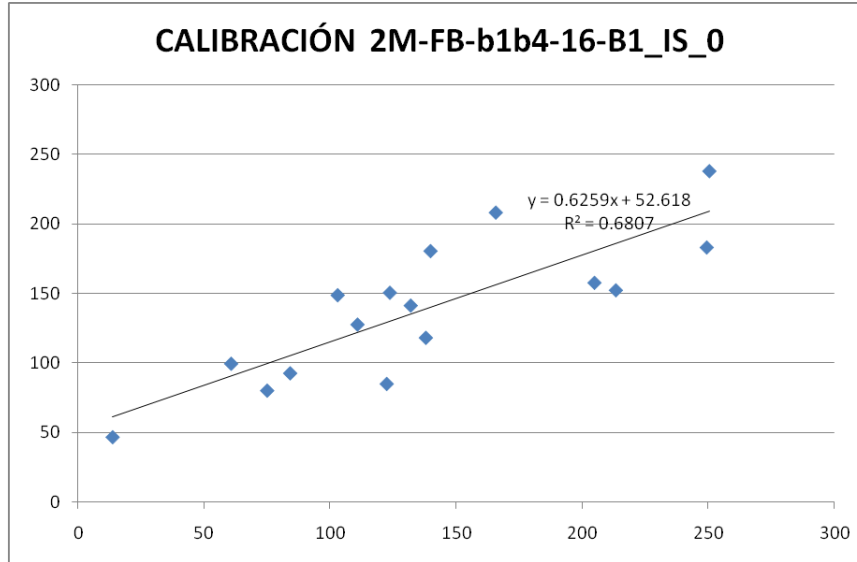


Figura 3.11. Grafico de la calibración del ajuste más desfavorable de las bases conjuntas de la base B1

3.7.2. Modelos B2 comunes a las dos plantas

Para este tipo de modelos se asumió que los modelos de dos variables (b_4b_4) también darían ajustes deficientes, por lo que sólo se calibraron modelos b_1b_4 . Asimismo, se descartó también el empleo de los efluentes en las calibraciones, por lo argumentado en el apartado anterior. A su vez, en la filtración fraccionada la materia coloidal y disuelta se obtuvieron sobre todo por el método de Mamais *et al.* (1993) (modelos UV_1 y IS_1), ya que se buscaba estimar, específicamente la DQOFB. Todo ello redujo drásticamente el número de modelos por calibrar. La Tabla 3.15 muestra las 8 calibraciones con modelos B2 comunes.

Tabla 3.15. Resultado de las calibraciones de los modelos B2 comunes a ambas PTAR

CÓDIGO CALIBRACIÓN	R ² del modelo de multivariable	s (mg/L)	R ² (estimados frente a medidos)
CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_UV1	0.976	55.2	0.360
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1	0.936	46.3	0.649
CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_IS1	0.953	45.4	0.725
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_IS1	0.912	54.1	0.174
CAL-2M-FB-b40b4-24-B2_UV1	0.846	59.1	0.347
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_UV1	0.915	48.9	0.541
CAL-2M-FB-b40b4-24-B2_IS1	0.896	54.3	0.418
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_IS1	0.797	75.5	0.174



Como puede observarse, se obtuvieron pobres ajustes de regresión, con R^2 entre 0.174 y 0.725, y valores de s entre 45.4 y 75.5 mg/L. En lo referente a modelos comunes, no se puede afirmar que una base de espectros que incluya específicamente el espectro de la DQOFB genere mejores ajustes de regresión de los modelos, sino peores. Ciertamente, Thomas y Cerdà (2007) indican que debe restringirse el número de variables a, como máximo, 5, porque debido a la colinealidad de espectros es difícil mejorar ajustes con más variables. Sin embargo, en esta investigación se pensó que sí valía la pena obtener un espectro característico de la DQOFB con el fin de estimarla espectroscópicamente, pero para ello fue necesario trabajar con una base de seis espectros. En lo referente a los modelos comunes, se puede afirmar que esta vía no ha redundado en un mejor ajuste. La figuras 3.12 y 3.13 muestran los ajustes de los modelos CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1 y CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_UV1, respectivamente, el mejor y el peor ajuste obtenido con los modelos B2 comunes.

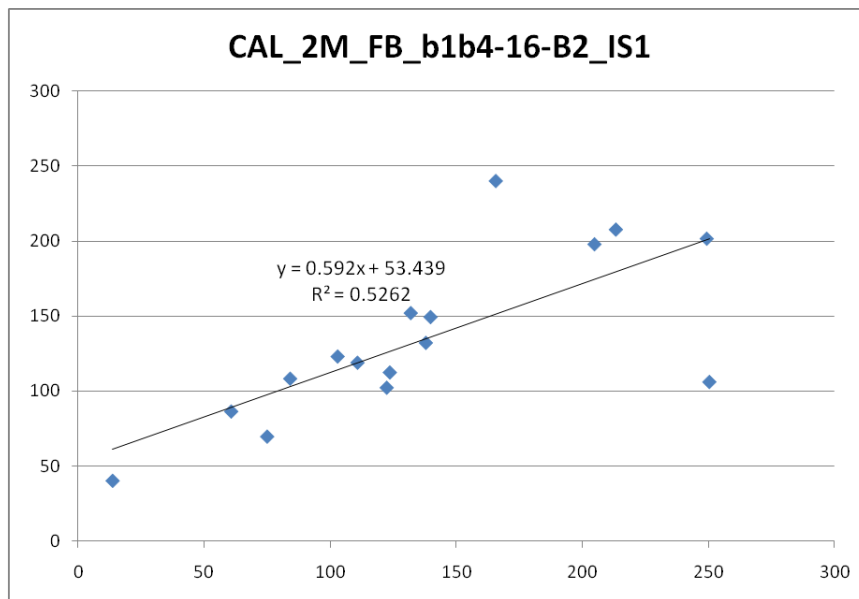


Figura 3.12. Grafico de la calibración del mejor ajuste con las bases conjuntas del modelo B2

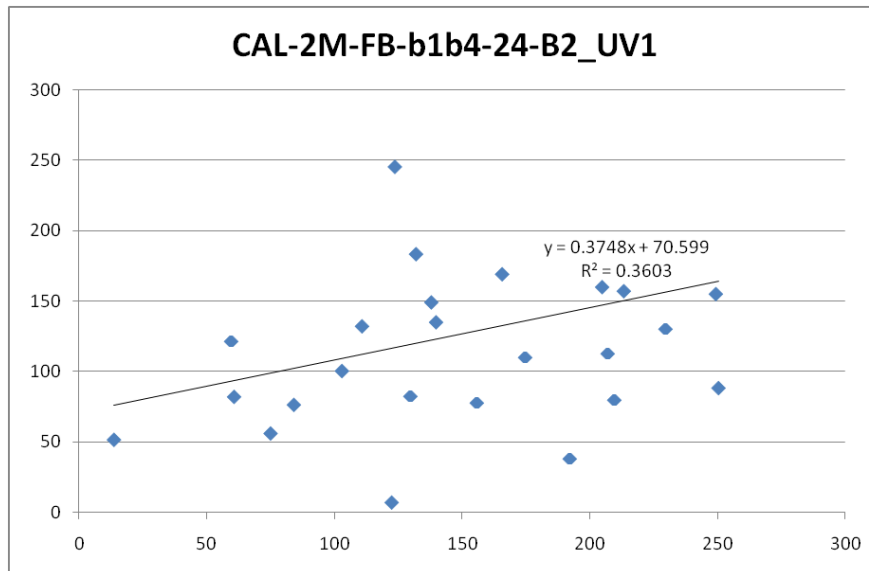


Figura 3.13. Grafico de la calibración del peor ajuste con las bases conjuntas del modelo B2

3.7.3. Modelos B1 específicos de cada planta (PPT y TTV)

Se estudiaron 40 modelos B1 de la PPT y 46 del TTV. Muchos de estos modelos incluyeron datos de efluente en las regresiones, ya que así se había diseñado inicialmente. Sin embargo, estos modelos se han excluido del análisis de resultados, por lo indicado en epígrafe dedicado a este punto, en el apartado 3.7.1. La Tabla 3.16 muestra los 10 mejores modelos B1 específicos del PPT y del TTV, respectivamente.

Tabla 3.16. Resultados de las calibraciones de las bases del PPT y del TTV

CÓDIGO CALIBRACIÓN	R ² del modelo multivariable	s (mg/L)	R ² (estimados frente a medidos)
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_UV0	0.996	12.4	0.976
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	0.992	14.9	0.974
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_UV1	0.993	13.4	0.973
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_UV1	0.992	14.4	0.971
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_IS1	0.992	14.4	0.971
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS0	0.994	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_IS0	0.994	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	0.740	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	0.994	12.9	0.964
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS1	0.993	13.3	0.962
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_UV0	0.997	13.8	0.979
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_UV0	0.995	17.4	0.972
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_UV1	0.994	19.5	0.972
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_IS1	0.994	19.5	0.972
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_UV1	0.994	19.0	0.964
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_IS0	0.991	23.7	0.948



Se puede observar que los mejores modelos PPT presentaron R^2 (estimados frente a medidos) bastante superiores a los modelos comunes, con un error estándar sensiblemente más bajo (12.2 frente 22.1 mg/L, mejores modelos). De hecho, los 5 mejores modelos PPT presentan parámetros de R^2 (0.971-0.976) y de error estándar (10.4-14.4 mg/L) que para la estimación espectroscópica deben ser considerados buenos o, incluso, muy buenos. Compárese de nuevo con las estimación DQO de Thomas *et al.* (1996) de la DQO ($R^2 = 0.940$ y $s = 32$ mg/L), o con el error estándar de la determinación fisicoquímica de la DQOFB (7.1 mg/L) (Escalas *et al.*, 2009).

Respecto al TTV, los resultados no son tan buenos pero todavía son mejores que los obtenidos con los modelos B1 comunes. Con los modelos específicos del TTV se obtuvieron R^2 más elevados y errores estándares bastante más bajos. Esto es más explícito en los 5 mejores modelos B1 del TTV, con R^2 de 0.964-0.979 (estimados frente a medidos) y errores estándares de 13.8-19.0 mg/L.

Se concluye, por tanto, que con algunos modelos B1 específicos de cada planta se obtuvieron mejores ajustes que con los modelos comunes. Ello puede atribuirse a que los espectros de referencia S_{R1} , S_{R2} y S_{R3} , si son obtenidos específicamente para cada planta, son capaces de describir mejor la composición de las aguas residuales afluentes de cada planta tratadora. Asimismo, la menor calidad de los modelos del TTV se atribuiría a la mayor variabilidad de sus aguas residuales, que presentan una componente industrial considerable. En efecto, la gran variabilidad y la presencia de compuestos muy específicos en las aguas residuales industriales supone un grave obstáculo para aplicar esta técnica a este tipo de aguas (Thomas *et al.*, 2007b). Aunque las muestras del TTV son municipales, tienen un componente industrial que puede comportarse según indican estos autores. Debido a los mejores ajustes obtenidos con el PPT, se decidió realizar la validación solamente con los modelos específicos del PPT, sin descartar por ello que los modelos del TTV pudieran ser aceptables caso de que se hubiera realizado su validación. Ese es un punto que quedó fuera del alcance de esta investigación.

Cabe indicar que, de nuevo, los modelos b_3b_4 no estuvieron entre los modelos con mejores ajustes, que fueron todos del tipo b_1b_4 , pudiéndose aplicar al respecto las mismas consideraciones que se indicaron en el apartado 3.7.1.

Respecto al empleo del espectro UV o UV-Vis en la estimación, si se toman los 5 mejores modelos de cada planta los 2 ó 3 mejores ajustes fueron siempre con modelos basados



en la región UV. Sin embargo, 3 de los 5 mejores modelos del PPT fueron UV-Vis y 1 de los 5 mejores del TTV fue UV-Vis. En conjunto, fue algo mejor el ajuste con los modelos UV.

3.7.4. Depuración de los espectros de referencia

Se observó que entre los 16 espectros empleados para obtener un espectro de referencia (se emplearon 16 espectros para cada uno de los S_{R1} , S_{R2} y S_{R3}) había algunos que se alejaban bastante del espectro promedio. Por ello, se procedió a recalcular estos espectros de referencia eliminando antes los 2 espectros que más se alejaban del espectro promedio, los cuales en su nomenclatura presentan bases con M2. Con ello se obtuvieron las llamadas bases depuradas, con las que se obtuvieron y calibraron algunos modelos B1 y todos los modelos B2.

La Tabla 3.16 recoge los resultados de calibración de los modelos basados en espectros de referencia depurados del PPT. Por el lugar que ocupan estos modelos en la Tabla 3.1.7, se observa que estos modelos no proporcionaron los mejores ajustes B1 específicos del PPT.

Tabla 3.17. Resultados de las calibraciones de las bases depuradas del PPT

CÓDIGO CALIBRACIÓN	R^2 del modelo multivariable	s (mg/L)	R^2 (estimados frente a medidos)
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	0.992	14.9	0.974
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_IS1	0.995	23.8	0.971
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	0.740	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_UV1	0.997	20.1	0.966
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	0.994	12.9	0.964
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS1	0.737	14.1	0.962
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	0.811	18.3	0.898
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_IS1	0.798	23.0	0.817
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	0.775	29.9	0.722
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	0.798	23.0	0.285

3.7.4.1. Filtración fraccionada de Thomas et al. (1997) o según Mamais et al. (1993)

Con el fin de evaluar las dos técnicas de filtración fraccionada empleadas, se calcularon los R^2 y s medios para los todos los modelos B1 del tipo b_1b_4 , comunes y específicos de planta. Se calcularon estos parámetros solamente para los modelos b_1b_4 , que son los que



fueron seleccionados por su mejor calidad en el ajuste. La Tabla 3.18 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.18. Comparación de error estándar (s) y R^2 obtenidos con los modelos B1 tipo b1b4 al emplear bases de espectros basadas en dos filtraciones fraccionadas diferentes: a) Filtración por 0.8 y 0.45 μm y b) Filtración por 0.8 μm y coagulación-filtración según Mamais *et al.* (1993) para diferentes modelos B1 tipo b₁b₄.

	Modelos comunes	Modelos PPT	Modelos TTV
Filtración por 0,8 y 0,45 μm			
R^2 medio	0.878	0.969	0.963
Error estándar medio (mg/L)	27.0	14.1	20.8
Filtración por 0,8 μm y coag.-filtrac. de Mamais <i>et al.</i> (1993)			
R^2 medio	0.755	0.969	0.962
Error estándar medio (mg/L)	38.7	12.0	19.6

Conviene mencionar que la introducción de la coagulación-filtración según Mamais *et al.* (1993) se hizo para obtener una separación cuantitativa de la materia coloidal y la materia disuelta, ya que en la filtración por 0.45 μm una parte de la materia coloidal pasa por el filtro (Melcer, 2004). Sin embargo, los resultados obtenidos indican que esta mejor separación no se reflejó en un mejor ajuste de los modelos de estimación. En la Tabla 3.16 se observa que en los modelos específicos de planta no hubo apenas diferencias en la calidad del ajuste, mientras que en los modelos comunes los modelos que emplearon bases obtenidas con la filtración fraccionada por 0.8 y 0.45 μm dieron incluso mejor calidad en el ajuste.

La conclusión es que el esfuerzo adicional que significa la coagulación y sedimentación previa requerido para el método de Mamais *et al.* (1993) en la determinación de las bases de espectros no se justificó con los resultados obtenidos. Hay que remarcar que el método de Mamais *et al.* (1993) introduce distorsiones en el espectro que no estaban previstas inicialmente. Si bien se previó el efecto de la adición de sulfato de zinc, por lo que se restó el espectro de un blanco de coagulación-filtración, no se tuvo en cuenta a priori el efecto de la adición de hidróxido sódico. Este efecto se corrigió a posteriori, basándose en estimaciones de los volúmenes adicionados de esta base. Obviamente, existe una considerable imprecisión en las correcciones del efecto del hidróxido de sodio.



Incluso midiendo exactamente las cantidades de NaOH adicionadas, es difícil asegurarse una corrección completa y exacta de las distorsiones espectrales asociadas al método de Mamais. En ese sentido, si se quiere obtener una separación cuantitativa de la materia coloidal y la materia disuelta parece más conveniente recurrir a la filtración por $0.1 \mu\text{m}$ (Melcer, 2004), solución que permitiría dicha separación sin introducir sustancias absorbentes en la muestra de agua.

3.7.4.2. Mejores ajustes de los modelos B1

Los gráficos de los mejores ajustes obtenidos para el ultravioleta y el ultravioleta visible de ambos modelos, se presentan en las Figuras 3.14 y 3.15, destacando que en ambos casos son del modelo B1 y del tipo b_1b_4 .

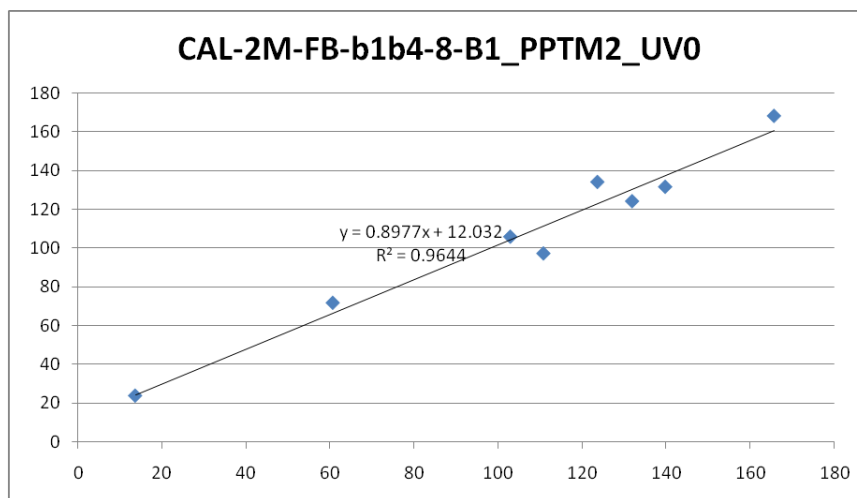


Figura 3.14. Gráfico de la calibración del mejor ajuste de la PPT para el rango del ultravioleta

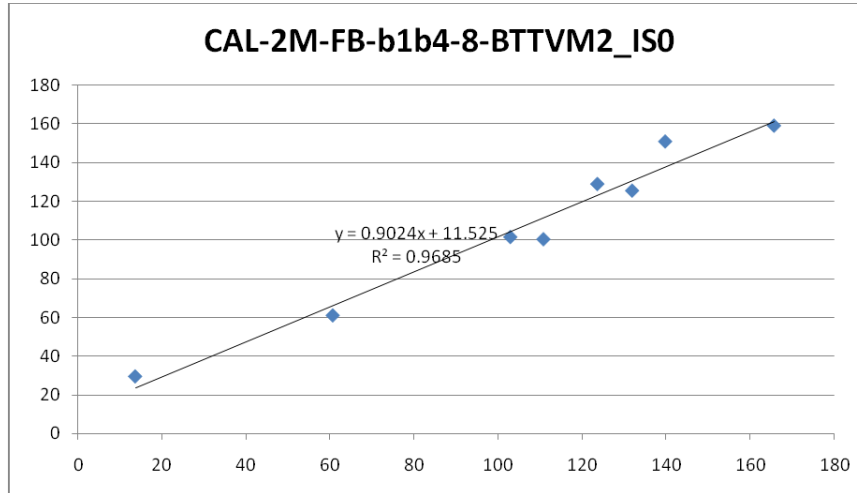


Figura 3.15. Grafico de la calibración del mejor ajuste de la PPT para el rango del ultravioleta

Las calibraciones que presentaron el mejor ajuste, fueron realizadas únicamente con ocho muestras de la PTT, por lo que se realizó una nueva calibración empleando 16 muestras, es decir con los datos del primer y del segundo muestreo, empleando las bases obtenidas con el método de Thomas *et al.* (1996) en los rangos del ultravioleta y el ultravioleta visible del modelo B1, que fueron las que han mostrado los mejores ajustes. Las calibraciones así obtenidas (CAL-1M2M-FB-b1b4-16-BPPTM2 del UV y UV-Vis) presentaron un ajuste algo desfavorable en comparación de las calibraciones de 8 muestras; los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.19, donde se observa como aumentó algo el error estándar y bajó algo R^2 (estimados frente a medidos), debido posiblemente a la variabilidad de las condiciones climatológicas del primer muestreo en el cual algunas de las muestras se tomaron en condiciones de lluvia.

Tabla 3.19. Resultados de las calibraciones con las bases del PPT para 16 muestras

CÓDIGO CALIBRACIÓN	R^2 del modelo de estimación	s (mg/L)	R^2 (estimados frente a medidos)
CAL-1M2M-FB-b1b4-16-BPPTM2_UV0	0.987	14.9	0.937
CAL-1M2M-FB-b1b4-16-BPPTM2_ISO	0.987	15.1	0.920

3.7.5. Modelos B2 específicos de cada planta

Se calibraron 4 modelos específicos del PPT y 4 del PPT, todos ellos basados en muestras de afluente del proceso biológico. Para cada planta se estudiaron 2 modelos b_1b_4 y 2 modelos $b_{40}b_4$, siendo estos últimos los que incluyen nada más los componentes



DQOFB y tensioactivos. Se estudiaron otros modelos B2; sin embargo, fueron finalmente descartados y no se incluyen el análisis, debido a que incluían muestras de efluente.

La Tabla 3.20 muestra los resultados de las calibraciones obtenidas con los 8 modelos indicados.

Tabla 3.20. Resultados de la calibración de modelos B2 específicos de cada planta.

Código de calibración	R ² del modelo de estimación	s (mg/L)	R ² (estimados frente a medidos)
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_IS1	0.995	23.8	0.971
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_UV1	0.997	20.1	0.966
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_TTV_IS1	0.990	25.2	0.946
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_PPT_UV1	0.971	25.0	0.808
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_TTV_IS1	0.884	44.5	0.803
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_TTV_UV1	0.887	45.7	0.799
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_TTV_IS1	0.757	56.5	0.726
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_TTV_UV1	0.930	67.1	0.685
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_TTV_UV1	0.917	57.3	0.648
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_TTV_UV1	0.811	52.4	0.620
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_PPT_IS1	0.936	36.8	0.563
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_TTV_IS1	0.881	78.4	0.343

Si se comparan los resultados de calibración de estos modelos con los de los modelos B1 específicos de planta (Tabla 3.18), de estos últimos deben seleccionarse los que emplearon la coagulación-floculación de Mamais, ya que esta fue la técnica empleada en todos los modelos B2. El error estándar medio y el R² en modelos B2 para el PPT fueron, respectivamente, de 26.4 mg/L y 0.827, frente a $s = 12.0$ mg/L y $R^2 = 0.969$ medios de los modelos B1. El error estándar medio y el R² en modelos B2 para el TTV fueron, respectivamente, de 57.0 mg/L y 0.656, frente a $s = 19.6$ mg/L y $R^2 = 0.962$. Tanto para el PPT como para el TTV, los modelos B1 dieron mejores ajustes que los modelos B2. Se puede afirmar que, para las muestras y modelos estudiados, el esfuerzo experimental y de cálculo requerido para determinar las bases de espectros B2 no redundó en modelos de estimación más ajustados. Este resultado, ya observado en los modelos comunes, se confirmó en los modelos específicos de planta.



3.8. Resultados de la validación de los modelos

En la calibración de los modelos ya se determinó uno de los parámetros típicamente empleados en la validación: la linealidad, evaluada a partir del coeficiente de determinación R^2 . Se observó que para un número de modelos diferentes se obtuvieron R^2 suficientemente elevados, comparables a los obtenidos por Thomas *et al.* (1996) en una investigación similar. Los errores estándares de la estimación fueron también aceptables para una serie de modelos que se mencionaron.

Entonces, para una selección de modelos que presentaron buena linealidad y bajo error estándar se decidió determinar, además, otros parámetros de validación, unos con los datos del muestreo de calibración (límites de detección y límites de cuantificación, intervalo de confianza para la estimación de la DQOFB). La repetibilidad se estimó combinando los datos de calibración con otros datos del verano del 2008. Finalmente, la exactitud se determinó comparando las estimaciones de los modelos con la DQOFB medida en 24 muestras independiente tomadas y analizadas en febrero-marzo de 2009.

Los modelos seleccionados para la validación en general fueron modelos con elevado R^2 (estimados frente a medidos) y con un error estándar (s) relativamente bajo; se excluyeron los modelos b_3b_4 y $b_{40}b_4$ por su pobre ajuste en la calibración; además, se excluyeron los modelos que incluían muestras de efluente, por los motivos indicados en el apartado 3.7.1.

En el Anexo 3.5 se presentan los resultados de validación de los modelos B1 en cuanto a a) Linealidad en la calibración (R^2 del modelo multivariable, R^2 de estimados frente a medidos), b) Precisión, expresada como error estándar de la estimación del modelo multivariable, y como intervalo de confianza al 95% para un valor estimado de la DQOFB, c) Límites de detección y cuantificación determinados a partir del modelo de regresión de la calibración, d) Repetibilidad de los modelos calibrados con datos del muestreo 1 frente a los mismos modelos calibrados datos del muestreo 1 (ambos muestreos del periodo mayo-julio de 2008). En el Anexo 3.6 se presentan los mismos datos para los modelos B1 validados. Una selección de los modelos validados se presenta y discute a continuación, junto con los resultados de exactitud dos de los mejores modelos y de su validación frente a 24 muestras independientes del periodo febrero-marzo de 2009.



En la Tabla 3.21 se muestra un resumen con los mejores resultados de validación modelos B1 y B2, mostrando que en general los modelos B1 de la PPT presentan un mejor ajuste, quedando descartados los modelos de estimación del B1_TTV, los B2_PPT y B2_TTV, que fueron validados a pesar de haber mostrado malas calibraciones para corroborar con otras muestras que dichos modelos no eran viables para la estimación.

Tabla 3.21. Resultados de la validación del muestreo de febrero – marzo 2009

Modelo validado	Linealidad basada en la calibración		Precisión basada en la calibración		Límites de determinación y cuantificación basados en la calibración (mg/L)		Repetibilidad entre 2 calibraciones del mismo periodo
	R ² modelo multivariable	R ² estimados frente a medidos	s (mg/L) modelo multivariable	Intervalo de confianza 95% estimación DQOFB (mg/L)	LD (yB+3sB)	LC (yb+ 5sB)	(RSD%)
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_UV0	0.993	0.988	18.2	± 19.7	26.3	41.4	52.1%
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_IS0	0.99	0.985	18.8	± 18.6	28	44.2	77.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_UV1	0.99	0.985	19.3	± 21.9	30.6	47.8	81.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_IS1	0.991	0.986	19.3	± 19.7	30.6	47.8	53.3%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_IS0	0.994	0.541	12.9	± 18.6	40.6	60	50.6%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_UV0	0.994	0.964	12.2	± 19.7	43.4	64.3	51.5%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_IS1	0.993	0.459	14.1	± 19.7	50.1	73	50.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPT_B2_UV1	0.901	0.746	49.6	± 58.1	62.6	129.1	71.6%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_UV1	0.992	0.982	14.9	± 21.9	65.8	89.7	51.2%
VAL-FB-b1b4-8-PPT_B2_UV1	0.926	0.756	28	± 58.4	67.3	91	41.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPT_B2_IS1	0.911	0.787	49.4	± 59.1	84.7	141.1	43.3%
VAL-FB-b1b4-8-PPT_B2_IS1	0.911	0.709	30.6	± 56.3	104.6	152.6	40.6%

Los resultados de R² y s ya fueron comentados en la calibración. Respecto al intervalo de confianza al 95% para la estimación de la DQOFB, los mejores valores obtenidos (±19 a ±21 mg/L) serían bastante elevados para DQOFB bajas pero podrían servir para una estimación aproximada para aguas más concentradas, a partir de 100 mg/L de DQOFB, por ejemplo.

Respecto a los límites de detección y cuantificación, es significativa su comparación con los del método de Mamais *et al.* (1993). Escalas *et al.* (2009) los determinaron para aguas residuales de las plantas PPT y TTV, obteniendo valores de LD=17.2 y LC=28.6 mg/L. En la presente investigación los 4 mejores modelos dieron LD entre 26.3 y 30.6 mg/L y LC entre 41.4 y 47.8 mg/L. Estos LC serían válidos para la mayor parte del intervalo de DQOFB típicamente encontrado en las aguas del PPT: 30-185 mg/L, aproximadamente (Ortiz Balderas, 2008). Desde otro punto de vista, los mejores LD fueron 1.5-1.8 veces los



del método original, y los mejores LC fueron 1.4 -1.6 veces los del método original. Estos valores de los métodos espectroscópicos son obviamente más elevados pero comparables a los obtenidos para el método original en la referencia mencionada. Otros modelos dieron límites más o mucho más elevados (LD hasta 106 mg/L y LC hasta 153 mg/L en la Tabla 3.17), que resultarían inaceptables para las muestras del PPT.

La reproducibilidad obtenida entre dos rectas de calibración obtenidas en el mismo periodo de muestreo dio, sin embargo, pobres resultados, con valores de la desviación estándar relativa entre 41% y 82%. Estos valores son muy elevados e indican que con diferentes conjuntos de muestras de las mismas plantas tomadas en la misma época del año aguas dan lugar a modelos de regresión lineal distintos, obteniéndose estimaciones de la DQOFB demasiado diferentes. Esto debería interpretarse como que la composición de las aguas residuales es poco estable, por lo que las bases de espectros serían variables también, por lo que es elevada la probabilidad de que una muestra determinada no pueda ser explicada por una base de espectros establecida con otras muestras de aguas residuales. Cabe plantearse que las lluvias del periodo en que se realizaron los muestreos en 2008 pudieron influir en esta variabilidad. En todo caso, el periodo de lluvias en San Luis Potosí ocupa de junio a septiembre (o más allá de septiembre), por lo que no se puede prescindir de las características de las aguas residuales de esa época, pues se estaría renunciando a explicar las muestras de un periodo significativo del año.

Finalmente, hay que indicar que los modelos B2 dieron en general resultados de validación bastante más pobres que los modelos B1, confirmándose que el esfuerzo adicional aplicado en la filtración fraccionada en los modelos B2 no se justifica con los resultados obtenidos.

3.8.1. Exactitud y validación frente a un conjunto de muestras del invierno

Se seleccionaron para esta validación dos de los mejores modelos obtenidos para el PPT, son los modelos depurados CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV0 y CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS0, representativos de los modelos B1. Se determinó la DQOFB de 24 muestras del PPT en el periodo febrero-marzo de 2009 y se estimó la DQOFB de estas muestras a partir del espectro UV y UV-Vis empleando, respectivamente, los dos modelos de estimación mencionados.



La Tabla 3.22 muestra los resultados de esta parte de la validación. La exactitud se presenta como porcentaje de recuperación para cada una de las 24 muestras y por cada uno de los dos modelos de estimación.

Tabla 3.22. Exactitud como porcentaje de recuperación, validando dos modelos de estimación frente a la DQOFB de 24 muestras de febrero – marzo 2009.

Código muestra	DQOFB referencia Mamais (mg/L)	Modelo de estimación		Modelo de estimación	
		DQOFB estimada (mg/L)	Recuperación (%)	DQOFB estimada (mg/L)	Recuperación (%)
2009_02_23_PPT_AFL_00-00_1-5	69.9	67.3	96%	40.3	58%
2009_02_23_PPT_AFL_05-20_1-1	7.9	22.5	284%	13.5	171%
2009_02_23_PPT_AFL_13-20_1-5	58.9	107	182%	65.8	112%
2009_02_23_PPT_AFL_18-40_1-5	76.9	127	165%	86.8	113%
2009_02_24_PPT_AFL_02-40_1-5	27.5	64.2	234%	36.1	132%
2009_02_24_PPT_AFL_08-00_1-1	9.9	28.0	283%	14.7	149%
2009_02_24_PPT_AFL_16-00_1-5	207	142	68%	91.7	44%
2009_02_24_PPT_AFL_21-20_1-5	106	104	98%	67.3	63%
2009_02_25_PPT_AFL_10-00_1-5	88.8	84.4	95%	37.5	42%
2009_02_25_PPT_AFL_18-40_1-5	92.2	99.3	108%	60.9	66%
2009_02_26_PPT_AFL_00-00_1-5	136	97.3	71%	45.6	33%
2009_02_26_PPT_AFL_05-20_1-1	35.0	29.6	85%	17.5	50%
2009_02_26_PPT_AFL_16-00_1-5	95.2	124	130%	81.2	85%
2009_02_26_PPT_AFL_21-20_1-5	57.0	91.4	160%	58.5	103%
2009_02_27_PPT_AFL_02-40_1-1	35.2	31.6	90%	19.8	56%
2009_03_02_PPT_AFL_08-00_1-1	26.3	17.5	67%	9.6	37%
2009_03_02_PPT_AFL_10-40_1-5	95.8	75.5	79%	37.3	39%
2009_03_02_PPT_AFL_13-20_1-5	153	141	92%	85.7	56%
2009_03_02_PPT_AFL_18-40_1-5	91.4	121	133%	78.8	86%
2009_03_03_PPT_AFL_02-40_1-1	14.6	31.6	217%	19.1	131%
2009_03_03_PPT_AFL_05-40_1-1	17.1	21.2	124%	12.7	74%
2009_03_03_PPT_AFL_16-00_1-5	118	139	118%	92.3	79%
2009_03_03_PPT_AFL_21-20_1-5	147	144	98%	97.4	66%
2009_03_04_PPT_AFL_00-00_1-5	64.2	116	180%	49.3	77%
-	-	Rec. Media	136%	Rec. Media	80%

En la Tabla se observa un porcentaje de recuperación medio de 136% para el modelo ultravioleta y 80% para el ultravioleta visible. En promedio, el primer modelo tendió a sobreestimar la DQOFB un 35%, mientras que el segundo la subestimó en un 20%. Estos valores indican unos sesgos importantes. Sin embargo, lo más llamativo es la dispersión en los valores de recuperación: 67-284% para el UV y 33-171% para el modelo UV-Visible. El 75% y el 96% de las muestras (respectivamente para el modelo UV y el modelo IS) tuvieron una recuperación menor al 90% o superior al 110%. Obviamente, esta



dispersión en la recuperación de cada muestra y su alejamiento del 100% invalidan por sí solos los modelos para estimar la DQOFB de las muestras en el periodo de validación de febrero-marzo, y confirma que, si bien es posible obtener buenos ajustes con algunos modelos de regresión empleando un conjunto dado de muestras, los modelos ajustados no tuvieron un buen desempeño para estimar la DQOFB de otros conjuntos de muestras.

De nuevo, esto puede atribuirse de manera hipotética a la variabilidad en la composición de las aguas residuales, que no podrían ser representadas correctamente por una sola base de espectros.

El comportamiento de los modelos en esta parte de la validación se ilustra en las gráficas de valores estimados frente a medidos, y los correspondientes valores de R^2 y s obtenidos.

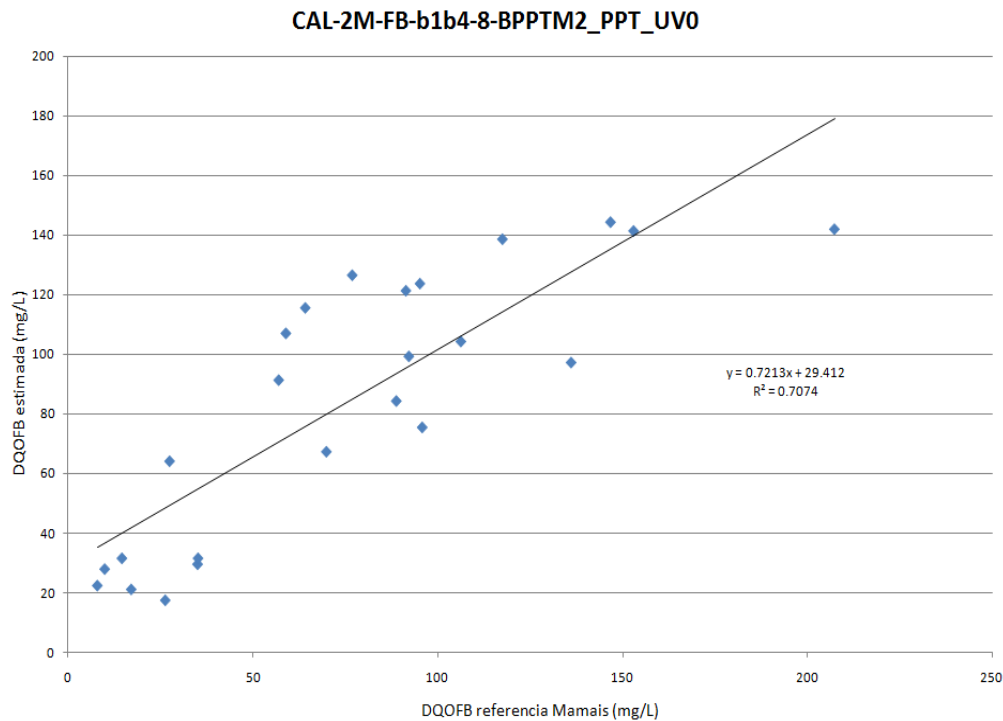


Figura 3.16. Valores de la DQOFB estimados con el modelo CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV0 frente a valores medidos por el método de Mamais, en 24 muestras tomadas en febrero-marzo de 2009 en la PPT.

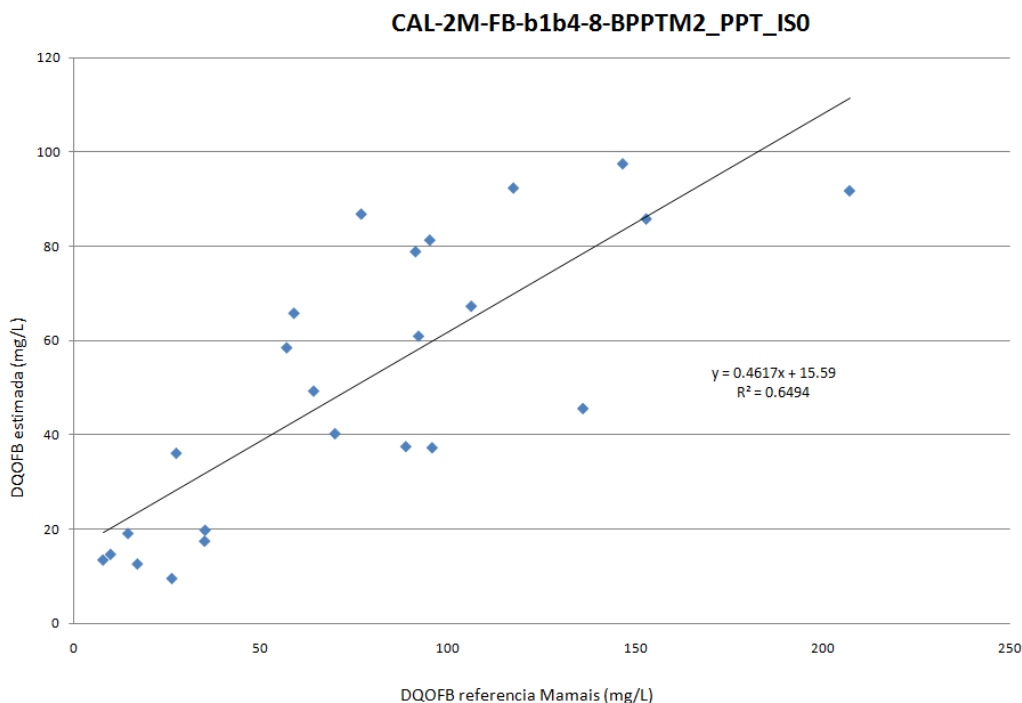


Figura 3.17. Valores de la DQOFB estimados con el modelo CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_ISO frente a valores medidos por el método de Mamais, en 24 muestras tomadas en febrero-marzo de 2009 en la PPT.

La observación de las figuras 3.16 y 3.17 indican claramente una dispersión excesiva de los datos estimados respecto a su modelo de regresión lineal simple. En un ajuste de regresión simple como éste, un modelo de estimación ideal debería tener una ordenada en el origen nula, una pendiente igual a la unidad y un coeficiente de determinación $R^2=1$. Como se observa en las figuras 3.17 y 3.18 las regresiones de valores estimados frente a medidos no cumplen con ninguno de esos requisitos: las ordenadas en el origen no son nulas (29.4 ± 18.8 mg/L y 15.6 ± 13.7 mg/L, intervalos de confianza al 95%); las pendientes no son la unidad (0.72 ± 0.21 y 0.46 ± 0.15) y los R^2 , aunque son indicativos de una importante correlación, son demasiado bajos para un método analítico (0.707 y 0.694).

De nuevo hay que concluir que, si bien en la calibración se obtuvieron algunos modelos con valores buenos o aceptables de linealidad, precisión, y límites de detección y cuantificación, los modelos obtenidos mostraron baja o muy baja reproducibilidad y exactitud, y no fueron capaces de estimar con calidad analítica las DQOFB de dos conjuntos de muestras diferentes a las utilizadas en la obtención y calibración de los



modelos. Se puede plantear la hipótesis de que la variabilidad propia de la composición de las aguas residuales no permite que la DQOFB pueda ser estimada correctamente para la mayor parte de muestras no empleadas en la calibración.

Indicar que los valores de R^2 de validación obtenidos, aunque descartan por el momento la aplicación analítica de estos métodos, sí indican una importante correlación de los espectros de UV y UV-Vis de las muestras de agua residual con la DQOFB de Mamais de las mismas.



Conclusiones y recomendaciones

La estimación de la fracción fácilmente biodegradable de la DQO en aguas residuales de San Luis Potosí por el método de desconvolución de espectros de Thomas *et al.* (1996) y las modificaciones propuestas para su valoración que se han mostrado en el presente proyecto de investigación lograron las siguientes conclusiones:

1. La validación del método analítico de la determinación de la DQO permitió estimar con certeza la reproducibilidad de la técnica. Los resultados obtenidos para el LC y el LD fueron adecuados tanto para los afluentes de agua residual como para los efluentes de la planta, logrando así pueden cuantificar todas las muestras. El parámetro de linealidad para las curvas de alto y bajo rango fue excelente ($R= 0.999$) en ambos casos.
2. El método de desconvolución de espectros fue aplicado en dos distintas campañas de muestreo; la primera de mayo-julio 2008, se obtuvieron 40 muestras de AR, con el objetivo de desarrollar distintas bases de espectros de referencia (ER) y calibrar los modelos generados, que fueron evaluados para longitudes de onda tanto del UV como del UV-Vis, conjuntando ambas PTAR y separándolas para estimar exclusivamente la PPT y el TTV con la finalidad de obtener ajustes más precisos. En el segundo muestreo se obtuvieron 48 muestras de la PPT para validar los modelos generados contra datos independientes obtenidos en otra época del año y obtener además la exactitud del método.
3. Se obtuvieron 9 bases de ER para el modelo B1, con el cual se efectuaron 350 desconvoluciones distintas, a través de las cuales se pudo estimar una mínima mejoría en el espectro UV a comparación del UV-Vis. Como reporta Gonzalez *et al.* (2007), la absorbancia de algunas sustancias orgánicas en la gama de UV visible es muy débil para las concentraciones generalmente encontradas en el agua y aguas negras, incluso algunas de dichas sustancias no absorben, aún en la alta concentración. Debido a que un espectros UV es más rápido de adquirir que un espectro UV-Vis, se concluye que es mejor emplear el espectro UV, ya que no se obtienen mejores resultados empleando el UV-Vis.
4. Fue evaluado un segundo modelo para el cual se desarrollaron 6 bases B2, el cual estima de forma directa la DQOFB y al igual que las bases del modelo B1, se ajustaron bases de ER para ambas PTAR, para la PPT y el TTV.



5. El paso inicial de desconvolución, efectuado por una primera RLM de los espectros, para los modelos B1 y B2 arrojaron resultados de linealidad (R^2) mayor de 0.999 y precisión (error estándar) menor de 0.1, que según Thomas *et al.* (1996) correlacionan con buenos ajustes en desconvolución.
6. Los modelos espectroscópicos de estimación de la DQOFB presentaron en la calibración calidades de ajuste muy variadas, desde modelos con una elevada linealidad (con valores a 0.98 para el R^2 de valores estimados frente a medidos) a modelos con una baja linealidad, con valores de este R^2 inferiores a 0.1. Igualmente ocurrió con la precisión obtenida en la calibración, con modelos que presentaron errores estándares de 12 mg/L, que sería un valor aceptable, ya que el método de referencia de la DQOFB tiene un error estándar de 7.1 mg/L, mientras la mayoría tuvieron errores mucho más elevados, hasta de 80 mg/L.
7. En general, los modelos B1 presentaron mejor ajuste que los modelos B2. Ello indica que el esfuerzo experimental adicional que implica obtener el espectro de referencia SR_{40} (DQOFB) no conduce a modelos de estimación más ajustados. Ciertamente, Thomas y Cerdà (2007) indican que debe restringirse el número de variables a, como máximo, 5, porque debido a la colinealidad de espectros es difícil mejorar ajustes con más variables. Para obtener el espectro S_{R40} hubo que emplear 6 variables. Este espectro no resultó suficientemente específico para justificar el empleo de las 6 variables.
8. Los modelos de estimación que emplearon sólo los componentes que teóricamente pueden contribuir a la DQOFB (modelos b_3b_4 y $b_{40}b_4$) presentaron también pobres ajustes en la calibración. El mejor desempeño de los modelos b_1b_4 , que incluyen 4 ó 5 componentes puede interpretarse como que la separación de componentes no es adecuada en la filtración fraccionada y en las bases de espectros resultantes. Es decir, que una parte de la DQOFB queda repartida entre la materia coloidal y la materia suspendida (además de los componentes solubles), por lo que fue necesario incluir estos componentes en los modelos de estimación.
9. Los modelos de estimación comunes a las dos plantas presentaron en general pobres ajustes en la calibración, por lo que se recurrió a modelos específicos de planta, que presentaron en general mejores ajustes. Los modelos de la PPT presentaron mejores ajustes que los del TTV, considerándose que puede deberse a las descargas industriales que recoge el colector del TTV.
10. Respecto a la filtración fraccionada, los modelos UV0 e IS0 (filtración por 0.8 μm y por 0.45 μm) fueron en general casi iguales o algo mejores en su ajuste de calibración que los modelos UV1 e IS1 (filtración por 0.8 μm y coagulación-filtración de Mamais). Ello implica



que el esfuerzo experimental adicional y las correcciones matemáticas requeridas de los espectros por el efecto de los reactivos empleados en el método de Mamais no se justifican con los resultados obtenidos, por lo que la filtración por $0.45 \mu\text{m}$ debería mantenerse o, alternativamente, aplicar una filtración a través de membranas de $0.1 \mu\text{m}$, que no introducen reactivos que puedan distorsionar los espectros.

11. Un reducido número de modelos de estimación presentó en la calibración valores de R^2 y error estándar aceptables para este tipo de técnicas de desconvolución. Fueron modelos específicos de planta (mejores los del PPT que los del TTV), del tipo B1, del tipo b1b4, basados unos en bases UV0 e IS0, otros en bases UV1 o IS1. Otros fueron modelos como los mencionados pero empleando bases de espectros depuradas, en las que los espectros más discrepantes del conjunto no se consideraron para obtener los espectros de referencia.
12. Para este conjunto de modelos que presentaron valores aceptables de R^2 y s se estudió más a detalle su precisión, los límites de detección y cuantificación, obteniéndose valores buenos o aceptables de estos parámetros: intervalos de confianza al 95% en torno a los $\pm 20 \text{ mg/L}$ par la estimación de la DQOFB, LD de 26-31 mg/L (en el método de referencia es LD=17 mg/L), LC de 41-48 mg/L, siendo de 29 mg/L en el método de referencia. El intervalo de DQOFB en la PPT es de 30-185 mg/L, por lo que se podría analizar la mayor parte del intervalo de DQOFB.
13. Sin embargo, para el conjunto mencionado de mejores modelos calibrados, la repetibilidad fue mala, con valores de desviación estándar relativa entre 41% y 82%, lo que no se considera aceptable. Ello indica que diferentes conjuntos de muestras de las mismas plantas tomadas en la misma época del año aguas dan lugar a modelos de regresión lineal distintos.
14. Dos de los mejores modelos de estimación en términos de R^2 y s fueron contrastados contra 24 muestras obtenidas en otra época del año (febrero-marzo de 2009) y se observó una exactitud muy deficiente y variable (67-284% para el modelo UV y 33-171% para el modelo UV-Vis), por lo que se concluyó que aunque estos modelos presentaban ajustes de calibración aceptables (linealidad, precisión, LD y LC), no eran capaces de explicar la DQOFB de la mayoría de muestras no incluidas en el proceso de calibración. Estos resultados invalidan estos modelos para la estimación de la DQOFB con calidad analítica y confirman los pobres resultados de repetibilidad. Esto puede atribuirse de manera hipotética a la variabilidad en la composición de las aguas residuales, que no podrían ser representadas correctamente por una sola base de espectros.



15. Dentro de las causas de variabilidad de las aguas residuales debe incluirse el efecto de la lluvia y de las descargas industriales al drenaje, especialmente en el TTV. La determinación de las bases de espectros se hizo parcialmente en periodos de lluvias, lo que pudo influir en la baja reproducibilidad de los modelos. Sin embargo, modelos generados en época de estiaje probablemente no servirían para periodos de lluvias que, en el lugar de estudio ocupan de junio a septiembre e incluso más allá de septiembre.
16. Es relevante mencionar, que la estimación del método de desconvolución de espectros puede requerir de la comparación con métodos tradicionales como son los respirométricos, para dotar al laboratorio de este equipo de investigación, que se describe en los Anexos 3.7 y 3.8 donde se explica su funcionamiento.
17. Para estimar la DQO fácilmente biodegradable es necesario tomar en cuenta el parámetro de la DBO_5 , que puede ayudar a validar el método y sin embargo no fue contemplada en el proyecto, aunque dicho parámetro aportaría parte del conocimiento esencial de la contaminación orgánica presente en las muestras de agua residual, el cual deduce el oxígeno consumido por los microorganismos, facilitando de igual manera la relación de la determinación de la DQOFB a través del método respirométrico.
18. No se pudieron demostrar las dos hipótesis de esta investigación.

Recomendaciones.

1. Se sugiere de generar nuevamente las bases de ER en un periodo de sequía, para que las lluvias no puedan afectar las muestras de AR, enfocándose principalmente en la PPT, que por las características de sus descargas de aguas residuales domésticas hace factible la caracterización de sus aguas. En caso de detectarse que deben emplearse dos o tres bases de espectros diferentes, podría diseñarse un método que a partir del espectro de la muestra (y de otros factores como la meteorología) identificara primero qué base de espectros y modelo de estimación hay que aplicar, y luego estimara la DQOFB con ese modelo.
2. Probar algunos métodos matemáticos o estadísticos distintos para la estimación de la DQO fácilmente biodegradable, que al ser un parámetro complejo requiere de estimarse con una mayor exactitud. Se requeriría una revisión más profunda de los modelos empleados en el análisis de otros parámetros, como modelos no lineales, modelos de eliminación de interferencias, etc.



Referencias.

- APHA (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th edition. American Public Health Association – American Water Works Association – Water Pollution Control Federation (APHA-AWWA-WEF). Washington D.C.
- Azema, N. Poulet, M.F. Berho, C. Thomas, O. (2002). Wastewater suspended solids study by optical methods. *Physicochem. Eng. Aspects*. **204**, 131 – 140.
- Barajas López, M.G. (2002). *Eliminación biológica de nutrientes en un reactor biológico secuencial. Caracterización y estimulación de las fuentes de carbono del agua residual urbana. Tesis doctoral*. Escola Técnica Superior d'Enginyers de Camins Canals i Ports de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Baurès, E., Berho, C., Pouet, M. F., Thomas, O. (2004) In situ UV monitoring of wastewater: a response to sample aging. *Water Sci. Technol.*, **49**, 1, 47 – 52.
- Bertho, C., Pouet, M.-F., Bayle., S., Azema, N., Thomas, O. (2004). Study of UV-vis responses of mineral suspensions in water. *Colloids and Surfaces A:Physicochem Eng. Aspects*, **248**, 9 – 16.
- Burgess, C. (2007). The Basics of Spectrophotometric Measurement. In O. Thomas and C. Burgess Editors. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier.
- Carmona, F. J; F. J. Vázquez, A. Martín, A. Chica. (2004). Diseño y construcción de un Respirómetro. XXV Jornadas de Automática. Ciudad Real. Universidad de Córdoba. 11p.
- Dold, P. L., Ekama, G.A., and Marais, G.V.R. (1980). A general model for the activated sludge process. *Prog. Wat., Technol.*, **12**, 47-77.
- Domeizel, M., Khalil, A., Prudent, P. (2004). UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Biores. Technol.* **94**. 177 – 184.

- Ekama, G. A., Dold, P.L., Marais, G. V. R. (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Research*, **18**, 91 – 114.
- Escalas Cañellas, A. (2002). *Estudi de compostos orgànics volàtils en una estació depuradora d'aigües residuals*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales, Universitat Politècnica de Catalunya, Manresa, Cataluña.
- Escalas, A., Droguet, M., Guadayol, J. M., Caixach, J. (2003). Estimating DOC regime in a wastewater treatment plant by UV desconvolution. *Water Res.*, **37**, 2627 – 2635.
- Escalas-Cañellas, A., Ortiz-Balderas, M.A., Barajas-López, M.G. (2009). Evaluation of modifications to a physicochemical method for determination of readily biodegradable COD. *Water SA*, **35**, 5, 567-578.
- Finch, M. S., Hydes, D. J., Clayson, C. H., Weigl, B., Dakin, J., Gwilliam, P. (1998). A low power ultraviolet spectrophotometer for measurement of nitrate in seawater: introduction, calibration and initial sea trials. *Anal. Chim. Acta*. **377**. 167 – 177.
- Gallot, S. y Thomas, O. (1993). Fast and easy interpretation of a set of absorption spectra: theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters. *Fresenius J Anal Chem*, **346**, 976 – 983.
- Gonzalez, C., Touraud, E., Spinelli, S. , Thomas, O. (2007). Organic costituens. En O. Thomas and C. Burgess Editors. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier.
- Grupo Proaqua: Planta de tratamiento del Parque Tangamanga (En línea) Consulta por web: <http://www.grupoproaqua.com.mx/SLP.html/> Consulta el 7 de junio de 2009.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T. y Van Loosdrecht, M.V. (1987). *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IAWQ scientific and technical report N° 9*, edited by IWA Task Group on mathematical modelling for design and operation of biological wastewater treatment, IWA publishing, London, UK. 130.



- Henze, M. (1992). Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. *Water Sci. Technol.*, **25**, 6, 1-15.
- Kappeler, J; Gujer, W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling. *Water Sci. Tech.*, **25**, 6, 125- 140.
- Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstaedter, F., Weingartner, A. (2004a). Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV/VIS spectroscopy. *Water Sci. Tech.*, **49**, 1, 9 – 14.
- Langergraber, G., Gupta, J.K., Pressl, A., Hofstaedter, F., Lettl, W., Weingartner A., Fleischmann, N. (2004b). On-line monitoring for control of a pilot-scale sequencing batch reactor using a submersible UV/VIS spectrometer. *Water Sci. Tech.*, **50**, 73-90.
- Mamais, D., Jenkins, D., Pitt, P. (1993). A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.*, **27**, 1, 195-197.
- Matsché, N. y Stumwöhler, K. (1996). UV Absorption as control parameter for biological treatment plants. *Water Sci. Tech.*, **33**,12, 211-218.
- Melcer, H. (2004). *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling*. WERF Report 99-WWF-3. IWA Publishing – Water Environment Research Federation. Pág. 7-9.
- Miller J.N., Miller J.C. (2002). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson, Prentice Hall.
- Montgomery, D.C., Runger G.C. (2003). *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*. McGraw-Hill.
- NMX-AA-030-SCFI-2001. ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA.
- Orhon, D., Artan, N., Cimsit, Y. (1989). The concept of soluble residual product formation in the modelling of Activated Sludge. *Water Sci. Tech.*, **21**, 339-350.

- Orhon, D., Artan, N., Ateş, E., (1994). A Description of Three Methods for the Determination of the Initial Inert Particulate Chemical Oxygen Demand of Wastewater. *J. Chem. Technol. Biot.*, **61**, 73-80.
- Orhon, D. y Cokgör, E.U. (1997). COD fractionation in wastewater characterization- The state of the art. *J. Chem. Technol. Biot.*, **68**, 283-293.
- Orhon, D., Tasli, R., Sözen, S. (1999). .Experimental basis of activated sludge treatment for industrial wastewater - state of the art. *Water Sci. Tech.*, **40**, 1, 23-30.
- Ortiz Balderas, M.A. (2008). *Evaluación y aplicación de un método fisicoquímico de determinación de la fracción fácilmente biodegradable de la demanda química de oxígeno de las aguas residuales*. Tesis de Maestría, Posgrado multidisciplinario de Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Reynolds, D.M. y Ahmad, S.R. (1990). Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Res.* **8**, 2012-2018.
- Reynolds, D. M. y Ahmad, S. R. (1997). Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Res.*, **31**, 8, 2012-2018.
- Sozen, S., Ubay Cokgor, E., Orhon, D., Henze, M., (1998). Respirometric analysis of activated sludge behaviour-II. Heterotrophic growth under aerobic and anoxic conditions. *Water Res.* **32** (2), 476–488.
- Spérandio M. y Paul, E. (2000). Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various S_0/X_0 ratios. *Water Res.*, **34**, 4, 1233-1246.
- Suryani, S., Théraulaz, F., Thomas, O. (1995). Deterministic resolution of molecular absorption spectra of aqueous solutions: environmental applications. *Trends in analytical chemistry.* **14**, 9, 457-463.
- Tanque Tenorio – Villa de Reyes. (En línea). Consulta por web: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/foro4/17marzo/business/sanea.pdf/> Consulta el 7 de junio de 2009.



- Thomas, O., Gallot, S. (1990a). Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters. Part I: General considerations. *Fresenius J Anal Chem*, **338**, 234-237.
- Thomas, O., Gallot, S., Mazas, N. (1990b). Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters. Part II: Determination of nitrate. *Fresenius J Anal Chem*, **338**, 238-240.
- Thomas, O., Gallot, S., Naffrechoux, E. (1990c). Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters. Part III: Determination of chromium (VI). *Fresenius J Anal. Chem.*, **338**, 241-244.
- Thomas, O., Theraulaz, F., Domeizel, M., Massiani, C. (1993). UV Spectral deconvolution: A valuable tool for waste water quality determination. *Environ. Technol.*, **14**, 1187-1192.
- Thomas, O., Theraulaz, F., Suryani, S. (1996). Advanced UV examination of wastewater. *Environ. Technol.*, **17**, 251-261.
- Thomas, O., Théraulaz, F., Cerdà, V., Constant, D., Quevauviller, P. (1997). Wastewater quality monitoring. *Trends in analytical chemistry*. **16**, 7, 419-424.
- Thomas, O., Khorassani, H., Tourand, E., Bitar, H. (1999). TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Elsevier Sci*. **50**. 743-749.
- Thomas, O., Cerda V. (2007). From spectra to qualitative and quantitative results. En O. Thomas and C. Burgess Editors. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier.
- Thomas, O., Constant, D. (2004). Trends in optical monitoring. *Wat. Sci. Tech.*, **49**, 1, 1-8.
- Thomas, O. y Theraulaz, F. (2007). Aggregate organic constituents. In O. Thomas and C. Burgess Editors. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier.
- Thomas, O., Theraulaz, F., Vaillantc, S., Pouet, M. (2007a). Urban wastewater. In O. Thomas and C. Burgess Editors. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier.

- Thomas, O., Decherf, H., Touraud, E., Baurès, E., Pouet, M. (2007b). Industrial wastewater. In O. Thomas and C. Burgess Editors. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier.
- IUPAC (2009). Reproducibility [en línea]. En *IUPAC Gold Book*. Consulta el 16/02/2010. URL: <http://goldbook.iupac.org/R05293.html>.
- Vanrolleghem, P. A., Spanjers, H., Petersen, B., Ginestet, P., Takacs, I. (1999). Estimating (combinations of) activated sludge model no. 1 parameters and components by respirometry. *Water Sci and Technol.*, **39**, 1, 195-214.
- Vargas, A; Buitron, G. (2006). On-line concentration measurements in wastewater using nonlinear deconvolution and partial least squares of spectrophotometric data. 2nd IWA International Conference on Instrumentation, Control and Automation for Water and Wastewater Treatment and Transport Systems. Busan South Korea. *Water Sci and Tech.*, **53**, 4-5, 457-46.
- Wentzel, M., Mbewe, A., Lakay, L.T., Ekama, G. A. (1995). Batch test for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal wastewater. *Water SA.*, **21**, 2, 117-124.
- Ziglio, G., Andreottola, G., Foladori, P. y Ragazzi, M. (2001) Experimental validation of a single –our method for wastewater RBCOD characterization. *Water Sci. Technol.*, **43**, 11, 119-126.
- Zhiqiang, H., Kartik, C., Barth, F. S., Domenico, G. (2002). Evaluation of a rapid physical-chemical method for the determination of extant soluble COD. *Water Res.*, **36**, 617-624.



Anexo 2.1

Resultados de la validación de la DQO

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

Tabla 1. Datos para la curva de calibración de alto rango.

Muestra	mg de O ₂	Absorbancia	Promedio de Abs
Blanco		0	
Blanco Rx	0.00	0.05	0.05
50		0.0177	
50	0.125	0.0180	0.0189
50		0.0210	
100		0.0396	
100	0.25	0.0420	0.0409
100		0.0410	
200		0.0793	
200	0.50	0.0783	0.0803
200		0.0833	
300		0.1183	
300	0.75	0.1203	0.1202
300		0.1220	
400		0.1547	
400	1.00	0.1573	0.1574
400		0.1603	
500		0.1947	
500	1.25	0.1983	0.1990
500		0.2040	

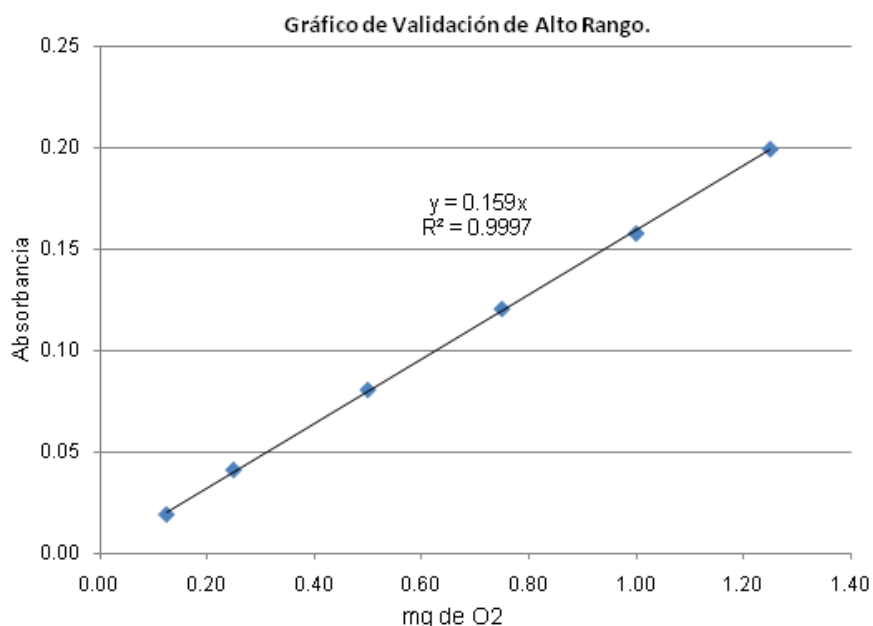


Figura 1. Curva de calibración de alto rango.

Tabla 2. Datos para la curva de calibración de bajo rango.

Concentración	absorbancias	BI-Abs	Absorbancia	mg O ₂ /L
Blanco	0.291		0	0
15	0.272	0.019	0.018	0.0125
	0.273	0.018		
	0.273	0.018		
30	0.21	0.081	0.080	0.075
	0.211	0.080		
	0.211	0.080		
45	0.17	0.121	0.121	0.1125
	0.17	0.121		
	0.171	0.120		
60	0.126	0.165	0.165	0.15
	0.126	0.165		
	0.125	0.166		
75	0.085	0.206	0.205	0.1875
	0.087	0.204		
	0.085	0.206		
90	0.05	0.241	0.241	0.225
	0.05	0.241		
	0.051	0.240		

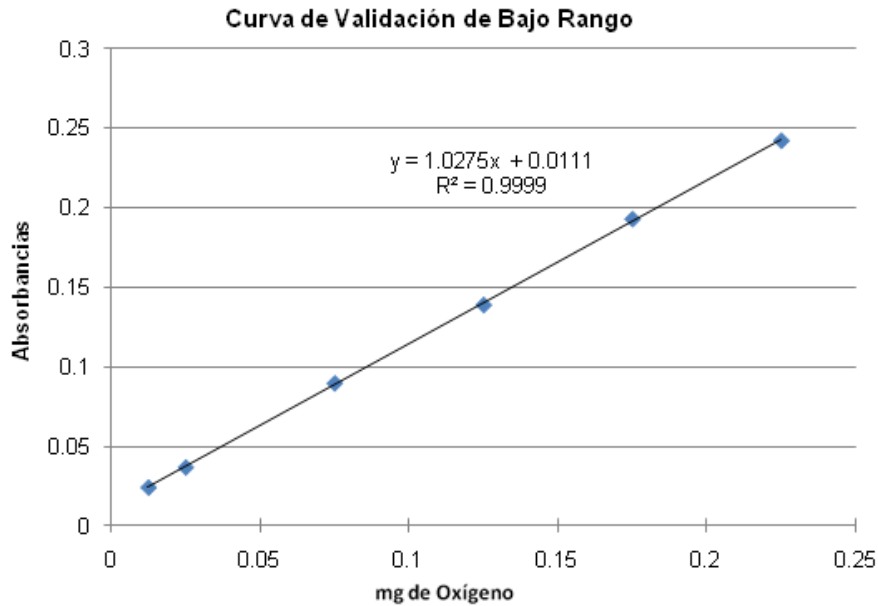


Figura 2. Curva de calibración de bajo rango.

Tabla 3. Datos para el cálculo de los LD y LC.

	Alto rango		Bajo rango	
	Muestra	Absorbancia	Muestra	Absorbancia
	1	0.006	1	0.0292
	2	0.005	2	0.0295
	3	0.006	3	0.0298
	4	0.006	4	0.0296
	5	0.005	5	0.0294
	6	0.005	6	0.0298
	7	0.006	7	0.0295
	8	0.006	8	0.0295
	9	0.005	9	0.0294
	10	0.006	10	0.0297
	Promedio	0.0056	Promedio	0.0295
Repetibilidad	Desv. Est.	0.00051	Desv. Est.	0.00019
Límite de detección	$y_B + 3s_B$	17.9 mg/L	$y_B + 3s_B$	7.4 mg/L
Límite de cuantificación	$y_B + 5s_B$	20.6 mg/L	$y_B + 5s_B$	7.55 mg/L



Tabla 4. Datos para la evaluación de la repetibilidad en el alto rango.

Concentración (mg/L)	Curva 1 $y = 0.156x - 0.000002$	Curva 2 $y = 0.0118x - 0.02$	Curva 3 $y = 0.1618x + 0.0009$	Promedio (mg/L)	Desviación Estándar (mg/L)	% RSD
50	51.211	50.022	53.448	51.560	1.740	3.37%
100	103.253	101.315	102.152	102.240	0.972	0.95%
200	204.667	202.544	201.786	202.999	1.493	0.74%
300	302.994	301.848	303.515	302.786	0.853	0.28%
400	401.725	400.188	401.478	401.130	0.825	0.21%
500	502.815	501.567	503.665	502.682	1.055	0.21%
PROMEDIO %RSD						0.96%

Tabla 5. Datos para la evaluación de la repetibilidad en el bajo rango.

Concentración (mg/L)	Curva 1 $y = 1.0205x + 0.0087$	Curva 2 $y = 1.0041x + 0.0073$	Curva 3 $y = 1.0167x + 0.0023$	Promedio (mg/L)	Desviación Estándar (mg/L)	% RSD
5	14.987	15.754	15.872	15.538	0.481	3.09%
10	30.689	32.438	31.738	31.622	0.880	2.78%
30	46.875	45.623	45.543	46.014	0.747	1.62%
50	61.456	62.375	60.785	61.539	0.798	1.30%
70	75.325	77.256	76.143	76.241	0.969	1.27%
90	92.643	91.345	90.623	91.537	1.024	1.12%
PROMEDIO %RSD						1.86%

Anexo 3.1

Procesamiento inicial de los espectros

Antes de la obtención de los espectros de referencia la desconvolución, se requiere reordenar los datos de longitud de onda y absorbancia de cada espectro adquirido mediante el espectrofotómetro Varian del laboratorio. ~~Éstos~~ Los datos de cada espectro están ordenados de mayor a menor longitud de onda, abarcando de 900 a 200 nm. Además, las longitudes de onda presentan un número elevado de decimales y requieren su redondeo. Por otro lado, como se va a trabajar con el espectro UV (se tomó 205-330 nm) y UV-Vis (se tomó 205-750 nm), por lo que se requiere extraer estas secciones del espectro original. Además, cada muestra puede tener un grado diferente de dilución, lo que podría interferir en las operaciones de suma o resta de espectros requeridas para obtener los espectros de referencia. Debido a esto, se requiere obtener los espectros ideales de la muestra sin diluir, que se calculan dividiendo cada espectro por su factor de dilución. La Figura 1 resume los aspectos del manejo de espectros, que se detalla en los apartados siguientes.

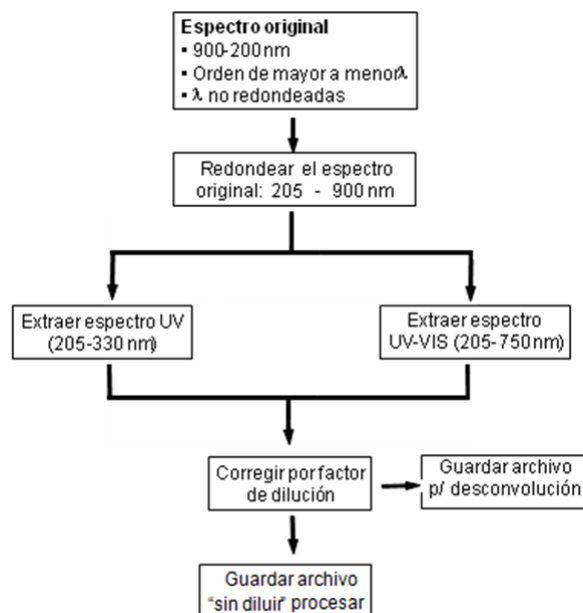


Figura 1. Procesamiento previo de espectros.



1. Redondeo de longitudes de onda, reordenación del espectro

Las longitudes de onda seleccionadas para operar matemáticamente con los espectros son enteras. Sin embargo, el espectrofotómetro genera espectros en los que cada longitud de onda aparece con un número elevado de decimales, aunque representando números muy próximos a los enteros. Para evitar problemas en el proceso matemático de los espectros, estas longitudes de onda se redondearon a números enteros. Se entiende que no se programó el espectrofotómetro para obtener longitudes fraccionarias. Por otro lado, el espectrofotómetro genera una tabla $[\lambda, A]$ que inicia en 900 nm y desciende hasta 200 nm. Aunque se podría trabajar con este espectro, lo normal es manejar y representar espectros en que la λ aumenta y no disminuye, por lo que se procedió a reordenar la tabla en orden ascendente.

1.1. Procedimiento para redondear y reordenar espectros en Excel

Se copian los archivos CSV del muestreo y se colocan juntos en una carpeta y a cada uno se le hacen las siguientes operaciones:

1. Abrir el espectro (archivo *.CSV) con Excel.
2. Insertar una columna vacía a la izquierda de la columna de longitudes de onda
3. En esta columna se recalculan las longitudes de onda mediante la fórmula:
`=redondear(b1,0)`

donde se supone que b1 sea la celda donde se encuentra la longitud de onda de 900 nm. Se copia y pega la fórmula en la toda la columna a la izquierda de los valores originales de longitud de onda.

4. Copiar todos los valores redondeados de la longitud de onda, y pegarlos sobre sí mismos como valores (“Pegar valores”).
5. Eliminar la columna original de longitudes de onda.
6. Para ordenar el espectro de menor a mayor longitud de onda, marcar el rango con datos *de las dos columnas* (lambda y absorbancia). A continuación, ordenar en orden ascendente. El resultado es que se invertirá la tabla, iniciando ahora en 200 nm y terminando en 900.
7. El archivo se guardará con el mismo nombre y extensión CSV original.



2. Extracción de los espectros UV y UV-VIS de los archivos originales y obtención de espectro “sin diluir”

Sobre la copia los espectros redondeados y reordenados se procede a extraer dos fracciones del espectro original: a) la fracción UV empleada en Thomas *et al.* (1996) y Escalas *et al.* (2003) de 205 – 330 nm, y b) la fracción UV-VIS, que comprende el intervalo 205 – 750 nm.

2.1. Procedimiento de extracción de los espectros UV y UV-Vis y corrección por la dilución

1. Abrir el archivo del espectro redondeado.
2. Guardar como archivo CSV con el nombre extendido, añadiendo “_UV” al final del nombre original. Ejemplo:

20080520_AFL_S00_d1-4.csv → 20080520_AFL_S00_d1-4_UV.csv

3. Eliminar todas las filas que no correspondan a las longitudes de onda 205 – 330 nm.
4. Guardar.
5. Introducir el texto “fD” en celda D1
6. Introducir el valor del factor de dilución en celda E1 (si es 1 a 4, introducir 0.25, que es 1/4).
7. En la columna C, calcular las absorbancias teóricas de la muestra sin diluir $C1=B1/E1$.
8. Copiar y pegar la columna C sobre sí misma, como “pegar valores”.
9. Eliminar columna B
10. “Guardar como”, añadiendo _sindil al final del nombre del archivo. Ejemplo:

20080520_AFL_S00_d1-4_UV.csv → 20080520_AFL_S00_d1-4_UV_sindil.csv



11. Cerrar el archivo.
12. Abrir de nuevo al archivo completo redondeado (siguiendo con el ejemplo: 20080520_AFL_S00_d1-4.csv).
13. Guardarlo como archivo CSV con un nombre extendido, añadiendo “_IS” al final del nombre. Ejemplo:

20080520_AFL_S00_d1-4.csv → 20080520_AFL_S00_d1-4_IS.csv

14. Eliminar todas las filas que no correspondan a las longitudes de onda 205 – 750 nm.
15. Guardar.
16. Introducir el texto “fD” en celda D1
17. Introducir el valor del factor de dilución en celda E1 (si es 1 a 4, introducir 0.25, que es 1/4).
18. En la columna C, calcular las absorbancias teóricas de la muestra sin diluir $C1=B1/E1$.
19. Copiar y pegar la columna C sobre si misma, como “pegar valores”.
20. Eliminar columna B
21. “Guardar como”, añadiendo _sindil al final del nombre del archivo. Ejemplo:

20080520_AFL_S00_d1-4_IS.csv → 20080520_AFL_S00_d1-4_IS_sindil.csv

22. Cerrar el archivo.

Una vez completado el proceso, se agrupan los espectros UV en una carpeta y los espectros UV-VIS en otra. Siempre se conserva el archivo del espectro original, tanto en la máquina del espectrofotómetro como en la computadora de trabajo.



Anexo 3.2

Modelos calibrados

Código de calibración	Base de ER	Coefficientes	No de muestras	Rango
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_UV0	B1	b ₁ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_UV0	B1	b ₁ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_UV0	B1	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_UV0	B1	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_UV0	B1.1	b ₁ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_UV0	B1.1	b ₁ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_UV0	B1.1	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_UV0	B1.1	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_UV1	B1	b ₁ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_UV1	B1	b ₁ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_UV1	B1	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_UV1	B1	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_UV1	B1.1	b ₁ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_UV1	B1.1	b ₁ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_UV1	B1.1	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_UV1	B1.1	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_IS0	B1	b ₁ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_IS0	B1	b ₁ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_IS0	B1	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_IS0	B1	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_IS0	B1.1	b ₁ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_IS0	B1.1	b ₁ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_IS0	B1.1	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_IS0	B1.1	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_IS1	B1	b ₁ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_IS1	B1	b ₁ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_IS1	B1	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_IS1	B1	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_IS1	B1.1	b ₁ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_IS1	B1.1	b ₁ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_IS1	B1.1	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_IS1	B1.1	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_UV0	B1	b ₃ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_UV0	B1	b ₃ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_UV0	B1	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_UV0	B1	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_UV0	B1.1	b ₃ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_UV0	B1.1	b ₃ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_UV0	B1.1	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_UV0	B1.1	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_UV1	B1	b ₃ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_UV1	B1	b ₃ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_UV1	B1	b ₃ b ₄	24	UV



Código de calibración	Base de ER	Coefficientes	No de muestras	Rango
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_UV1	B1	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_UV1	B1.1	b ₃ b ₄	40	UV
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_UV1	B1.1	b ₃ b ₄	32	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_UV1	B1.1	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_UV1	B1.1	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_IS0	B1	b ₃ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_IS0	B1	b ₃ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_IS0	B1	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_IS0	B1	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_IS0	B1.1	b ₃ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_IS0	B1.1	b ₃ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_IS0	B1.1	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_IS0	B1.1	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_IS1	B1	b ₃ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_IS1	B1	b ₃ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_IS1	B1	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_IS1	B1	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_IS1	B1.1	b ₃ b ₄	40	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_IS1	B1.1	b ₃ b ₄	32	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_IS1	B1.1	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_IS1	B1.1	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_UV0	B1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_UV0	B1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_UV0	B1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_UV0	B1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_UV0	B1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_UV0	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_UV0	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_UV0	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_UV0	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_UV0	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_UV1	B1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_UV1	B1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_UV1	B1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_UV1	B1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_UV1	B1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_UV1	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_UV1	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_UV1	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_UV1	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_UV1	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS0	B1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_IS0	B1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_IS0	B1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_IS0	B1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_IS0	B1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_IS0	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_IS0	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_IS0	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_IS0	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_IS0	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS1	B1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV-Vis



Código de calibración	Base de ER	Coeficientes	No de muestras	Rango
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_IS1	B1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_IS1	B1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_IS1	B1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_IS1	B1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_IS1	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_IS1	B1.1_PPT	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_IS1	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_IS1	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_IS1	B1.1_TTV	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_UV0	B1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_UV0	B1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_UV0	B1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_UV0	B1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_UV0	B1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_UV0	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_UV0	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_UV0	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_UV0	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_UV0	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_UV1	B1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_UV1	B1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_UV1	B1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_UV1	B1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_UV1	B1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_UV1	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_UV1	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_UV1	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_UV1	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_UV1	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_IS0	B1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_IS0	B1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_IS0	B1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_IS0	B1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_IS0	B1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_IS0	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_IS0	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_IS0	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_IS0	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_IS0	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_IS1	B1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_IS1	B1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_IS1	B1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_IS1	B1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_IS1	B1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_IS1	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_IS1	B1.1_PPT	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_IS1	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_IS1	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_IS1	B1.1_TTV	b ₃ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	BPPTM2	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	BPPTM2	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	BPPTM2	b ₁ b ₄	8	UV-Vis



Código de calibración	Base de ER	Coeficientes	No de muestras	Rango
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS1	BPPTM2	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	BPPTM2	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	BPPTM2	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	BPPTM2	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_IS1	BPPTM2	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-BTTVM2_TTV_UV0	BTTVM2	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-BTTVM2_TTV_UV1	BTTVM2	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-BTTVM2_TTV_IS0	BTTVM2	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-BTTVM2_TTV_IS1	BTTVM2	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-BTTVM2_TTV_UV0	BTTVM2	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-BTTVM2_TTV_UV1	BTTVM2	b ₃ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b3b4-16-BTTVM2_TTV_IS0	BTTVM2	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-16-BTTVM2_TTV_IS1	BTTVM2	b ₃ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-BTTVM2_TTV_UV0	BTTVM2	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-BTTVM2_TTV_UV1	BTTVM2	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-BTTVM2_TTV_IS0	BTTVM2	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-BTTVM2_TTV_IS1	BTTVM2	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-BTTVM2_TTV_UV0	BTTVM2	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-BTTVM2_TTV_UV1	BTTVM2	b ₃ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b3b4-8-BTTVM2_TTV_IS0	BTTVM2	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b3b4-8-BTTVM2_TTV_IS1	BTTVM2	b ₃ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_UV1	B2	b ₁ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1	B2	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_IS1	B2	b ₁ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_IS1	B2	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b40b4-24-B2_UV1	B2	b ₄₀ b ₄	24	UV
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_UV1	B2	b ₄₀ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b40b4-24-B2_IS1	B2	b ₄₀ b ₄	24	UV-Vis
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_IS1	B2	b ₄₀ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_UV1	B2_PPT	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_TTV_UV1	B2_TTV	b ₁ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_TTV_UV1	B2_TTV	b ₁ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS1	B2_PPT	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_TTV_IS1	B2_TTV	b ₁ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_TTV_IS1	B2_TTV	b ₁ b ₄	16	UV-Vis
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_PPT_UV1	B2_PPT	b ₄₀ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_TTV_UV1	B2_TTV	b ₄₀ b ₄	8	UV
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_TTV_UV1	B2_TTV	b ₄₀ b ₄	16	UV
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_PPT_IS1	B2_PPT	b ₄₀ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_TTV_IS1	B2_TTV	b ₄₀ b ₄	8	UV-Vis
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_TTV_IS1	B2_TTV	b ₄₀ b ₄	16	UV-Vis



Anexo 3.3

Resultados de las calibraciones del modelo B1

Código de calibración	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	R ² modelo multivariable	s modelo multivariable (mg/L)	R ² estimados frente a medidos
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_UV0	14.1193	32.0929	-1.3541	-92.2636	0.921	33.4	0.848
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_UV0	14.4376	20.8812	6.19	-1.8144	0.944	27.1	0.905
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_UV0	13.4362	42.8066	-10.7794	-166.4889	0.933	42.1	0.610
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_UV0	14.3004	28.4738	-0.5488	-63.138	0.948	39.7	0.717
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_UV0	12.6009	22.8614	9.4945	10.2556	0.914	34.8	0.837
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_UV0	12.9968	24.8377	4.9394	31.0316	0.949	25.6	0.922
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_UV0	12.0817	23.1217	11.413	0.1152	0.918	46.6	0.520
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_UV0	12.4321	26.3133	5.3764	23.2111	0.953	37.7	0.793
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_UV1	7.1915	-23.0012	68.0707	76.074	0.929	31.5	0.865
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_UV1	8.4337	-16.3975	55.4603	110.8371	0.941	27.7	0.902
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_UV1	5.6408	-29.0347	80.2071	29.3185	0.976	25.2	0.860
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_UV1	7.4271	-21.2723	66.6247	48.2252	0.984	22.1	0.914
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_UV1	5.7807	-4.0565	63.9789	140.7478	0.949	26.9	0.894
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_UV1	8.0456	-0.9169	51.5488	132.637	0.969	19.8	0.957
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_UV1	3.8346	-5.9721	72.5116	144.626	0.960	32.5	0.766
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_UV1	6.3863	-2.4291	59.4305	131.3228	0.979	25.1	0.897
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_ISO	6.8585	12.4898	3.1163	25.0443	0.921	33.4	0.849
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_ISO	7.2091	13.025	1.214	11.7258	0.912	33.9	0.852
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_ISO	6.4945	9.9714	10.5146	23.4886	0.943	38.7	0.682
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_ISO	6.6722	8.7642	10.9014	14.5157	0.941	42.4	0.681
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_ISO	6.8585	12.4898	3.1163	25.0443	0.921	33.4	0.849
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_ISO	7.2091	13.025	1.214	11.7258	0.912	33.9	0.852



ANEXO 3.3. RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES DEL MODELO B1

Código de calibración	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	R ² modelo multivariable	s modelo multivariable (mg/L)	R ² estimados frente a medidos
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_IS0	6.4945	9.9714	10.5146	23.4886	0.943	38.7	0.906
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_IS0	6.6722	8.7642	10.9014	14.5157	0.941	42.4	0.681
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1_IS1	6.9253	9.805	8.3992	-21.1637	0.914	34.8	0.841
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1_IS1	6.8965	8.3375	9.4102	-17.9262	0.906	35.0	0.846
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_IS1	3.9636	2.7438	41.139	-30.5893	0.953	35.4	0.725
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_IS1	3.0907	-1.3481	49.7834	-12.4887	0.960	34.7	0.783
CAL-2M-FB-b1b4-40-B1.1_IS1	5.7807	-4.0565	63.9789	140.7478	0.949	26.9	0.906
CAL-2M-FB-b1b4-32-B1.1_IS1	8.0456	-0.9169	51.5488	132.637	0.969	19.8	0.957
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_IS1	3.8346	-5.9721	72.5116	144.626	0.960	32.5	0.766
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_IS1	6.3863	-2.4291	59.4305	131.3228	0.979	25.1	0.897
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_UV0	-	-	68.1357	531.7094	0.528	79.1	0.268
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_UV0	-	-	64.3319	557.3433	0.684	62.0	0.506
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_UV0	-	-	77.6377	552.2732	0.573	100.9	0.085
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_UV0	-	-	72.3807	580.051	0.729	83.9	0.202
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_UV0	-	-	50.5027	236.5774	0.765	55.8	0.837
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_UV0	-	-	44.7402	255.5176	0.787	50.8	0.641
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_UV0	-	-	53.3896	213.7671	0.781	72.4	0.165
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_UV0	-	-	47.0548	239.9109	0.801	72.0	0.194
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_UV1	-	-	57.0811	145.5545	0.792	52.6	0.599
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_UV1	-	-	52.6029	206.465	0.791	50.5	0.648
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_UV1	-	-	60.8331	91.0476	0.846	60.7	0.248
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_UV1	-	-	57.5027	140.5682	0.840	64.6	0.256
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_UV1	-	-	71.7266	127.3094	0.915	33.6	
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_UV1	-	-	68.8181	149.4699	0.920	31.2	0.892
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_UV1	-	-	74.053	105.7439	0.936	39.1	0.624
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_UV1	-	-	72.4099	121.1025	0.944	38.2	0.700
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_IS0	-	-	36.2804	219.5601	0.752	57.4	0.525
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_IS0	-	-	34.0499	220.7813	0.697	60.7	0.492
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_IS0	-	-	40.5194	180.0021	0.795	69.9	0.113
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_IS0	-	-	38.8123	186.717	0.748	81.2	0.069



ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES POR EL MÉTODO DE DESCONVOLUCIÓN DE ESPECTROS

Código de calibración	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	R ² modelo multivariable	s modelo multivariable (mg/L)	R ² estimados frente a medidos
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_IS0	-	-	36.2804	219.5601	0.752	57.4	0.525
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_IS0	-	-	34.0499	220.7813	0.697	60.7	0.492
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_IS0	-	-	40.5194	180.0021	0.795	69.9	0.113
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_IS0	-	-	38.8123	186.717	0.748	81.2	0.069
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1_IS1	-	-	57.711	37.2922	0.816	49.4	0.674
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1_IS1	-	-	52.687	94.1428	0.787	50.9	0.664
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_IS1	-	-	64.8944	27.6514	0.916	44.8	0.515
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_IS1	-	-	62.1247	55.8531	0.900	51.0	0.468
CAL-2M-FB-b3b4-40-B1.1_IS1	-	-	71.7266	127.3094	0.915	33.6	0.856
CAL-2M-FB-b3b4-32-B1.1_IS1	-	-	68.8181	149.4699	0.920	31.2	0.892
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_IS1	-	-	74.053	105.7439	0.936	39.1	0.624
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_IS1	-	-	72.4099	121.1025	0.944	38.2	0.700
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_UV0	9.3555	9.3431	21.7836	83.0455	0.993	13.8	0.983
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_UV0	12.2755	6.5068	12.4605	92.2919	0.990	9.4	0.985
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_UV0	25.2868	-10.8136	43.8916	59.3752	0.995	17.4	0.972
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_UV0	4.836	80.0273	-3.6236	-83.2551	0.963	37.0	0.753
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_UV0	9.2738	53.6633	19.6281	24.9723	0.951	31.6	0.895
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_UV0	10.1921	0.3006	21.9785	50.8034	0.996	12.4	0.976
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_UV0	13.8431	1.6322	12.2911	73.8952	0.993	8.2	0.988
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_UV0	22.2008	17.5829	26.2281	-169.2903	0.997	13.8	0.979
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_UV0	23.165	13.773	34.8066	-219.1966	0.959	38.8	0.777
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_UV0	21.654	14.3811	33.0587	-173.1155	0.954	30.7	0.901
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_UV1	10.4704	4.7134	21.8761	61.7522	0.993	13.4	0.973
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_UV1	13.0258	8.0991	11.9868	87.3282	0.992	8.6	0.987
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_UV1	10.7254	-5.9412	52.872	34.2047	0.994	19.0	0.964
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_UV1	5.6299	-32.9062	84.8865	18.1678	0.983	25.3	0.892
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_UV1	5.173	-27.0133	79.7816	130.8909	0.927	38.7	0.842
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_UV1	10.716	8.2058	17.0184	74.5502	0.992	14.4	0.971
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_UV1	13.1293	7.8324	10.3265	96.3092	0.990	9.3	0.985

**ANEXO 3.3. RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES DEL MODELO B1**

Código de calibración	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	R ² modelo multivariable	s modelo multivariable (mg/L)	R ² estimados frente a medidos
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_UV1	9.7431	7.6718	48.3249	92.3789	0.994	19.5	0.972
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_UV1	0.8815	-11.3409	87.6596	211.1053	0.967	35.3	0.784
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_UV1	4.1117	-4.1716	72.4561	184.0322	0.957	29.8	0.907
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS0	4.0518	1.0527	19.3471	39.5347	0.994	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_IS0	5.7996	2.8745	9.2676	70.0132	0.991	8.8	0.986
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_IS0	7.2148	7.4359	24.8535	-0.9267	0.991	23.7	0.948
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_IS0	5.9829	3.5995	33.2333	79.7801	0.984	24.7	0.901
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_IS0	7.0531	11.1854	10.7525	34.2989	0.929	38.1	0.850
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_IS0	4.0518	1.0527	19.3471	39.5347	0.994	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_IS0	5.7996	2.8745	9.2676	70.0132	0.991	8.8	0.986
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_IS0	7.2148	7.4359	24.8535	-0.9267	0.991	23.7	0.948
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_IS0	5.9829	3.5995	33.2333	79.7801	0.984	24.7	0.901
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_IS0	7.0531	11.1854	10.7525	34.2989	0.929	38.1	0.850
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_PPT_IS1	4.7692	4.6727	14.3627	55.4725	0.993	13.3	0.962
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_PPT_IS1	6.0537	5.7768	4.0615	75.7976	0.992	8.4	0.987
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1_TTV_IS1	5.894	7.9435	32.3922	35.7153	0.990	25.2	0.946
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1_TTV_IS1	4.7621	6.6985	40.1349	92.6524	0.984	24.5	0.903
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1_TTV_IS1	7.8761	12.8238	6.2386	26.0873	0.930	38.1	0.849
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_PPT_IS1	10.716	8.2058	17.0184	74.5502	0.992	14.4	0.971
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_PPT_IS1	13.1293	7.8324	10.3265	96.3092	0.990	9.3	0.985
CAL-2M-FB-b1b4-8-B1.1_TTV_IS1	9.7431	7.6718	48.3249	92.3789	0.994	19.5	0.972
CAL-2M-FB-b1b4-16-B1.1_TTV_IS1	0.8815	-11.3409	87.6596	211.1053	0.967	35.3	0.784
CAL-2M-FB-b1b4-24-B1.1_TTV_IS1	4.1117	-4.1716	72.4561	184.0322	0.957	29.8	0.907
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_UV0	-	-	62.7395	223.3749	0.950	29.8	0.687
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_UV0	-	-	55.7652	291.1265	0.856	33.1	0.783
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_UV0	-	-	124.1266	915.7332	0.875	73.5	0.517
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_UV0	-	-	131.9289	891.9891	0.634	106.3	0.257
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_UV0	-	-	95.3744	740.1514	0.521	94.3	0.239
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_UV0	-	-	44.6927	0.4627	0.983	17.6	0.891
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_UV0	-	-	70.3786	389.5727	0.893	57.5	0.430



ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN FÁCILMENTE BIODEGRADABLE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES POR EL MÉTODO DE DESCONVOLUCIÓN DE ESPECTROS

Código de calibración	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	R ² modelo multivariable	s modelo multivariable (mg/L)	R ² estimados frente a medidos
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_UV0	-	-	60.4283	458.2472	0.944	49.4	0.596
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_UV0	-	-	70.3786	389.5727	0.893	57.5	0.430
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_UV0	-	-	68.705	386.8593	0.877	47.8	0.731
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_UV1	-	-	48.8006	-38.5593	0.976	20.5	0.925
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_UV1	-	-	44.5359	27.235	0.920	24.6	0.936
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_UV1	-	-	75.2729	407.5244	0.934	53.4	0.584
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_UV1	-	-	80.0968	334.2838	0.911	52.4	0.520
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_UV1	-	-	75.6335	362.4202	0.852	52.4	0.677
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_UV1	-	-	62.5367	87.1953	0.970	23.0	0.817
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_UV1	-	-	80.122	247.0929	0.951	38.9	0.683
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_UV1	-	-	76.7625	307.4306	0.976	32.3	0.824
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_UV1	-	-	80.122	247.0929	0.951	38.9	0.683
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_UV1	-	-	79.2838	252.52	0.942	32.9	0.878
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_IS0	-	-	38.1569	-28.4105	0.981	18.3	0.898
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_IS0	-	-	32.0545	54.3077	0.899	27.7	0.903
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_IS0	-	-	48.0521	544.1466	0.889	69.2	0.299
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_IS0	-	-	43.186	493.4911	0.890	58.2	0.307
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_IS0	-	-	39.502	474.3183	0.828	56.5	0.628
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_IS0	-	-	38.1569	-28.4105	0.981	18.3	0.898
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_IS0	-	-	43.186	493.4911	0.890	58.2	0.307
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_IS0	-	-	48.0521	544.1466	0.889	69.2	0.299
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_IS0	-	-	43.186	493.4911	0.890	58.2	0.307
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_IS0	-	-	39.502	474.3183	0.828	56.5	0.628
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_PPT_IS1	-	-	52.6691	-11.4077	0.985	16.2	0.909
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_PPT_IS1	-	-	44.9952	55.4584	0.912	25.8	0.912
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1_TTV_IS1	-	-	74.0647	245.9656	0.956	43.6	0.698
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1_TTV_IS1	-	-	78.0641	182.1773	0.957	36.5	0.726
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1_TTV_IS1	-	-	66.1785	109.0747	0.819	57.9	0.614
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_PPT_IS1	-	-	62.5367	87.1953	0.970	23.0	0.817



ANEXO 3.3. RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES DEL MODELO B1

Código de calibración	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	R ² modelo multivariable	s modelo multivariable (mg/L)	R ² estimados frente a medidos
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_PPT_IS1	-	-	80.122	247.0929	0.951	38.9	0.683
CAL-2M-FB-b3b4-8-B1.1_TTV_IS1	-	-	76.7625	307.4306	0.976	32.3	0.824
CAL-2M-FB-b3b4-16-B1.1_TTV_IS1	-	-	80.122	247.0929	0.951	38.9	0.683
CAL-2M-FB-b3b4-24-B1.1_TTV_IS1	-	-	79.2838	252.52	0.942	32.9	0.878
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	11.5337	4.0356	19.4709	-20.4872	0.994	12.9	0.964
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	10.0611	7.8319	19.7139	27.617	0.992	14.9	0.974
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	4.0517	1.0527	19.3471	39.5347	0.740	12.2	0.969
CAL-2M-FB-b1b4-8-BPPTM2_PPT_IS1	4.20616	4.4222	19.7879	33.6645	0.737	14.1	0.962
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_UV0	-	-	61.0865	-191.204	0.775	29.9	0.722
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_UV1	-	-	62.5366	87.1952	0.798	23.0	0.285
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_IS0	-	-	38.15694	-28.4104	0.811	18.3	0.898
CAL-2M-FB-b3b4-8-BPPTM2_PPT_IS1	-	-	62.5366	87.1952	0.798	23.0	0.817



Anexo 3.4

Resultados de las calibraciones del modelo B2

Código de calibración	b_1	b_{32}	b_{25}	b_{40}	b_4	R^2 calculado	s	R^2 estimado
CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_UV1	-4.3803	-76.0257	3.4014	248.5	29.3185	0.9760	55.2076	0.3603
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_UV1	-2.07978	-63.6322	1.17164	265.5369	75.4569	0.93551	46.26495	0.6488
CAL-2M-FB-b1b4-24-B2_IS1	-5.3764	-48.7825	41.1390	181.9213	-30.5893	0.9529	45.3522	0.7248
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_IS1	4.7527	-38.4898	981.2604	144.0976	-203.5929	0.91179	54.10903	0.1739
CAL-2M-FB-b40b4-24-B2_UV1	-	-	80.2411	291.3668	91.0476	0.8458	59.1321	0.3470
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_UV1	-	-	-5.95589	178.772	-30.8541	0.91472	48.9396	0.5406
CAL-2M-FB-b40b4-24-B2_IS1	-	-	84.7344	214.1820	97.7314	0.8958	54.3259	0.4178
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_IS1	-	-	9.11983	34.5299	60.7192	0.79731	75.45183	0.1739
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_UV1	11.0917	-6.2036	-7.94932	-9.82644	143.8225	0.99714	20.0664	0.96.62
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_TTV_UV1	3.46447	28.2301	-69.0373	91.03498	197.6615	0.9304	67.1013	0.6848
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_TTV_UV1	8.1416	-42.2255	64.3365	276.9977	88.1678	0.8867	45.7271	0.7987
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_PPT_IS1	5.10342	2.80677	126.0420	14.69829	59.16825	0.9946	23.8163	0.9713
CAL-2M-FB-b1b4-8-B2_TTV_IS1	5.78872	17.4668	-10.15739	19.16331	-18.04890	0.9902	25.1646	0.9457
CAL-2M-FB-b1b4-16-B2_TTV_IS1	8.7221	-46.3925	60.1349	251.6793	92.6524	0.8839	44.4523	0.8026
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_PPT_UV1	-	-	-58.39149	22.3169619	257.537737	0.9705	25.0045	0.8081
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_TTV_UV1	-	-	-131.7829	144.934236	434.192604	0.9165	57.3170	0.6484
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_TTV_UV1	-	-	70.0968	198.5714	94.4438	0.8113	52.3876	0.6197



ANEXO 3.4. RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES DEL MODELO B2

Código de calibración	b_1	b_{32}	b_{25}	b_{40}	b_4	R^2 calculado	s	R^2 estimado
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_PPT_IS1	-	-	130.8949	40.7757	-21.90326	0.9363	36.7751	0.563
CAL-2M-FB-b40b4-8-B2_TTV_IS1	-	-	-101.2412	37.4976	149.8466	0.8811	78.4204	0.3431
CAL-2M-FB-b40b4-16-B2_TTV_IS1	-	-	48.0641	250.6158	82.1573	0.7570	56.4653	0.7255



Anexo 3.5

Resultados del modelo B1 del muestreo de validación de febrero – marzo 2009

Modelo validado	Linealidad basada en la calibración		Precisión basada en la calibración		Límites de determinación y cuantificación basados en la calibración		Repetibilidad entre 2 calibraciones del mismo periodo
	R ² modelo multivariable	R ² estimados frente a medidos	s (mg/L) modelo multivariable	Intervalo de confianza 95% estimación DQOFB (mg/L)	LD (yB+3sB) (mg/L)	LC (yb+ 5sB) (mg/L)	(RSD%)
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_UV0	0.992	0.988	8.2	± 18.8	26.3	41.4	52.1%
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_IS0	0.99	0.985	8.8	± 20.4	28	44.2	77.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_UV1	0.99	0.985	9.3	± 20.9	30.6	47.8	81.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPTM2_IS1	0.991	0.986	9.3	± 20.9	30.6	47.8	53.3%
VAL-FB-b1b4-16-TTVM2_UV0	0.956	0.742	40.6	± 343.6	33.7	49.9	60.7%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_IS0	0.994	0.541	12.2	± 18.6	40.6	60	50.6%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_UV0	0.994	0.964	12.9	± 19.7	43.4	64.3	51.5%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_IS1	0.993	0.459	14.1	± 19.7	50.1	73	50.6%
VAL-FB-b1b4-8-TTVM2_IS0	0.995	0.965	18.6	± 29.2	61.5	91.1	51.0%
VAL-FB-b1b4-8-PPTM2_UV1	0.992	0.982	14.9	± 21.9	65.8	89.7	51.2%
VAL-FB-b1b4-8-TTVM2_UV1	0.994	0.937	18.9	± 23.6	71.9	102.6	53.0%
VAL-FB-b1b4-8-TTVM2_IS1	0.995	0.965	17.9	± 37.3	77.7	107.3	50.6%
VAL-FB-b1b4-8-TTVM2_UV0	0.997	0.937	18.9	± 35.9	88.6	135.1	52.6%
VAL-FB-b1b4-24-TTVM2_UV0	0.954	0.901	30.7	± 78.4	92.7	151.1	77.4%
VAL-FB-b1b4-24-TTVM2_UV1	0.957	0.907	29.8	± 72.3	97.9	154.4	36.1%
VAL-FB-b1b4-24-TTVM2_IS1	0.957	0.907	29.8	± 72.3	97.9	154.4	39.4%
VAL-FB-b1b4-16-TTVM2_IS1	0.967	0.784	65.8	± 292.7	114.8	179.2	58.4%
VAL-FB-b1b4-16-TTVM2_UV1	0.967	0.77	35.3	± 296.4	120	186.3	63.6%
VAL-FB-b1b4-16-TTVM2_IS0	0.984	0.901	24.7	± 172.8	130.7	197	53.0%
VAL-FB-b1b4-24-TTVM2_IS0	0.929	0.41	38.1	± 71.5	189.3	261.7	45.7%



Anexo 3.6

Resultados del modelo B2 del muestreo de validación de febrero – marzo 2009

Modelo validado	Linealidad basada en la calibración		Precisión basada en la calibración		Límites de determinación y cuantificación basados en la calibración		Repetibilidad entre 2 calibraciones del mismo periodo
	R ² modelo multivariable	R ² estimados frente a medidos	s (mg/L) modelo multivariable	Intervalo de confianza 95% estimación DQOFB (mg/L)	LD (yB+3sB) (mg/L)	LC (yb+ 5sB) (mg/L)	(RSD%)
VAL-FB-b1b4-16-PPT_UV1	0.901	0.746	48.62	± 58.1	80.4	127.8	71.6%
VAL-FB-b1b4-16-PPT_IS1	0.911	0.787	49.36	± 59.1	81.6	129.5	43.3%
VAL-FB-b1b4-8-TTV_UV1	0.895	0.737	48.92	± 63.4	91.9	142.5	43.0%
VAL-FB-b1b4-8-PPT_UV1	0.926	0.756	28.00	± 58.5	93.3	109.7	41.6%
VAL-FB-b1b4-8-TTV_IS1	0.895	0.769	47.89	± 60.9	97.7	147.3	40.6%
VAL-FB-b1b4-8-PPT_IS1	0.911	0.709	30.63	± 56.3	124.4	188.5	40.6%
VAL-FB-b1b4-24-TTV_UV1	0.859	0.727	69.80	± 144.5	127.9	151.8	36.1%
VAL-FB-b1b4-24-TTV_IS1	0.853	0.724	69.78	± 154.5	127.9	154.4	39.4%
VAL-FB-b1b4-16-TTV_IS1	0.867	0.585	75.80	± 77.2	134.8	179.2	48.4%
VAL-FB-b1b4-16-TTV_UV1	0.863	0.569	75.25	± 57.2	150.0	186.3	53.6%

Anexo 3.7

Construcción de un respirómetro para la determinación de la DQO fácilmente biodegradable por el método de Ekama *et al.* (1986)

1. Diseño del respirómetro

Este tipo de respirómetro es de construcción simple y económica, no requiere costosos sistemas de aireación o de recirculación de líquidos. La Figura 1 muestra el esquema del respirómetro, donde se observa claramente que los reactores son dos matraces kitasato, los cuales son homogenizados continuamente durante el proceso con ayuda de agitadores magnéticos. La aireación se efectúa a través de pequeñas bombas de aireación como las empleadas en las peceras (ELITE 802), que son gobernadas por los oxímetros-controladores de oxígeno disuelto (EUTECH, Alpha DO 1000) que determinan el oxígeno disuelto presente en el licor mezclado y agua residual y activan la aireación cuando se requiere. La biomasa al consumir el oxígeno lo va disminuyendo, y cuando el oxígeno cae a 1.2 mg/L de O₂ las bombas de aireación se activan, proceso durante el cual el líquido es recirculado a los depósitos de rebose, de los cuales es drenado por gravedad a los reactores posteriormente. Los reactores se encuentran sumergidos en un baño, que emplea un recipiente de polietileno, el cual mantiene su temperatura con ayuda de un termostato de inmersión, en el caso de que la temperatura descienda por debajo de 22°C. Los oxímetros (EUTECH, Alpha DO 1000) se conectan a una PC que posee una tarjeta de adquisición de datos, adonde es enviada la información que será procesada por la PC.

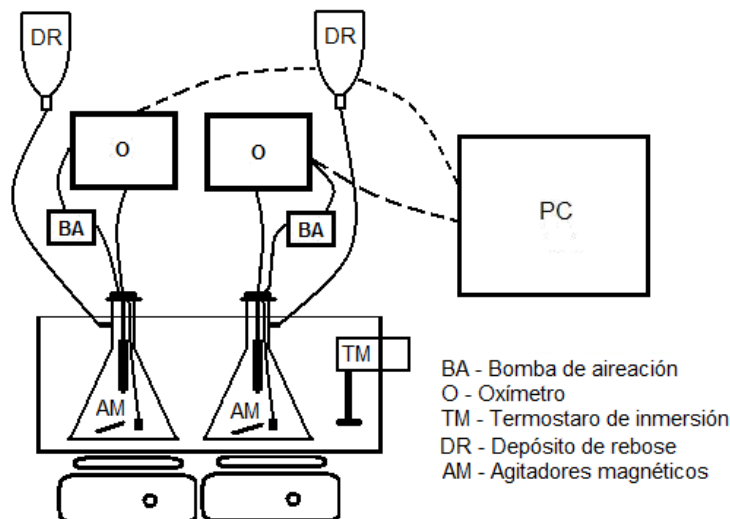


Figura 1. Respirómetro automatizado.

En la Tabla 1, se observa los componentes necesarios para el correcto funcionamiento del medidor controlador de OD EUTECH DO 1000 de oxígeno, como son las sondas específicas de OD y los accesorios inexcusables.

Tabla 1. Componentes del respirómetro

Part.	CATALOGO MARCA	DESCRIPCIÓN
1	5340-1000/CORNING	Matraz filtración kitasato
2	129446 / CTR	Tapón de hule #8
Part.	CATALOGO MARCA	DESCRIPCIÓN
1	F37110-2128/BEL ART	Agitadores magnéticos
2	TX23185C/DAIGGER	Soporte Universal 24"L, 1/2D
3	TX5323B/DAIGGER	Pinza para soporte universal 8cm
4	TX5322A/DAIGGER	Adaptador para soporte
5	TX3138FW/DAIGGER	Manguera PVC flexible 3/8" (50ft)
6	TX23997J/DAIGGER	Termómetro
7	TX2886/DAIGGER	Termostato de inmersión
8	TX1888B-1/DAIGGER	Placa de agitación
9	EW-53400-00 / COLE PARMER	Medidor-Controlador de oxígeno disuelto (OD) EUTECH DO 1000
10	EW-35201-56 / COLE PARMER	Sonda OD
11	EW-35201-65 COLE PARMER	Membranas para sonda de OD
12	NC9940604 / FISHER	Solución de electrolito (NaCl) para pruebas de OD / 500ml
13	NC9262576 / FISHER	Solución Oxígeno Cero 500ml.

2. Montaje del respirómetro

Para la construcción del respirómetro, se requirieron los siguientes elementos:

- **Reactores:** dos matraces kitasato de 1 L de capacidad, en los cuales se llevan a cabo las reacciones biológicas. Estos se tapan con tapones de goma para mantenerse “herméticos”, los cuales contienen los orificios para la entrada de aire, electrodo de oxígeno y una salida de rebose en el transcurso de la aireación. Ambos se conectan con otros recipientes para la recirculación al reactor durante el rebose del mismo.
- **Depósitos de rebose:** se utilizan dos envases de polietileno (PET) de forma cilíndrica de un volumen aproximado de 0.5 L con un orificio en la parte inferior del recipiente, a través del cual entra el líquido en el momento de la aireación y retorna al reactor por gravedad por la misma abertura, ya que en la parte superior cuenta con otro orificio abierto a la atmósfera que le permite ejercer cierta presión, logrando así el regreso al matraz de reacción.
- **Baño:** Para regular la temperatura, se emplea un baño de polietileno de alta densidad (HDPE) con una capacidad de 40 L; se empleó una cubeta de forma rectangular de las existentes en el mercado (Figura 4.3). El baño fue equipado con un termostato de inmersión con capacidad de calentamiento de hasta de $100^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, para 115V, 50/60Hz, 1000 W. Para el enfriamiento se dispuso de un baño refrigerante de recirculación con etilenglicol, si bien éste no se llegó a conectar, pues estaba averiado. En estas condiciones, el baño sólo puede trabajar correctamente a temperaturas superiores a la ambiente.
- **Agitadores magnéticos:** para homogeneizar la dilución y ayudar a la transferencia de oxígeno se emplean dos agitadores magnéticos, uno para cada matraz de reacción.
- **Aireadores:** para la inyección de aire en el interior de los matraces de reacción, se emplean dos bombas (ELITE 802) como las empleadas para pecera.
- **Difusores:** se utilizaron piedras difusoras que dosifican microburbujas en los reactores, oxigenando el AR.
- **Sensores:** El consumo de oxígeno se mide empleando dos sondas de oxígeno disuelto (Sensorex) dispuestas en el líquido de cada matraz, conectadas a un medidor-regulador de oxígeno disuelto (EUTECH, Alpha DO 1000) que procesa las señales para enviar la respuesta a la PC.

- **Tarjeta de adquisición de datos:** realiza la función de interfaz entre la PC y la planta.
- **PC:** procesador Intel Pentium III de 448 MHz y 192 RAM, sistema operativo Windows XP SP3. En ésta se encuentra la tarjeta de adquisición de datos y el programa ejecutable encargado del control del respirómetro, así como el interfaz entre la maquina y el investigador.

El montaje del equipo dio inicio con las modificaciones que se realizaron en el baño de inmersión, al cual se le hizo una abertura en uno de los costados, para poder introducir el termostato de inmersión en el baño; la abertura fue reforzada con bandas de acrílico, para poder soportar el peso del termostato.

Debajo del baño termostático se colocaron los agitadores magnéticos encargados de homogeneizar el contenido de las celdas respirométricas, además de soportar el baño de inmersión, en el interior del cual se dispusieron los reactores en los que se efectúan las respirometrías como se muestra en la Figura 2.

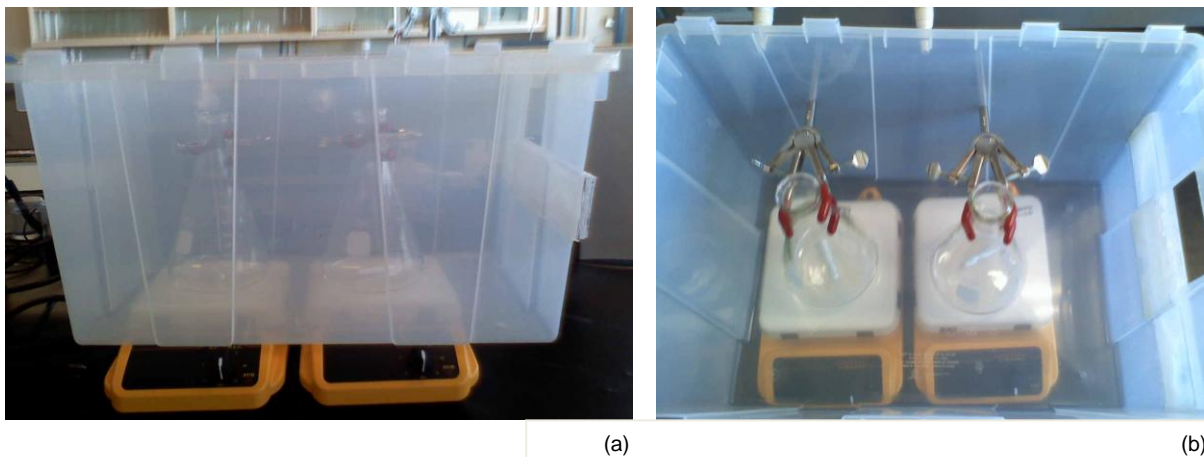


Figura 2. a) Montaje inicial de agitadores, baño de inmersión y reactores. b) Vista superior del montaje inicial.

Para los depósitos de rebose se emplearon envases de polietileno, como se observa en la Figura 3, a través de los cuales se recircula el líquido que debido a la presión ejercida la aireación, es conducido a dichos depósitos para que no se derrame el líquido. Dichos depósitos de rebose se colocan en la parte superior, ya que el líquido retorna por gravedad.



Figura 3. Depósitos de rebose en la parte superior de los reactores.

Los sensores de oxígeno disuelto (Sensorex) y las bombas (ELITE 802) tipo pecera se acoplaron a los oxímetros (EUTECH, Alpha DO 1000). Las conexiones eléctricas se realizaron a través de los oxímetros, conectando el relevador 1 y 2 a través de las terminales 6 y 7. La bomba de aireación se conectó a la terminal 5 y la toma de corriente a la terminal 8, como se muestra en la Figura 4. En la Figura 5 se presentan algunos detalles de la conclusión de dichas conexiones.

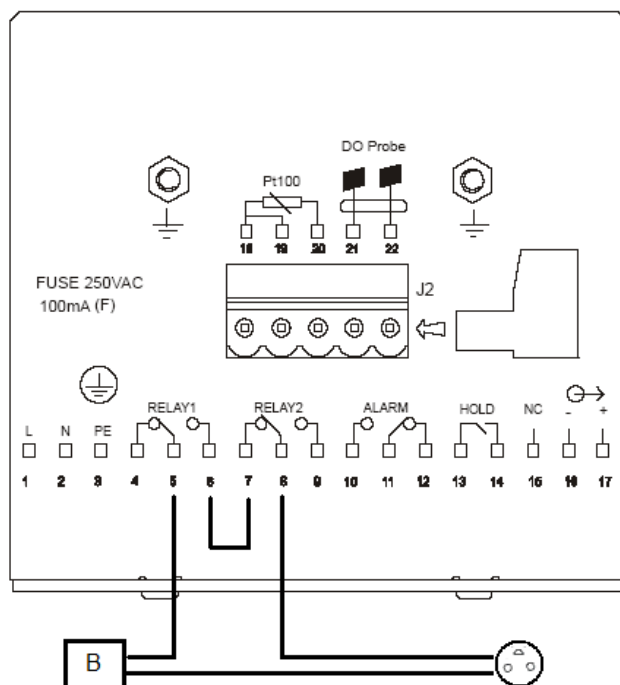


Figura 4. Esquema de las conexiones eléctricas.



Figura 5. Detalle del sensor de oxígeno, el difusor y el imán agitador en el reactor, y el oxímetro en funcionamiento.

En un principio cuando se finalizaron las conexiones eléctricas ya mencionadas, las señales de las sondas de oxígeno disuelto (Sensorex), determinaban valores incorrectos para sus calibraciones, presentando datos demasiado elevados y de difícil ajuste, por lo que se requirió reducirlos, para lo cual se trabajó con los circuitos electrónicos de adaptación de señal de la sonda de oxígeno a un máximo de 27 mV.

Hasta este momento el respirómetro ha sido probado de forma manual, ya que el software de adquisición de datos, aún se encuentra en fase de desarrollo por el equipo que se ocupa de eso.

3. Protocolo para la determinación respirométrica de la DQOFB por el método de Ekama et al., (1986)

El protocolo para la determinación de la DQOFB de Ekama, se ha trabajado en varias investigaciones anteriores del LITAR (Ortiz, M.A., 2008). El presente protocolo fue adaptado del Desarrollo del método aerobio de flujo discontinuo de Ekama y ha sido modificado para trabajarse con el respirómetro. Este protocolo se encuentra en el Anexo 3.8.

4. Verificación de componentes del respirómetro

Los oxímetros Alpha DO 1000 pueden configurarse mediante un menú accesible desde un teclado simplificado. Estos oxímetros cuentan con dos puntos de calibración y ajuste



de compensación de electrodo a través el teclado, compensación automática de temperatura (ATC), así como compensación manual de temperatura.

Los oxímetros cuentan con tres modos de control: límite del control, la longitud de pulso proporcional y la frecuencia de pulso proporcional, en el caso del empleo de bombas o valores para respuesta rápida se emplea el límite del control. Poseen dos contactos de conmutación como punto de juego que provoca relevos, una alarma de salida que retransmite relevos separados cuando los puntos de juego han excedido los límites y si los cables del sensor integrado de temperatura Pt100 se han roto o desconectado durante la función de compensación automática de temperatura (ATC).

5. Verificación de la configuración de los oxímetros.

Para configurar los oxímetros, se da inicio en la subfunción de configuración e ingresando a “Advanced setup” se introduce el código de seguridad 22, y con las llaves se selecciona la configuración deseada para unidades de medición y alarmas de retraso y relevo.

6. Calibración de los oxímetros.

Los oxímetros fueron calibrados con compensación automática de temperatura; la presión se calibró a 690 mm de Hg debido a la altitud de San Luis Potosí; la calibración de oxígeno disuelto se estableció a dos puntos, el punto bajo se calibró manualmente a 0 mg/L empleando solución de oxígeno cero (solución saturada de sulfito de sodio (Na_2SO_3), hasta su descenso, el punto alto se calibró a saturación total de oxígeno, manteniendo el sensor expuesto directamente al oxígeno atmosférico (aire).

7. Llenado de reactores con biomasa y agua residual.

Los reactores fueron llenados con 700 ml de licor mezclado sedimentado durante 30 minutos y recuperados por decantación, de los cuales se obtuvieron aproximadamente 200 ml de biomasa concentrada, los cuales fueron incorporados a un reactor de 1 L. Se completó el volumen del reactor con agua residual hasta rebosar, a la que se le añadieron 12 mg de alitiourea para evitar la nitrificación.



8. Inicio de la prueba.

Al comienzo de la prueba, se realizaron análisis fisicoquímicos al licor mezclado y al agua residual, tales como SST y SSV, así como DQO y la prueba de Mamais para la determinación de la DQO fácilmente biodegradable, en el caso del agua.

En las pruebas manuales que se realizaron, el registro de OD consumido se determinó cada 10 segundos, empleando el medidor de oxígeno disuelto Sensorex conectado a los oxímetros Alpha DO 1000, registrándose los datos de forma manual. El electrodo del oxímetro y un difusor conectado a una bomba de aire se introdujeron al recipiente y se puso en marcha la aireación.

A las 2 horas de iniciada la prueba, se detuvo la aireación y se determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos:

- SST y SSV del licor mezclado sedimentado.
- Se procesaron los datos de OD disuelto y se obtuvo la OUR para cada intervalo no aireado con caída del oxígeno disuelto.
- Se construyeron los gráficos de oxígeno disuelto y OUR frente al tiempo.

9. Adquisición de datos.

Como se indicó, la adquisición de datos fue manual. Posteriormente se buscará que la adquisición de datos sea automática a través de una PC, que posee la tarjeta de adquisición de datos y el programa ejecutable encargado del control del respirómetro. Las concentraciones de oxígeno disuelto, la hora de inicio y fin de la prueba quedarán almacenadas en programa de computadora a partir del diseño de un ciclo de tratamiento sencillo, que controla la aireación.



Anexo 3.8

Protocolo del método aerobio discontinuo de Ekama *et al.* (1986) (adaptado de Ortiz Balderas, 2008)

Índice

1. Abreviaturas utilizadas
2. Materiales
3. Licor mezclado de La PTAR
4. Muestras de agua residual
5. Caracterización físico química de muestras de afluente y licor mezclado
6. Inicio de la prueba
7. Seguimiento del proceso
8. Fin de la prueba
9. Consideraciones que deben tenerse en cuenta durante el proceso
10. Observaciones
11. Bibliografía

El método de Ekama *et al.*, (1986) se basa en mezclar dos volúmenes conocidos de agua residual y licor mezclado de los cuales se conoce su concentración de DQO y sólidos suspendidos volátiles de licor mezclado (SSVLM), en un reactor discontinuo con agitación y aireación constantes. Inmediatamente después de la mezcla se mide la OUR cada 5 ó 10 minutos aproximadamente, durante 4 ó 5 hrs, tiempo suficiente para el consumo de la DQOFB. La concentración de DQO ($V_{ww}S_{ti}$) con respecto de la concentración de SSV ($V_{mi}X_v$) mezcladas en el reactor se conocen como la carga másica, es decir la razón entre el alimento y los microorganismos (F/M).

El presente protocolo describe la determinación de la DQOFB de una muestra de agua residual afluyente por respirometría. La determinación se basa en degradar la DQOFB del agua residual del afluyente de la Planta 1 del Parque Tangamanga con biomasa aclimatada de la misma planta, a partir del respirómetro construido en el laboratorio, el cual es sometido a aireación constante.

1. Abreviaturas utilizadas

V_{ww}	Volumen de agua residual (L)
S_{ti}	DQO total del agua residual afluyente (mg/L)
V_{ml}	Volumen de licor mezclado (L)
X_v	Concentración de SSV del licor mezclado (mg/L)
$V_{ww}S_{ti}$	Masa de DQO en el reactor discontinuo
$V_{ml}X_v$	Masa de SSV en el reactor discontinuo
Y_H	Velocidad máxima de crecimiento de los heterótrofos.
S_S	DQO fácilmente biodegradable del agua residual (mg/L)
X_S	DQO biodegradable particulada o lentamente biodegradable del agua residual (mg/L)
X_I	DQO no biodegradable particulada del agua residual (mg/L)
ΔO	Masa de oxígeno utilizado por el consumo de S_S (mg/L)
R_S	Edad de lodo (días)

2. Materiales

- Reactores son matraces kitasato de 1 L de capacidad.
- Depósitos de rebose.
- Baño acoplado con un termostato de inmersión.
- Agitadores magnéticos.
- Aireadores son bombas (ELITE, 802) tipo pecera.
- Sensores de OD.
- Oxímetros (EUTECH, Alpha DO 1000).
- PC para el registro de datos.



3. Licor mezclado de la PTAR

Del licor mezclado es importante conocer la edad del lodo. Se empleará el LM tomado del final de la fase de reacción de uno de los dos reactores de la Planta 1 del parque Tangamanga. Se utilizará un volumen de 700 ml de LM sedimentado durante 30 minutos, al que se le drenará el sobrenadante, para un reactor de 1 L.

4. Muestra de agua residual

De la muestra se registrarán los siguientes datos:

- Punto de la planta en que se toma la muestra
- Fecha
- Hora del muestreo
- Transporte y conservación

Para llevar a cabo las respirometrías se requiere afluente de agua residual para cada reactor empleando un volumen de 1 L, lo que ayudará a triplicar la carga másica con respecto del trabajo de Ekama *et al.* (1986).

5. Caracterización físico química de muestras de afluente y licor mezclado

Los análisis previos que se realizarán tanto al LM como al AR, serán:

- SST, SSV y DQO del agua residual del afluente de la planta.
- SST y SSV del licor mezclado.
- Nitratos al AR.

6. Inicio de la prueba

Las principales consideraciones que se tienen para dar inicio a la prueba respirométrica son:

- Aclimatar el lodo en el RBS del Laboratorio.
- Airear 700 ml de licor mezclado para cada reactor, por un periodo de 2-3 h para favorecer la asimilación de las DQO fácilmente biodegradable e hidrolizable residuales (Ziglio *et al.*, 2001).
- La nitrificación puede inhibirse agregando 12 mg de alilthiourea a la muestra de licor mezclado por litro de la mezcla final, y se debe agitar por 5 minutos previos a la adición del agua residual para empezar el test.

7. Seguimiento del proceso

En esta prueba, el registro de OD consumido se realizará cada segundo, empleando el medidor de oxígeno disuelto Sensorex conectado a los oxímetros Alpha DO 1000 que enviarán la señal a la PC. El electrodo del oxímetro y un difusor conectado a una bomba de aire se introducen al recipiente y se pondrá en marcha la aireación.

Las concentraciones de OD y la hora de inicio y fin de la prueba quedarán almacenadas en programa de computadora a partir del diseño de un ciclo de tratamiento sencillo, que controle la aireación.

Si la relación F/M es correcta, la OUR va a permanecer constante por un periodo de 1 a 3 horas dependiendo de la fracción de DQO fácilmente biodegradable; pero a partir de las 3 horas la OUR va ir disminuyendo rápida y regularmente. La elevada OUR inicial será consecuencia de la utilización de la S_s (Ekama *et al.*, 1986).

8. Fin de la prueba

Se hace un seguimiento de la OUR a lo largo de la prueba y, una vez se comprueba que la OUR es baja y estable (normalmente a las 4-5 horas de iniciar la prueba), se detiene la aireación y se determina lo siguiente:

- SST y SSV del licor mezclado sedimentado.
- Se descargan los datos de OD de la computadora.
- Se procesan los datos de OD disuelto y se obtiene la OUR.
- Se construye el gráfico de consumo de oxígeno.

Cuando se construye un gráfico de la velocidad de utilización de oxígeno, el área entre la OUR elevada inicial y la línea horizontal proyectada del eje vertical al nivel de la segunda meseta de OUR formada como se observa en la figura 2; es proporcional a la concentración de la DQO fácilmente biodegradable.

La concentración de la DQO fácilmente biodegradable está dada por la siguiente ecuación:

$$S_{si} = \left(\frac{1}{1 - f_{cv} \cdot Y_h} \right) \Delta O \left(\frac{V_{ml} + V_{ww}}{V_{ww}} \right)$$



Donde:

$1/1 - f_{cv} \cdot Y_h = \text{mg de DQO consumidos por mg de O}_2 \text{ utilizados}$

$Y_h = \text{coeficiente de crecimiento de los heterótrofos, } 0.45 \text{ mg SSV/mg DQO}$

$f_{cv} = \text{relación DQO/SSV del lodo, } 1.48 \text{ mg DQO/ mg SSV}$

$V_{ww} = \text{volumen de agua residual (0.730 L)}$

$V_{ml} = \text{volumen de licor mezclado a concentración } X_v \text{ mg de SSV/L (0.270 L)}$

$S_{ti} = \text{concentración total de DQO en la muestra de agua residual (mg/L)}$

$\Delta O = \text{cantidad de oxígeno utilizado en el consumo de } S_s \text{ por litro de mezcla discontinua (mg O/L).}$

9. Consideraciones que deben tenerse en cuenta durante el experimento

- Una buena OUR está entre 30 a 40 mg de O/L/h.
- Es difícil establecer una regla para la F/M y la concentración de SSV que se deben utilizar en la prueba batch, los mejores valores de éstas variables pueden determinarse utilizando las ecuaciones que se plantean como una guía aproximada.
- El lodo debe estar aclimatado al agua residual particular que va a ser analizada, de otra manera la prueba batch puede dar un estimado incorrecto de la DQOFB; es decir, si el agua residual contiene un componente al cual el lodo no está aclimatado, el lodo puede no utilizar ese material inicialmente, aún si este es fácilmente biodegradable.

10. Pruebas realizadas con el respirómetro

Se presentan las pruebas respirométricas, realizadas de forma manual empleando agua residual y licor mezclado de la planta de tratamiento del Parque Tangamanga. El agua residual y el licor mezclado se sometieron a pruebas fisicoquímicas, anteriormente especificadas.

El licor mezclado fue sedimentado para drenar el sobrenadante, la biomasa se mezcló con el agua residual y se dispuso en el reactor, para dar inicio a las pruebas respirométricas, las cuales fueron realizadas en 2 h aproximadamente. En las Figuras 2 y 3 se observan los gráficos de la concentración de OD obtenidos de las respirometrías efectuadas.

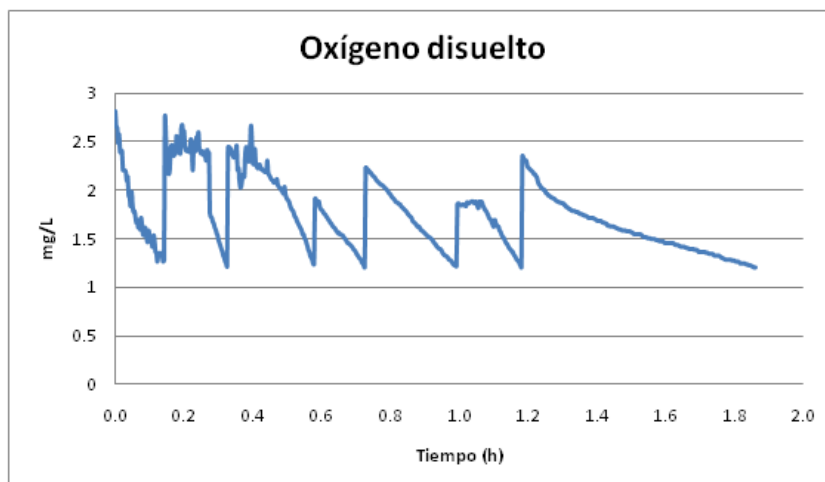


Figura 2. Concentración del OD en la primera prueba respirométrica

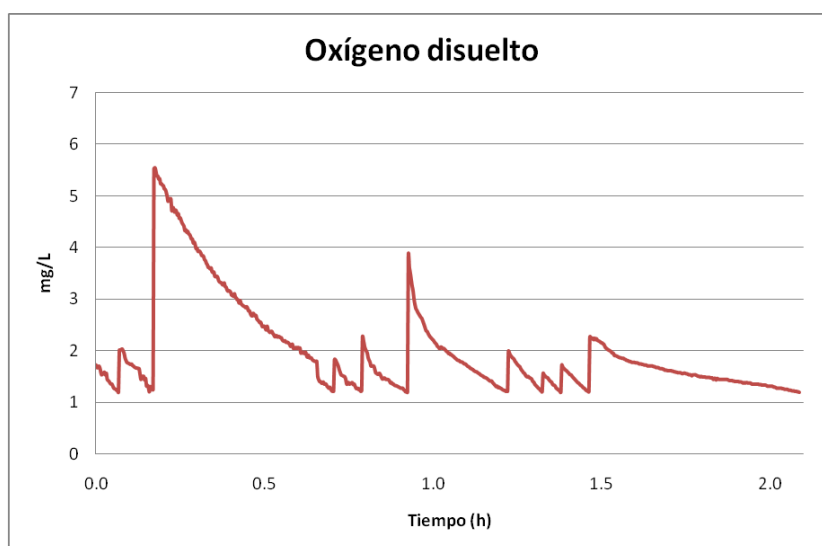


Figura 3. Concentración del OD en la segunda prueba respirométrica

Se puede observar con claridad en las figuras anteriores, como la biomasa consumía el oxígeno periódicamente y los sensores de OD activaban la bomba de aireación para oxigenar nuevamente el sistema, por ello al graficar se generaron esas oscilaciones. En la primer prueba efectuada se tuvo una concentración inicial de 2.81 mg/L de O_2 , que fue consumido en un espacio de 1.86 h; en la segunda se inicio con una concentración de 1.73 mg/L de O_2 y la prueba transcurrió en 2.08 h, aunque cabe destacar que al momento de la tercera aireación se reportó un incremento de oxígeno de 5.53 mg/L, igualmente en la sexta aireación se obtuvo un segundo aumento en el oxígeno de 3.87 mg/L; dicha prueba se realizó involuntariamente sin un total hermetismo en el reactor, que fue descubierto hasta avanzado el experimento,

localizándose en la tercera aireación intercambio de oxígeno atmosférico y se intentó reparar, no consiguiéndose del todo, por lo que se observa un segundo incremento del oxígeno.

La velocidad de consumo de oxígeno (OUR) se estimó determinando la pendiente en cada punto de aireación para cada prueba respirométrica como se puede observar en los gráficos de las Figuras 4 y 5.

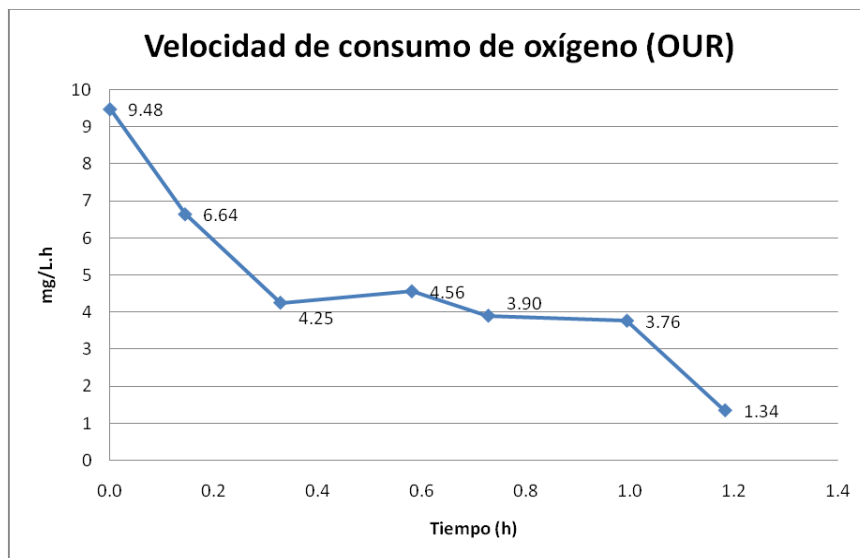


Figura 4. Velocidad de consumo de O₂ a lo largo de la primera prueba respirométrica

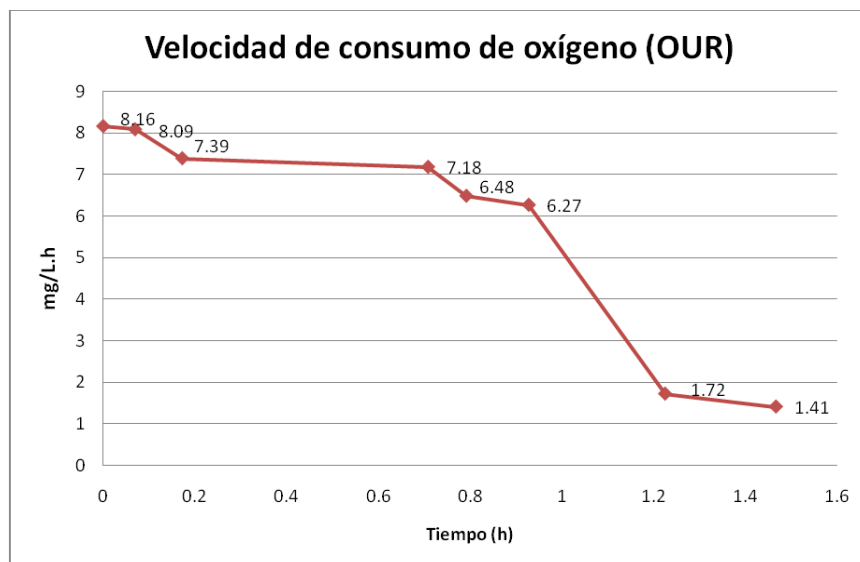


Figura 5. Velocidad de consumo de O₂ a lo largo de la segunda prueba respirométrica



Las pruebas realizadas en el respirómetro se realizaron para determinar el correcto funcionamiento del aparato, siendo clara una evolución distinta en ambas pruebas, donde en la primera es evidente el descenso del OD, mientras que para la segunda esté se mantenía debido al oxígeno atmosférico que interfirió en la prueba. Es necesario verificar en cada prueba que todos los componentes se encuentren correctamente instalados y sellados para evitar inconvenientes la presencia de oxígeno proveniente de la atmosfera.

11. Observaciones.

- En el artículo de Ekama, no especifica cómo fue que selecciono un volumen de 2.2 L de agua residual y 0.8 L de licor mezclado con concentración de 2400 mg/L de SSV. Con estos datos, que utilizó como ejemplo, obtuvo una F/M de 0.61. Por lo que considero no utiliza el LM sedimentado.
- Para adaptar las condiciones de la prueba de Ekama a nuestro experimento, se empleará un volumen de 1 L de agua residual y aproximadamente 100 ml de biomasa, para matraces de reacción de 1L.

12. Bibliografía.

- Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, G. V. R. (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Res.*, **18**, 91-114.
- Carmona, F. J; F. J. Vázquez, A. Martín, A. Chica. (2004). Diseño y construcción de un Respirómetro. XXV Jornadas de Automática. Ciudad Real. Universidad de Córdoba. 11p.
- Ziglio, G., Andreottola, G., Foladori, P. y Ragazzi, M. (2001) Experimental validation of a single –our method for wastewater RBCOD characterization. *Water Sci. Technol.*, **43**, 11, 119-126.