

EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL PERIODO DE OXIDACION SOBRE LA DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO DE AGUAS RESIDUALES PESQUERAS

Gerardo Suárez Álvarez; Rafael Valdés Herrera y Teresita Romero López

Centro de Investigaciones Pesqueras
5^{ta} Ave. y 246.. Barlovento. Santa Fe. Playa
Ciudad de La Habana
Cuba.

gerardo@cip.telemar.cu y tromero@cip.telemar.cu

ABSTRACT: This report intend to know, if BOD_5 of fishing industry waste waters, follows a similar and proportional behavior to different temperatures and from incubation times, where the oxidative processes of organic matter are experimentally developed and to obtain a mathematical equation that allows us to know the job stream necessary, when diminishing the experimental time, if we accelerated the processes by means of thermal increases; besides to determine which of the propose methodologies in the bibliography, is the one that explains better the phenomenon of the BOD completes and the deoxygenating constant, important parameters to design any type of system of treatment to the liquid waste waters of the fishing industry. Finding this relation, will be able to be diminished the working time and increase the number of analysis to make, which helped to obtain evaluations of the environmental quality in short periods of time, besides to represent a rationalization of the analytical working time.

Keywords: BOD, kinetics, waste waters, fishing industry, depuration.

INTRODUCCIÓN

Las actividades pesqueras en Cuba, producto de su avance sostenido, han favorecido al incremento de la producción de desechos líquidos industriales, que en su mayoría son vertidos a las zonas costeras, sin tratar o con un tratamiento incompleto, creando problemas en dichos cuerpos, donde habitan la mayoría de los ejemplares jóvenes. El objetivo de este trabajo es conocer, si la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), de las aguas residuales de la industria pesquera, sigue un comportamiento similar y proporcional en diferentes temperaturas y tiempos de incubación, donde se desarrollan experimentalmente los procesos oxidativos de la materia orgánica y obtener una ecuación matemática que nos permita conocer el flujo de trabajo necesario al disminuir el tiempo experimental. Al encontrar esta relación, se podrá disminuir el tiempo de trabajo y por tanto aumentar el número de análisis a realizar, lo cual ayudará a obtener

evaluaciones de la calidad ambiental en periodos cortos de tiempo, además de representar una racionalización del tiempo de trabajo analítico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de agua proceden de los residuales líquidos de varias empresas pesqueras cubanas, colectadas durante 8 horas en períodos de 45 a 60 minutos, constituyendo una muestra compuesta sin sólidos sedimentables. La conservación de las muestras se realizó según las normas del APHA (1992). La DBO, se determinó por el estándar de las diluciones, del APHA (1992); y FAO (1975), y el oxígeno disuelto por medio de un oxímetro de electrodo polarográfico. Todas las pruebas experimentales se realizaron hasta 5 días de incubación, a temperaturas de 20; 25; 30 y 35 °C. La metodología para evaluar la DBO ultima o carbonacea (L) y de la constante de desoxigenación (K), fueron según una reacción de primer orden, como describieron originalmente Reed y Theriauld, (1931); Thomas (1937) y Moons y Thomas (1950); cinética validada por Polprasert et al, (2004) para los residuales domésticos y por Romero (2005), para los residuales líquidos de la industria pesquera, así como el método de Woodvard (1953) para la reacción cinética de segundo orden, que Duncan (2004) generaliza. El análisis estadístico se realizó con una prueba de error estándar del estimado (Thomas y Kathandaraman, 1970), y con el paquete SigmaPlot 9.0, integrado al SigmaStat 3.11, (2004).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La DBO₅ a 20 °C, presentó un valor igual a 386.0 ± 2.0 mg/l, que se incrementó a 420.0 ± 9.5 mg/l a 25 °C; 500.0 ± 2.0 mg/l a 30.0 °C y a 735.0 ± 5.0 mg/l a 35.0 °C, (Tabla 1). Estos resultados confirman a Krenkel (1975), que explica como la DBO₅ se incrementa al aumentar la temperatura, porque los procesos de oxidación de la materia orgánica se aceleran con la temperatura, hecho revelado por Theriault (1927) y validado por Duncan (2004) para residuales domésticos:

La ecuación: $L_T = L_{20} (0.02^T + 0.60)$; donde: $L_T = \text{DBO}_5$ a la temperatura a ensayar; $L_{20} = \text{DBO}_5$ a 20 °C y $T = \text{Temperatura a ensayar}$, permite la DBO₅ a cualquier temperatura partiendo de los valores estimados para 20 °C

Tabla1. Valores medios, desviación estándar y límites de confianza para el 95% de probabilidad de la DBO₅

Temperatura (°C)	Promedio (mg/l)	Desviación estándar	Promedio LC
20.0	285.0	98.2	121.9
25.0	330.2	85.3	105.9
30.0	362.4	103.0	127.9
35.0	496.0	201.5	250.2

Pruebas con los residuales de tres empresas procesadora de langosta y pescado, a diferentes periodos de tiempo, (tabla 2), indican que la DBO_5 se incrementó al aumentar el periodo de incubación, estableciendo las ecuaciones siguientes que explican la correlación existente entre la DBO_5 y los periodos de incubación.

Tabla 2. Valores de la DBO_5 , a diferentes temperaturas y tiempo de incubación

Días	DBO			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
1	140	222	230	210
2	240	262	312	400
3	305	352	350	524
4	355	395	420	610
5	386	420	500	736

En la tabla 3, se muestran las ecuaciones que permiten estimar la DBO_5 , a diferentes temperaturas, sin haber terminado el periodo de incubación y representan un buen ajuste, según una prueba estadística de χ^2 .

Tabla 3. Ecuaciones para determinar la DBO_5 , a diferentes temperaturas.

Temperatura	Ecuación	R ²
20 °C	$DBO = 103.100 + (60.700 * \text{Días})$	0.956
25 °C	$DBO = 171.500 + (52.900 * \text{Días})$	0.962
30 °C	$DBO = 168.000 + (64.800 * \text{Días})$	0.989
35 °C	$DBO = 117.400 + (126.200 * \text{Días})$	0.981

Según estas igualdades, la DBO_5 a 20 °C, puede ser determinada en 4 días a 25 °C; en 3 días a 30 °C y en 2 días a 35 °C, con una certeza del 95% de probabilidad; proponiéndose se calcule la DBO_5 a 20 °C, por la vía rápida cuando se haga necesario,

multiplicando la DBO_5 a 35 °C por un factor de 0.965, derivado de las ecuaciones mostradas en la tabla anterior.

Experimentalmente se obtuvo la ecuación: $DBO_5 = 22.6 T - 111.0$; con un coeficiente de determinación de 0.93; que explica la DBO_5 según la temperatura de oxidación o de incubación. Mayor significación estadística se obtuvo para la ecuación estimada en este reporte que para la sugerida por Thieriault (1927). Se calcularon las constantes de desoxigenación (K), y las DBO ultimas (L), para cada proceso según el método de los cuadrados mínimos de Reed y Theriault (1931); momentos de Moore y Thomas (1950); así como el de la pendiente de Thomas (1937), que Mara (1980), sugiere para los climas calidos como una reacción de primer orden y el método de Woodward (1933), descrito por Polprasent et al, (2004), para la reacción de segundo orden. Los valores que se muestran en la tabla 4, demuestran que el método de la pendiente de Thomas ofrece un sub estimado de K y sobreestima la L, por lo que debe emplearse la igualdad de la reacción de primer orden, en que el diferencial del coeficiente dL/dt es la tasa a la cual la materia orgánica es oxidada: Ecuación de primer orden: $Y_t = L_t (1-10^{-kt})$

Donde:

Y_t = DBO a un tiempo t

L = DBO ultima carbonacea

K = Constante de desoxigenación

Tabla 4. Constantes de desoxigenación (K), considerando las reacciones de primer y segundo orden, así como la DBO última (L), según los métodos indicados

°C	1		2		3		4	
	K	L	K	L	K	L	K	L
20	0.158	460	0.165	460	0.121	511	$3.3 \cdot 10^{-4}$	722
25	0.254	435	0.240	155	0.011	2283	$14.6 \cdot 10^{-4}$	503
30	0.220	505	0.217	520	0.210	656	$10.7 \cdot 10^{-4}$	582
35	0.097	1078	0.096	1083	0.100	1039	$0.7 \cdot 10^{-4}$	1960
1. Moore y Thomas (1950), 1. Thomas (1937), 3. Reed y Theriault (1931) y Woodward (1933)								

Cuando el valor de k es igual o menor a 0.20 y la incubación se realiza a 20 °C, debe emplearse la ecuación de segundo orden:

t

$Y_2 =$

$$1/KL^2 + t/L$$

Donde:

Y₂ = DBO a un tiempo t

L = DBO ultima carbonacea

K = Constante de desoxigenación

T = Tiempo de incubación

Cuando K, procede del calculo de una reacción de primer orden, posee un valor mayor a 0.20, por eso los valores calculados como segundo orden no resisten la prueba del error estándar del estimado y se decide que el mejor ajuste se alcanza con los métodos de Reed y Theriault (1971) y de los momentos de Moore y Thomas (1950). Las ecuaciones obtenidas para calcular cualquier DBO₅ a 20 °C, partiendo de un rango entre 25 y 35 °C, se presentan en la tabla 5.

Tabla5. Igualdades que permiten determinar cualquier DBO₅ a 20 °C, para un rango de 25 a 35 °C.

Temperatura	Ecuación	R ²
25 a 20 °C	DBO ₂₀ = 87.023 + (1.127 * DBO ₂₅)	0.959
30 a 20 °C	DBO ₂₀ = 48.809 + (0.922 * DBO ₃₀)	0.936
35 a 20 °C	DBO ₂₀ = 45.221 + (0.484 * DBO ₃₅)	0.986

Mediante un análisis multivariado se determinó la ecuación:

$$DBO_U = DBO_5 (0.02652)+T(48.943)-737.5$$

Que relaciona la DBO_U a 20 °C con las determinadas a 25; 30 y 35 °C; dando un coeficiente de determinación de 0.993 significativo para un 95% de probabilidad

CONCLUSIONES

1. Se determinó que la DBO₅ a 20 °C, de los residuales pesqueros puede ser estimada con muestras incubadas a menos de 5 días y a diferentes temperaturas de oxidación, para lo cual las ecuaciones determinadas para este trabajo ofrecieron una significación estadística aceptable ($\alpha=0.05$).
2. La ecuación multivariada estimada permite calcular la DBO ultima de los residuales líquidos de la industria pesquera

3. Las DBO_5 calculadas a 20; 25; 30 y 35 °C fueron iguales a 285.0 ± 98.2 ; 330.2 ± 85.3 ; 362.4 ± 103.0 y 496.0 ± 201.5 mg/l respectivamente, permitiendo estimar que a 35 °C, esta se torna semejante a la encontrada para 2 días
4. Las constantes de desoxigenación (K), encontradas, determinaron que la reacción de primer orden es la que explica mejor el proceso de la DBO carbonosa para estos residuales pesqueros.
5. Se determinó una K específica, que oscila alrededor de 0.16 y una L de 460 mg/l para la etapa carbonosa.

RECOMENDACIONES

Cuando se necesite obtener un estimado rápido del grado de contaminación de un residual de la industria pesquera, se recomienda emplear periodos de incubación de pocos días a temperaturas por encima de 20 °C, con las ecuaciones presentadas en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los laboratorios de las empresas pesqueras por la ayuda prestada en la toma de las muestras y en parte de los análisis que se realizaron en sus instalaciones, así como a los trabajadores de la biblioteca del CIP por la localización de la bibliografía básica necesaria para comprender este trabajo.

REFERENCIAS

- APHA 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Waters. Washington. American Public Health Association. D.C. 15th edition, APHA-AWWA-WPCP.: 1892 pp
- Duncan, M. 2004. Domestic waste water treatment in developing countries. Book for engineering. Pergamon press. 304 pp.
- FAO 1975. Manual of methods in aquatic environment research. Part. 1. Methods for detection, measurements and monitoring of water pollution. FAO. Fish. Tech. Paper. (137): 238 pp.
- Krenkel, P. 1973. Characterization of organic wastes: 41 pp. En: EPA. The development of design criteria for waste water treatment processes. Vanderbilt University.
- MANSKE D.M. y POLKOWSKI L.N. 1972. Evaluation of methods for estimating biochemical oxygen demand parameters. J. Water. Poll. Control. Fed. 44 (10):

1987-2000

Mara, D. 1980. Sewage treatment in hot climates. John Wiley & Son. N. York. 166 pp.

Moore L.J. y Thomas H.A. 1950. Simplified method for analysis of DBO data. Sewage and Industrial Wastes. 22(10): 1343-1355

Polprasent, M; Dissanayake, G. y Thanh, C. 2004. Bacterial die-off kinetics in waste stabilization ponds. Textos completos. <http://cepis.ops/oms.org/index.html>.

Consulta en línea. 20/11/2004

Reed L.J. y Theriault E.J. 1931. The statistical treatment of reaction-velocity data. I. Critical review of current methods of computations. J. Phys. Chem. 35: 673-689

Reed L.J. y Theriault E.J. 1931. The statistical treatment of reaction-velocity data. II. Least squares treatment of the unimolecular expression: $Y=L(1-L^{-kt})$. J. Phys. Chem. 35: 950-971

Romero, T. 2005. Uso de la microalga *Chlorella* spp. En la depuración de los residuales líquidos de la industria pesquera y su aprovechamiento. Tesis en opción del grado científico de Doctor en ciencias técnicas. ISPJAE. Fac. Ingeniería Civil. C. Habana. 210 pp.

SigmaStat 3.11, 2004. Sigma Stat User's Guide. Systat. Software, Inc. 856 pp.

Theriault E.J. 1927. The oxygen demand of polluted systems. Bull. U.S. Publ. Health services. 173: 141-143

Thomas H.A. 1937. The slope method of evaluating the constant of the 1st stage BOD curve. Sewage WHO. J. :425-430

Thomas H.A. y Kathandaraman V. 1970. Fitting first and second order reactions equations to stream data. Water and Sewage Works. 117 (8): 276-278

Woodward R.L. 1953. Deoxygenation of sewage. A discussion. Sew. And Ind. Wastes. 25(8): 918-925