

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 ÁREA DE TRABAJO

La planta piloto experimental empleada en esta investigación se instaló en el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Cataluña. El laboratorio dispone del material necesario para la construcción de prototipos de sistemas de depuración de aguas, así como de instalaciones para la captación, transporte y almacenamiento del agua residual urbana. Además, cuenta con un laboratorio de análisis químicos y bacteriológicos adecuadamente equipado. Asimismo, se contó con la colaboración del Departamento de Química Ambiental del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

4.2 INSTALACIONES EXPERIMENTALES

El sistema de tratamiento empleado en este estudio se ha estructurado en dos bloques, según su función dentro del proceso de depuración del agua residual urbana:

1. Instalaciones de captación, transporte y almacenamiento.
2. Planta piloto de fangos activados de flujo continuo.

La Figura 4.1 ilustra un esquema de las instalaciones empleadas a lo largo del estudio.

4.2.1 Instalaciones de Captación, Transporte y Almacenamiento

Captación y transporte del agua residual urbana

La captación del agua residual urbana se realizó desde un pozo de bombeo ubicado en la calle Gran Capitán y conectado al sistema de alcantarillado de la ciudad de Barcelona, específicamente en el barrio de Pedralbes. El equipo de obras del Servei de Clavegueram del Ajuntament de Barcelona construyó una derivación de la alcantarilla y un pozo de bombeo. Las dimensiones del pozo son de 0,7 x 0,7 m², con una profundidad de 1 m por debajo del nivel de la alcantarilla (Figura 4.2).

En el interior del pozo se encuentra instalada una electrobomba sumergible modelo Piranha 17-2 de la marca ABS, capaz de impulsar un caudal de 2 L/s a una altura de 18 m de columna de agua. La potencia del eje del motor es de 1,6 kW, mientras que la absorbida por la bomba es 2,2 kW como máximo. La bomba dispone de un mecanismo triturador situado justo antes del rodete impulsor, a fin de prevenir la obstrucción de la misma y de la tubería de impulsión. Además, dispone de una válvula antiretorno para mantener la bomba cebada.

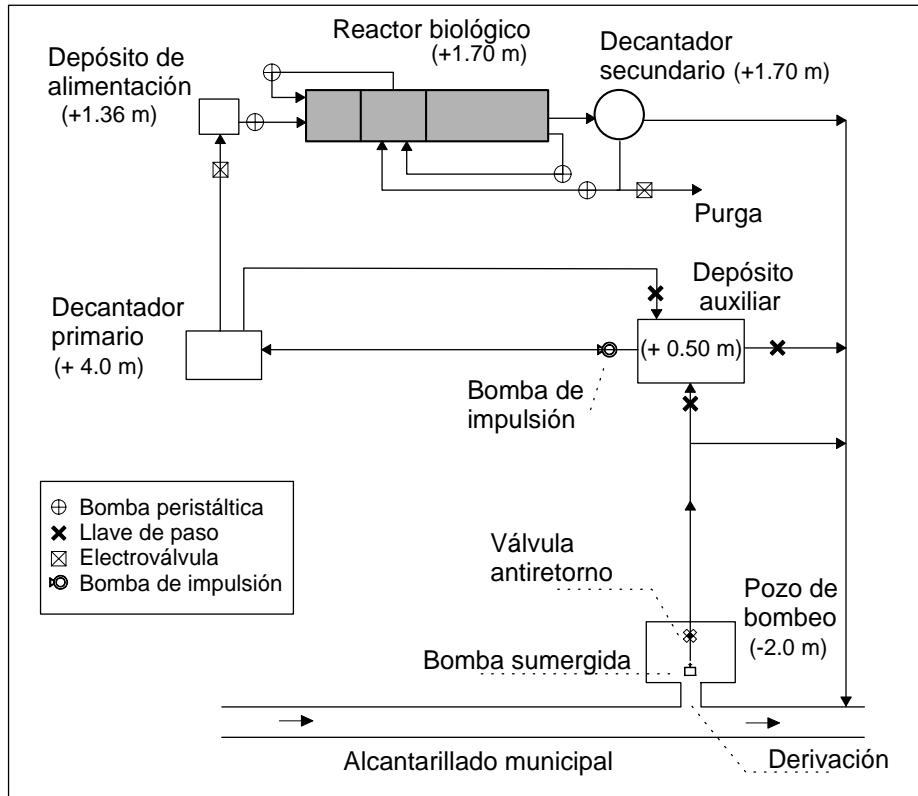


Figura 4.1 Esquema de las instalaciones utilizadas en el estudio.

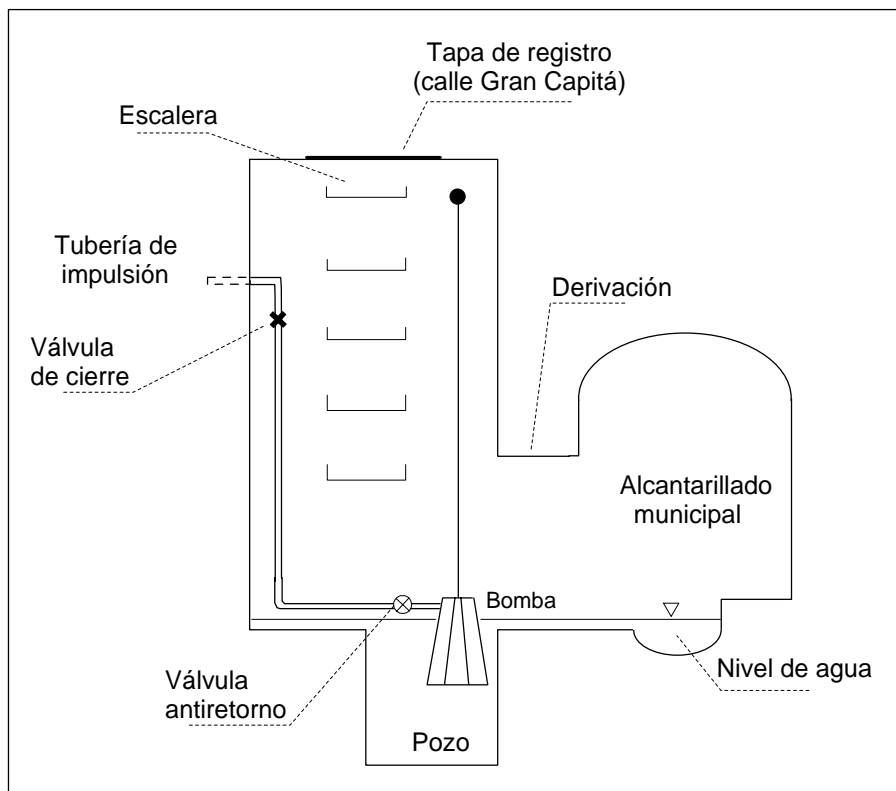


Figura 4.2 Esquema del pozo de bombeo (adaptado de García, 1996).

El agua residual bombeada se transportó al laboratorio mediante una tubería de PVC de 63 mm de diámetro nominal y una presión admisible de 400 kPa. Previo a la entrada al depósito auxiliar ubicado en el laboratorio, existe una derivación que permite el retorno del agua a la alcantarilla, en el caso de que su aspecto visual no sea el propio de un vertido urbano típico, como por ejemplo, exceso de hojas o arenas, coloración inapropiada por tintes u otros productos no identificados.

Inicialmente, el ARU se captó diariamente durante los días laborables entre las 8:30 y las 9:00 horas de la mañana hasta mediados del mes de mayo. Posteriormente, el agua se bombeó entre las 11:00 y las 12:00 horas; este cambio se debió a la calidad observada en la carga del ARU. Durante los fines de semana, el agua residual se recogió alrededor de las 12:00 horas.

Almacenamiento del agua residual urbana

El agua residual urbana proveniente del pozo se almacenó en el laboratorio dentro un depósito auxiliar de forma rectangular ($1,2 \times 0,7 \times 0,6 \text{ m}^3$), fabricado de poliéster y con una capacidad aproximada de 500 L. Su función consistió en retener los sólidos más gruesos que pudieran obstruir las tuberías de alimentación al reactor, así como en controlar visualmente el agua recogida del pozo. El ARU se mantuvo agitada mediante la fuerza de choque propia del llenado. El tiempo de estancia del agua en este depósito fue tan sólo el necesario para llenarlo (aproximadamente 10 min), evitando de esta manera la reducción de la carga de sólidos y de la DQO afluentes. A 100 mm de la base se encontraba la tubería de impulsión hacia el tanque de almacenamiento o decantador primario. El bombeo hacia el decantador primario se realizó mediante una bomba PC-1035 de la marca Roca, que trabajaba a una velocidad de giro de 2670 rpm, con una potencia de 0,12 kW. La tubería de impulsión es de poliamida de 20 mm de diámetro interior.

El depósito de almacenamiento o decantador primario se encuentra a 4 m de altura. Es un tanque rectangular tapado ($0,90 \times 0,55 \times 0,40 \text{ m}^3$) fabricado con poliéster y con una capacidad útil aproximada de 180 L. El ARU se introducía por la parte superior del tanque a través de un orificio en la tapa del mismo. El llenado estuvo controlado mediante un dispositivo eléctrico interruptor con una boya de nivel. Dispone de un vertedero que permite retornar el agua de exceso al depósito auxiliar, así como de una salida en la base, regulada por una llave de paso, que permite vaciar el depósito para proceder a su limpieza.

En la base del decantador primario se encuentra conectada una tubería de poliuretano de 10 mm de diámetro interior, que conduce por gravedad el agua residual decantada hacia el depósito de alimentación del reactor biológico. La Figura 4.3 presenta un esquema del depósito auxiliar y del decantador primario.

Para evitar que el agua almacenada alcanzase condiciones anaerobias durante su retención en el decantador primario, se emplearon dos estrategias dependiendo del período de estudio. Durante parte del primer período de estudio (octubre de 1997-febrero de 1998) el ARU del decantador primario se mantuvo aireada, mediante una bomba de aire modelo D-2 de la marca Siroco con dos difusores en forma de piedra porosa tipo pecera. Esta decisión se tomó basándose en un estudio realizado previamente en este mismo lugar de trabajo (Escaler, 1997) y en las observaciones con microscopio óptico del líquido de mezcla, que pusieron de manifiesto la presencia de bacterias sulfato reductoras. La aireación se suprimió posteriormente, y en su lugar se colocó un sistema de agitación eléctrico (dos aspas conectadas a un motor asíncrono reductor de 40 rpm de la marca Crouzet), a fin de evitar una segunda sedimentación de la materia orgánica en

suspensión, y así mantener la aportación de la DQO biodegradable afluyente al sistema de tratamiento.

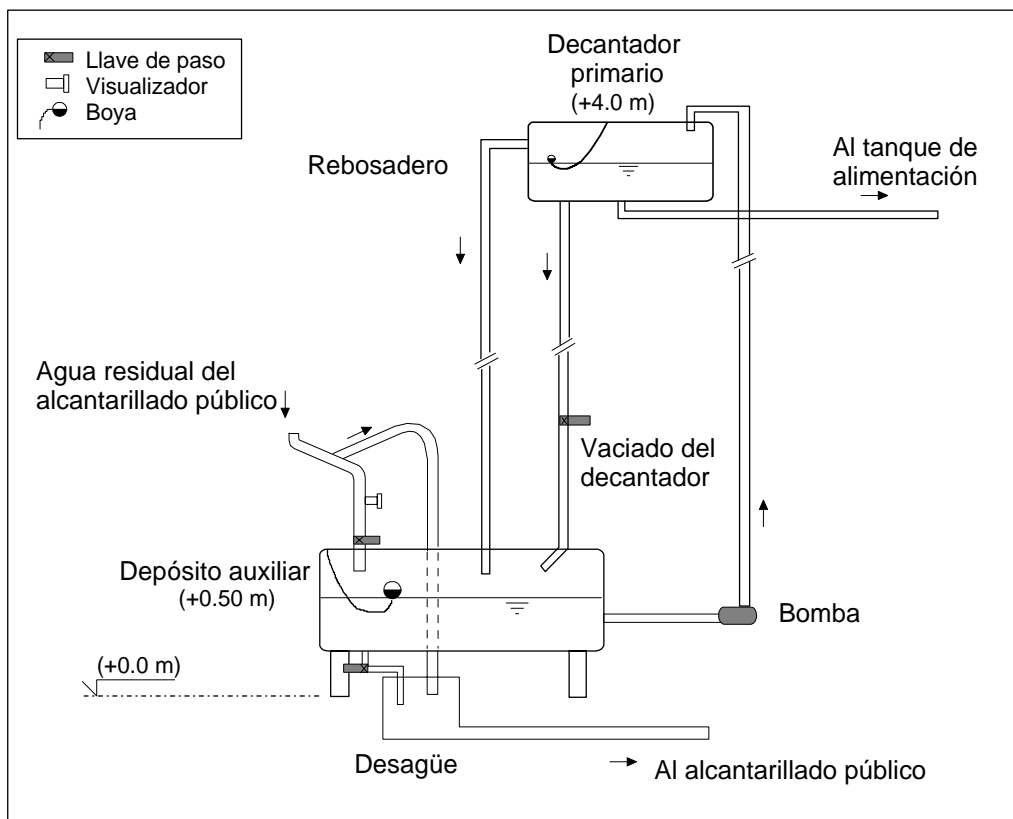


Figura 4.3 Esquema de la instalación del decantador primario y del depósito auxiliar.

Depósito de alimentación del reactor biológico

El depósito de alimentación consistía de un tanque rectangular de PVC ($0,20 \times 0,37 \times 0,27 \text{ m}^3$) con una capacidad útil de 15 L y cuyo llenado durante el primer período de estudio (abril de 1997-julio de 1998) se reguló con una boya.

Posteriormente, y debido a la constante obstrucción de la boya, este mecanismo se sustituyó por una electroválvula Artika modelo 063. La electroválvula se accionaba mediante un reloj digital programable modelo 172.410 de la marca Dinuy, con un tiempo mínimo de programación de 1 min y un máximo de 24 h. Este temporizador permitía mantener el depósito lleno de acuerdo con la demanda de agua ejercida por dos reactores biológicos que trabajaban simultáneamente en las instalaciones del laboratorio (un reactor de flujo discontinuo (RBS) utilizado en otra tesis doctoral y un reactor de flujo continuo (VIP) objeto de esta investigación).

La función del depósito de alimentación fue amortiguar la presión del agua debida a la altura del decantador primario (+4,00 m) y homogeneizar el afluyente a los dos reactores biológicos conectados al mismo. En la Figura 4.1 se indica la cota de los diferentes depósitos y la del reactor biológico.

El depósito de alimentación se mantuvo constantemente agitado, mediante unas paletas rectangulares de metacrilato conectadas al eje de un motor síncrono de 10 rpm

de la marca Crouzet modelo 82.344.0, a fin de evitar una nueva decantación de la materia en suspensión. El eje transmisión del movimiento de rotación del motor a las aspas era de acero inoxidable para evitar que reaccionase con el ARU, tenía un diámetro de 5 mm y estaba unido a las aspas con un tornillo, también de acero inoxidable.

La salida de agua residual se realizaba mediante una tubería de silicona de 10 mm de diámetro interior conectada en un punto a 20 mm del fondo del tanque y dotada de una desviación en "T", a fin de distribuir el agua del tanque hacia los dos reactores biológicos conectados en paralelo. La tubería correspondiente al reactor biológico de este estudio (VIP) se conectaba a una bomba peristáltica tipo *L/S Quick Load* de la marca Masterflex (modelo 7021-20) para regular el caudal afluente a la planta.

4.2.2 Planta Piloto-Experimental de Fangos Activados de Flujo Continuo

Reactor biológico

El reactor biológico se diseñó siguiendo la configuración del proceso VIP (Virginia Initiative Plant) desarrollado y patentado como una patente de dominio público por la Hampton Roads Sanitation District (HRSD) en Norfolk, Virginia, Estados Unidos, cuyo esquema se muestra en la Figura 4.4 (Daigger *et al.*, 1987; HRSD, 1988).

La planta piloto estaba compuesta por tres reactores consecutivos de fangos activados y un decantador secundario. El reactor biológico, de forma rectangular, fue construido de metacrilato con paredes de 10 mm de espesor, soldadas con cloruro de cianocrilato. La Figura 4.5 muestra un esquema de la planta piloto en la que se indican sus dimensiones y los dispositivos de entrada y salida del agua, así como los conductos de recirculación.

El reactor tenía una superficie de 0,16 m², una profundidad del agua de 0,23 m y un volumen útil de 36 L (ver sección 4.3). Estaba provisto de paredes internas móviles para permitir la variación del volumen de sus tanques, a fin de ajustarse a las necesidades de depuración requeridas. La Figura 4.6 muestra la geometría de las compuertas y las aspas del reactor.

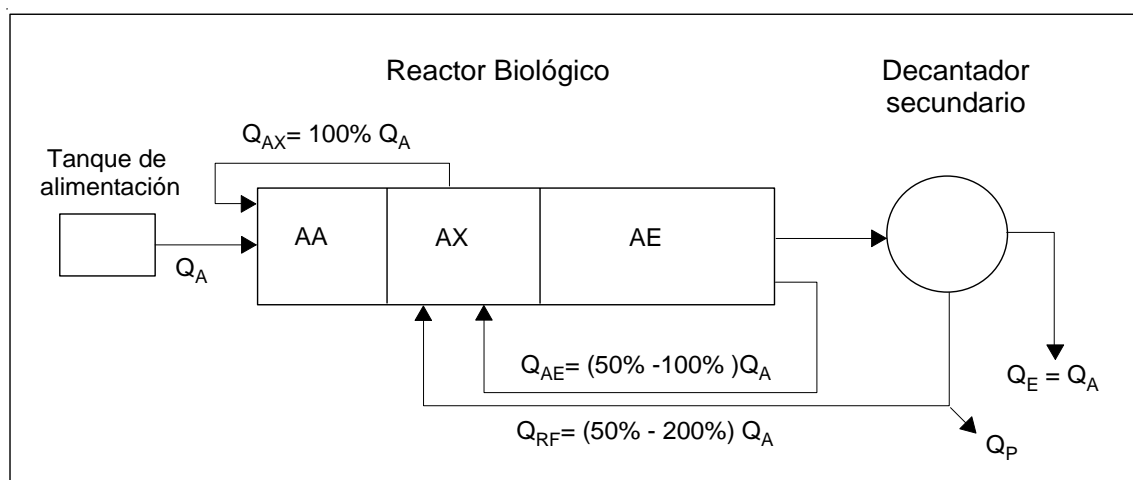


Figura 4.4 Configuración del proceso VIP (adaptado de Daigger *et al.*, 1987).

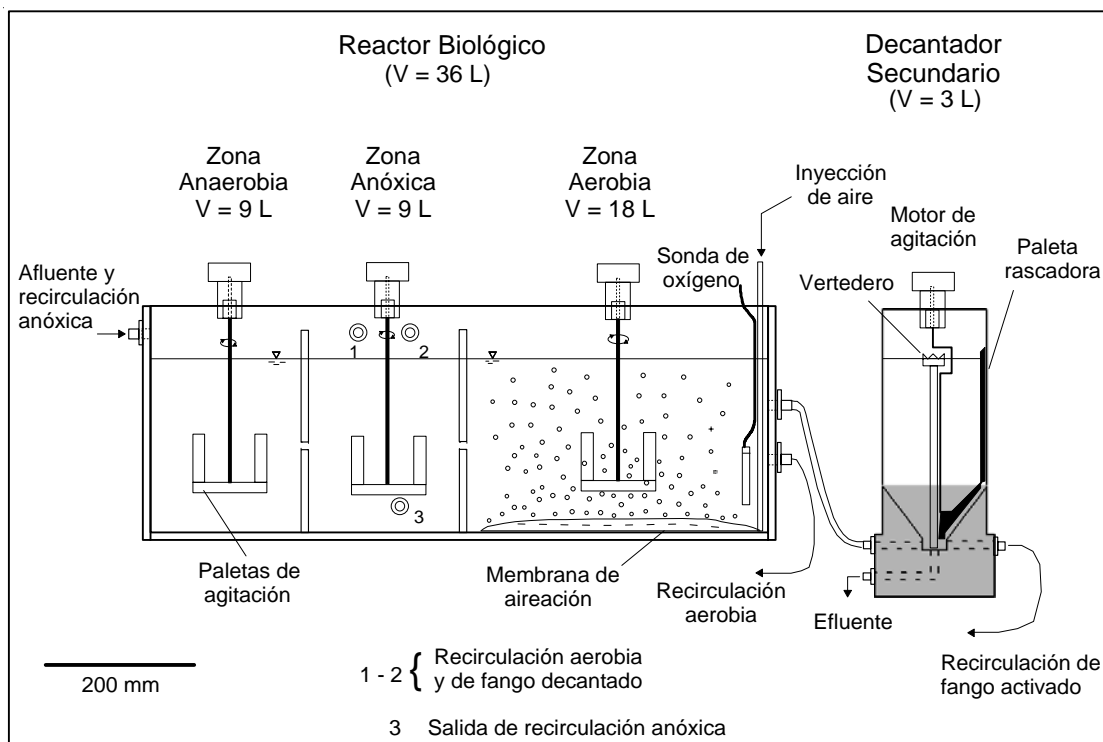


Figura 4.5 Esquema de la planta piloto, configuración del primer período de estudio.

Las zonas anaerobia y anóxica (primer y segundo tanque) tenían 9,0 L de capacidad útil cada una, y disponían de equipos de agitación para mantener el líquido de mezcla (LM) en suspensión, sin necesidad de introducir oxígeno. La zona aerobia tenía un volumen útil de 18 L, disponía de un agitador y de un dispositivo de inyección de aire mediante membrana de burbuja fina, para facilitar la disolución del oxígeno en el líquido de mezcla.

La agitación del líquido de mezcla de cada reactor se realizó mediante dos aspas rectangulares de metacrilato ($50 \times 117 \text{ mm}^2$), sujetas con un tornillo de acero inoxidable a un eje acoplado a un motor eléctrico marca Crouzet modelo 82.344.0 que giraba a 10 rpm, en el caso de los tanques anaerobio y anóxico, y a 30 rpm en el tanque aerobio (Figura 4.6).

La aireación del líquido de mezcla en el tanque aerobio se realizó mediante dos mecanismos diferentes, dependiendo del período de estudio. Durante el primer período, la aireación se realizó introduciendo aire a presión (4-5 kPa) a través de una membrana de polietileno de media densidad (EDPM) de 1,5 mm de espesor provista de poros finos, de donde salían pequeñas burbujas ($\varnothing \leq 2 \text{ mm}$) que en su ascenso facilitaban la disolución del oxígeno. La membrana se colocó en un marco rectangular ($350 \times 190 \text{ mm}^2$) que la mantenía fija en el fondo del tanque. Posteriormente (marzo de 1999-diciembre de 1999), y debido al envejecimiento de la membrana, ésta se sustituyó por cuatro difusores porosos tipo tuberías flexibles y colocados en las esquinas del tanque aerobio.

El caudal de aire fue de 7,8 L/min inyectado mediante 2 bombas Sirocco modelo D-2, conectadas con tubos de silicona de 5 mm de diámetro interior a un matraz Kitasato que funcionaba como dispositivo antiretorno, evitando así que el líquido del tanque que pudiera ser succionado llegase a las bombas.

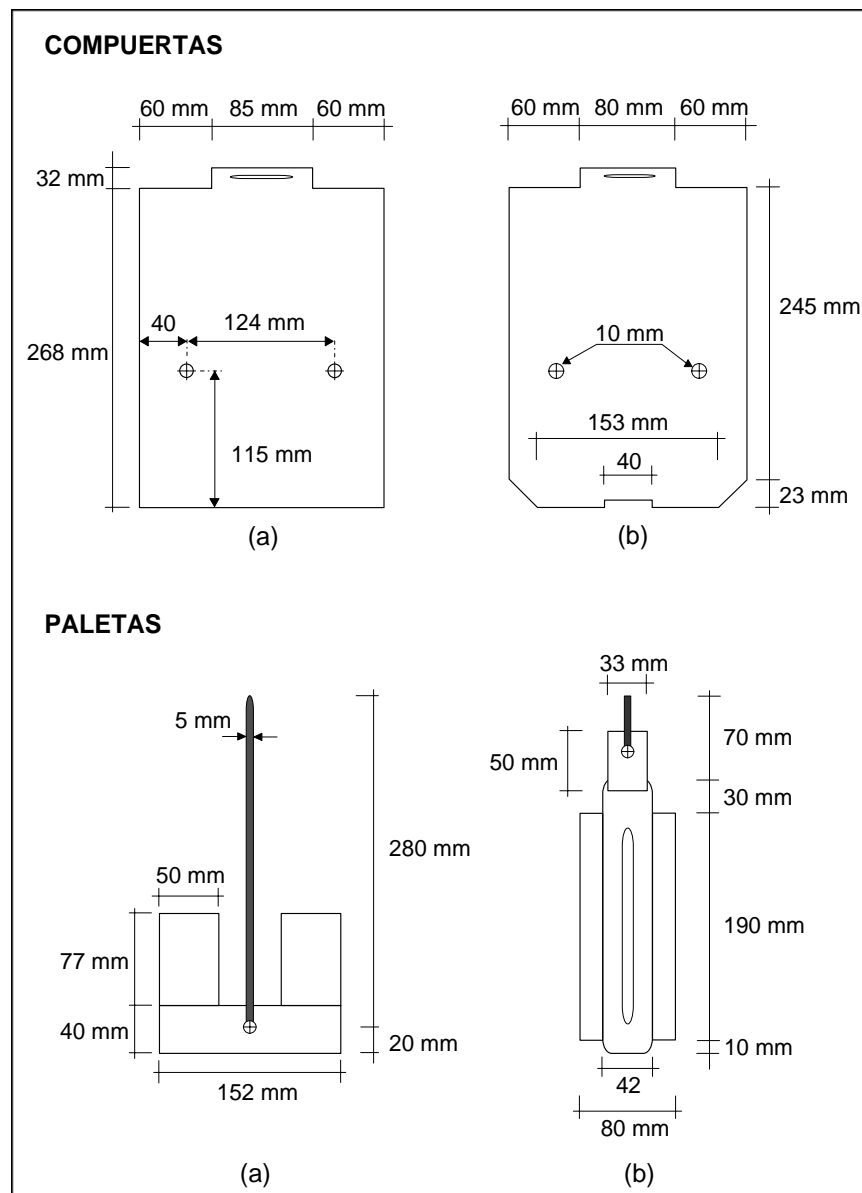


Figura 4.6 Geometría de las compuertas y las aspas empleadas en el reactor. Elementos usados según período de estudio: (a) primero, (b) segundo.

La concentración de oxígeno disuelto (OD) en el líquido de mezcla se reguló mediante un sensor YSI modelo 57 equipado con un electrodo tipo Clark (detector polarográfico) recubierto con una membrana permeable fina (teflón FEP de 0,0025 mm de espesor) que permite la entrada de oxígeno. El equipo tiene tres escalas de medida (0 a 5, 0 a 10 y 0 a 20 mg O₂/L), con una precisión de ± 1% del valor de fondo de escala a la temperatura de calibración (± 0,1 mg O₂/L en la escala de 0 a 10 mg O₂/L). La compensación por temperatura es automática, siendo de ± 1% de la lectura del oxígeno disuelto para mediciones efectuadas dentro de ± 5°C de la temperatura de calibración. El electrodo permaneció sumergido en el líquido de mezcla, sujeto en el interior de un soporte que lo protegía de cualquier golpe y que evitaba que las burbujas llegasen directamente hasta él pudiendo provocar interferencias. El electrodo se colocó en una esquina del tanque aerobio, adosado a la pared y a unos 20 mm del fondo.

El sensor de oxígeno y las bombas de aire se conectaron a un medidor-controlador B&C Electronics modelo BC 7615. El controlador trabaja a una escala de 0 a 20 mA, proporcional a la escala de lectura del oxímetro (0 a 5, 0 a 10 y 0 a 20 mg O₂/L), y se acciona mediante un relé con función PID (Proportional-Integral-Derivative). El controlador reguló el suministro de oxígeno dentro de un intervalo prefijado (1,5-2,0 mg O₂/L) mediante el relé que actuaba sobre las bombas de aire. De esta manera fue posible mantener un nivel de oxígeno relativamente constante, asegurando la estabilidad del proceso biológico. La Tabla 4.1 presenta las características de los instrumentos utilizados para el control del proceso.

Las variaciones del OD se registraron mediante una placa de adquisición de datos conectada al amplificador de salida del sensor de oxígeno. Esta placa se compone de un módulo y una interfaz AD12 de la marca Lipsoft Electronics, con conversión analógico-digital de 12 bits, conectada al puerto paralelo de un ordenador personal.

Tabla 4.1. Características técnicas de los equipos y sensores acoplados al reactor biológico.

Aparato	Marca	Modelo	Características
Motor de agitación	Crouzet	82.344.0	10 y 30 rpm, 220V, 50 Hz, 3 W
Bomba de aire	Sirocco	D-2	220V, 50 Hz, 3 W
Bomba peristáltica y controlador	Masterflex	7021-20 7554-60	10-120 rpm, 220V, 50 Hz
Electroválvula	Artika	063	Presión de trabajo: 0-0,7 bar Pas ½", 220V, 50 Hz, 20W
Temporizador	Denuy	172.410	Programación diaria (rango 1 min – 24 h)
Sensor de OD	YSI	57	Electrodo de Clark (precisión ± 1% de lectura de OD para ± 5°C de temperatura de calibración)
Controlador de OD	B&C electronics	BC 7615	0-20 mA. Regulador proporcional PID autoajustable con acción directa e inversa.
Placa de adquisición de datos	Lipsoft Electronics	Lipsoft-AD12	Módulo AD12, conversión analógico-digital de 12 bits

El bombeo del afluente, así como el de las distintas recirculaciones, se realizó mediante cuatro bombas peristálticas tipo *L/S Quick Load* de la marca Masterflex (modelo 7021-20) con capacidad de giro entre 10 y 120 rpm, que empleaban tuberías de silicona de 5 mm de diámetro interior conectadas a otras de 8 mm que conducían el agua hasta los distintos tanques. La tubería de silicona se eligió por su flexibilidad y resistencia al ambiente agresivo del agua residual, así como por su escasa obturación. Dada la imprecisión del mecanismo regulador de caudal (numeración de 0 a 10) fue necesario calibrar las bombas, determinando los caudales en función de un parámetro fácilmente medible (voltaje (Vcc)). Se construyó un voltímetro que se conectó a la alimentación de las bombas, a fin de medir el voltaje del motor de la bomba en cada punto de la escala, estableciéndose para cada una de ellas una recta de regresión de los caudales en

función del voltaje. Esta recta debía ser ajustada siempre que se cambiaban las tuberías (Apéndice A).

Durante el primer período de estudio, la purga del exceso de fango del sistema se llevó a cabo desde el tanque aerobio, que disponía de un tubo de metacrilato sumergido y conectado a una tubería de silicona de 8 mm de diámetro interior. Esta tubería estaba conectada a una electroválvula Artika modelo 063, accionada con un reloj digital programable que permitía realizar la purga en el momento deseado. Durante la segunda fase de estudio, la purga se realizó desde el decantador secundario, mediante una tubería conectada al flujo de recirculación del fango decantado.

Con el fin de asegurar el funcionamiento automático de la purga del exceso de fango durante todo el estudio, se dispuso de un temporizador programable. Para ello se utilizó un reloj digital de la marca Dinuy modelo 172.410, con un rango de funcionamiento variable entre un mínimo de programación de 1 min hasta un máximo de 24 h.

El efluente del reactor aerobio se transfería al decantador secundario a través de una tubería de silicona de 8 mm de diámetro interior. El punto de salida se encontraba a unos 150 mm de la base del tanque aerobio y centrado horizontalmente (Figura 4.5).

Decantador secundario

El decantador secundario se construyó con metacrilato y PVC, de forma circular y con un volumen de 3,5 L. La Figura 4.7 muestra un esquema del decantador con sus dimensiones y morfología. La entrada del líquido de mezcla se realizaba por un lateral en su base cónica, mientras que el efluente se evacuaba por un rebosadero central con perfil dentado en forma de sierra. A la misma altura del orificio de entrada y en el lado opuesto, el decantador disponía de una salida con tubo de silicona de 13 mm de diámetro interior, por donde se recirculó el fango decantado hacia el reactor anóxico. El decantador tenía acoplado un rascador giratorio de las paredes para impedir el desarrollo de biopelícula en su superficie; asimismo giraba en el fondo para evitar la acumulación excesiva del fango y la obstrucción del orificio de salida. Este dispositivo era accionado por un motor monofásico de la marca Crouzet de 1 rpm y disponía de dos barras longitudinales de metacrilato que cortaban el fango acumulado en el rascador.

4.2.3 Mantenimiento de las instalaciones utilizadas

El mantenimiento y la conservación de las instalaciones utilizadas a lo largo del estudio se realizaron mediante un control diario del correcto funcionamiento de cada componente del proceso. Se incluyó la limpieza de los componentes que estaban en contacto directo con el ARU y el LM, el calibrado de los aparatos, la reparación o reemplazo de los componentes averiados y la revisión rutinaria de los equipos del proceso. A continuación se detallan todas las tareas de mantenimiento y su frecuencia de realización:

Revisiones diarias:

1. Vaciado y limpieza del depósito auxiliar y llenado con ARU procedente de la alcantarilla.
2. Llenado del depósito de almacenamiento.
3. Revisión de la boya del depósito de alimentación, o de la electroválvula y temporizador empleados en la regulación del llenado, según el período de estudio.

4. Control de las bombas peristálticas, del regulador de voltaje de las bombas, de los motores de agitación y de las conexiones eléctricas.
5. Revisión y ajuste, en caso necesario, de los diferentes caudales (afluente, efluente, recirculaciones y purga).
6. Revisión del nivel del líquido en el reactor.
7. Revisión de las tuberías que transportaban el ARU y el LM.
8. Revisión de la electroválvula y temporizador que regulaban la purga de fango.
9. Control del volumen de purga diario.
10. Revisión del nivel de fango en el decantador secundario y ajuste del caudal de recirculación de fango (RF).
11. Limpieza del electrodo de OD y del soporte.
12. Revisión del correcto funcionamiento del controlador de OD.
13. Revisión y limpieza de posibles pérdidas de agua alrededor de la planta piloto.

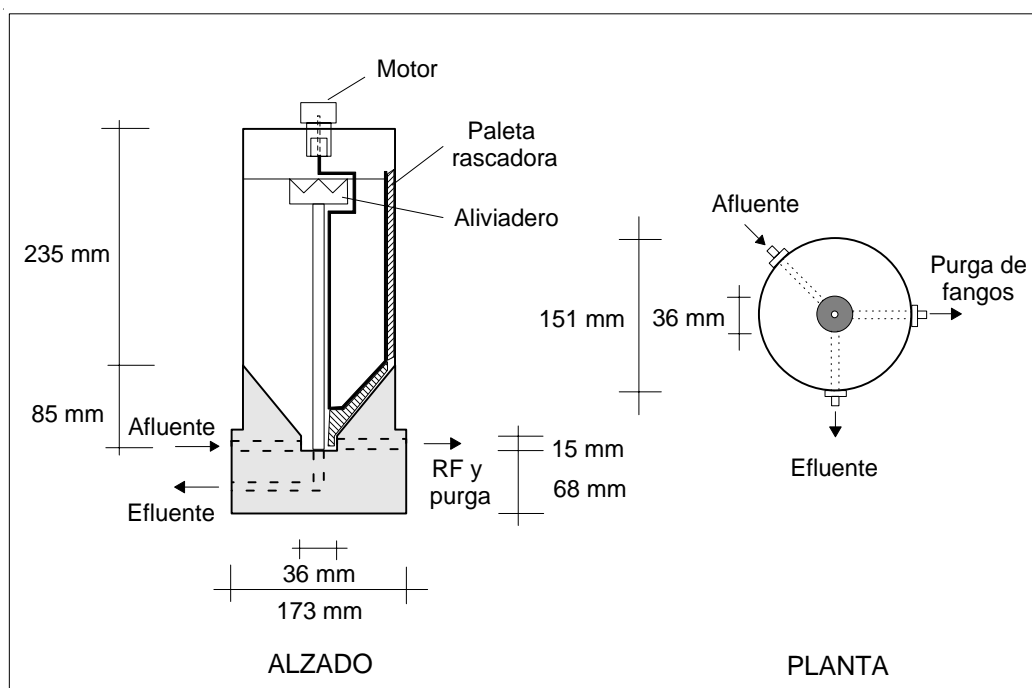


Figura 4.7 Esquema del decantador secundario.

Revisiones semanales

1. Limpieza de la superficie de la membrana de aire o de los difusores de aire, respectivamente según el período de estudio.
2. Limpieza de las paredes del reactor.
3. Limpieza de las paredes del depósito de alimentación.
4. Limpieza de la boya del depósito de alimentación.
5. Reemplazo de las tuberías de silicona unidas a las bombas peristálticas.
6. Cambio de la membrana de teflón del electrodo de OD modelo YSI-57. Calibración del sensor de OD al aire (saturado de humedad).
7. Limpieza interna de las electroválvulas utilizadas en el proceso.

Revisiones mensuales

1. Limpieza del exceso de fango acumulado en el decantador primario.

2. Cambio de los difusores de aire empleados en el decantador secundario, durante el primer período de estudio.
3. Revisión y desarenado del pozo de captación de ARU.

4.3 DISEÑO HIDRÁULICO DEL REACTOR BIOLÓGICO

El diseño de la planta experimental se basó en los principios teóricos del funcionamiento del proceso VIP, tal como se indicó en el Capítulo 3, y en los principios del diseño de reactores biológicos en general. Las exigencias de diseño se pueden formular así:

1. Crear tres zonas con diferentes condiciones ambientales (anaerobia, anóxica y aerobia).
2. Proteger la zona anaerobia de la presencia de oxígeno y de nitratos.
3. Evitar zonas muertas (flujo ≈ 0).
4. Conseguir mezcla completa del líquido en los tanques.
5. Evitar sedimentación en los tanques y en las tuberías.
6. Utilizar aireación de gran superficie y burbuja fina.
7. Posibilitar la variación de los volúmenes de los tanques para poder modificar los tiempos de detención hidráulica de cada uno.
8. Facilitar el mantenimiento y la limpieza.

La Tabla 4.2 resume los valores utilizados inicialmente para calcular el volumen útil total del reactor y los volúmenes específicos de cada zona del mismo.

Tabla 4.2. Parámetros básicos para el diseño del reactor biológico (Sedlak 1991, Metcalf y Eddy 1995, Neethling 1995) .

Parámetro	Unidad	Valor
Caudal afluente (Q_A)	L/h	2 - 4
Tiempo de retención celular o sólidos (TRS)	d	5 - 10
Tiempo de retención hidráulico total (TRH)	h	6,5 - 12
• zona AA	h	1 - 2
• zona AX	h	1 - 2
• zona AE	h	4 - 8
Coefficiente de respiración endógena (K_d)	d^{-1}	0,03 – 0,06
Coefficiente de producción máxima (Y)	mg MES/mg DBO ₅	0,50 – 0,60
Sólidos suspendidos del LM (MES)	mg/L	1500 - 3000
DBO ₅ en el afluente	mg/L	170
DBO ₅ requerida en el efluente	mg/L	20
Rendimiento de eliminación del proceso	%	93

El reactor se diseñó basándose en estos datos y teniendo en cuenta los puntos anteriormente mencionados. El resultado fue un reactor biológico con un volumen total de 48,6 L y una superficie específica de 0,16 m². El volumen útil de los dos primeros tanques fue de 9 L, mientras que el del tanque aerobio fue de 18 L. La Figura 4.8 muestra un esquema de la morfología y las dimensiones del reactor biológico.

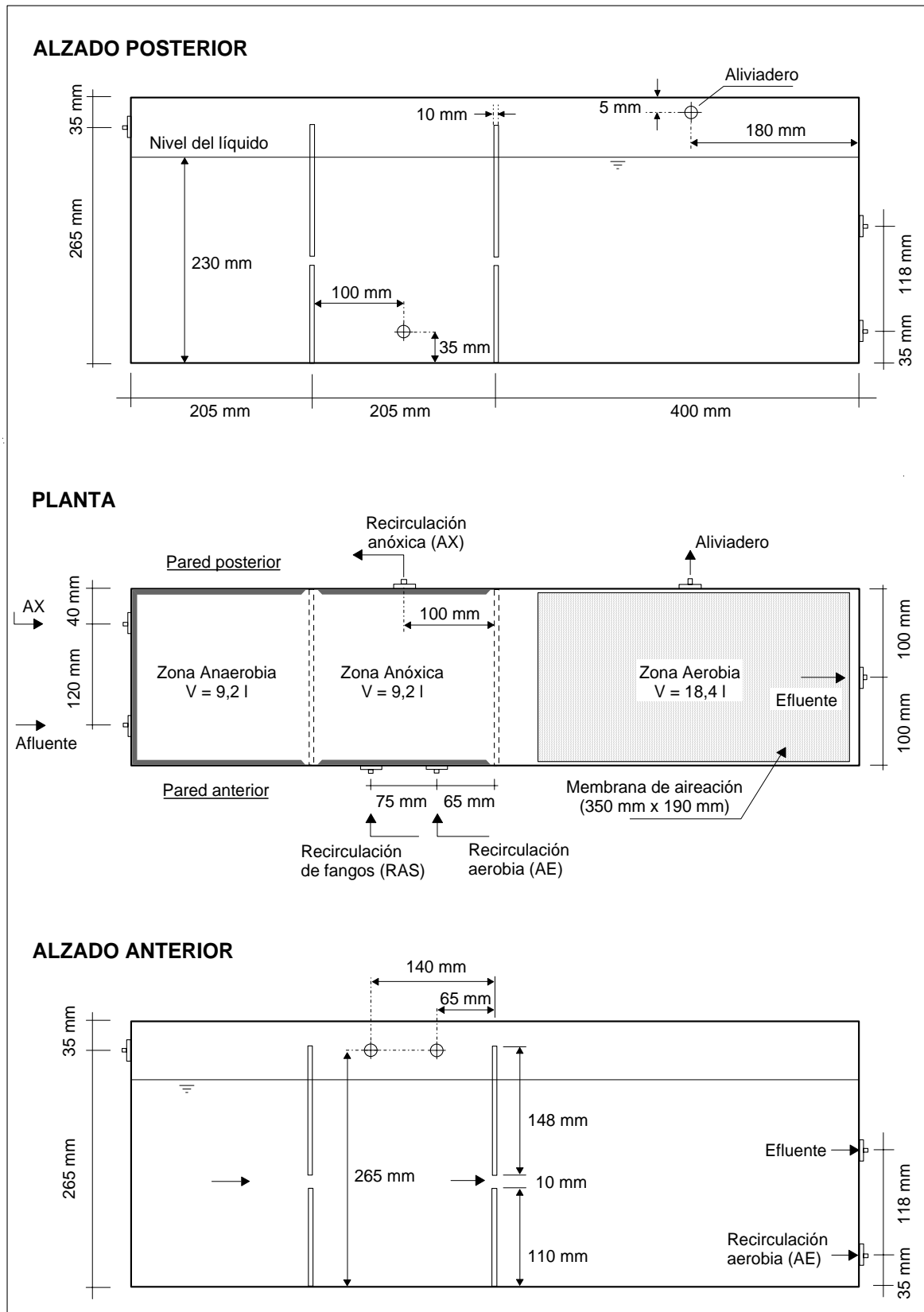


Figura 4.8 Geometría del reactor biológico utilizado. Configuración VIP.

4.3.1 Características hidráulicas del reactor

Las características hidráulicas de un reactor se estudian normalmente a partir de la evolución temporal de la concentración efluente de un trazador añadido con el afluente. Para ello se inyecta en el afluente una pequeña dosis de trazador y se mide su concentración en el efluente en función del tiempo. La configuración de la planta piloto permite suponer que el régimen de flujo es el correspondiente a tres reactores de mezcla completa en serie. Para comprobar este comportamiento, se realizó un ensayo en cada tanque por separado y en el reactor completo, utilizando una solución salina como trazador y midiendo la conductividad del efluente en función del tiempo. La Tabla 4.3 resume las condiciones del ensayo. El Apéndice B detalla el estudio del comportamiento hidráulico del reactor; asimismo se presenta una serie fotográfica del estudio hidráulico realizado empleando fluoresceína para tener una apreciación visual.

Tabla 4.3. Condiciones del ensayo de caracterización del régimen de flujo del reactor biológico.

Parámetro	Unidad	Valor
Concentración del trazador	g NaCl/L	20
Caudal afluente (Q_A)	L/h	65
Velocidad del registrador	cm/h	10
Pulso de conductividad:	$\mu\text{S/cm}$	3700
Duración del ensayo:		
• zona AA	min	55
• zona AX	min	55
• zona AE	min	65
• tanques en serie (todo el reactor)	min	110

4.4 VARIABLES REGISTRADAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

La mayoría de las propiedades físico-químicas del ARU y del LM fueron determinadas empleando los métodos analíticos incluidos en el *Standard Methods* para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales de la APHA-AWWA-WPCF, en la 19 edición de 1995 (los valores entre paréntesis indican el código de identificación del método en el manual). Sin embargo, algunos parámetros fueron determinados con métodos descritos en otras fuentes bibliográficas, que se mencionan en el apartado correspondiente.

4.4.1 Propiedades físicas

Temperatura:

La temperatura del LM de los distintos tanques, así como del decantador secundario, del depósito auxiliar y del depósito de alimentación se obtuvo mediante un medidor termopar tipo K portátil (DT10K). La temperatura del tanque aerobio también se midió con el sensor de oxígeno, teniendo así un valor de comparación con el medidor termopar.

Materia en suspensión (MES): (2540-D)

La MES se midió mediante el método de filtración con membrana de fibra de vidrio Whatman GF/C de 47 mm de diámetro, previamente lavada, secada en estufa a 105°C y pesada al cabo de 24 h. Este método consiste en hacer pasar a través del filtro un volumen conocido de muestra, suficientemente homogeneizado y representativo. Posteriormente, se coloca en una estufa a 105°C y al cabo de 24 h se deja enfriar en un desecador y se vuelve a pesar. La MES se mide por diferencia de peso. Metcalf y Eddy (1995) recomiendan tener en cuenta que el diámetro mínimo de los sólidos en suspensión es de 1 µm. Los filtros Whatman no tienen un tamaño de poros definido, sin embargo, Sheldon (1972) comprobó que el diámetro medio de retención de partículas de estos filtros era de 0,7 µm.

Materia en suspensión volátil (MESV): (2540-E)

La MESV se midió mediante la incineración de la MES a 550°C durante 30 minutos y su pesada posterior. En estas condiciones, los sólidos orgánicos se volatilizan quedando únicamente en el filtro los sólidos fijos; la diferencia entre los sólidos totales y los fijos representa la MESV.

La MESV de una muestra representa un valor aproximado del contenido de materia orgánica de los sólidos totales presentes en un volumen de agua residual. Es una medida utilizada para estimar la cantidad de microorganismos presentes en el LM de un tratamiento de fangos activados.

Volumen de fango decantado (V_{30}):

La V_{30} se midió mediante la decantación de 1000 ml de líquido de mezcla durante 30 minutos. Se realiza en una probeta graduada y dejando la muestra en reposo. Al finalizar este período de tiempo, se registra el volumen ocupado por los fangos que han decantado y el resultado se expresa en mL/L.

Índice volumétrico de fangos (IVF):

El IVF es un parámetro utilizado para valorar la decantabilidad de los fangos. Representa el volumen en mililitros que ocupa 1 g de sólidos en suspensión del LM, después de 30 minutos de decantación. Valores de IVF entre 80 y 120 mL/g indican que los fangos están formados por flóculos que contienen una proporción equilibrada de organismos filamentosos y no filamentosos, con lo cual el fango decanta bien. Valores superiores a 150 mL/g indican generalmente un exceso de organismos filamentosos, que producen una mala decantación de los fangos. Este fenómeno se denomina *bulking* (Jenkins y Daigger, 1993).

Para la determinación del IVF se necesita determinar previamente la concentración de MESV en el LM y el V_{30} . El valor del IVF se obtiene introduciendo los resultados así obtenidos en la siguiente ecuación:

$$\text{IVF(mL/g)} = \frac{V_{30} \text{ (mL/L)}}{\text{MESV (g/L)}} \quad (4.1)$$

4.4.2 Propiedades químicas

Constituyentes inorgánicos

pH:

El pH se midió con un pH-metro portátil 506 de la marca Crison, equipado con un electrodo LB estándar con resolución 0,01 y precisión de $\pm 2\%$. Este aparato se calibró diariamente según el procedimiento del manual de instrucciones. La compensación de temperatura durante la calibración y las medidas se efectuaron manualmente.

Este parámetro es la forma más utilizada para expresar la concentración del ión hidrógeno en el agua. Se define como el logaritmo cambiado de signo de la concentración molar del ión hidrógeno:

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad (4.2)$$

Las aguas residuales urbanas presentan normalmente valores próximos a la neutralidad ($\text{pH} = 7,0$) y, por tanto, cualquier cambio significativo puede indicar la presencia de vertidos de tipo no doméstico. Es un parámetro de calidad importante para los tratamientos biológicos, ya que el intervalo idóneo para el desarrollo de gran parte de los organismos acuáticos es estrecho y crítico (6,5 – 7,5) (Metcalf y Eddy, 1995; García, 1996). Para el proceso de nitrificación el pH óptimo está entre 7,5 y 8,5; mientras que para el proceso de desnitrificación se sitúa entre 7 y 8 (Metcalf y Eddy, 1995; Sedlak, 1991).

Oxígeno disuelto (OD):

La concentración de OD en el tanque aerobio se controló con un oxímetro YSI 57 equipado con un electrodo de Clark (detector polarográfico con membrana de teflón) recubierto con una membrana permeable fina (teflón FEP de 0,0025 mm de espesor) que permite la entrada de oxígeno. El equipo tiene tres escalas de medida (0 - 5, 0 - 10 y 0 - 20 mg O_2/L), con una precisión de $\pm 1\%$ del valor de fondo de escala a la temperatura de calibración ($\pm 0,1$ mg O_2/L en la escala de 0 a 10 mg O_2/L). La compensación por temperatura es automática siendo de $\pm 1\%$ de la lectura de oxígeno disuelto (OD) para mediciones efectuadas dentro de $\pm 5^\circ\text{C}$ de la temperatura de calibración. La medida de OD en el resto de los tanques se realizó mediante un oxímetro portátil OXI 330 (detector galvánico) de la marca Crison.

Alcalinidad: (2320-B)

La alcalinidad se determinó añadiendo ácido sulfúrico 0,02 N a un volumen conocido de muestra, al cual se le había añadido previamente una gota del indicador anaranjado de metilo. El punto final de la valoración fue de $\text{pH} \approx 4,4$, momento en el cual el indicador pasa de un color naranja a rosado.

La alcalinidad es una medida de la capacidad de un agua para amortiguar los cambios de pH producidos por el agua afluente al reactor, así como por los procesos de nitrificación y desnitrificación que tienen lugar en él.

Potencial de óxido-reducción (ORP):

Este parámetro es un indicador del carácter oxidante o reductor del medio. Está directamente relacionado con las concentraciones de oxígeno disuelto y de nitratos. El ORP se emplea comúnmente para el control y la optimización de las plantas de eliminación de nutrientes. El ORP se utilizó en esta investigación para detectar la transición entre los diferentes grados de oxidación del sistema de fermentación acidogénico estudiado (anóxico, anaerobio, acidogénico y metanogénico).

Los valores de ORP son positivos en condiciones óxicas ($\geq + 50$ mV), mientras que en condiciones anaeróbicas los valores son negativos ($\leq - 50$ mV). En condiciones anóxicas, el ORP puede oscilar entre valores positivos y negativos según la concentración de nitratos (Wanner, 1997).

Nitrógeno amoniacal (NH_4): (4500-NH₃ F)

Este método se basa en la formación de un compuesto coloreado, el indofenol, a partir de la oxidación del nitrógeno amoniacal presente en la muestra. El indofenol tiene un color azul intenso y su intensidad es proporcional a la cantidad de amoníaco presente en la muestra inicial, medida a una longitud de onda de 640 nm. El intervalo de validez del método oscila entre 0,1 y 1,0 mg N-NH₃/L. La principal causa de errores en la determinación del amoníaco proviene de las diluciones y de las características intrínsecas de la muestra. Este método también se conoce como método de Solorzano.

El nitrógeno amoniacal es un parámetro esencial en los estudios de eliminación de nutrientes, ya que es una de las formas predominantes del nitrógeno presente en las ARU. Las aguas residuales pueden contener grandes cantidades de nitrógeno amoniacal debido a la descomposición de la materia orgánica de carácter proteínico y de la urea. La presencia de concentraciones superiores a 0,5 mg N-NH₃/L en cualquier tipo de agua indica generalmente la presencia de contaminación orgánica.

Nitrógeno-nitritos (NO_2^-): (4500-NO₂⁻ A)

El nitrito representa un estado de oxidación intermedio del N inorgánico en su oxidación de amoníaco a nitrato. Su determinación se realiza siguiendo la metodología de Shinn. Su medida se realiza por colorimetría de un compuesto diazónico acoplado a la N-naftil-etildiamina diclorohidratada, que confiere un color rosado intenso a la muestra. La intensidad de este compuesto es proporcional a la concentración de nitrito de la muestra. La lectura de la absorbencia se realiza a 543 nm después de 15 min de haber añadido el reactivo. Es un método capaz de detectar concentraciones muy pequeñas de nitrito, con una precisión y reproducibilidad excelentes ($< 0,005$ desviación típica). Al igual que con el amoníaco, la principal fuente de errores proviene de las diluciones y de las características intrínsecas de la muestra.

Nitrógeno-nitratos (NO_3^-): (4500-NO₃⁻ E)

El nitrato es el compuesto inorgánico del ciclo del nitrógeno con mayor grado de oxidación. Representa el producto final de la nitrificación. En las aguas residuales municipales se suele encontrar en baja concentración, a causa del carácter anaeróbico de estas aguas.

El nitrato no se puede determinar mediante colorimetría directa, de manera que el método más generalizado consiste en reducirlo a nitrito para después cuantificarlo mediante la metodología de Shinn (APHA, 1995). El método requiere la reducción de los

nitratos a nitritos, haciendo pasar la muestra a través de una columna de gránulos de cadmio que previamente han sido tratados con sulfato de cobre. A continuación se aplica el método colorimétrico de los nitritos. El contenido de nitratos se obtiene restando la concentración de nitritos inicialmente obtenida a la concentración total de nitritos resultante de la muestra que ha pasado por la columna.

Fósforo-ortofosfato (PO_4^{-3}): (4500-P C)

La determinación del fósforo inorgánico disuelto (ortofosfato) de una muestra, hace que una pequeña fracción de los fosfatos condensados sean hidrolizados y reaccionen a causa de la acidez del ensayo. La suma del ión ortofosfato realmente presente y de esta fracción hidrolizada de fosfatos condensados se denomina fósforo reactivo soluble (PRS). No obstante, el PRS se puede considerar como una medida apropiada del contenido de ortofosfatos (PO_4^{-3}) (APHA, 1995).

Los ortofosfatos se miden por colorimetría directa del compuesto de color amarillo intenso formado por reacción en medio ácido del molibdato amónico con los ortofosfatos disueltos en la muestra, para formar ácido molibdofosfórico. El ácido vanado-molibdo-fosfórico obedece la ley de Beer-Lambert y, por tanto, la intensidad de su color amarillo es proporcional a la concentración de ortofosfatos. La lectura de la absorbencia se efectúa a una longitud de 400 nm después de 10 minutos de haber añadido el reactivo.

Fósforo Total (PT): (4500-P B/5)

El fósforo total (PT) se determinó mediante la transformación previa de todos los compuestos de fósforo de las muestras en ortofosfato y su posterior cuantificación colorimétrica por el método del ácido vanadomolibdofosfórico. La digestión se realizó en medio ácido, con persulfato de amonio como agente oxidante, empleando para ello una olla a presión a fuego lento durante 45 minutos.

Constituyentes orgánicos

Nitrógeno Kjeldhal (NKT): (4500-N_{org} B)

La aplicación principal de este método es determinar el N en su estado de oxidación -3. El método requiere la digestión previa de la muestra en medio ácido, en presencia de sulfato potásico y de sulfato cúprico como catalizador, para transformar el nitrógeno orgánico en amoníaco. El nitrógeno amoniacal así generado y el inicialmente presente en la muestra son inmovilizados en forma de sulfato de amonio. Posteriormente, la solución digerida se destila en presencia de una solución de sosa, capturándose el nitrógeno amoniacal en una solución de ácido bórico. El amoníaco se valora por titulación con ácido sulfúrico 0,02 N. El resultado obtenido se denomina N-Kjeldahl, el cual incluye el N-amoniacal más el N-orgánico. La concentración de N_{org} se obtiene por diferencia entre la concentración de N-Kjeldahl y la de N-amoniacal determinada colorimétricamente o por destilación directa.

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅): (5210-B)

La demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días (DBO₅) es un análisis empírico que permite estimar el oxígeno consumido por los microorganismos para degradar la materia orgánica contenida en una muestra de agua.

Este parámetro se determina midiendo el oxígeno utilizado para la degradación bioquímica de la materia orgánica y la oxidación de la materia inorgánica presente en la

muestra al cabo de un período de incubación de 5 días a 20°C. Se utilizaron botellas de Winkler de 300 mL en las que se introdujeron las muestras de agua residual diluidas y en ocasiones inoculadas con inóculo de DBO₅ conocida. Las muestras se diluyeron para garantizar una concentración mínima residual de oxígeno disuelto al cabo del período de incubación. Este método exige que la concentración residual de oxígeno disuelto a los cinco días sea al menos de 1 mg O₂/L y que durante el ensayo la materia orgánica de la muestra haya consumido al menos 2 mg O₂/L del oxígeno presente en el agua de dilución. El OD en el agua de dilución se mide al inicio de la prueba.

El oxígeno restante se determina a los cinco días y se compara con el valor obtenido inicialmente. La DBO₅ se calcula como una relación entre concentraciones iniciales y finales de oxígeno:

$$DBO_5 = (OD_{b5} - OD_{m5}) * \frac{V_b}{V_m} - (OD_{b0} - OD_{m0}) \quad (4.3)$$

donde,

- DBO₅ = demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días, mg O₂/L
- OD_{b0} = oxígeno disuelto inicial en el agua de dilución, mg O₂/L
- OD_{b5} = oxígeno disuelto en el agua de dilución más inóculo al cabo de 5 días.
Coincide con el OD_{b0} cuando no se utiliza inóculo, mg O₂/L
- OD_{m0} = oxígeno disuelto inicial en la muestra, mg O₂/L
- OD_{m5} = oxígeno disuelto en la muestra al cabo de cinco días, mg O₂/L
- V_b = volumen de la botella de Winkler = 300 mL
- V_m = volumen de muestra utilizada, mL

Este parámetro se analizó en contadas ocasiones y especialmente al inicio del estudio, a pesar de que las reacciones de degradación de la materia orgánica que tienen lugar en el reactor son eminentemente bioquímicas. Su análisis se llevó a cabo a fin de obtener el factor de proporcionalidad con el ensayo de la demanda química de oxígeno (DQO), y poder así emplear este parámetro para cuantificar de forma rápida el contenido de materia orgánica del agua.

Demanda química de oxígeno (DQO): (5220-B)

La DQO se determinó mediante la cantidad de dicromato de potasio reducido por la muestra durante dos horas de digestión en medio ácido, con reflujo y en presencia de sulfato de plata como catalizador. Este procedimiento permite alcanzar una oxidación casi completa de la MO. El dicromato potásico residual se valoró con sulfato de ferroxiamonio, utilizando ferroína como indicador. La Tabla 4.5 muestra un análisis comparativo de los resultados experimentales y los valores teóricos, del que se deduce que se trata de un ensayo de buena precisión y reproducibilidad (García, 1996).

Tabla 4.4. Comparación entre los valores experimentales y los teóricos de la DQO en dos muestras estándar con 300 mg/L de glucosa y 425 mg/L de ftalato monopotásico (García, 1996).

Muestra	n	DQO mg O ₂ /L		Precisión % de desviación	Reproducibilidad, desviación típica
		Teórico	Experimental		
Glucosa	9	320	313	-2	8,7
Ftalato	2	500	497	-1	15,5

DQO soluble (DQOS):

La materia orgánica disuelta se determinó con la misma metodología utilizada para la determinación de la DQO total (DQOT), pero usando muestras filtradas a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,45 μm .

Fraccionamiento de la DQO

El fraccionamiento completo de la DQO se realizó mediante los métodos físicos propuestos por Park *et al.* (1997) y Mamais *et al.* (1993). Asimismo, se aplicaron las sugerencias de Ekama *et al.* (1986) respecto a la preparación de la muestra de ARU. Los fundamentos de estos métodos se describen con detalle en el Capítulo 3.

- *Formación de inóculo para los ensayos de fraccionamiento*

Tanto los métodos físicos como los biológicos requieren la mezcla de un volumen seleccionado del ARU (V_{ARU}), con una concentración de DQO conocida, y de un volumen de LM (V_{LM}) con concentración de MESV también conocida. El LM puede ser obtenido de varias fuentes, como por ejemplo una planta de tratamiento real; sin embargo, en este trabajo se decidió preparar un cultivo de LM para su utilización exclusiva en los ensayos de fraccionamiento de la DQO. La utilización de este inóculo, preparado a partir de la propia ARU que se deseaba caracterizar, permitió evitar las interferencias causadas por los fangos no aclimatados.

Para este fin, se construyó un reactor biológico discontinuo de forma cilíndrica de 7 litros de volumen útil. Este reactor estaba provisto de un sistema de agitación permanente, constituido por un eje con aspas rectangulares de metacrilato, acoplado a un motor eléctrico Crouzet modelo 82.344.0 que giraba a 10 rpm. El reactor estaba continuamente aireado por medio de una bomba Sirocco modelo D-2, conectada con un difusor tipo pecera colocado al final de un tubo de poliuretano de 5 mm de diámetro, que llegaba hasta el interior del reactor.

El reactor se llenaba y se vaciaba manualmente cada día. Para mantener un TRS de 5 días se purgaba un volumen diario de 1,4 L, que se remplazaba con ARU proveniente del depósito de almacenamiento. Las respirometrías realizadas en el LM de este sistema, al finalizar el primer mes de seguimiento, reflejaron una baja velocidad de consumo de oxígeno ($< 8 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$) con concentraciones próximas a 350 mg/L de MESV. La conveniencia de incrementar el crecimiento de los heterótrofos, pero sin aumentar TRS, hizo que la carga másica fuera la variable a modificar. Para lograr esta modificación se procedió a purgar el reactor discontinuo de la siguiente manera:

1. Purga de un 1/5 del volumen (1,4 L) del LM del reactor discontinuo.
2. Parada de la agitación y de la aireación.
3. Decantación de los sólidos durante 20 minutos.
4. Retirada de un volumen de sobrenadante de 3,85 L.
5. Llenado del reactor con el afluente hasta completar los 7 L.
6. Conexión de los sistemas de agitación y de aireación.

Mediante la adopción de este procedimiento se logró obtener velocidades de consumo de oxígeno en torno a los 15 mg $\text{O}_2/\text{L.h}$ y concentraciones medias de MESV de 650 mg/L. La Figura 4.9 muestra un esquema del procedimiento de purga descrito.

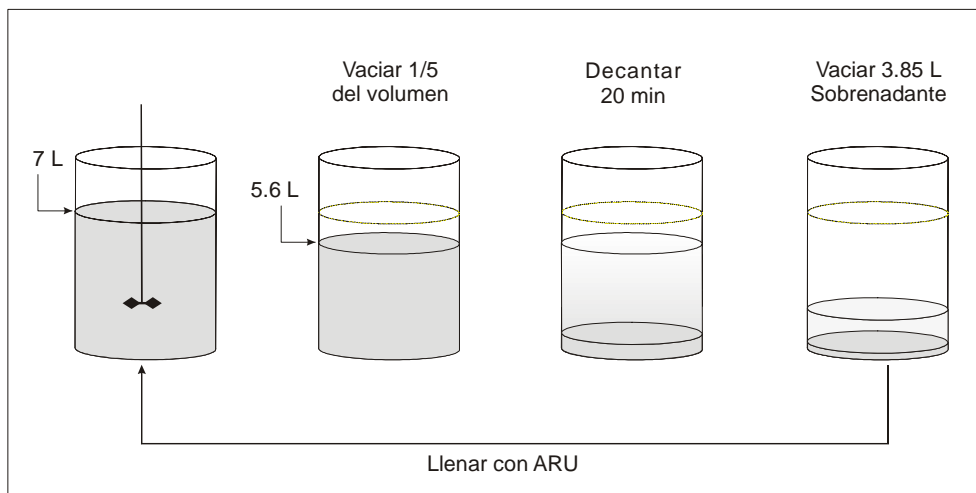


Figura 4.9 Formación del inóculo utilizado en el estudio del fraccionamiento de la DQO.

- *Determinación de la DQOBT*

Como se indicó en el Capítulo 3, la DQO biodegradable total (DQOBT) se puede determinar mediante el concepto desarrollado por Mullis y Shroeder (1971) y su relación con la demanda de oxígeno total (T_bOD). Este concepto considera que los materiales orgánicos particulados comienzan a hidrolizarse cuando el proceso de oxidación biológica ha terminado, generalmente después de 24 h. Por lo tanto, la T_bOD es conceptualmente igual a la DQOBT e incluye la DQO fácilmente biodegradable (DQOFB) y la DQO lentamente biodegradable (DQOLB). De acuerdo con Park *et al.* (1997), la T_bOD puede determinarse en ensayos discontinuos.

En esta tesis se utilizó el método descrito por Park *et al.* (1997) para determinar la DQOBT, a partir de la mezcla de un volumen de ARU con un volumen de fango aclimatado. La mezcla se realizó de acuerdo con las sugerencias de Ekama *et al.* (1986) y utilizando el LM del cultivo obtenido en el apartado anterior.

Los ensayos se realizaron en un reactor discontinuo con un volumen útil de 2 litros. El reactor era de forma cilíndrica con una longitud de 50 cm y un diámetro interno de 8,6 cm. La mezcla se mantenía en agitación constante por medio de un agitador magnético y la aireación se llevaba a cabo por medio de una bomba Sirocco modelo D-2, conectada con un difusor tipo pecera colocado al final de un tubo de poliuretano (adosado a la pared) de 5 mm de diámetro, que llegaba hasta el interior del reactor. La mezcla se aireaba constantemente durante 24 horas, manteniendo el nivel de OD en 2 mg O_2/L mediante un controlador PID, conectado a la bomba de aire y el oxímetro YSI 57. La Figura 4.10 muestra un esquema del dispositivo utilizado en la determinación de la DQOBT por el método Park *et al.* (1997).

La metodología adoptada para optimizar el ensayo fue la siguiente:

1. *Cálculo de los volúmenes de ARU y LM utilizados para realizar la mezcla:*

Los volúmenes de ARU y LM se estimaron en función de la carga másica (F/M). De acuerdo con Ekama *et al.* (1986), se estableció una F/M de 1,2 veces la fracción activa (f_{av}) estimada de la MESV del ARU, es decir:

$$F/M = (1.2) \cdot (f_{av}) \frac{\text{mg DQO}}{\text{mg MESV}} \tag{4.4}$$

La f_{av} se consideró como una función del TRS (5 días) del reactor discontinuo utilizado para formar el LM de la mezcla. Los valores utilizados dependieron del tipo de agua estudiada y fueron los siguientes (Ekama *et al.*, 1986):

$$f_{av} = 1,41 (\text{TRS})^{-0,53} \quad \text{para ARU no sedimentada}$$

$$f_{av} = 1,57 (\text{TRS})^{-0,43} \quad \text{para ARU sedimentada}$$

Una vez calculada la F/M, se determinaron los volúmenes necesarios:

$$F/M = \left(\frac{V_{ARU} \cdot DQO_{ARU}}{V_{LM} \cdot X_V} \right) \tag{4.5}$$

donde,

- V_{ARU} = Volumen de ARU
- V_{LM} = Volumen de LM
- DQO_{ARU} = DQO del ARU analizada
- X_V = MESV del LM usado como inóculo

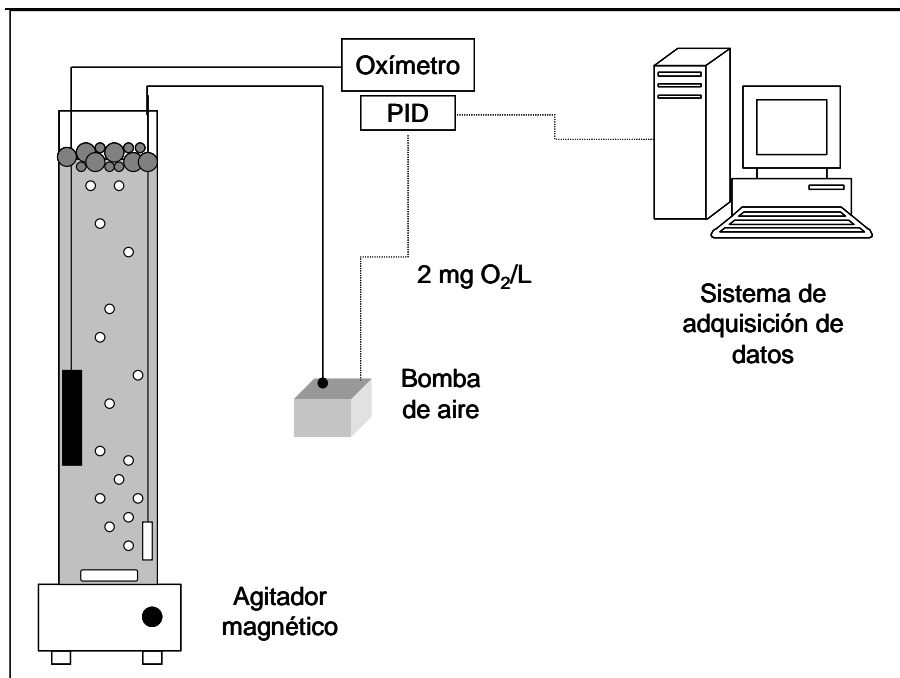


Figura 4.10 Esquema del dispositivo utilizado para la obtención de la DQOBT en el estudio del fraccionamiento de la DQO (adaptado de Barajas, 2002).

Estos volúmenes se pueden determinar mediante la Ecuación 4.6:

$$V_{ARU} = (V_{UR} - V_{LM}) \quad (4.6)$$

donde,

V_{UR} = Volumen útil del reactor

2. Disminución de la transferencia de oxígeno entre el sistema y la atmósfera

Durante las fases no aireadas del ensayo, los microorganismos de la mezcla deben consumir exclusivamente el OD del sistema, por lo que debe evitarse la posible interferencia causada por el oxígeno atmosférico disponible en un sistema abierto.

El balance de OD dentro del reactor, durante las fases no aireadas, puede resumirse así:

Entrada neta de OD - Respiración del fango = Variación OD

es decir:

$$V \cdot K_L a (OD_{sat} - OD) - V \cdot OUR = V \cdot \frac{dOD}{dt} \quad (4.7)$$

donde,

V = Volumen del reactor

$K_L a$ = Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en fase líquida

OD_{sat} = Concentración de oxígeno disuelto en saturación

La Ecuación 4.7 permite obtener la expresión de la OUR

$$OUR = - \frac{dOD}{dt} + K_L a (OD_{sat} - OD) \quad (4.8)$$

donde,

$- dOD / dt$ = Velocidad de disminución del OD respecto al tiempo.

$K_L a (OD_{sat} - OD)$ = Transferencia de oxígeno en el reactor.

En un sistema ideal, el término de transferencia de oxígeno puede despreciarse. Sin embargo, en el sistema abierto utilizado en el presente estudio fue necesario adoptar ciertas estrategias para minimizar este término. Estas estrategias fueron las siguientes:

1. Disminuir la agitación al mínimo necesario para evitar la decantación ($K_L a$ aumenta con la agitación).
2. Minimizar la superficie agua-aire utilizando un reactor de forma esbelta.
3. Disponer de una barrera física entre la superficie del sistema y la atmósfera, para lo que se utilizaron bolitas de plástico (flotantes) de 1 cm de diámetro y bolitas de poliestireno.

Ensayos realizados utilizando sulfito de sodio como reactivo demostraron que estas estrategias fueron suficientes para asegurar que la transferencia de oxígeno en el reactor podía considerarse insignificante. En esas condiciones, la Ecuación 4.8 puede simplificarse en la Ecuación 4.9:

$$\text{OUR} = - \frac{d\text{OD}}{dt} \quad (4.9)$$

3. Determinación de la $T_b\text{OD}$

Los ensayos de DQO llevados a cabo para realizar la estimación de la $T_b\text{OD}$ fueron los siguientes:

- DQO total del ARU cruda (DQOT_{ARU}).
- DQO soluble del ARU cruda (DQOS_{ARU}).
- DQO total de la mezcla realizada inicialmente ($t_0 = 0$) (DQOT_{m_0}).
- DQO soluble de la mezcla realizada inicialmente ($t_0 = 0$) (DQOS_{m_0}).
- DQO soluble de la mezcla al cabo de 24 h ($\text{DQOS}_{m_{24}}$),

El cálculo de la $T_b\text{OD}$ se realiza mediante adiciones y subtracciones de cada una de las DQO obtenidas. En el presente trabajo fue necesario realizar algunas correcciones referentes a los factores de dilución, que en el trabajo de Park *et al.* (1997) no se tenían en cuenta. El procedimiento de cálculo utilizado en este trabajo fue el siguiente:

Los cinco valores de la DQO mencionados anteriormente permiten hallar los siguientes datos, como fase previa para determinar el valor de la $T_b\text{OD}$ o la DQOBT :

- DQO de la MES del ARU ($\text{DQOMES}_{\text{ARU}}$).
- DQO de la MES de la mezcla inicial (DQOMES_{m_0}).
- DQO de la biomasa de la mezcla inicial (DQObmm_0).
- DQO del sustrato de la mezcla inicial (DQOstm_0).

Las ecuaciones de cálculo son las siguientes:

$$\text{DQOMES}_{\text{ARU}} = \text{DQOT}_{\text{ARU}} - \text{DQOS}_{\text{ARU}} \quad (4.10)$$

$$\text{DQOMES}_{m_0} = \text{DQOT}_{m_0} - \text{DQOS}_{m_0} \quad (4.11)$$

$$\text{DQObmm}_0 = \left(\frac{V_{\text{ARU}}}{V_{\text{LM}} + V_{\text{ARU}}} \right) * \text{DQOMES}_{m_0} - \text{DQOMES}_{\text{ARU}} \quad (4.12)$$

donde,

- V_{ARU} = volumen de ARU utilizado para realizar la mezcla
- V_{LM} = volumen de LM utilizado para realizar la mezcla

Por otra parte,

$$\text{DQOstm}_0 = \text{DQOT}_{m_0} - \text{DQObmm}_0 \quad (4.13)$$

Considerando que la DQO del sustrato de la mezcla final es la medida, al cabo de 24 h, mediante la DQO filtrada a través de una membrana de 0,45 μm (DQOSm₂₄), tenemos que:

$$T_{bOD} = (DQO_{stm_0} - DQOSm_{24}) \cdot \left(\frac{V_{LM} + V_{ARU}}{V_{ARU}} \right) \quad (4.14)$$

- *Determinación de la DQOFB y la DQOLB*

Los valores estimados para la DQOBT y la DQOFB permiten hallar el valor de la DQOLB, mediante la ecuación siguiente:

$$DQOBT = DQOFB + DQOLB \quad (4.15)$$

La determinación de la DQOFB se realizó siguiendo el método descrito por Mamais *et al.* (1993). Para ello se tomaban 100 mL del afluente y del efluente del reactor discontinuo (Figura 4.10) y se procesaban por separado de la siguiente manera:

1. Se añadía 1 mL de una solución de 100 g/L de sulfato de zinc a cada 100 ml de muestra.
2. Se ajustaba el pH, hasta un valor aproximado de 10,5 con una solución de NaOH, 6 M.
3. Se dejaba decantar la muestra durante 5 minutos.
4. Se extraían 30 ml de sobrenadante y se filtraban con una membrana de 0,45 μm .
5. Se realizaba el ensayo de la DQO a la muestra filtrada.

Una vez procesadas las muestras del afluente y del efluente, se aplicaba la siguiente ecuación para determinar la concentración de DQOFB:

$$DQOFB = DQO_{vsaf} - DQO_{vsef} \quad (4.16)$$

donde,

DQO_{vsaf} = DQO verdaderamente soluble en el afluente del reactor

DQO_{vsef} = DQO verdaderamente soluble en el efluente del reactor

Finalmente, los datos obtenidos en los ensayos de la DQOBT y la DQOFB permitían estimar también los valores de la DQO no biodegradable soluble (DQOnBS) y la DQO no biodegradable particulada (DQOnBP).

Ácidos grasos volátiles (AGV):

Los compuestos predominantes de carbono fácilmente biodegradable de un ARU son los AGV, de los cuales el ácido acético es el que se encuentra en mayor proporción. Los ácidos grasos volátiles están considerados como el principal sustrato de los OAF (Fuhs y Chen, 1975; Wentzel *et al.*, 1991). Asimismo, la cantidad de AGV presente en las fases anaerobias es un parámetro crítico del proceso de EBIF (Abu-ghararah y Randall, 1991).

La concentración de AGV de las muestras estudiadas la determinó el equipo de investigación del Departamento de Química Ambiental del Consejo Superior de

Investigaciones Científicas (CSIC). Los AGV determinados fueron: acético, propiónico, butírico, isovalérico y valérico. La metodología utilizada para la determinación de los AGV fue la microextracción en fase sólida (SPME) y la cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HRGC/MS). Su descripción se encuentra en Abalos *et al.* (2000).

Las muestras analizadas por SPME recibieron un tratamiento previo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental, que consistió en filtrar la muestra con filtros de membrana con un diámetro de poro de 0,45 μm y recogerla en tubos FALCON de 50 mL; el tubo así preparado se pesaba y posteriormente se le añadía 1 mL de una disolución estándar de 1 g de ácido ciclopentanóico como sucedáneo (*surrogate*). Se procuraba que no quedara espacio libre en los tubos para minimizar las pérdidas de AGV por volatilización. La muestra con el sucedáneo se volvía a pesar y se guardaba a -20°C , en la oscuridad, hasta su análisis por SPME (Abalos *et al.*, 2000).

Potencial de ácidos grasos volátiles

La cantidad real de ácidos grasos volátiles disponibles para los OAF en la fase anaerobia de un proceso de EBIF ha sido denominada potencial de AGV (Lie y Welander, 1997) y es uno de los parámetros más importantes a la hora de evaluar la capacidad de eliminación biológica de fósforo de una determinada ARU.

Lie y Welander (1997) propusieron un método para estimar el potencial de AGV en el ARU de dos plantas continuas con EBIF de Suecia. La cantidad máxima de AGV producidos por hidrólisis y fermentación espontánea del ARU, en botellas de suero, permite estimar la cantidad real de AGV que los OAF podrán disponer en la fase anaerobia del proceso de EBIF. Este método experimental se describe en el Capítulo 3.

El método original de Lie y Welander fue modificado en la presente investigación, como un trabajo en conjunto con la investigación realizada por Barajas (2002), con el fin de evitar la necesidad de usar nitrógeno gas (Barajas *et al.*, 2003). La metodología desarrollada fue la siguiente:

Muestreo de ARU y análisis previos. Las muestras compuestas de ARU fueron tomadas y analizadas para determinar MES, MESV, DQO, DQOS, AGV, OD, pH, Alc, PRS, N-NH₃ y DQO fraccionada.

Determinación del potencial AGV. Cada muestra compuesta fue analizada utilizando varias botellas de DBO de 300 ml. Las botellas fueron llenadas hasta rebosar con ARU, evitando la formación de burbujas. Cada botella se tapó cuidadosamente con tapones esmerilados, se rotuló con el número de horas que debería permanecer en reposo y se incubó a 20°C .

Tras finalizar el período de incubación de cada muestra, la botella correspondiente se sacaba de la estufa y se analizaba su contenido para determinar nuevamente las concentraciones de MES, MESV, DQO, DQOS, AGV, OD, pH, Alc, PRS, N-NH₃ y DQO fraccionada. Los resultados del análisis de todas las muestras permitía obtener, entre otras cosas, la cinética de formación de los AGV y el potencial de AGV correspondiente a la máxima cantidad de AGV producida. Otros aspectos de consideración fueron los siguientes:

1. El máximo tiempo de incubación considerado fue de 168 h.
2. El proceso aplicado a cada muestra que se sacaba de la estufa fue el siguiente:

- a) Homogeneización de la muestra mediante un agitador magnético.
- b) Separación de la muestra en dos volúmenes para analizar muestras totales y filtradas (filtros de membrana de 0,45 μm).
- c) Obtención de una muestra de 50 ml que se procesaba como se indica en el apartado anterior y se congelaba hasta su análisis para la determinación de AGV.

La técnica desarrollada en esta investigación difiere del método de Lie y Welander (1997) en que el análisis de la muestra se realiza mediante la utilización de varios frascos, en vez de uno, con lo cual se evita la contaminación de la muestra y el uso de nitrógeno gas.

Componentes biológicos

Velocidad de consumo de oxígeno del fango activado (OUR):

La OUR representa la velocidad con la que los microorganismos consumen el OD del líquido de mezcla durante el proceso de depuración aerobio. Cuanto mayor sea su valor, más elevada es la actividad biológica en el interior del reactor. Esta velocidad se expresa en mg OD/L.h. La velocidad de consumo de oxígeno (OUR) en el fango activado se obtuvo a partir de un registro temporal (cada 1/2 minuto) de las variaciones del OD de una muestra obtenida del tanque aerobio. La muestra se extraía del tanque aerobio y se mantenía en las mismas condiciones de aireación que en el tanque, colocándose en un Erlenmeyer de 500 ml herméticamente cerrado y con agitación del líquido de mezcla. El registro se realizaba dejando de airear la muestra. La pendiente del registro decreciente del OD permite calcular la velocidad de consumo.

Velocidad específica de consumo de oxígeno del fango activado (SOUR):

La velocidad específica de consumo de oxígeno (SOUR) se obtuvo dividiendo el valor de la OUR por la concentración de MESV_{LM} . Este parámetro tiene de mg OD/g $\text{MESV}_{\text{LM}} \cdot \text{h}$ y permite valorar la cantidad de oxígeno utilizado por los microorganismos en un intervalo de tiempo determinado. Un valor próximo a 20 mg OD/g $\text{MESV}_{\text{LM}} \cdot \text{h}$ corresponde a un proceso de fangos activados convencional. En cambio, valores cercanos a 8 mg OD/g $\text{MESV}_{\text{LM}} \cdot \text{h}$ corresponden a un proceso de aireación prolongada (Metcalf y Eddy, 1995).

Microbiología del fango activado

La composición microbiológica del fango activado se determinó a lo largo de todo el estudio mediante observaciones y estudios detallados. Los estudios se centraron específicamente en la estructura de los flóculos y las poblaciones de protozoarios y de microorganismos filamentosos.

- *Observación rutinaria al microscopio óptico:*

La observación microscópica del fango es uno de los análisis rutinarios más importantes que deben realizarse en una planta de fangos activados. La observación del aspecto del fango permite deducir si el sistema está en equilibrio o si existe alguna disfunción (Salvadó, 1999). El examen microscópico realizado rutinariamente durante este estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Consistió fundamentalmente en observar el tamaño y la morfología del flóculo, la presencia de diferentes tipos de protozoos, la abundancia de microorganismos

filamentosos, la identificación de algunos de ellos y el efecto que tenían en el flóculo (flóculo abierto o cerrado y/o puentes entre flóculos).

Se realizó un seguimiento cualitativo de algunas de las especies comúnmente encontradas en el fango activado. Igualmente, se realizó una apreciación del estado del fango, mediante la observación de los flóculos. El procedimiento empleado durante las observaciones fue el indicado por Eikelboom y Buijsen (1983).

Las muestras de líquido de mezcla de cada tanque (20 mL) se recogieron en frascos herméticos de plástico de 100 ml y se observaron en los 30 minutos posteriores a su recogida, antes de que los microorganismos perdiesen actividad o murieran por falta de condiciones adecuadas. En caso de no poder observar las muestras durante ese período, se guardaban refrigeradas a 4°C durante un día como máximo. El almacenamiento de las muestras afecta principalmente a algunas especies de protozoos, mientras que los microorganismos filamentosos y la estructura de los flóculos se mantienen inalterados (Jenkins *et al.*, 1993).

Las observaciones microscópicas de los flóculos (tamaño, morfología y abundancia de filamentos) y de los protozoos se realizaron en un microscopio binocular marca Nikon modelo Optiphot-Pol equipado con contraste de fases. Se utilizaron preferentemente 100 y 400 aumentos, aunque también se usaron 1000 aumentos. El microscopio óptico tiene acoplada una cámara fotográfica (Nikon modelo M-35FA) con la que se realizaron fotografías de la estructura de los flóculos y de la microfauna.

a) Estructura y morfología del flóculo

La decantación de un fango está relacionada con la naturaleza de sus flóculos, es decir, depende de su micro y macroestructura así como de la presencia de microorganismos filamentosos, que son la "columna vertebral" de la estructura flocular (Jenkins *et al.*, 1993). Los tres tipos de flóculos evaluados en las muestras de fango fueron: 1) flóculos ideales (flóculo regular, compacto, cerrado y grande), 2) flóculos pequeños y dispersos (característicos del pin floc) y 3) flóculos esponjados (característicos del *bulking* filamentoso). La determinación del tamaño de los diferentes tipos de flóculos se realizó con un ocular de microscopio provisto de micrómetro incorporado; se midieron entre 10 y 20 flóculos, distinguiéndose entre: 1) flóculos pequeños, menores de 150 μm , 2) flóculos medianos, entre 150 y 500 μm y 3) flóculos grandes, mayores de 500 μm .

b) Observación de microorganismos filamentosos

La identificación y la caracterización de los microorganismos filamentosos se realizó mediante las referencias de Eikelboom y Buijsen (1983) y Jenkins *et al.* (1993). Se atendió a una serie de características estructurales y morfológicas. El examen se llevó a cabo mediante óptica de contraste de fases, de preferencia a 1000 aumentos, y haciendo uso de un objetivo de inmersión.

- *Observación al microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM):*

Durante el segundo período de estudio se observaron y fotografiaron muestras del líquido de mezcla en un microscopio ESEM con 100 a 4000 aumentos. Esta técnica permitió observar muestras líquidas y apreciar la estructura de los flóculos en forma tridimensional, así como la estructura externa de la microfauna y los filamentos existente en el líquido de mezcla. Las muestras se recogieron en envases plásticos de 50 ml y se trasladaron inmediatamente al laboratorio de microscopía electrónica, en el

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Escuela de Ingeniería Industrial.

Una gota de muestra, sin preparación alguna, se colocaba en un portaobjetos cóncavo dentro del equipo, se realizaba el ajuste de temperatura y vacío e inmediatamente se observaba la imagen en un ordenador y se fotografiaba. Sin embargo, la muestra se secaba muy rápido por efecto del vacío, dañando la estructura de la microfauna. Para reducir el efecto de la deshidratación de los microorganismos, se probaron distintos fijadores como glutaraldehído + tampón, Bouin (Salvadó, 1990) y paraformaldehído.

Las muestras con Bouin no tuvieron un buen comportamiento debido a la precipitación de cristales de mercurio, por lo que fue necesario realizar un lavado de la mezcla para reducir el número de cristales. Las muestras con glutaraldehído + tampón también presentaron la precipitación de cristales. Las muestras con paraformaldehído dieron mejores resultados, al no observarse precipitación de cristales y permitir una fijación más clara de los microorganismos.

- *Fotografías:*

El estudio microbiológico también incluyó la realización de fotografías tanto con el microscopio óptico como con el ESEM, a fin de mostrar visualmente la composición característica de los ecosistemas estudiados. Se puso especial interés en captar la forma y la estructura flocular, así como los filamentos, los protozoarios y los metazoarios más representativos de cada muestra.

4.5 FORMA DE OPERACIÓN

La secuencia de operación del reactor biológico fue diseñada y estudiada con la finalidad de optimizar el proceso de eliminación de MO, N y P del ARU. Esta eliminación fue evaluada en dos condiciones de operación diferentes que corresponden a dos períodos de estudio. En el presente apartado se describen detalladamente las estrategias de operación que conforman la secuencia de tratamiento diseñada y las condiciones de operación de cada fase experimental. En la Figura 4.11 se representa la división de los períodos de estudio.

4.5.1 Primer período de estudio (marzo 1997 - julio 1998)

La Figura 4.12 muestra un esquema de la configuración del reactor adoptada durante este período. Este período incluyó principalmente las siguientes tareas:

1. Diseño y construcción del reactor biológico de flujo continuo.
2. Puesta en marcha y formación del fango.
3. Caracterización de la calidad orgánica del ARU cruda.
4. Estudio de la eliminación simultánea de MO, N y P en función de la configuración inicial del reactor (tres tanques en serie: anaerobio, anóxico y aerobio).

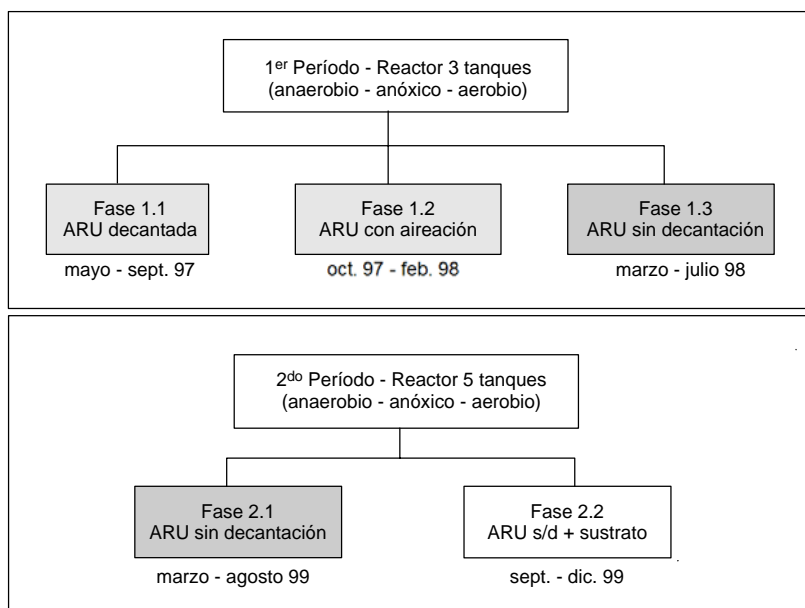


Figura 4.11 Esquema de los períodos de estudio.

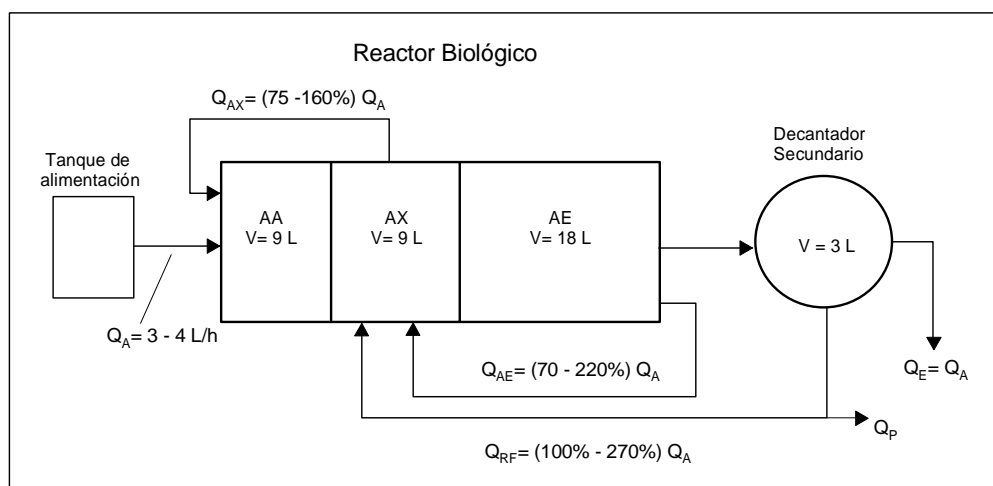


Figura 4.12 Esquema del reactor biológico durante el primer período de estudio.

Los fangos biológicos con los que se inició el estudio de la planta piloto fueron generados previamente en un depósito auxiliar (marzo 1997). El proceso de generación de fangos consistió en llenar manualmente un depósito con agua residual proveniente del alcantarillado público, sometida a una decantación primaria, y luego aplicarle agitación y aireación en continuo durante 24 h. Al cabo de este tiempo, se detuvo la aireación y la agitación dejando decantar el líquido de mezcla, luego se extrajo la mayor parte del agua evitando la salida del fango depositado en el fondo del tanque. Posteriormente, se procedió al llenado manual para repetir el proceso hasta alcanzar una concentración de fangos cercana a los 1000 mg/L. El tiempo transcurrido en esta operación fue de un mes. El llenado se realizó cada día de forma manual entre las 11 y 12 de la mañana.

El 27 de abril de 1997 se llenó la planta piloto con el líquido de mezcla generado anteriormente, utilizando el reactor biológico como un único tanque, sin paredes divisorias ni recirculaciones. El 9 de mayo se colocaron las paredes divisorias de los distintos tanques y se conectaron las bombas de llenado continuo y de recirculación, permitiendo la salida al decantador secundario. El 20 de mayo comenzó a funcionar de acuerdo con el modo operacional correspondiente al proceso VIP. A partir del día 24 de mayo se comenzaron a analizar algunos parámetros (NH_3 , PRS, PT y MES). De los tres reactores, el primero de ellos trabajó anaeróbicamente (ausencia de oxígeno), el segundo era anóxico (toda la capacidad oxidante estaba ligada químicamente al nitrógeno) y el tercero era aerobio (presencia de oxígeno libre). Estos tres ambientes favorecieron el crecimiento de un cultivo mixto de bacterias (líquido de mezcla) en cada zona.

Desde el momento de su puesta en marcha, la planta piloto tuvo dos períodos de funcionamiento, el primero comenzó en marzo de 1997, a partir de la formación de fango, hasta el mes de julio de 1998 trabajando ininterrumpidamente, excepto en los momentos de parada por fallo técnico (avería de alguna bomba). Se presentaron una serie de incidencias en cuanto al diseño del decantador que se solucionaron a medida que surgieron. Del mismo modo, las tuberías de recirculación causaron algún inconveniente ocasionando la pérdida parcial del fango biológico por lo que se procedió a su cambio semanal. Durante el mes de agosto de 1997 hubo cortes involuntarios de electricidad que obligaron a parar la planta durante algunas horas. A partir del mes de julio de 1998 se paró el reactor, puesto que durante los meses de verano el agua de alimentación era muy diluida y con escasa materia orgánica, debido a la falta de actividad en la zona urbana colindante. Esto permitió realizar modificaciones en las condiciones de operación y en la estructura del reactor. La parada de la planta sirvió para el mantenimiento de todas las instalaciones del laboratorio involucradas en la investigación, así como para la reparación de las bombas peristálticas que sufrieron averías electrónicas y mecánicas serias.

4.5.2 Segundo período de estudio

Antes del inicio del segundo período experimental se realizaron las siguientes tareas:

1. Investigación sobre las metodologías propuestas en la literatura para determinar las diferentes fracciones de la demanda química de oxígeno (DQO).
2. Investigación sobre las metodologías propuestas en la literatura para determinar la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV).
3. Investigación, modificación y puesta a punto del ensayo del potencial de AGV.

En este período se modificó la configuración inicial del reactor. Los tanques anaerobio y anóxico se subdividieron en dos cada uno, a fin de optimizar el proceso de eliminación de fósforo. La Figura 4.13 presenta un esquema de la configuración del reactor en esta segunda fase experimental.

Este período de funcionamiento comenzó en marzo de 1999 y finalizó en diciembre del mismo año. La parada de 8 meses, entre un período y otro, se debió a la avería generalizada de las bombas y al mantenimiento de algunas instalaciones del laboratorio (reparación del controlador de oxígeno, construcción de un mecanismo de agitación para el decantador primario, ajustes del reactor), así como al nuevo período de generación de fango requerido para el funcionamiento del reactor.

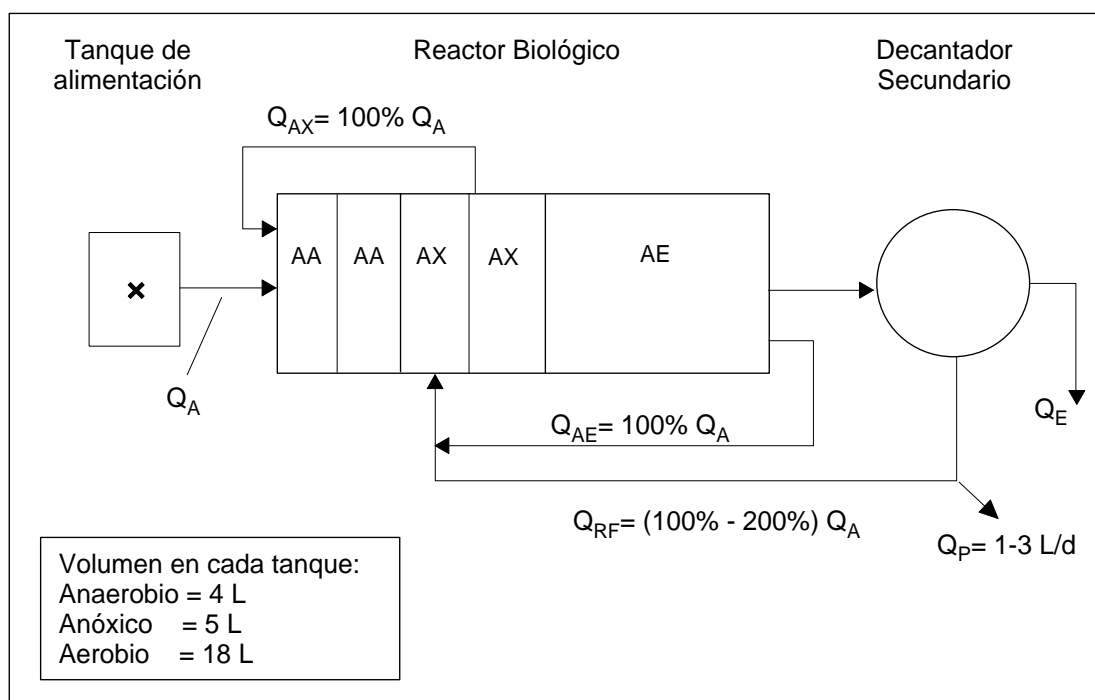


Figura 4.13 Esquema del reactor biológico durante el segundo período de estudio.

El segundo período de estudio estuvo constituido principalmente por las siguientes tareas:

1. Puesta en marcha y formación de fango.
2. Caracterización de la calidad orgánica del ARU cruda: DQO fraccionada y Potencial de AGV.
3. Estudio de la eliminación simultánea de MO, N y P en función de la nueva configuración del reactor (cinco tanques en serie: dos anaerobios, dos anóxicos y uno aerobio).
4. Adición de un sustrato externo (NaAc). Estudio de su influencia sobre la eliminación de nutrientes del ARU.

4.5.3 Toma de Muestras y parámetros analizados

Las muestras se tomaron manualmente de cada uno de los tanques que componen el sistema. El efluente se recogía del tubo central de salida del decantador. Las muestras se analizaron inmediatamente después de su toma, siguiendo el protocolo descrito para cada parámetro. La Tabla 4.5 indica los parámetros medidos en cada muestra recogida. La nomenclatura empleada en cada punto de muestreo es la siguiente:

ARU:	agua residual urbana cruda	AA:	líquido mezcla del tanque anaerobio
A:	afluente al reactor biológico	AX:	líquido mezcla del tanque anóxico
E:	efluente del decantador secundario	AE:	líquido mezcla del tanque aerobio

Tabla 4.5. Parámetros analizados semanalmente y muestras utilizadas.

Parámetro	Tipo de muestra	ARU	A	AA	AX	AE	E
Oxígeno ¹	<i>in situ</i>	x	x	x	x	x	x
Temperatura ¹	<i>in situ</i>	x	x	x	x	x	x
Alcalinidad	Filtradas	-	x	x	x	x	x
MES	Totales	-	x	x	x	x	x
MESV	Totales	-	x	x	x	x	x
DQO	Totales y filtradas	x	x	x	x	x	x
N-amoniaco	Filtradas	-	x	x	x	x	x
N-Nitritos	Filtradas	-	x	x	x	x	x
N-Nitratos	Filtradas	-	x	x	x	x	x
NKT	Totales	-	x	-	-	-	x
P-ortofosfatos	Filtradas	-	x	x	x	x	x
Fósforo total	Totales	-	x	x	x	x	x

¹ medidas diarias

El oxígeno y la temperatura fueron medidos diariamente en cada tanque. Normalmente estas lecturas se realizaban entre las 9:00 y las 10:00 de la mañana. La toma de muestras se realizaba entre las 8:00 y las 9:00 de la mañana, filtrando inmediatamente el volumen requerido para los análisis de parámetros solubles. El cambio de agua residual en el decantador primario se realizaba diariamente entre las 11:00 y las 13:00 horas. El llenado del decantador primario durante los fines de semana se realizaba entre las 13:00 y las 14:30 horas.

Por último, la Tabla 4.6 indica los parámetros que se midieron ocasionalmente y el tipo de muestra empleada.

Tabla 4.6. Parámetros analizados ocasionalmente y muestras utilizadas.

Parámetro	Tipo de muestra	AC	AF	AA	AX	AE	EF
pH	Totales y filtradas	-	x	x	x	x	x
NKT	Totales	-	-	x	x	x	-
Ácidos grasos	Filtradas	x	x	x	-	-	-
Turbiedad	Totales	-	-	-	-	-	x
DBO ₅	Totales	x	x	-	-	-	x
OUR y SOUR	Totales	-	x	x	x	x	-
V30-IVF	Totales	-	-	x	x	x	-
Potencial de AGV		-	x	-	-	-	-
Observación al microscopio óptico y ESEM	Totales	-	-	x	x	x	-

4.6 MÉTODOS ESTADÍSTICOS

El análisis estadístico de los datos se ha llevado a cabo mediante las siguientes herramientas estadísticas:

1. Pruebas de hipótesis sobre las medias de las distribuciones con varianzas desconocidas.
2. Intervalos de confianza para las medias de las distribuciones.
3. Intervalos de confianza para la diferencia entre las medias de las distribuciones.
4. Media y desviación típica común para varias distribuciones.
5. Análisis de frecuencias y distribución de probabilidad normal.
6. Determinación de coeficientes de correlación Pearson y de coeficientes de determinación.

Los estadísticos del test t y F fueron elegidos para estimar el contraste de hipótesis y los intervalos de confianza. Los estadísticos t y F fueron estimados a partir de datos muestrales. Los valores críticos de t y F se obtuvieron de tablas estadísticas (UPC, 1985) y de la hoja de cálculo Microsoft Excel. Los procedimientos seguidos y fórmulas utilizadas en estas estimaciones fueron tomados de Montgomery y Runger (1996).

El procedimiento utilizado para el análisis de conglomerados fue el método denominado *K-means clustering* y descrito en Kaufman y Rousseeuw (1990). Este método divide un conjunto de datos en un número escogido de grupos mediante la maximización de la variación entre los grupos en relación con la variación en el interior de los grupos. Este método equivale al del análisis de varianza de una variable en el que los grupos son desconocidos y se busca el valor máximo de F mediante la reasignación de miembros a cada grupo.

El método *K-means clustering* empieza dividiendo en dos el grupo inicial relacionando el valor que está más alejado del centro como punto de partida para un segundo grupo, y asignando cada valor al centro más cercano. Se continúa dividiendo cada uno de los grupos en otros dos (y reasignando valores) hasta que se ha formado un número específico de grupos. El método *K-means clustering* reasigna valores hasta que la suma de los cuadrados en el interior de los grupos no se puede reducir más.

La distribución de probabilidad normal permite verificar el grado de ajuste de la variable en cuestión a una distribución normal, mediante la interpolación de una línea recta a los puntos experimentales y determinar los valores de los percentiles necesarios, y en particular de la media y la desviación típica. La transformación logarítmica puede hacerse sencillamente mediante la selección adecuada de la escala de la variable en el momento de representar los valores experimentales.

La representación gráfica en un papel de probabilidad normal, utilizando una escala logarítmica, permite obtener una serie de parámetros estadísticos de gran utilidad práctica. En primer lugar, la media de esta distribución coincide con la denominada media geométrica. Por otra parte, la conformidad con los niveles de calidad asociados a ciertos percentiles puede determinarse directamente, comprobando si la línea recta representativa de la distribución está situada por debajo (conformidad) o por encima (no conformidad) de los niveles de calidad aplicables. La desviación típica de la distribución, medida como la diferencia de los valores de la variable correspondientes a los percentiles 84 y 50 (o alternativamente los percentiles 50 y 16), ofrece una medida de la variabilidad de los valores experimentales, equivalente a su fiabilidad o garantía. Por último, la significación estadística de la diferencia entre dos de estas distribuciones puede evaluarse mediante pruebas estadísticas como la t de Student, para diferencias entre medias, y la X^2 para diferencias entre desviaciones típicas (Mujeriego, 2005).

El proceso operativo previo a la representación gráfica mediante una distribución normal requiere: 1) ordenar los valores de la variable de menor a mayor, 2) asignarle a

cada uno de ellos un número de orden "i" y 3) asignarle a cada uno de los valores de la variable el valor de un estimador estadístico $F(x_i)$, entre los comúnmente aceptados:

$$F(x_i) = \frac{i}{n+1} \times 100 \quad (4.17)$$

A continuación, basta representar las parejas de valores, x_i en ordenadas frente a $F(x_i)$ en abscisas. La comprobación visual de que los puntos así obtenidos están alineados proporciona una comprobación del carácter normal de la muestra de valores utilizados. La interpolación de una línea recta sobre los puntos experimentales permite estimar la distribución normal representativa de la muestras de valores. Esta línea recta permite estimar la media, los diferentes percentiles de la distribución, la desviación típica y el grado de conformidad con los niveles de calidad asociados a determinadas frecuencias.

Los análisis de conglomerados, como la obtención de coeficientes de correlación de Pearson y los coeficientes de determinación fueron realizados con el paquete estadístico SPSS. La distribución de probabilidad normal se realizó con el programa SigmaPlot.