



HUECO EN LA COMERCIALIZACIÓN DE FLORES

Hace dos años decíamos en esta mismatribuna: ..."LAS COSASVAN BIEN..." Y nos referíamos al comportamiento general de la economía y en particular del sector agrícola y floricultor. Hoy lamentablemente no podemos decir lo mismo. Al recrudecimiento de la crisis económica que golpea al país, a la violencia delirante que se ensaña en los campos y a la corrupción desahorada que se esconde detrás de los escritorios de las ciudades, todo lo cual, dicho sea de paso tiene a este país al borde de un colapso de proporciones mayúsculas, vino a sumarse el golpe propinado por una comercializadora aventurera a través de su cuasi-fraudulenta quiebra, en la cual se declaró, después de haber recibido y vendido las flores de San Valentín. Esta situación tiene a mas de una empresa Colombiana y Ecuatoriana al borde de un colapso económico. Condenamos la mala fe que halla podido existir en las maniobras de algunas comercializadoras Norteamericanas y reclamamos de las autoridades de ese país que hagan respetar los dineros de los exportadores de flores Colombianos ya que en ellos está invertido gran parte del sudory el trabajo de muchas familias colombianas. Esperamos que durante el proceso liquidatorio se logren resarcir en parte las cuantiosas pérdidas que este episodio le ha causado al país y no sumar una pobreza mas a la hoguera que atiza el desplazamientos, la violencia y el recurso desesperado a las actividades ilícitas. Sea esta la oportunidad para desearte a todos los Floricultores muchos éxitos comerciales en la fiesta del Feliz Día de la Madre.

Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno DBO5 Método Respirométrico

Por: Felipe Calderón Sáenz y Margarita Pavlova.
Bogotá, Enero 15 de 2001; 1a Rev. Enero 31 de 2001

INTRODUCCION

Los siguientes métodos aunque son válidos en cualquier tiempo y lugar se hacen en la ciudad de Bogotá Colombia, ubicada a 2540 metros sobre el nivel del Mar y una Presión barométrica de 560 mm Hg. Estas condiciones afectan la disponibilidad de oxígeno disuelto en el agua y por consiguiente las condiciones en las cuales se realiza la prueba de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días DBO5.

ANTECEDENTES

Desde principios de los años de 1900s se han utilizado varios métodos para determinar el índice de respiración de bacterias para evaluar la capacidad de una población bacteriana de quitar sustancias de las aguas residuales (tratabilidad, o biodegradabilidad) y para determinar el efecto de las sustancias en las bacterias (inhibición o toxicidad).

La tentativa más antigua para utilizar la absorción directa para medir la demanda del oxígeno de las aguas residuales fue hecha por Adney en 1890. El desarrolló un tipo de aparato manométrico de

presión constante en el cual él observaba el índice de la absorción del oxígeno por el agua contaminada. A una presión constante, la disminución del volumen, debido a la absorción del oxígeno fue observada por la distancia que una columna del agua sube un tubo vertical, graduado, en forma de "u" que conectaba dos recipientes, uno llenado parcialmente de la muestra, y el otro que contenía un volumen igual de agua. El aparato entero fue colocado a una temperatura constante en un baño de agua, y agitado periódicamente para mantener un exceso del oxígeno disuelto en la muestra. Aunque Adney encontró que este método era exacto, él concluyó que no era conveniente para el trabajo rutinario.

Rideal y Burgess (1909) procuraron el uso del aparato, pero lo encontraron insatisfactorio debido a los escapes que se produjeron en el curso de la agitación. Sugirieron que el método de la dilución, con la incubación de las botellas cerradas con la medida del oxígeno disuelto tanto antes como después de la incubación por un método

modificado de Winkler era más exacto. Este método fue el precursor de la prueba estándar BOD5. Sierp (1928) y otros revivieron y modificaron el aparato de aireación directa de Adney "para reducir el dispendioso trabajo del método de la dilución y para producir lecturas rápidas, directas y frecuentes".

El respirómetro de Warburg (1926) usado extensivamente por Don Bloodgood en la universidad de Purdue y por H. Huekelekian en la universidad de Rutgers era una modificación del "manómetro de sangre-gas" desarrollado por Haldane y Barcroft (1902). El trabajo pionero de Sawyer, de Nichols y de Rohlich (1939) en el estudio y el desarrollo de las curvas de la utilización del oxígeno en lodos activados, fue hecho usando los dispositivos manométricos que ellos desarrollaron para satisfacer su necesidad de utilizar muestras más grandes y de sistemas mas herméticos. Estos sistemas, sin embargo, requerían la adición manual de aire atmosférico para suplir el oxígeno. Analistas expertos eran necesarios para funcionar y vigilar visualmente las lecturas del manómetro. La interpretación era aburrida y dispendiosa ya que no existían aparatos automatizados para la manipulación de los datos.

John W. Clark en la universidad de estado de nuevo Méjico a fines de los años 50 desarrolló y reportó un dispositivo en el cual el oxígeno fue generado por una pila electrolítica, que también funcionó como un manómetro, asociado a un reactor cerrado. Cuando el dispositivo es accionado por la reducción de la presión en el recipiente de la prueba causado por el retiro químico del Co2 generado por la respiración bacteriana, el oxígeno fue producido por una corriente controlada de corriente continua. El valor integrado de la corriente proporcionó una indicación del oxígeno consumido. Una de las primeras aplicaciones de aparato Voith-Sapromat (desarrollado por Popel en 1964) fue un procedimiento manual para evaluar el efecto de varios deshechos en degradación de la peptona. Liebmann y Offhaus también colaboraron en procedimientos para determinar la bod5 y la toxicidad.

FUNDAMENTOS

El Método Respirométrico, para la determinación de la DBO5 se basa en medir el consumo de oxígeno, o la producción de Co2, en una Botella Respirométrica. Este objetivo se logra entre otras formas (Método Manométrico) midiendo la variación de la presión en la botella, mediante un manómetro lo suficientemente sensible. Otros métodos respirométricos propiamente dichos miden la producción de Co2 u otros gases como Metano, Anhídrido Sulfhídrico, etc. Dentro de la botella.

En el Método Clásico, para la determinación de la DBO5, se calcula la diferencia entre el Oxígeno Disuelto en la muestra o en una dilución de la misma, entre el día 0 y el día 5. Este método tiene muchas limitaciones, siendo una de las principales la pequeña cantidad de oxígeno disponible en la muestra. Usualmente unos 10 mg/Lt a nivel del mar, y menos de 7 mg/Lt a nivel de Bogotá

oxígeno total disponible para la prueba será alrededor de 5 mg/Lt. En el supuesto caso de que se trabajase con Botellas de 0.5 Lt de capacidad, la cantidad absoluta de oxígeno disponible sería de tan solo 2.5 mg. En la mayoría de los Laboratorios usualmente se trabaja con Botellas de 300 ml., Lo cual disminuye aun mas la cantidad de oxígeno disponible para la prueba. Esta pequeña cantidad a determinar hace que pequeños errores en la manipulación de la prueba produzcan grandes diferencias (errores) en el resultado.

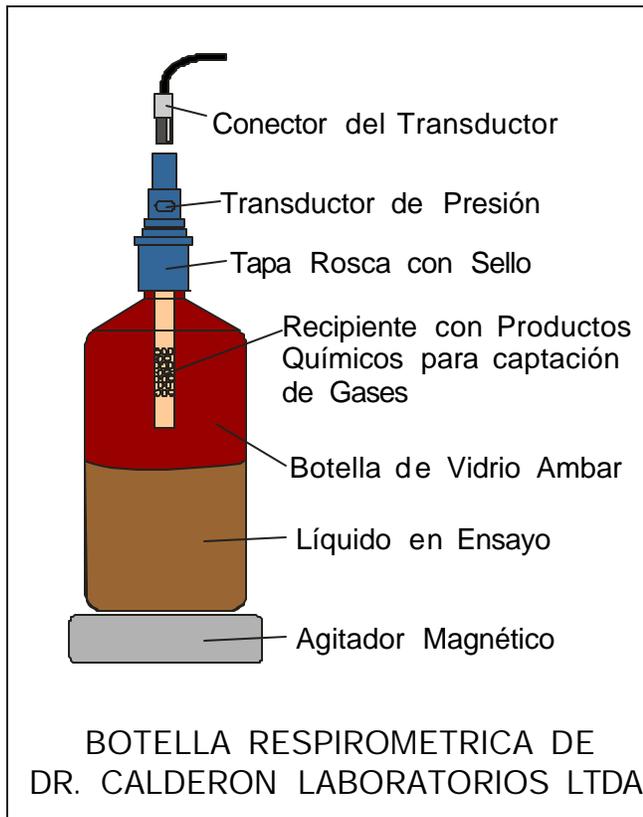
En el método Respirométrico, trabajando con botellas de 1 lt de capacidad, llenas con medio litro de muestra o dilución de muestra, se cuenta hasta con 125 mg de Oxígeno, contenidos en el aire presente en la cámara superior de la botella. Y se puede contar aun con mayor cantidad de oxígeno en caso de trabajar con volúmenes inferiores de muestra. En este caso, el oxígeno disuelto, fuere

cual fuere su contenido inicial en la muestra (exceptuando muestras a l t a m e n t e sobresaturadas) no tiene casi incidencia en el resultado. Por lo general esta por debajo de 2.5 mg frente a los 125 mg presentes en la cámara superior. Esto es un error máximo del 2 %.

ABSORCION DEL CO2

En el método llamado método manométrico, se mide el vacío creado por el consumo de oxígeno causado por la muestra.

Para que el método basado en la medición manométrica del vacío causado en la botella funcione adecuadamente es necesario absorber el Co2 formado de alguna



(2540 m.s.n.m.). Si tenemos en cuenta que la muestra deberá terminar la prueba con al menos 1 mg/Lt, (algunas normas especifican terminar con al menos 2 mg/Lt) se observa que el

manera. De lo contrario no habría cambio de presión en las botellas ya que el volumen de Co2 producido podría ser igual o casi igual al volumen de Oxígeno consumido.

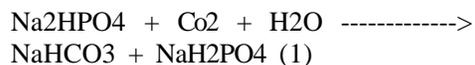
La absorción del CO_2 puede hacerse de varias maneras. 1. Adecuando el poder buffer de la solución en ensayo para absorber la totalidad del CO_2 , en forma de Bicarbonato disuelto en el líquido y 2. Absorbiendo el CO_2 mediante algún hidróxido alcalino en un recipiente apropiado en contacto con la fase gaseosa de la botella.

En el presente artículo analizaremos ambas opciones aunque en principio consideramos que adecuar el poder buffer de la solución de ensayo es especialmente adecuado para la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días en aguas y el método de absorber el CO_2 en un recipiente con reactivos especiales insertos en la botella respirométrica es más adecuado para la determinación de la respiración en muestras sólidas como suelos, desechos orgánicos, lodos secos etc.

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE CO_2 DEL SISTEMA DIFOSFATO-MONOFOSFATO

La cantidad de CO_2 producida en el método respirométrico, al igual que la cantidad de oxígeno consumida, es relativamente más grande que la producida en el método clásico. Esto requiere entonces de una adecuación del poder buffer de la solución de ensayo. Para adecuar el poder buffer de la solución de ensayo a las nuevas condiciones es necesario conocer la capacidad de absorción del CO_2 del sistema Difosfato-Monofosfato dentro del rango de pH permisible o compatible con un crecimiento adecuado de los microorganismos presentes en la muestra en ensayo.

Como base teórica para la absorción del CO_2 dentro del sistema tenemos la siguiente ecuación:



De acuerdo con la anterior reacción 142 mg de Fosfato Disódico anhidro absorberían 44 mg de CO_2

La anterior reacción es reversible y a medida que procede hacia la derecha se va reduciendo el pH del medio de tal manera que esta misma condición paraliza el desarrollo de la reacción en un punto intermedio de la

transformación del Fosfato Disódico en Fosfato Monosódico. Creemos que no todo el Fosfato Disódico logra transformarse en Fosfato Monosódico. Para saber que tanto CO_2 logra capturar una solución de Fosfato Disódico se llevó a cabo el siguiente experimento:

Se preparó una solución de Fosfato Monosódico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de 2 gr/Lt. Se tituló con NaOH 0.1 N hasta viraje incipiente de la Fenolftaleína (Aproximadamente pH = 8.5-9.0). En este punto la solución se saturó con CO_2 permitiendo así que se desarrolle la reacción (1) en la mayor extensión posible. Acto seguido se expulsó el CO_2 libre mediante agitación y barrido con aire. Después se tituló en reversa con NaOH 0.1 N nuevamente hasta viraje incipiente de la fenolftaleína.

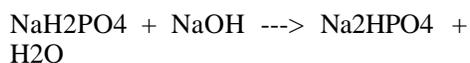
Se considera que la cantidad de CO_2 fijado por el sistema es directamente proporcional a la cantidad de NaOH consumida en la segunda titulación.

Los datos del ensayo fueron los siguientes:

Titulación del Fosfato Monosódico

Alícuota de solución de Fosfato Monosódico = 25 ml

Cantidad de NaOH 0.1 N usado en la titulación inicial = 3.65 ml Esta cantidad coincide casi exactamente con la cantidad teórica necesaria para la transformación de todo el Fosfato Monosódico en Fosfato Disódico según la ecuación siguiente:



Fijación de CO_2

Alícuota de solución de Fosfato Monosódico = 50 ml

Cantidad de NaOH 0.1 N usado en la titulación inicial = 7.2 ml

Saturación con CO_2 y eliminación del Sobrante con Aire.

Titulación en reversa con NaOH 0.1 N = 4.5 ml

De acuerdo con la ecuación: $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \text{ -----} > \text{NaHCO}_3$ 40 gr de NaOH neutralizan 44 gr de CO_2

Entonces 4.5 ml de NaOH 0.1 N neutralizarán $4.5 \times 4 \times 44/40 = 19.8$

mg de CO_2

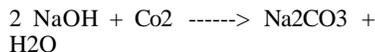
Lo cual quiere decir que los 100 mg de Fosfato Monosódico (50 ml de solución de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 2 gr/Lt) utilizados, equivalentes a 87 mg de Fosfato Monosódico Anhidro y transformados en 102.9 mg de Fosfato Disódico anhidro tienen capacidad para absorber 19.8 mg de CO_2 transformándolo en Bicarbonato de Sodio.

Al comparar el resultado teórico según la ecuación (1) con la cantidad resultante de este último ensayo se hace evidente que no todo el Fosfato disódico utilizado inicialmente logra transformarse en Fosfato Monosódico. En consecuencia, la cantidad de Fosfato Disódico que se debe utilizar como Buffer en la prueba respirométrica deberá ser de como mínimo de 102.9 mg por cada 19.8 mg de CO_2

Si en una botella de 1 Lt de capacidad con medio litro de muestra y con disponibilidad de 125 mg de Oxígeno se espera una producción de 171.8 mg de CO_2 se aconseja agregar 892.8 mg de Fosfato Disódico anhidro en calidad de buffer. (En la práctica agregar 1.000 gr) Nota: Esta cantidad de Fosfato en la práctica es cerca de 40 veces más grande a la que se utiliza con el método tradicional.

ABSORCIÓN DEL CO_2 EN RECIPIENTE APARTE INSERTO EN LA BOTELLA CON HIDRÓXIDO DE SODIO

Esta forma de absorber los gases también funciona adecuadamente y consiste en colocar en la cámara de aire encima del líquido, un recipiente perforado, en el cual se coloca hidróxido de sodio como material absorbente para el CO_2 . Este material absorbe rápidamente el CO_2 producido. Se ha observado que la botella requiere algo de agitación para la adecuada y rápida absorción del CO_2 . De lo contrario la difusión del CO_2 desde la parte inferior de la botella hacia el recipiente de absorción puede resultar demasiado lenta. Para la absorción se debe tener en cuenta la siguiente ecuación:



Así que 80 gr de NaOH absorberán 44 gr de CO₂

Para una botella respirométrica de 1105 ml de capacidad, llena de CO₂ puro a 20 °C, se requieren $1.105 \times 0.8878 \times 80 / 44 = 1.784$ gr de NaOH y para una Botella normal con medio litro de muestra, suponiendo que se agotara completamente el oxígeno de la cámara y que se generan $125 \times 44 / 32 = 171.8$ mg de CO₂ se requieren:

$171.8 \times 80 / 44 = 312$ mg de NaOH.

En la práctica se recomienda colocar 1 gr de NaOH.

RESUMEN DEL METODO

1. Tomar una alícuota de muestra según la DBO₅ esperada así:

DBO₅ esperada ----- Alícuota
--- mg/lt ----- ml ---

< 8000 ----- 400 ml
8000-16000 ----- 200 ml
16000 - 32000 ----- 100 ml

2. Colocarla en la probeta de aforamiento y agregarle agua destilada saturada de Oxígeno hasta un volumen cercano a los 400 ml. El Oxígeno presente en el agua de dilución deberá ser tenido en cuenta en los cálculos finales ya que a grandes diluciones su valor alcanza a ser muy significativo.

3. Agregarle 10 ml de Solución A (Solución Tampón de Fosfato Modificada) (2X).

4. Agregarle 0.5 ml de c/u de las Soluciones B, y C (Sulfato de Magnesio y Cloruro de Calcio)

5. Agregarle 0.05 ml (1 gota) de solución de Cloruro Férrico 10X

6. Agregarle 0.15 ml (3 gotas) de Solución Semilla Inóculo de Agua Residual Urbana Fresca.

7. Completar a 500 ml con agua destilada saturada de Oxígeno y transferir a la botella respirométrica.

8. Cerrar la Botella y conectar el Transductor

9. Colocar la botella en la cámara de

Incubación, encima del agitador Magnético o de Vaivén.

10. Iniciar la agitación, esperar que se homogenice la temperatura y tomar la primera lectura (L0).

11. Tomar una lectura cada 24 horas durante los siguientes 5 días. Anotar simultáneamente el valor de la temperatura de la cámara de incubación.

PREPARACION DE REACTIVOS

A. Solución Tampón de Fosfato Modificada (2X). Pesar 43.5 gr de K₂HPO₄, 66.8 gr de Na₂HPO₄·7H₂O y 3.4 gr de NH₄Cl, disolver y aforar a 1 Lt.

B. Solución de Sulfato de Magnesio: Disolver 22,5 g de MgSO₄·7H₂O en agua destilada y diluir a 1 L.

C. Solución de Cloruro de Calcio: Disolver 27,5 g de CaCl₂ anhidro o 36.5 gr de CaCl₂·2H₂O en agua destilada y diluir a 1L.

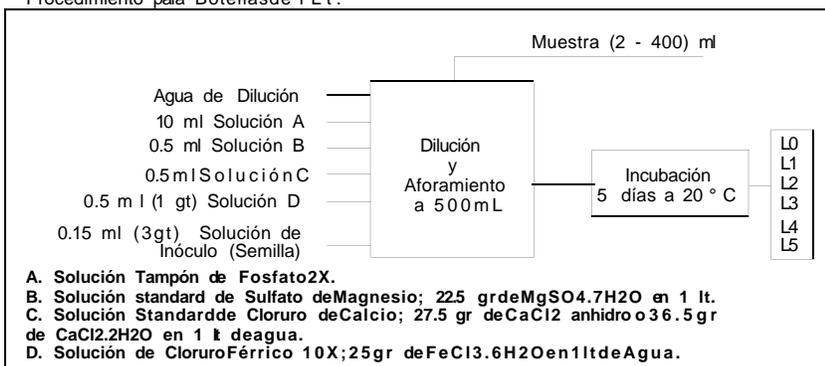
D. Solución de Cloruro Férrico (10X) : Disolver 2.5 g de FeCl₃·6H₂O en agua destilada, diluir a 1L.

E. Solución Patrón de Glucosa Acido Glutámico 50X: Disolver 7.5 gr de Glucosa y 7.5 gr de Acido Glutámico en 800 ml de agua destilada con ayuda de calor suave. Dejar enfriar y aforar a 1 lt con agua destilada. Guardar en nevera en frasco decolor ámbar.

CALCULOS

Para los cálculos Utilizar el Software anexo. [Cálculo de la DBO₅](#)

Determinación de la DBO₅
Procedimiento para Botellas de 1 Lt.



BIBLIOGRAFIA

1. Jenkins, D., "The use of manometric methods in the study of sewage and trade wastes," Waste Treatment, Pergamon Press, New York, 1960, pp99-125.

2. Montgomery, H.A.C., "The determination of biochemical oxygen demand by respirometric methods," Water Res., 1/1:632-640, 1967

3. Clark, John W., "Continuous Recording BOD Determination," Water and Sewage Works, 1960 p.107.

4. Cadena, F Et al, "A Novel Approach to Simplified Respirometric Oxygen Demand Determinations", Proceedings of the 43rd Industrial Waste Conference, Purdue University, 1988.

5. Sawyer, C.N., (1958) "Effects of synthetic detergents on sewage treatment processes" Sewage and Industrial Wastes, 30 pp. 757-775

6. Grady Jr., C.P. Leslie, Environmental Systems Engineering, Clemson University, Clemson, SC.

7. Gaudy Jr, Anthony F., University of Delaware, Newark, DE.

8. Graves, D.A., Lang, C.A., And Leavitt, M.E. "Respirometric Analysis of the Biodegradation of Organic Contaminants in Soil and Water", Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 28/ 29 pp. 813-826 1991.

9. OECD (1981) OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Section 3, Degradation and Accumulation, Method 301C, Ready Biodegradability: Modified MITI Test (I), Director of Information, OECD, Paris France.

10. Magliette, R., (Merck, Sharpe & Dohme) Personal communications.