

Revista AIDIS

de ingeniería y ciencias ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras sólidas mediante dilución sólida

Alejandra Cruz Maya ¹

* Bernd Weber ¹

 <https://orcid.org/0000-0003-0125-841X>

Determination of chemical oxygen demand in solid samples by solid dilution

Recibido el 27 de abril de 2025. Aceptado el 11 de febrero de 2026

Abstract

This work explains the development of a recent method for determining the chemical oxygen demand (COD) in solid samples. This method is based on a different sample preparation process, in which the substrate was finely ground using a ball mill to mix it with aluminum oxide in powder form. Once the mixture was as homogeneous as possible, it was poured into vials with COD reagent (high range 1 – 1500 mg mL⁻¹ from Hach Company) to determine the chemical oxygen demand using the closed reflux method. Aluminum oxide acts as a solvent in the solid mixture as it helps to reduce the concentration of the substrate. Thus, this method aids in measuring COD in complex samples. Finally, the values obtained were compared between experimental and theoretical values based on the elemental composition of the different substrates. Using this, a Bland-Altman diagram was developed, and a standard deviation of 0.05337 was obtained, which falls within the acceptable ranges to suggest this measurement alternative as a reliable method.

Keywords: anaerobic digestion, chemical oxygen demand, oxidation of organic matter, solid samples.

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, México.

* *Autor corresponsal:* Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro de Coatepec s/n Col. San Buenaventura, C.P. 50130 Toluca, Estado de México, México. Email: bweber@uaemex.mx

Resumen

Este trabajo explica el desarrollo de un reciente método para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras sólidas, basado en una preparación diferente de la muestra, en este caso, el sustrato se molió finamente con un molino de bolas para mezclarlo con óxido de aluminio en forma de polvo, y una vez obtenido una mezcla lo más homogénea posible se vertió en viales con reactivo para DQO (rango alto 1 – 1500 mg mL⁻¹ de Hach Company) para la determinación de la demanda química de oxígeno a través del método de reflujo cerrado. El óxido de aluminio actúa como solvente en la mezcla de sólidos dado que este ayuda a disminuir la concentración del sustrato, es así, que este método ayuda a medir el DQO en muestras complejas. Finalmente, se compararon los valores teóricos con los experimentales calculados a partir de la composición elemental de los diferentes sustratos. Con esto se desarrolló un diagrama de Bland-Altman y se obtuvo una desviación estándar de 0.05337, la cual se encuentra dentro de los rangos aceptables para sugerir esta alternativa de medición como método confiable

Palabras clave: digestión anaeróbica, demanda química de oxígeno, oxidación de materia orgánica, muestras solidas.

Introducción

El empleo de la digestión anaeróbica para convertir biomasa proveniente de cultivos energéticos, residuos y algunos desechos es de creciente interés al intentar reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y facilitar un desarrollo sostenible del suministro de energía, la producción de biogás proporciona un portador versátil de energía renovable ya que el metano puede reemplazar a los combustibles fósiles en la generación de calor, electricidad y combustible para vehículos (Weiland,2010). No obstante, la producción de biogás requiere de un estudio previo detallado, ya que, aunque la mayoría de los compuestos orgánicos tienen el potencial de generar biogás mediante procesos de digestión anaeróbica, este no siempre presenta una calidad adecuada para su aprovechamiento energético. La composición y el rendimiento del biogás dependen en gran medida del tipo de sustrato utilizado, de las condiciones del proceso y del manejo del sistema de digestión. Un ejemplo común es el biogás producido en los rellenos sanitarios que generalmente presenta una calidad inferior. Por ello, resulta fundamental realizar una evaluación previa del potencial de producción y de la calidad esperada del biogás a partir de los sustratos disponibles.

Para estimar de forma rápida y fiable el potencial de rendimiento de biogás y metano, se desarrollaron modelos empíricos basados en la composición química de la biomasa y los valores experimentales de rendimiento de biogás (Amon *et al.*, 2007; V. Dandikas *et al.*, 2014), por ejemplo las pruebas de digestión anaeróbica por lotes, en la cual, de acuerdo a (Raposo *et al.*, 2020) factores como las características del inóculo, la relación inóculo-sustrato, las condiciones físicas y químicas del experimento y el sistema utilizado para la medición del biogás pueden influir significativamente en la reproducibilidad de los resultados. Asimismo, la composición química del sustrato, incluyendo componentes como carbohidratos, lípidos, proteínas y lignina, juega un papel fundamental en el potencial de producción de metano de las muestras de biomasa.

Es por eso que se realizan pruebas adicionales como la determinación de los sólidos totales y volátiles, la cantidad de materia orgánica y humedad en el sustrato que ayudan a precisar la cantidad de sustrato e inóculo que se utilizará en las pruebas de digestión anaeróbica por lotes. Por otra parte, al finalizar las pruebas de digestión por lotes realizadas con materia orgánica sólida se efectúan pruebas de DQO al líquido sobrante después de todo el proceso anaeróbico con el fin de compararlo con los resultados obtenidos y decretar si las pruebas son idóneas.

Dado que la determinación de demanda química de oxígeno (DQO) proporciona el valor teórico del potencial de metano, y que las pruebas de digestión anaeróbica por lotes presentan un margen de error debido a la necesidad de controlar múltiples factores en su ejecución, diversas fuentes consideran a la DQO como una estimación confiable de dicho potencial. De tal forma que, se puede optar por realizar únicamente esta prueba con el fin de ahorrar tiempo y dinero.

El cálculo de la DQO en muestras sólidas permite cuantificar la carga orgánica total presente, es decir, la cantidad de materia orgánica que ingresa a un biodigestor o a un sistema de tratamiento. Este parámetro es fundamental en todo el proceso, porque permite evaluar el potencial de biodegradación, lo cual contribuye al diseño y dimensionamiento del sistema, dado que, al calcular la carga orgánica, se pueden definir los tiempos de retención y los volúmenes del reactor. Además, la DQO es una herramienta clave para el control de la estabilidad del tratamiento, ya que la comparación entre la DQO inicial y final permite evaluar el grado de estabilización del residuo y de su seguridad ambiental.

La determinación de DQO para muestras de biomasa es imprescindible para evaluar el balance energético y de masa de los procesos de la digestión anaeróbica. Esto se debe a la relación entre el metano producido y la DQO eliminada, que es un factor teórico constante igual a 350 mL de CH_4 /g DQO eliminado. Para determinar el parámetro DQO se referencia a los métodos estándar APHA-AWWA-WPCF (American Public Health Association, 2012) que se utilizan para el análisis de agua y aguas residuales (Rice *et al.*, 2012; Raposo *et al.*, 2020); sin embargo, estos métodos carecen de exactitud en materiales sólidos como sustratos empleados en la producción de biogás con sólidos. Debido a que la determinación de la DQO en este tipo de muestras es poco fiable, se han realizado diversas investigaciones con el objetivo de determinar la demanda química de oxígeno con métodos alternativos (Raposo *et al.*, 2008; Yadvika *et al.*, 2006). Por ejemplo, una investigación con resultados favorables obtenidos sugirió el uso de sulfato de sodio con la finalidad de hacer dilución sólida (Noguerol *et al.*, 2012).

El análisis de DQO mide la reducción del dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) como oxidante fuerte en condiciones altamente ácidas a alta temperatura, y luego correlaciona esta reacción con niveles estándares conocidos de la demanda de oxígeno donde el tereftalato de potasio es el más

común (La Para *et al.*, 2000), De acuerdo con la American Public Health Association (1995) el consumo del dicromato de potasio en la prueba DQO se puede medir principalmente mediante dos métodos; titrimétrica o espectrofotométrica, no obstante, la más utilizada es la espectrofotométrica, debido a que emplea el sistema de reflujo cerrado donde la reacción se lleva a cabo en un vial sellado o recipiente hermético, permitiendo mantener las condiciones de reflujo sin pérdidas de compuestos volátiles asegurando una oxidación más completa, alta precisión, rapidez y menor impacto ambiental. En contraste con el método titrimétrico, basado en una titulación química que emplea sulfato ferroso-amónico como titulante, este procedimiento se realiza en un sistema abierto, donde la mezcla de reacción está expuesta al ambiente.

El método espectrofotométrico se centra en medir la absorbancia de la solución utilizando un espectrofotómetro a una longitud de onda específica, que generalmente son 400 nm para medir la absorbancia del ion del dicromato y 600 nm para medir el ion de cromato. Este método se basa en la oxidación de la materia orgánica mediante dicromato de potasio en medio ácido, lo que provoca un cambio de color en la solución. Con la ayuda del espectrofotómetro, se mide la intensidad del color generado, la cual es proporcional a la concentración de la materia orgánica.

Como alternativa al dicromato de potasio se investigó, el permanganato, el ácido cérico, el yodato y el persulfato (Raposo *et al.*, 2008). Es importante que el agente oxidante utilizado sea capaz de oxidar la mayor parte de materia orgánica existente en la muestra, de lo contrario la reacción estará incompleta y el resultado no será preciso, además, para la determinación de la DQO en muestras sólidas, resulta fundamental seleccionar un solvente que no altere significativamente los resultados y, al mismo tiempo, facilite la obtención de una mezcla sólida homogénea y más analizable. El solvente que se utilice posiblemente producirá una ligera alteración en el resultado, ya que contribuye al aumento del valor de la DQO. Por esta razón, se debe analizar el solvente por separado para determinar en qué medida afecta el resultado y evaluar si su uso es el adecuado.

Teniendo en cuenta el creciente interés en el aprovechamiento de subproductos agrícolas como fuente de energía mediante la digestión anaerobia, y considerando que la DQO es una unidad ampliamente utilizada para realizar balances de materia en reactores anaerobios, la medición confiable de la DQO en sustratos sólidos constituye un parámetro de gran importancia. Esto se debe a que la DQO permite cuantificar de manera integral la materia orgánica disponible y relacionarla directamente con la eficiencia del proceso y la producción de biogás. Pocas referencias detallan el procedimiento analítico para medir el contenido orgánico de sustratos sólidos (Raposo *et al.*, 2008). Por lo que el propósito de esta investigación fue evaluar y comparar un método adaptado para la determinación de la DQO en muestras sólidas a partir de una dilución

sólida mediante óxido de aluminio como solvente. La validación de este método se llevó a cabo mediante la comparación de los valores experimentales de DQO con los valores teóricos correspondientes a los sustratos utilizados. Los valores teóricos se calcularon a partir de la composición elemental de los sustratos, con el objetivo de evaluar si la adaptación del método proporciona resultados más exactos y confiables para muestras sólidas.

El uso de óxido de aluminio se fundamenta en su función como agente dispersante y soporte, debido a que su gran área superficial y estructura porosa permiten distribuir de manera uniforme otros compuestos sólidos en la mezcla, evitando su segregación. Además, es un material químicamente estable, resistente a altas temperaturas y no reactivo con muchos compuestos, lo que garantiza que la composición de la mezcla se mantenga constante sin alteraciones térmicas. Esto es especialmente útil en la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, ya que, al estar en el termorreactor, la mezcla del sustrato con el óxido de aluminio no reaccionará por separado ni afectará el resultado de la medición. Asimismo, al ser un material inorgánico, no se oxida durante la prueba de DQO, evitando interferencias en la determinación de la materia orgánica presente en la muestra.

Metodología

Materiales

El óxido de aluminio empleado como solvente sólido se distribuye para la cromatografía (CAS-1344-28.1) y tiene un tamaño de partícula en un intervalo de 0.063 – 0.200 mm (70%). Este material se mezcló por separado con cada uno de los nueve sustratos utilizando un mortero de alúmina. Los sustratos empleados fueron: vinaza sólida de arándano azul, hueso de aguacate, pulpa de aguacate, sargazo, rastrojo de elote, bagazo de malta industrial, bagazo de agave, nopal y bagazo de cacao.

Después, se utilizaron viales con reactivo para DQO (rango alto 1 – 1500 mg mL^{-1} de Hach Company) para determinar la demanda química de oxígeno en cada una de las cuatro repeticiones de los nueve sustratos y utilizando el termorreactor DRB200 marca Hach, se determinó la demanda química de oxígeno.

Finalmente, se organizaron los datos proporcionados por el espectrofotómetro DR/2010 marca Hach con una longitud de onda de 600 nm y se calcularon los $g\ DQO\ g^{-1}$ con el fin de comparar los datos teóricos obtenidos mediante un análisis elemental utilizando un analizador elemental por combustión, marca elemental, modelo Vario Micro Cube, con capacidad para determinar Carbono, Nitrógeno, Hidrógeno y Azufre.

Procedimiento

La muestra sólida se preparó moliendo el sustrato en un molino de bolas para reducir su tamaño, con el fin de mejorar la reacción y aumentar la precisión del resultado. El producto se pasó por un tamiz con una apertura de 200 μm para obtener una distribución de partícula semejante al solvente.

Una vez molido, se transfirió una cantidad específica del sustrato a un recipiente de plástico y se pesó por separado una cantidad determinada de óxido de aluminio. Posteriormente, ambas sustancias se colocaron en un mortero de alúmina, donde se desintegró aún más la estructura del material para facilitar su mezcla. A continuación, se pesó aproximadamente 40 mg de la mezcla en un recipiente de vidrio con una microbalanza de laboratorio. La mezcla se depositó en un vial junto con 2 mL de agua desionizada y se colocó en el termorreactor. Transcurridas dos horas a una temperatura de 150 °C, los viales se retiraron del termorreactor y se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Para medir la demanda química de oxígeno, se empleó método de espectrofotometría UV-Visible, el cual, como se mencionó anteriormente, utiliza un espectrofotómetro que mide la absorbancia de la solución para determinar la cantidad de Cr^{3+} formado, es así, que se calcula la cantidad de dicromato consumido, lo que es proporcional a la materia orgánica presente en la muestra.

Para determinar los g DQO g^{-1} de la muestra sólida se calculó la masa del sustrato en el vial, el DQO dentro del vial y el DQO del sustrato, mediante las siguientes formulas:

$$m_v = m_m * \frac{\text{sustrato}}{(\text{sustrato} + \text{Al}_2\text{O}_3)} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$\text{DQO}_v = \frac{(\text{Medición} - \text{Blanco}) * \text{agua desionizada}}{1000} \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$\text{DQO}_s = \frac{\text{DQO}_v}{m_v} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

m_v = cantidad del sustrato dentro del vial (mg);

m_m = cantidad de la mezcla dentro del vial (mg);

sustrato = cantidad del sustrato en la mezcla (mg);

Al_2O_3 = cantidad de Al_2O_3 en la mezcla (mg);

DQO_v = DQO en el vial (g DQO);

DQO_s = DQO del sustrato (g DQO g^{-1} del sustrato).

En la Ecuación 2 a la medición se le resta un valor denominado *Blanco* que hace referencia al promedio de tres mediciones de la DQO que genero el óxido de aluminio (Al_2O_3) en las pruebas, en este caso el valor fue de 28 mg L^{-1} , que no es muy alto, sin embargo, para evitar errores de medición se restó. Cabe mencionar que el óxido de aluminio neutraliza una pequeña parte de ácido sulfúrico sin cambiar su estado de oxidación por lo que la interacción solo existe con el medio, pero no con el dicromato, lo que asegura que este no afecte el resultado final.

Los valores obtenidos con este método se compararon con la demanda teórica de oxígeno, que se realizó tomando en cuenta la composición de Carbono, Hidrogeno, Oxígeno y Nitrógeno, necesaria para reaccionar hacia los productos finales CO_2 , NH_3 , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} y H_2O para cada sustrato, mediante un análisis elemental. El cual consiste en colocar la muestra previamente pesada en un recipiente especial de aluminio de cada sustrato en el analizador elemental de marca Vario. En donde se realiza una oxidación completa de la muestra a través de una combustión instantánea a una temperatura de combustión de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de reducción de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez realizado este procedimiento el equipo proporciona las fracciones de masa del Carbono, Hidrogeno, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre presentes en el sustrato. El procedimiento se realiza dos veces para cada sustrato utilizado.

Para la determinación de la DQO teórica se utiliza la siguiente formula:

$$DQO_T = \frac{(C*12)+((H+O)*16)+(N*14)+(S*32)}{\left((C*2)+\left(\frac{H}{2-0}\right)-\left(\frac{N*3}{2}\right)-\left(\frac{S*2}{2}\right)\right)*16} \quad \text{Ecuación (4)}$$

En la Ecuación 4 el resultado de la DQO teórica tiene la unidad mg DQO por g del material y la concentración de los elementos se debe de ingresar en fracciones de masa.

Resultados

Cabe destacar que el valor experimental de la DQO no es muy exacto debido a una probable sobreestimación de la materia orgánica resultante de una oxidación de la materia inorgánica o a una subestimación debido a la incompleta oxidación de la materia orgánica causada por factores como la solubilidad de la muestra con respecto al agente oxidante que se esté utilizando, sin mencionar que cualquier factor externo puede afectar a la medición como sustancias pegadas en el vidrio del vial (Baker *et al.*, 1999). Además, (Anderson *et al.*, 2007) mencionan que existen diferentes factores que pueden provocar una oxidación incompleta como; el tiempo, ya que, de acuerdo con las pruebas que realizaron encontraron que los valores medidos de DQO aumentaban con el tiempo de digestión, aunque la digestión adicional a la estipulada ocurría de manera más lenta. También se considera que la estructura

química del sustrato y su concentración en la solución influyen en el proceso. Del mismo modo, (Raposo *et al.*, 2008) mencionan que la oxidación incompleta se debe a la presencia de compuestos orgánicos, especialmente ácidos, en la fase gaseosa del vial. Este efecto es más pronunciado en métodos abiertos, donde dichos compuestos pueden escapar del sistema.

La subestimación de la demanda química de oxígeno al igual que la sobrestimación son problemas que se buscan solucionar, dado que al tenerlos existe un problema de exactitud en el resultado, además una subestimación implica una oxidación incompleta que da valores de DQO más bajos de lo real, lo que podría llevar a la falsa impresión de que la muestra está dentro de los límites aceptables cuando no es así, esto es un problema grave en el monitoreo de aguas residuales o cuerpos de agua dado que no se evalúa correctamente el impacto ambiental que se pudiera tener.

Es importante mencionar que, de acuerdo con (Baker, J. R. *et al.*, 1999) la DQO se puede estimar a partir de la demanda teórica (ThOD) de oxígeno utilizando la siguiente ecuación:

$$DQO = \alpha * ThOD$$

Ecuación (5)

Donde α es una constante empírica

Debido a las rigurosas condiciones de la prueba de DQO, se asume que la oxidación presente en los compuestos orgánicos representa un porcentaje de entre 95-100% del valor teórico (Eaton *et al.*, 1995), por eso el valor de α esta entre 0.95 y 1.0, no obstante, existen factores que evitan que la oxidación de los compuestos orgánicos llegue a ese valor, como se mencionó anteriormente. Esta ecuación explica como en la mayoría de los casos los valores experimentales que se obtengan serán diferentes a los valores teóricos que se calculen.

La Tabla 1 muestra las fracciones de masa utilizadas para calcular el DQO de cada uno de los nueve sustratos utilizados, cabe señalar que la composición elemental de los sustratos, en este caso la fracción de masa ayuda a saber la biodegradabilidad anaeróbica, es decir indica cuánta materia orgánica puede ser degradada por los microorganismos y determinar si el sustrato es adecuado para la producción de biogás. La suma de los porcentajes no alcanza el 100%, debido a que las concentraciones se reportan en base seca, pero incluyen cenizas. En otras palabras, el porcentaje faltante corresponde al contenido de cenizas debido a que el agua fue eliminada antes del análisis de la composición elemental.

En la última columna de la Tabla 1 se presentan los valores de la DQO teórica de los sustratos utilizados. Así como, la desviación estándar obtenida en las mediciones, que fue ≤ 0.1 , indicando una buena repetibilidad del método analítico y una adecuada precisión en la determinación de la DQO.

Tabla 1. Valores teóricos del DQO para cada sustrato, así como su composición elemental

Sustrato	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	DQO del sustrato ($g\ DQO\ g^{-1}\ SV$)
Vinaza Blueberry	48.44	6.04	39.72	0.86	0.043	1.43 ± 0.09
Hueso de aguacate	46.66	6.33	42.34	0.92	0.046	1.36 ± 0.4
Pulpa de aguacate	55.6	7.17	31.43	1.81	0.091	1.78 ± 0.09
Sargazo	32.58	4.03	42.99	1.05	0.053	0.92 ± 0.07
Rastrojo de elote	43.46	6.15	46.15	1.56	0.078	1.19 ± 0.08
Bagazo de malta industrial	51.14	7.02	32.09	5.76	0.288	1.56 ± 0.8
Bagazo de agave	44.82	5.69	45.47	0.5	0.025	1.23 ± 0.9
Nopal	38.16	4.59	42.08	2.64	0.132	1.05 ± 0.10
Bagazo de cacao	46.62	5.75	36.98	2.81	0.141	1.39 ± 0.08

De acuerdo con el procedimiento previamente explicado, se obtuvo la Tabla 2 donde se presentan los promedios de cuatro mediciones correspondientes a cada columna y sustrato. Por ejemplo, para la vinaza sólida de arándano azul, se calculó los promedios de las mediciones, la cantidad de óxido de aluminio utilizado, la cantidad de sustrato utilizado, la cantidad de la mezcla del óxido de aluminio y el sustrato en el vial, así como el DQO del sustrato y su desviación estándar correspondiente.

Es importante resaltar, que la última columna de la tabla presenta datos con una desviación estándar menor $0.1\ g\ DQO\ g^{-1}\ SV$, lo que indica que las mediciones fueron precisas y consistentes. Sin embargo, para saber si existe una correlación entre los resultados se realizó un diagrama de dispersión que se presenta en el Gráfico 1.

Tabla 2. Valores experimentales promediados de la DQO para cada sustrato utilizado

Sustrato	Medición [$mg\ L^{-1}$]	Óxido de aluminio [g]	Sustrato [g]	Mezcla en el vial [g]	DQO del sustrato ($g\ DQO\ g^{-1}\ SV$)
Vinaza sólida de arándano azul	821.25	0.807	0.021	0.045	1.343 ± 0.08
Hueso de aguacate	791.66	0.799	0.021	0.043	1.364 ± 0.04
Pulpa de aguacate	914.67	0.764	0.019	0.040	1.769 ± 0.09
Sargazo	545.25	0.812	0.023	0.042	0.885 ± 0.06
Rastrojo de elote	670.25	0.812	0.020	0.044	1.186 ± 0.07
Bagazo de malta industrial	893	0.808	0.021	0.043	1.582 ± 0.07
Bagazo de agave	690.75	0.808	0.021	0.042	1.221 ± 0.09
Nopal	682.40	0.816	0.021	0.040	1.254 ± 0.09
Bagazo de cacao	750.75	0.805	0.020	0.043	1.335 ± 0.07

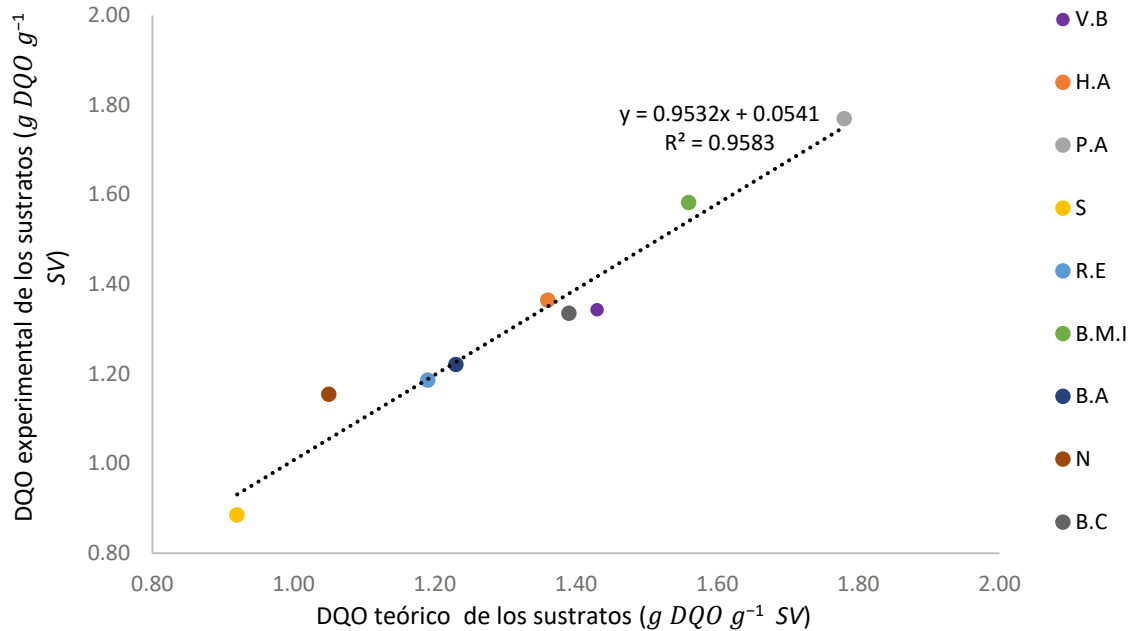


Gráfico 1. Diagrama de correlación y dispersión de la relación entre la DQO teórica y la DQO experimental de los sustratos.

Nota: Las abreviaturas que se utilizan se refieren a las iniciales de cada sustrato; vinaza sólida de arándano azul (V.B), hueso de aguacate (H.A), pulpa de aguacate (P.A), sargazo (S), rastrojo de elote (R.E), bagazo de malta industrial (B.M.I), bagazo de agave (B.A), nopal (N), bagazo de cacao (B.C)

El diagrama anterior muestra la dispersión junto con una línea de tendencia para la relación de los valores teóricos y experimentales de la DQO de cada sustrato, este tipo de diagramas nos indican la correlación lineal entre dos variables, para este caso, la línea de tendencia indica una correlación positiva, es decir, a medida que aumenta la DQO teórico, también lo hace la DQO experimental.

Los puntos cercanos a la línea de tendencia sugieren que los datos experimentales coinciden con los valores teóricos, lo que podría indicar precisión en el experimento. Sin embargo, los puntos más alejados pueden señalar posibles errores experimentales o factores no considerados.

El caso más notable es el sargazo (punto amarillo), que se encuentra significativamente por debajo de la línea de tendencia. El cual tiene los valores teóricos y experimentales de DQO más bajos, ambos menores a 1, mientras que los demás sustratos presentan valores superiores. Además, el valor teórico del sargazo es ligeramente más alto que el experimental lo que sugiere una subestimación. Sin embargo, debido a que la desviación estándar de las mediciones experimentales es menor a $0.1 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$, se descarta un problema de medición significativo. El segundo sustrato para destacar es el nopal (punto marrón). La diferencia presente entre su valor teórico y

experimental de la DQO es la más significativa de entre todas las muestras, sin embargo, al igual que el sustrato anterior, la desviación estándar de los datos experimentales de DQO es próxima a $0.1 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$, lo que indica una leve variabilidad, pero no suficiente para considerarse un error grave de medición. Esto podría interpretarse como una sobreestimación de la materia orgánica presente y no como un problema metodológico.

Finalmente, se consideran los puntos correspondientes a la vinaza de blueberry (punto morado) y la pulpa de aguacate (punto gris). Aunque, estos se encuentran un poco alejados de la línea de tendencia, al igual que los demás la desviación estándar de sus valores experimentales es menor a $0.1 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$. Lo que sugiere que las mediciones son consistentes y precisas, y que el ligero alejamiento podría deberse a una subestimación en el proceso de determinación de la DQO que a un error de medición significativo.

En general, los datos del gráfico se ajustan bastante bien a la línea de tendencia, y dado que la R^2 del gráfico es de 0.9583 sugiere una relación fuerte entre las variables analizadas, lo cual indica una buena correlación entre la DQO teórico y experimental. No obstante, existen dos datos un poco alejados de esta que hacen mención más a problemas de sobreestimación y subestimación dado que la desviación estándar de los valores experimentales es menor a $0.1 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$. Para obtener una perspectiva más sólida se realizó un gráfico de Bland-Altman.

Con la ayuda de los valores teóricos y experimentales de la DQO de los diferentes sustratos, se elaboró la Tabla 3 con la cual se obtuvo el diagrama de Bland-Altman, dando una desviación estándar de $0.05337 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$ que indica un rango aceptable. Debido a que esta se determinó de acuerdo con la diferencia existente entre el valor teórico y experimental de las muestras y considerando que esta diferencia es relativamente baja, la desviación no resulta tan elevada.

Tabla 3. Valores experimentales y teóricos de la DQO, así como su diferencia, media y la relación DQO Experimental / DQO Teórico

Sustrato	DQO Teórico	DQO Experimental	Diferencia	Media	DQO _E /DQO _T
Vinaza solida de arándano azul	1.430	1.343	0.087	1.387	0.939
Hueso de aguacate	1.360	1.364	-0.004	1.362	1.003
Pulpa de aguacate	1.780	1.769	0.011	1.775	0.994
Sargazo	0.920	0.885	0.035	0.903	0.962
Rastrojo de elote	1.190	1.186	0.004	1.188	0.997
Bagazo de malta industrial	1.560	1.582	-0.022	1.571	1.014
Bagazo de agave	1.230	1.221	0.009	1.226	0.993
Nopal	1.050	1.254	-0.204	1.152	1.194
Bagazo de cacao	1.390	1.335	0.055	1.363	0.960

Nota: los valores de la tabla se expresan en unidades de $(\text{g DQO g}^{-1} \text{ SV})$ con la excepción de la última columna que son valores adimensionales

La Tabla 3 muestra los valores teóricos y experimentales de los diferentes sustratos, así como la diferencia de las mediciones y las media de las mismas, estas dos últimas ayudan a realizar el diagrama de Bland-Altman, es necesario resaltar, que los valores de la diferencia para el hueso de aguacate, el bagazo de malta industrial y el nopal son negativos debido a que el valor experimental es mayor al valor teórico, esto se debe a una sobreestimación ocasionada probablemente por una oxidación de la materia inorgánica como se explicó anteriormente.

La última columna de la tabla, que contiene la relación DQO Experimental / DQO Teórico, permite evaluar la eficiencia de la degradación de la materia orgánica y estimar el potencial de producción de biogás o metano. Cuando este valor es cercano a 1, indica que la materia orgánica se degrada completamente y que la DQO medida experimentalmente se aproxima a la teórica. En este caso, la mayoría de los datos cumplen con estas condiciones; sin embargo, en tres valores se observa una sobreestimación, lo que provoca que la relación sea mayor a 1.

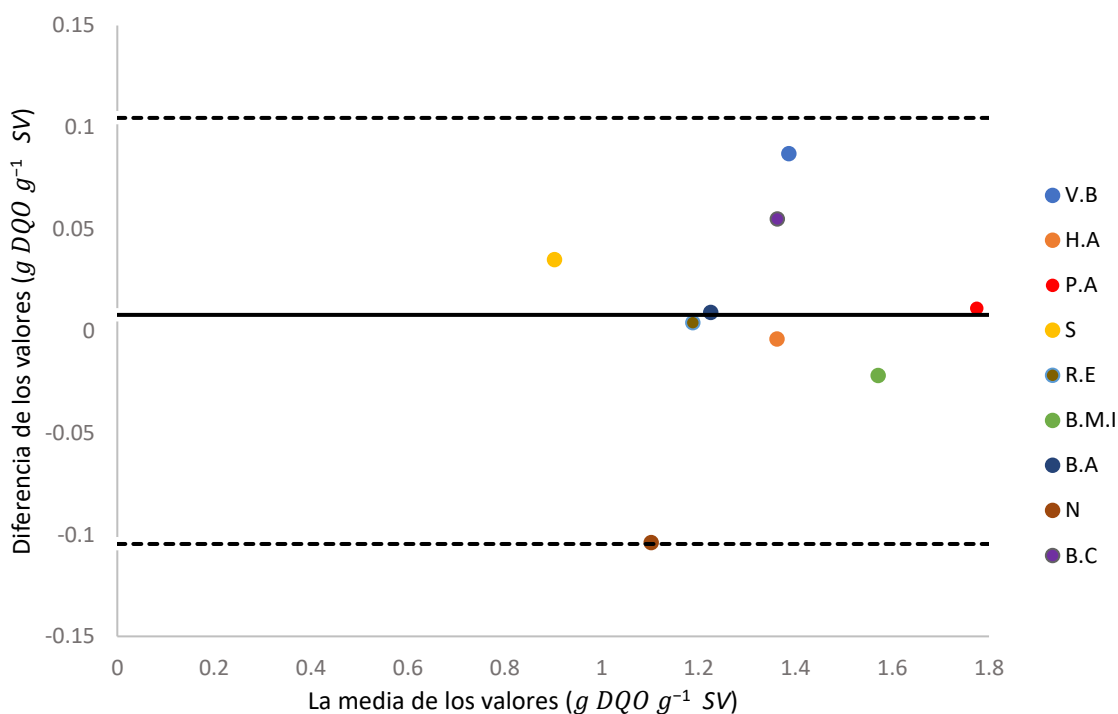


Gráfico 2. Diagrama de Bland-Altman de las diferencias y medias entre los valores de DQO experimental y DQO teórico.
Nota: las abreviaturas que se utilizan se refieren a las iniciales de cada sustrato; vinaza sólida de arándano azul (V.B), hueso de aguacate (H.A), pulpa de aguacate (P.A), sargazo (S), rastrojo de elote (R.E), bagazo de malta industrial (B.M.I), bagazo de agave (B.A), nopal (N), bagazo de cacao (B.C)

El diagrama de Bland-Altman (Gráfico 2) es un gráfico de dispersión en el que el eje X representa el promedio del valor teórico y experimental de cada muestra, mientras que el eje Y muestra la diferencia entre estos. Además, el diagrama incluye dos líneas punteadas que indican ± 1.96 veces la desviación estándar de las diferencias, utilizadas para identificar posibles valores atípicos en los datos. Estos valores atípicos pueden deberse a errores de medición, experimentales, variaciones naturales o simplemente ser valores válidos, pero poco comunes. En este caso, se han identificado cuatro valores alejados del resto; sin embargo, solo dos de ellos, correspondientes al nopal y a la vinaza sólida de arándano azul, presentan distancias significativas, con diferencias entre los valores teóricos y experimentales de $0.204 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$ y $0.087 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$, respectivamente. Es importante señalar que la mayor diferencia entre el valor teórico y el experimental corresponde al nopal. En este caso, el valor experimental es mayor que el teórico debido a una sobreestimación. Sin embargo, estas diferencias no son demasiado elevadas; además, el valor se encuentra próximo sobre al límite inferior, lo que indica que se mantiene dentro del límite máximo permitido sin sobrepasarlo, por lo que no se considera un valor atípico.

La importancia de generar los dos gráficos recae en que un conjunto de datos puede mostrar una alta correlación, pero baja concordancia, si únicamente se utiliza una interpretación visual puede conducir a una interpretación parcial de los resultados.

Aunque en los dos diagramas existen valores ligeramente alejados de los resultados esperados, se determinó que el método empleado para la determinación de la DQO es aceptable, ya que dichos errores se deben a problemas de sobrestimación o subestimación perteneciente a cada sustrato y a factores externos mencionados anteriormente.

El uso combinado de la gráfica de dispersión y el diagrama de Bland-Altman permitió validar la efectividad del método para muestras sólidas, demostrando que los valores obtenidos presentan una alta concordancia y una buena correlación con los resultados esperados.

Con ayuda del diagrama de Brand-Altman, no se encontraron discrepancias entre los resultados ya que se obtuvo una desviación estándar de $0.05337 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$ y una desviación estándar menor de $0.1 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}$ para cada sustrato lo que asegura la efectividad del método utilizado.

Conclusión

En síntesis, utilizar métodos de predicción de la producción de biogás resultan ser herramientas valiosas para optimizar los procesos y maximizar la eficiencia del sistema. Estos métodos permiten anticipar la producción de biogás en función de diversas variables operativas y del sustrato. En este contexto, el método experimental para la determinación de la DQO en muestras sólidas, validado en el presente estudio, los resultados obtenidos se mantienen dentro de los rasgos aceptables, por lo que se confirma su utilidad para su aplicación en estimación y evaluación del potencial de producción de biogás.

Finalmente, este método garantiza que se pueda determinar la demanda química de oxígeno (DQO) en sustratos complejos que sobrepasan los rangos de trabajo de los equipos debido a la dilución que se efectúa con la adición del óxido de aluminio (Al_2O_3).

Referencias bibliográficas

- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (22nd ed.). American Public Health Association.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., & Gruber, L. (2007). Biogas production from maize and dairy cattle manure: Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 118, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.05.007>
- Anderson, J. E., Mueller, S. A., & Kim, B. R. (2007). Incomplete Oxidation of Ethylenediaminetetraacetic Acid in Chemical Oxygen Demand Analysis. *Water Environment Research*, 79(9), 1043–1049. <https://doi.org/10.2175/106143007X184104>
- Baker, J. R., Milke, M. W., & Mihelcic, J. R. (1999). Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *Water Research*, 33(2), 327–334. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00231-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00231-0)
- Dandikas, V., Heuwinkel, H., Lichti, F., Drewes, J. E., & Koch, K. (2014). Correlation between biogas yield and chemical composition of energy crops. *Bioresource Technology*, 174, 316–320. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.019>
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Franson, M. A. H. (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (19th ed.). American Public Health Association., Water Environment, Washington, DC
- LaPara, T. M., Alleman, J. E., & Pope, G. P. (2000). Miniaturized closed reflux colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand. *Waste Management*, 20, 295–298. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00304-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00304-9)
- Noguerol-Arias, J., Rodríguez-Abalde, A., Romero-Merino, E., & Flotats, X. (2012). Determination of chemical oxygen demand in heterogeneous solid or semisolid samples using a novel method. *Analytical Chemistry*, 84(13), 5548–5555. <https://doi.org/10.1021/ac3003566>
- Raposo, F., Borja, R., & Ibelli-Bianco, C. (2020). Predictive regression models for biochemical methane potential tests of biomass samples: Pitfalls and challenges of laboratory measurements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, 109890. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109890>
- Raposo, F., De la Rubia, M. A., Borja, R., & Alaiz, M. (2008). Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand. *Talanta*, 76, 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.03.030>
- Weiland, P. (2010). Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Yadvika, Yadav, A. K., Sreekrishnan, T. R., Santosh, S., & Sangeeta, K. (2006). A modified method for estimation of chemical oxygen demand. *Bioresource Technology*, 97(5), 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.013>