

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Efecto de la presencia de mercurio, plomo y cobalto sobre el crecimiento de la biomasa en lodos de tratamiento aerobio de aguas residuales

Tesis que para obtener el Grado de Ingeniero Químico presenta:

Mario Alberto Pérez Méndez

Asesor: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Asesor: I.Q. Virgilio Ledesma Yturry

Morelia, Michoacán, Agosto de 2017.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Edifficio M, Planta Baja, Ciudad Universitaria, Franciaco J. Mingica S/N, Colonia Felicitas del Rio, Meralia, Michaecan, C.P. 53030.

Número de Oficio: 35/2016

P. 1. Q. MARIO ALBERTO PEREZ MENDEZ PRESENTE

En contestación a su atenta solicitud de fecha 05 de Diciembre de 2016 me permito commicarle a Usted, que se aprueba la opción de Titulación por TESIS propuesto para presentar Examen Recepciónal en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: Efecto de la presencia de Mercurio, Plomo y Cohalto sobre el trecimiento de la hiornaza en lodos de tratamiento nerobie de aguas residuales el tual se desarrollará bajo el siguiente índice:

RESUMEN

- L- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO(S) E HIPÓTESIS)
- IL. GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
- III. DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
- IV.- ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS
- V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES REFERENCIAS

Además deberá de ajustanse al artículo 39 y 41, y podrá contemplar los puntos necesarios del artículo 40 de la reglamentación interno de la Facultad de Ingeniería Química en su capítulo VI.

Para tales efectos fungirá como asesor(a) el(la) DR. MAYA YESCAS RAFAEL Profesor(a) de la Facultad de Ingeniería Onímica. La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DR. MAYA YESCAS RAPAEL	PRESIDE VITE	0400204-0
DR. GONZALEZ RODRIGUEZ HORACIO	VOCAL I	0300328-0
M. C. MARTINEZ HERNANDEZ MARIA GUADALUPE	VOCAL 2	8700247-7
M. C. GUERRA GONZALEZ ROBERTO	SUPLENTE 1	9700315-8
M. C. ACUÑA PARDO JOSE DOMINGO	SUPLENTE 2	8800170-9

ATENTAMENTE

Morelia, Mich. A 08 de Diciembre de 2016.

DRA, MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



i

Dedicatoria

A Dios y a la vida, por permitirme vivir una de las mejores experiencias, llena de alegría, tristezas, sufrimientos y satisfacciones.

A Selene, porque siempre estás conmigo, por apoyarme y por creer en mi cuando todas las cosas no salían como debían. Gracias por todos estos años de cariño y comprensión; simplemente no hay palabras para describir este sentimiento. Te amo.

A Joel y José Gerardo Méndez Chávez, porque son como unos padres, por cuidarme y quererme de sobremanera aun cuando no era su responsabilidad, por ser el soporte del que hoy escribe este documento. Por siempre en el corazón.

A Alberto Méndez Alvarado, por ser mi ejemplo de vida y demostrarme que con esfuerzo y constancia se puede salir adelante. Te quiero abuelito.

A Eva Cruz Parra, mujer de gran corazón que me enseñó que no importa que sangre tienes puedes convertirte en parte de la familia. Gracias por el apoyo en esos años difíciles. Gracias por ser una de las personas más importantes en mi vida, pero sobre todo gracias a Dios por cruzar nuestros caminos.

A mi madre, porque siempre quiso el bien para mí aunque las condiciones no nos favorecieran, por sacarnos adelante a mí y mis hermanos y hacer posible que seamos gente de bien.

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y a todos sus académicos, por la formación otorgada y las herramientas que me brindaron para enfrentar la vida.

Al Dr. Rafael Maya Yescas por el apoyo brindado, por sus asesorías y consejos; porque más que un asesor académico es un excelente profesor, y un gran amigo con el que se puede contar sin importar las adversidades que se presenten.

Al I.Q. Virgilio Ledesma Yturry por todo el apoyo brindado durante las horas de trabajo, por las tardes de muestreos, por todos sus consejos y, sobre todo, por su amistad a lo largo de este tiempo.

Finalmente, a todas aquellas personas que navegaron junto a mí en diversos momentos, y que me apoyaron o ayudaron de alguna manera, directa o indirectamente, a surcar esta ruta de los estudios de Ingeniería Química, tan difíciles como emocionantes.

iii

Contenido

ÍNDICE DE TABLAS	1
ÍNDICE DE FIGURAS	2
GLOSARIO	4
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
I. INTRODUCCIÓN	10
I.1. ANTECEDENTES	11
I.1.1. Dureza y Alcalinidad	12
I.1.2. Nutrimentos	12
I.1.3. Cuantificación de metales pesados en el agua y sedimentos del su cuenca vertiente	lago Zirahuén y
I.1.4. Efecto de los metales sobre los microorganismos	16
I.2. JUSTIFICACIÓN	18
I.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
I.4. HIPÓTESIS	19
I.5. OBJETIVOS	19
I.5.1. Objetivo General	19
I.5.2. Objetivos Específicos	19
II. MARCO TEÓRICO	20
II.1. Constituyentes del agua residual	20
II.2. Métodos de análisis	21
II.3. Características físicas	21

II.3.1. Contenido de sólidos	21
II.3.2. Color	23
II.3.3. Olor	24
II.3.4. Temperatura	25
II.3.5. Conductividad eléctrica	26
II.4. Constituyentes químicos inorgánicos	27
II.4.1. pH	27
II.4.2. Nitrógeno	28
II.4.3. Cloruros	29
II.4.4. Metales	29
II.5. Otros constituyentes inorgánicos no metálicos	31
II.5.1. Gases	31
II.6. Fases del proceso de transferencia de oxígeno	31
II.6.1. Requerimiento de oxigeno	32
II.7. Características químicas de compuestos orgánicos agregados	32
II.7.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	33
II.7.2. Grasas y aceites	33
II.7.3. Tensoactivos	34
II.7.4. Requerimientos ambientales	34
II.8. Diseño de Experimentos	36
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
III.1. Arranque del sistema	38
III.2. Efecto de la presencia de metales pesados en el medio acuoso	40
III.2.1. Tendencias de los experimentos respecto al oxígeno disuelto	40
III.2.2. Demanda química de oxígeno	41
III.2.3. Sólidos sedimentables	43
III.2.4. Cambios de pH	45
III.2.5. Conductividad eléctrica	46
III.2.6. Presencia cualitativa de microorganismos	47
III.3. Análisis estadístico de resultados experimentales	50
III.3.1. Demanda Química de Oxígeno	50
III.3.1.1. DQO a las 6 h	50

III.3.1.2. DQO a las 18 h	52
III.3.1.3. DQO a las 40 h	53
III.3.1.4. DQO a tiempo infinito	55
III.3.2. Conductividad eléctrica	56
III.3.3. pH	59
III.4. Regiones de operación	59
CONCLUSIONES	62
SUGERENCIAS PARA TRABAJO A FUTURO	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
<u>APÉNDICES</u>	66

Índice de Tablas

Tabla 1.1.	Concentración de metales en el río Silencio.	15
Tabla 2.1.	Constituyentes de interés en el tratamiento de aguas residuales.	20
Tabla 2.2.	Definiciones para sólidos encontrados en aguas residuales.	21
Tabla 2.3.	Umbral de olor de compuestos asociados con aguas residuales crudas.	23
Tabla 2.4.	Metales de importancia en el manejo de aguas residuales.	29
Tabla 2.5.	Descripción de microorganismos presentes en aguas naturales y residuales.	34
Tabla 2.6.	Concentraciones de metales pesados para cada corrida experimental.	35
Tabla 2.7.	Índices de decaimiento 50 para metales específicos.	36
Tabla 3.1	Resultados experimentales Sólidos Sedimentables	54

1

Índice de Figuras

Figura 2.1.	Representación modelo y uso de un cono Imhoff para determinar SS.	22
Figura 3.1.	Monitoreo de estabilización de lodos activados.	37
Figura 3.2.	Perfil de decaimiento de la Demanda Química de Oxígeno.	38
Figura 3.3.	Decaimiento del oxígeno respecto del tiempo.	39
Figura 3.4.	Perfil de decaimiento de Oxígeno Disuelto.	40
Figura 3.5.	Demanda Química de Oxígeno experimental a diferentes tiempos.	41
Figura 3.6.	Perfil de crecimiento en base a los Sólidos Sedimentables.	43
Figura 3.7.	Cambio del pH respecto del tiempo.	44
Figura 3.8.	Cambio de la conductividad eléctrica.	45
Figura 3.9.	Cultivos bacteriológicos del agua cruda.	46
Figura 3.10.	Cultivos bacteriológicos a concentración mínima de metales.	47
Figura 3.11.	Cultivo bacteriológico a cantidades máximas de metales.	47
Figura 3.12.	Comparación efecto de metales sobre la DQO a 6 hrs.	48
Figura 3.13.	Correlación de datos experimentales de DQO a 6 hrs.	49
Figura 3.14.	Comparación efecto de metales en DQO a 18 hrs.	50
Figura 3.15.	Correlación de datos experimentales de DQO a 18 hrs.	50
Figura 3.16.	Comparación efecto de metales en DQO a 40 hrs.	51
Figura 3.17.	Correlación de datos experimentales de DQO a 40 hrs.	52
Figura 3.18.	Comparación efecto de metales en DQO a 96 hrs.	53

_____2

Figura 3.19.	Correlación efecto de los metales en la conductividad a 24 hrs.	55
Figura 3.20.	Correlación de resultados experimentales de conductividad a 24 hrs.	56
Figura 3.21.	Comparación efecto de los metales en la conductividad a 48 hrs.	57
Figura 3.22.	Correlación de resultados experimentales de conductividad a 48 hrs.	58
Figura 3.23.	Correlación efecto de los metales en la conductividad a 72 hrs.	58
Figura 3.24	Comparación efecto de los metales en el pH.	59

_____3

Glosario

Ácidos húmicos: Componentes principales de las sustancias húmicas, constituyentes principales del humus, materia orgánica del suelo. Contribuyen a la calidad físico-químicas del mismo y también son precursores de combustibles fósiles.

Agar nutritivo: Medio de cultivo para todo tipo de microorganismos. Es muy útil porque permanece sólido incluso a temperaturas relativamente altas; el crecimiento bacteriano tiene lugar en su superficie, por lo que se facilita la cuenta de colonias.

Agua Cruda: Agua que llega a la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales para su tratamiento.

Bacterias autotróficas: Son abundantes en el ambiente, en particular en agua ya sea del grifo o tratada. Utilizan sustancias orgánicas de su hábitat natural para generar energía para metabolismo y síntesis de compuestos. Gracias a su capacidad de adaptación, son capaces de sobrevivir a la competencia con otros microorganismos en el agua. Estas bacterias pueden existir tanto en medios aerobios como anaerobios.

Celda Eckenfelder: Bioreactor de volumen conocido, en el cual se puede simular a escala un tanque de aireación. Consiste de un difusor mediante el cual se alimenta el aire para que la degradación de la materia orgánica se lleve a cabo, así como un orificio lateral con el cual podrán extraerse los lodos en exceso del tanque. Este tipo de tanque se maneja por lotes.

Colmatación: Es el relleno total de una depresión natural o artificial (lago, albufera, embalse) o de una cuenca sedimentaria mediante la acumulación de sedimentos.

Concentración umbral: Es la concentración mínima que ha de estar presente en un medio para ser registrada por la señal de un sistema de monitoreo.

Confinamiento: Asignación de un depósito especial a residuos peligrosos, en volúmenes reducidos, y se estabilizados para evitar generación de lixiviados.

4

Cono Imhoff: Recipiente cónico transparente, generalmente de 1 L de capacidad, graduado cerca de su cúspide, utilizado para la determinación del volumen de materias decantables en las aguas.

CRETIB: Prueba realizada a toda sustancia que pretenda desecharse, establecida en la NOM-052 SEMARNAT. La prueba consiste en demostrar si la sustancia en turno es Corrosiva, Reactiva, Explosiva, Tóxica, Inflamable o Biológica Infecciosa. En caso que resulte negativa para todos estos parámetros, la sustancia podría ser desechada normalmente.

DQO: Demanda química de oxígeno. Es el parámetro que mide la cantidad de sustancias que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida, susceptibles de ser oxidadas por medios químicos. Se utiliza para medir contaminación, y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mg O₂/L).

Efluente: Agua u otro líquido residual, parcial o completamente tratado o en su estado natural que, fluye de un depósito, estanque, planta de tratamiento o planta industrial.

EPA: Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés Environmental Protection Agency.

Eutrofización: Proceso natural en ecosistemas acuáticos, especialmente en lagos, caracterizado por un aumento en la concentración de nutrientes como nitratos y fosfatos, con los consiguientes cambios en composición de la comunidad de seres vivos.

Flóculo: Conjunto de partículas pequeñas aglutinadas en una partícula más grande, con mayor capacidad de sedimentación.

Humedal: Zonas en donde el agua es el principal factor que controla el ambiente, así como la vegetación y fauna asociada. Existen en donde la capa freática se encuentra en o cerca de la superficie del terreno o donde el terreno está cubierto por agua. La Ley de Aguas Nacionales define a los humedales como zonas de transición entre los sistemas acuáticos y terrestres, que constituyen áreas de inundación temporal o permanente, sujetas o no a la influencia de mareas, como pantanos, ciénegas y

5

marismas, cuyos límites los constituyen el tipo de vegetación hidrófila de presencia permanente o estacional, las áreas en donde el suelo es predominantemente hídrico, y las áreas lacustres o de suelos permanentemente húmedos por la descarga natural de acuíferos. Por otra parte, la Convención Ramsar hace uso de una definición más amplia ya que además de considerar a pantanos, marismas, lagos, ríos, turberas, oasis, estuarios y deltas, también considera sitios artificiales como embalses, salinas, y zonas marinas próximas a las costas cuya profundidad en marea baja no exceda seis metros, los cuales pueden incluir a manglares y arrecifes de coral.

Índice de decaimiento 50: También conocido como DL50, es la concentración de un compuesto que es capaz de acabar con la mitad de la población en la que es medida, por ejemplo peces, ratas, bacterias, etc.

Lodo activado: Conjunto de microorganismos aeróbicos utilizados para degradar materia orgánica presente en las aguas residuales, y para producir un efluente tratado.

Mac Conkey Agar: Este medio se utiliza para el aislamiento de bacilos Gram negativos de fácil desarrollo, aerobios y anaerobios facultativos. Permite diferenciar bacterias que utilizan o no, lactosa en muestras clínicas, de agua y alimentos. Todas las especies de la familia Enterobacteriaceae se desarrollan en el mismo.

Materia Orgánica: Es materia elaborada de compuestos orgánicos que provienen de los restos de organismos que alguna vez estuvieron vivos, tales como plantas y animales, y sus productos de residuo en el ambiente natural.

Metales pesados: Grupo de elementos químicos que exhiben alta densidad, en general tóxicos para los humanos. Entre los más comunes en el agua se encuentran mercurio, níquel, cobre, plomo y cromo.

Oxígeno Disuelto: Es la cantidad de oxígeno disponible en el agua para su uso por microorganismos aerobios y, en general, por la vida marina presente en medios acuáticos. Procede de la atmosfera, y su concentración es inversamente proporcional a la temperatura ambiente. Artificialmente, el oxígeno puede alimentarse a través de difusores o sopladores.

_____6

PTAR: Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

Sedimentación: Es el proceso por el cual partículas presentes en el agua llegan al fondo y se depositan por influencia de la fuerza de la gravedad.

SEMARNAT: Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales.

Solidos Sedimentables (SS): Aquellos sólidos que en un tiempo determinado se depositan en el fondo de un recipiente, en condiciones estáticas.

Teratogénicos: Se dice que una sustancia química, física o biológica tiene un efecto teratógeno cuando aumenta el riesgo de malformaciones en el feto.

Tributario: En hidrología se refiere al cuerpo de agua cuya desembocadura no se produce en el mar, sino en un río superior o de mayor importancia y caudal; también conocido como afluente.

Resumen

Actualmente, el tratamiento aerobio de aguas residuales se lleva a cabo mediante sistemas de "lodos activados", los cuales ayudan a la degradación de la materia orgánica presente en los efluentes de origen urbano o industrial. Lodo activado es el nombre dado a los depósitos ricos en microorganismos, que se acumulan en los tanques de tratamiento, y que gradualmente se agregan a la entrada a la planta.

Un problema que enfrentan estos sistemas de tratamiento es la presencia de tóxicos en las aguas a tratar, como es el caso de los metales pesados mercurio, plomo y cadmio. La presencia de estos metales en bajas concentraciones puede inhibir el crecimiento de los microorganismos, y en concentraciones mayores puede inclusive matarlos, perjudicando así la eficiencia de tratamiento de las aguas. Por ello, es importante analizar la tolerancia que exhiben los microorganismos presentes en lodos activados a estos metales.

En el Municipio Salvador Escalante, la planta de tratamiento de aguas domésticas, está siendo expuesta a la llegada de efluentes contaminados con mercurio, plomo y cadmio, provenientes de talleres locales que trabajan el cobre. A fin de prevenir que la planta de tratamiento aerobio deteriore su funcionamiento a causa del daño que estos metales puedan causar a los microorganismos presentes en los lodos activados, en este proyecto se propone analizar la tolerancia que exhiben estos microorganismos a estos metales; realizando un diseño de experimentos a nivel laboratorio.

Se encontró que el cadmio es el metal más perjudicial para los microorganismos, tanto solo como en combinación con cobre y plomo. Se encontró que el cobre afecta el crecimiento microbiano, lo que coincide con su conocido efecto bactericida. Finalmente no se encontró efecto significativo del mercurio sobre los microorganismos en el intervalo de concentraciones usadas.

Palabras clave: crecimiento de biomasa, degradación aerobia de substratos orgánicos, diseño de experimentos, efecto de presencia de metales pesados, capacidad mutogénica.

8

Abstract

Nowadays, aerobic treatment of residual waters is accomplished by "activated sludge" systems, these sludge's help in the process of degradation of the organic matter present in urban or industrial effluents. Activated sludge is the term used to call the deposits with abundant microorganisms, accumulated in treatment tanks, and that are gradually added at the entrance of the plant.

A problem faced by these treatment systems is the presence of toxicants in the waters to be treated, as is the case of heavy metals such as mercury, lead and cadmium. The presence of these metals in low concentrations can inhibit the growth of microorganisms, and in higher concentrations can even kill them, thus impairing the treatment efficiency of the waters. Therefore, it is important to analyze the tolerance of the microorganisms present in activated sludge to these metals.

In the Municipality Salvador Escalante, the domestic water treatment plant is being exposed to the arrival of effluents contaminated with mercury, lead and cadmium, coming from local copper workshops. In order to prevent the aerobic treatment plant from deteriorating its operation due to the damage that these metals may cause to the microorganisms present in the activated sludge, in this project it is proposed to analyse the tolerance that these microorganisms exhibit to these metals; performing a laboratory design of experiments.

Finally, statistic models (semi-quantitative) were generated for the effect of metals on microorganisms' growth, mainly, as well as their effect on the other response variables in the experimental design.

It was found that cadmium is the most harmful metal for microorganisms, both alone and in combination with copper and lead. Copper was found to affect microbial growth, which coincides with its known bactericidal effect. Finally, no significant effect of mercury was found on microorganisms in the range of concentrations used.

9

I. Introducción

Quién no ha tenido pláticas con sus abuelos o parientes de más edad, donde la frase más recurrente es: "en aquel tiempo no era así". Esto es debido, en gran parte, a que las condiciones climáticas y ambientales eran mejores, los bosques estaban más poblados, el agua de los ríos y lagos era más cristalina, las estaciones climatológicas se podían sentir dentro de sus tiempos, y no se pensaba en plantas de tratamiento de aguas, por considerarse que no era necesario. Desgraciadamente, la economía, los gobiernos corruptos, la educación y falta de la misma, y la sobrepoblación de nuestro planeta, han venido desencadenando acciones humanas que repercuten negativamente sobre el ambiente, de maneras conocidas tales como la erosión, las lluvias torrenciales, los vientos violentos, los periodos de calor extenuante, las sequías, la contaminación del agua (lagos, ríos, mantos freáticos, mares, océanos). Es por ello que el proyecto que se presenta a continuación tiene como objeto contribuir al mejoramiento del ambiente, enfocándose especialmente a mejorar el proceso de tratamiento de aguas residuales.

Específicamente hablando, el estado de Michoacán es uno de los estados mexicanos que cuenta con grandes recursos hídricos, como lo son sus ríos y lagos. Sin embargo, algunos de sus lagos se acercan al colapso, por su mal uso y excesiva explotación. Por ejemplo, el lago Cuitzeo experimenta una sequía increíble y el lago Pátzcuaro no es para nada lo que solía ser hace 30 años; consecuencia del desarrollo urbano, la tecnología y la poca conciencia ambiental a la hora de desechar residuos. Y solo hasta que el deterioro es notable, el gobierno y la ciudadanía comienzan a decidir revertir la situación, con reforestaciones, limpieza de ríos y campañas de reciclaje.

Entre las acciones del gobierno del Estado, en los últimos años se han creado varias plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), mismas que según datos de la CONAGUA no operan a su capacidad nominal, es decir, no tratan la totalidad del agua que se genera en los municipios o bien no son capaces de eliminar todos los desechos orgánicos y los metales como se establece en la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Entre los lagos de Michoacán, el lago Zirahuén (superficie total 998 hectáreas, ubicado a 2075 m.s.n.m. y con profundidad máxima de 43 m según la CEAC), principal atractivo turístico del municipio, se ha conservado bastante limpio; pero día a día se ve afectado por el agua que llega del Río Silencio (se localiza en la porción centro—norte del estado de Michoacán, dentro de la región hidrológica de la cuenca del Balsas, entre las coordenadas 19°21'10" y 19°29'24" Latitud Norte y 101°29'37", 101°49'37" de Longitud Oeste, donde esta el lago), el cual recolecta las aguas residuales de las comunidades de Casas Blancas, Opopeo y Santa Clara del Cobre; siendo este último la cabecera municipal y de donde proviene la mayor cantidad de contaminantes.

Santa Clara del Cobre, pueblo mágico, es un lugar hermoso, donde la mayor fuente de economía desde el tiempo de Vasco de Quiroga, ha sido la manufactura de artículos de cobre. Sin embargo, la llegada de la tecnología ha hecho que la producción de trabajos de cobre aumente, y a su vez aumenten los desechos acuosos, que son descargados al Río Silencio, también conocido como arroyo o río la Palma; los cuales además de cobre pueden contener mercurio, plomo y cobalto. El río Silencio es el principal tributario a las aguas que llegan al lago Zirahuén.

Debido a esta situación se vio la necesidad de crear una PTAR que tratara las aguas del río Silencio. A finales del año 2014 se inauguró la PTAR de Salvador Escalante, ubicada a la salida de Santa Clara del Cobre sobre la calzada a Zirahuén, entre las comunidades de Los Cedros e Irícuaro, misma en la que se ha venido trabajando para el mejoramiento de la misma ya que el agua tratada, no cumple con los requerimientos necesarios para cumplir la NOM-001-SEMARNAT-1996, debido a que los residuos metálicos encontrados en ésta, en algunos casos son muy altos (Gómez-Tagle, 2013). La importancia de mantener y operar de la mejor manera posible esta PTAR, es mantener limpio el lago Zirahuén.

I.1. Antecedentes

Atendiendo a la necesidad de conocer la calidad del agua del lago de Zirahuén debido a un sobre crecimiento de algas inusual se realizó una caracterización fisicoquímica tanto del lago como de su tributario, haciendo énfasis en los metales pesados de los que ya había sido sugerida su existencia en un estudio previo donde definen que Santa Clara del Cobre fue el centro más grande de procesamiento de

cobre con ocho refinerías (Gómez-Tagle 2013) continuando en la actualidad la industria del procesamiento de cobre a pequeña escala. Por lo anterior se hizo énfasis en la presencia de cobre proveniente de su tributario, el río Silencio.

En 2013, la CNA (Comisión Nacional del Agua) preocupada por el creciente deterioro del lago Zirahuén, contacta al Instituto Nicolaita de Investigación en Recursos Naturales y Ambiente (INIRENA) para que realice un estudio general para determinar la calidad del agua del río Silencio, que hace la recolección de los drenajes de Santa Clara del Cobre, Opopeo y Casas Blancas; todas ellas comunidades del municipio de Salvador Escalante, Michoacán. En el estudio dirigido por el Dr. Alberto Gómez-Tagle (Zirahuén 2013) además de entregarse tablas de resultados de los diferentes parámetros evaluados se agrega además una lista de recomendaciones sobre cómo se podría mejorar la calidad o prevenir el deterioro del lago Zirahuén. Algunos de los resultados obtenidos en el estudio del INIRENA, y que son de relevancia para este trabajo, se describen a continuación.

I.1.1. Dureza y Alcalinidad

Los resultados indican que el lago presenta aguas blandas con predominancia de magnesio, siendo aguas básicas con resistividad reducida, lo cual permite que el pH fluctué, alcanzando valores promedio de 8.55 +/- 0.27. Mientras que en el río Silencio estos parámetros exhiben valores mayores, indicando aguas blandas con predominancia de calcio, básicas y con baja reserva alcalina. (Gómez-Tagle, 2013)

I.1.2. Nutrimentos

El lago de Zirahuén exhibe elevada carga nutrimental, encabezada por el nitrógeno (9.33 +/- 8.88) mg/L de N-total, el cual en su mayoría se encuentra formando parte del material orgánico. En cuanto al Nitrógeno inorgánico se encontró que los nitritos son la forma más común en la columna del agua, seguida del amonio y los nitratos. Respecto al fosforo, la mayor parte se encuentra disponible en forma soluble en la columna del agua. El fosfato particulado en estructuras orgánicas es reducido y alcanza una concentración total de (0.404 +/- 0.060) mg/L. (Gómez-Tagle, 2013)

En el río Silencio el nitrógeno es el nutrimento dominante en el agua, pero exhibe mayores concentraciones, alcanzando (25.63 +/-10.82) mg/L, siendo el amonio la forma inorgánica dominante, seguida por los nitritos y nitratos. Respecto al fósforo, se presenta a concentración total de (1.10 +/-0.94) mg/L. En cuanto a los sulfatos, su

_____12

concentración es reducida alcanzando (4.21 +/- 0.52) mg/L, siendo su disposición relativamente homogénea espacialmente en el vaso lacustre, relación que fluctúa en los distintos puntos del río Silencio en donde se registran en promedio (37.12, 39.08) mg/L de dicho nutrimento. (Gómez-Tagle, 2013)

Los resultados indican que el lago Zirahuén ha incrementado su carga nutrimental. El sistema evidencia limitación por fosforo, cuya concentración se considera elevada. Se espera que un incremento mínimo en P incremente la productividad y por tanto el potencial de crecimiento de las poblaciones de algas.

I.1.3. Cuantificación de metales pesados en el agua y sedimentos del lago Zirahuén y su cuenca vertiente

La presencia de altos niveles de cobre, previamente reportados en núcleos de sedimentos extraídos de fondo del lago en la zona de Agua Verde así como la desembocadura del rio Silencio, a profundidad de 40 centímetros del substrato del lago, fueron asociados a vertidos del rio Silencio hacia el lago en la década de 1970 (Davies y col., 2004, Lozano y col., 2010). Debido a esto se infirió que las actividades de procesamiento del cobre son de las fuentes potenciales de contaminación, por lo que se planteó el muestreo de metales pesados (cadmio, mercurio, plomo y cobre) desde la cabecera del rio Silencio y hasta el mismo lago.

En el trabajo de Gómez-Tagle (Zirahuén 2013), los resultados de los análisis fueron comparados con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Ya que de acuerdo con las entrevistas a los pobladores locales en la comunidad de Copándaro se utiliza el agua del lago directamente para consumo. Se encontró, en general, la presencia de varios metales pesados en concentraciones por debajo de la Norma Oficial Mexicana "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización (NOM-127-SSA1-1994)". Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos. Sin embargo, en algunas estaciones/sitios de muestreo se detectó que algunos metales se encuentran ligeramente por arriba de los valores umbrales indicados por la norma (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Concentración de metales en el río Silencio. (Gómez-Tagle, 2013)

Elemento	Máximo NOM-127-SSA1-1994 (mg/l)	Estación/sitio con valores sobre la NOM	res sobre la Concentracion (mg/l)		/1)
			Minimo	Promedio	Máximo
Cu	2.0	Ninguno	0.0024	0.0216 ±0.0312	0.1767
As	0.005	Ninguno	0.002	0.002 ± 0.00	0.002
Cd	0.025	Arroyo sección media. Lago, punto de deyección del arroyo1 y 2, zona profunda	0.0008	0.0036 ±0.0017	0.0072
Pb	0.01	Arroyo sección media. Lago, zona profunda deyección del arroyo	0.0000	0.0135 ±0.0027	0.0157
Hg	0.001	Todos los puntos de muestreo		0.002	

Esta norma se comparó con los criterios ecológicos para algunos metales pesados en ambientes acuáticos

Curiosamente, los resultados indican que el cobre no rebasa el límite establecido por la norma, así como tampoco el arsénico. Por otro lado, el cadmio rebasa el límite de la norma ligeramente, y alcanza valores de hasta 0.0072 (mg/L). En la parte media de la columna de agua de la estación Zirahuén-Pueblo 0.0062 mg/L, así como en los sedimentos así como en los sedimentos del río Silencio en su sección media (0.0072 mg/L). En cuanto al plomo se encontraron concentraciones reducidas, en las que la más alta (0.0143 mg/L) se detectó en el río Silencio en su sección media. Dentro del lago, específicamente en la estación Zona-Profunda en la parte media de la columna de agua, se detectó la mayor concentración (0.0104 mL/L) de plomo; aunque ninguno de estos valores rebasa el umbral establecido por la norma (0.05 mg/L), deben ser tomados en cuenta.

Se recomienda caracterizar las descargas de las poblaciones. Y monitorear las descargas de la planta de tratamiento en construcción cuando esta entre en operación (Gómez Tagle, 2013).

Actualmente hay estudios enfocados a la reducción de metales con estados de oxidación altos, los cuales son altamente tóxicos para los humanos. En cuanto a tratamiento biológico, son muchos los microorganismos que pueden llevar a cabo la

reducción de metales en sus diferentes valencias, como As, Pb, Cu, Mo, U, Se, Bi, Te, Va, Mn, Fe, Ag, Au, Hg y Cr. Mediante la reducción convierten un alto estado de oxidación del elemento a un estado de oxidación menor ejemplo: Hg (II) a Hg (0) o Cr (VI) a Cr (III). Los mecanismos de reducción incluyen reacciones enzimáticas, o excreción de un compuesto reductor que convierte abióticamente el ión de un alto estado de oxidación a uno menor. (Remosión de Metales Pesados en Aguas Residuales, 2004)

En condiciones de laboratorio, el tratamiento se efectúa en un bioreactor donde se realiza el proceso en forma controlada, es decir, se suministran nutrientes, se inocula con los microorganismos deseados, se dan las condiciones adecuadas de pH y temperatura.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) ha establecido que la exposición a concentraciones de cadmio de 0.04 mg/L en el agua potable por hasta 10 días no causan efectos adversos en un niño, y que la exposición de por vida a concentraciones de cadmio de hasta 0.005 mg/L no causa efectos adversos.

El plomo es un compuesto presente en el agua residual en la zona debido al tratamiento de laqueado en los talleres de cobre mismos que generan sales como nitrato de plomo y cloruro de plomo

El mercurio es un metal pesado y muy peligroso, debido a su alta solubilidad en agua en forma de cloruro mercúrico (HgCl₂), siendo además una amenaza para vida terrestre y marina. Por ello se espera que su presencia empobrezca el crecimiento de los lodos a nivel planta y a nivel laboratorio, sin importar la cantidad de nutrientes que se le alimenten o la cantidad de oxígeno en el agua (la cual favorece el desarrollo de la misma, tema que se abordará más adelante).

Existen diferentes compuestos que pueden ayudar o repercutir en el desarrollo de ciertos cuerpos bacterianos tales como los nitratos (NO₃), sulfatos (SO₄), fosfatos (PO₄) que son muy buenos nutrientes para los mismos provocando el crecimiento de las mismas sin embargo esta la posibilidad en el caso de los metales como se ha demostrado con el cromo (Cr) que cuando se presenta de forma hexavalente (Cr⁶⁺) es más destructivo para la materia orgánica y mucho más reactivo que el cromo

(Cr³⁺) que se presenta en un modo más estable y que inclusive tiene un cierto nivel de presencia permitido en la salida de las PTAR el cual se indica en la NOM-001-SEMARNAT-1996 como 1.5 ppm por día y 1 ppm por mes.

Se hizo énfasis a los metales pesados que por su importancia toxicológica pudiesen ser causantes de la sobreproducción de algas observada, así como de los problemas de salud detectados en la población. El número de casos de Hepatitis B aumento considerablemente en las comunidades circundantes al lago de Zirahuén, como lo son Copándaro, Agua verde y Tepamio durante la primera década del siglo XXI, específicamente entre los años 2008-2010 (INEGI ,2010), así como diarrea en la temporada que el lago presente un decremento en su nivel debido a la falta de lluvia provocando una mayor concentración de coliformes fecales. (Gomez-Tagle, 2013)

Se realizaron dos tipos de análisis a cada una de las muestras tanto de agua como de sedimentos de las distintas estaciones de muestreo. Inicialmente se llevó a cabo un análisis de absorción atómica y posteriormente decidimos utilizar la técnica de ICP de masas, ya que el primer método no tenía la sensibilidad para registrar concentraciones muy bajas. (Gómez-Tagle, 2013)

I.1.4. Efecto de los metales sobre los microorganismos Mercurio

Un efecto común en el fitoplancton es la inhibición del crecimiento, normalmente relacionada con la reducción de la fotosíntesis. Sin embargo, muchos microorganismos presentan ciertos mecanismos de protección bioquímica que proporcionan al mercurio baja efectividad para afectar el normal desarrollo bioquímico de la célula. (Gaona, 2004)Estos mecanismos son:

- Bombeado de fluidos, para eliminar el mercurio del interior de la célula.
- Reducción enzimática del mercurio oxidado a la menos toxica forma elemental.
- Anclaje en la superficie de la célula.
- Precipitación de compuestos inorgánicos insolubles (normalmente sulfuros y óxidos) en la superficie de la célula.
- Etc.

Plomo

• En las guías de calidad de agua Canadiense (CCREM, 1987), los niveles de plomo de 100 mg Pb/l para suelos ácidos y de 200 mg Pb/l para suelos agrícolas neutros y alcalinos son considerados como niveles seguros. Además se ha comprobado que el plomo no se absorbe fácilmente por algas, plantas y microorganismos por lo que generalmente se deposita en el fondo con el tiempo sin embargo los primeros 10 cm de suelo son considerados como más nutridos en este metal. (CRITERIOS DE CALIDAD DE SUELOS Y DE AGUAS O EFLUENTES TRATADOS, s.f.)

Cobre

• Diversos investigadores han demostrado, utilizando los criterios exigidos por la EPA (Environmental Protection Agency), que superficies de cobre o sus aleaciones son capaces de eliminar en horas 99,9% de bacterias patógenas y algunas entero-bacterias. Similarmente, bajo las condiciones establecidas por la EPA, se ha demostrado la efectividad del cobre en la eliminación de bacterias patógenas a temperatura ambiente. (Prado, 2012) Además cabe notar que la forma bactericida del cobre es natural, principalmente en estado metálico, y como cloruros y nitratos se puede ver reducido su efecto.

Cadmio

 El cadmio es el metal pesado toxico más conocido que existe. Sus efectos se pueden resumir en que desnaturaliza las proteínas, interactúa con el calcio y el zinc en el metabolismo y produce daños en la membrana celular. (Castro, 2004).

I.2. Justificación

Uno de los principales retos de los Ingenieros Químicos es contribuir al mejor aprovechamiento de los recursos naturales, y sobre todo hacer conciencia y trabajar arduamente con los no renovables. El agua en su momento era un recurso al que no se le daba mucha importancia, sin embargo con el paso del tiempo y el crecimiento poblacional su cuidado, reuso y protección se han vuelto prioritarios.

Entre los factores principales a cuidar están la presencia de lodos activados y el mantenerlos sanos para que puedan degradar la materia orgánica, y por ende mejorar la calidad del agua para que pueda ser descargada causando el menor impacto ambiental posible. Debido a esto este tema en particular presenta bastante relevancia desde un punto de vista sustentable, social e incluso económico, ya que se cuenta con apoyo de la CONAGUA para las PTAR que cumplen a cabalidad los lineamientos planteados en la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Así, la justificación del presente proyecto se basa en la necesidad de conocer el efecto de los metales pesados presentes en las aguas residuales provenientes del río Silencio, sobre los microorganismos presentes en los lodos activados que realizan el tratamiento aerobio de estas aguas, al estar presentes en los tanques de tratamiento de la PTAR del municipio Salvador Escalante, a fin de garantizar que las descargas de esta PTAR al lago Zirahuén cumplan con lo establecido en la NOM-001-SEMARNAT-1996, y causen el menor impacto ambiental posible al lago.

I.3. Planteamiento del Problema

En base al trabajo realizado por Gómez Tagle (2013) en el río Silencio, donde se señala que cadmio, plomo y mercurio se encuentran a concentraciones superiores a las permitidas en la NOM-001-SEMARNAT-1996, y no así el cobre, se requiere conocer el efecto de la concentración encontrada sobre la biomasa que conforma los lodos activados de la PTAR del municipio Salvador Escalante. Esto permitirá establecer valores a los que no se perjudique el desarrollo de los microorganismos, y con esto a la eficiencia en la degradación de la materia orgánica en el agua residual. Para ello se requiere realizar un diseño experimental y evaluar, puntualmente, el efecto de cada uno de los metales a diferentes concentraciones, en medios acuosos similares a las aguas residuales que llegan a la PTAR en estudio.

I.4. Hipótesis

Si se conocen las concentraciones máximas de metales pesados, tales como mercurio, plomo y cadmio, a las que crecimiento de los microorganismos presentes en lodos activados de tratamiento aerobio de aguas residuales de la PTAR del municipio Salvador Escalante se mantenga a niveles adecuados para garantizar que las descargas acuosas cumplirán con la NOM-001-SEMARNAT-1996, entonces se pueden proponer regiones de operación reguladas mediante adición de nutrientes o dilución/concentración de las aguas residuales provenientes del río Silencio, en las cuales la planta tratadora cumplirá con sus objetivos de limpieza y calidad de descarga de sus efluentes; garantizando con ello provocar el menor impacto ambiental posible al lago Zirahuén que recibirá la descarga.

I.5. Objetivos

I.5.1. Objetivo General

Determinar regiones de operación de la PTAR del municipio Salvador Escalante reguladas mediante adición de nutrientes o dilución/concentración de las aguas residuales provenientes del río Silencio, que contienen mercurio, plomo y cadmio, en las que se garantice que las descargas acuosas al lago Zirahuén cumplirán con la NOM-001-SEMARNAT-1996.

I.5.2. Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto de la presencia de algunos metales en el agua residual sobre los lodos activados de tratamiento aerobio de aguas residuales presentes en la PTAR del municipio Salvador Escalante.
- Evaluar la influencia de cambios en la composición del medio acuoso sobre limpieza y calidad de descarga de los efluentes, en presencia de metales pesados tales como mercurio, plomo y cadmio.
- Definir regiones de operación, reguladas mediante adición de nutrientes o dilución/concentración de las aguas residuales, en las cuales la planta tratadora cumplirá con sus objetivos de limpieza y calidad de descarga de sus efluentes.

II. Marco Teórico

II.1. Constituyentes del agua residual

Los constituyentes de interés en el tratamiento de aguas residuales pueden ser clasificados como físicos, químicos y biológicos (Tabla 2.1). Entre ellos, los sólidos suspendidos, los compuestos orgánicos biodegradables y los organismos patógenos son de mayor importancia, y por ello la mayoría de las instalaciones de manejo de aguas residuales son diseñadas para su remoción. Aunque los otros constituyentes sean también de interés, la necesidad de su remoción debe ser estudiada caso por caso. (Tchobanoglous, 2000)

Tabla 2.1. Constituyentes de interés en el tratamiento de aguas residuales.

Constituyentes	Razones de Interés
Sólidos	
suspendidos	Formación de depósitos de lodos y condiciones anaerobias.
totales	
Compuestos	Agotamiento del oxígeno en fuentes naturales y desarrollo de
orgánicos	condiciones sépticas.
biodegradables	condiciones septicas.
Constituyentes	Constituyentes inorgánicos adicionados por el uso.
inorgánicos	Aplicaciones en el reciclaje y en la reutilización de aguas
disueltos	residuales.
Metales pesados	Constituyentes metálicos adicionados por el uso. Muchos
Metales pesauos	metales se clasifican en pululantes de prioridad.
Nutrientes	Crecimiento excesivo de la vida acuática indeseable,
rvuirierites	eutrofización, concentración de nitratos en agua de consumo.
Patógenos	Transmisión de enfermedades.
Pululantes	Sospechosos de ser cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos
	o de toxicidad aguda alta. Muchos pululantes prioritarios son
orgánicos	resistentes a los métodos de tratamiento convencionales
prioritarios	(conocidos como compuestos orgánicos refractarios).

II.2. Métodos de análisis

Los métodos cuantitativos de análisis son gravimétricos, volumétricos o físico-químicos; en los métodos físico-químicos se miden propiedades diferentes a la masa o el volumen. Los métodos instrumentales como turbidimetría, colorimetría, potenciometría, polarografía, espectrometría de absorción, espectroscopía y radiación nuclear son análisis físico-químicos representativos. En lo que concierne a los diferentes análisis pueden encontrarse mayores informes en (APHA-AWWA-WPCF, 1980) la cual es la referencia aceptada para la realización de análisis tanto de agua potable como de agua residual.

II.3. Características físicas

Las principales características físicas de un agua residual, son contenido de sólidos, distribución de partículas por tamaño, turbiedad, color, transmitancia/absorbancia, olor, temperatura, densidad y conductividad. (Tchobanoglous, 2000)

II.3.1. Contenido de sólidos

El agua residual contiene materiales sólidos que varían desde hilachas hasta materiales coloidales. En la caracterización de las aguas residuales, los materiales gruesos son removidos generalmente antes de analizar sólidos presentes en la muestra. La clasificación de los diferentes tipos de sólidos identificados se muestra en la (Tabla 2.2). (Tchobanoglous, 2000)

Se presume que los sólidos volátiles representan a la materia orgánica, a pesar de que parte de la materia orgánica no se incinere, y de que algunos compuestos inorgánicos se descompongan a temperaturas altas. De manera que tanto los ST como los SST poseen fracciones de sólidos fijos y sólidos volátiles, y en forma similar que los sólidos disueltos totales (SDT) también están compuestos por sólidos fijos y volátiles. La prueba estandarizada para determinar los sólidos sedimentables consiste en colocar una muestra de agua residual en un cono Imhoff de 1L (Figura 2.1) y anotar el volumen de sólidos en mililitros que sedimenta después de un periodo de tiempo específico (60 min). Generalmente, cerca del 60% del total de los sólidos suspendidos en aguas residuales municipales son sedimentables. (Técnica para la medición de sólidos sedimentables, 2013)

Tabla 2.2. Definiciones para sólidos encontrados en aguas residuales.

Prueba	Descripción	
Sólidos totales	Residuo remanente después que la muestra ha sido evaporada	
(ST)	y secada a (104 ± 1)° C.	
Sólidos volátiles	Sólidos que pueden ser volatilizados e incinerados cuando los	
totales (SVT)	ST con calcinados (500 ± 50)° C.	
Sólidos fijos	Residuo que permanece después de incinerar los ST a (500 ±	
totales (SFT)	50)° C.	
	Fracción de ST retenidos sobre un filtro con tamaño de poro	
Sólidos	específico, medido después que ha sido secado a temperatura	
suspendidos	específica. El filtro más usado para la determinación de SST es	
totales (SST)	el filtro Whatman de la fibra de vidrio, cuyo tamaño nominal de	
	poros aproximadamente 1.58 µm.	
Sólidos	Estas solidos puedos ser valetilizados e inciparados cuendo los	
suspendidos Estos solidos pueden ser volatilizados e incinerados cuando		
volátiles (SSV)	SST son calcinados (500 ± 50)° C.	
Sólidos		
suspendidos	Residuo remanente después de calcinar los SST (500 ± 50)° C.	
fijos (SSF)		
Sólidos	Sólidos que pasan a través del filtro y luego son evaporados y	
disueltos totales	secados a temperatura específica. La medida de SDT	
(SDT)	comprende coloides y sólidos disueltos. El tamaño de los	
(001)	coloides varía de 0.001 µm a 1 µm.	
Sólidos	Sólidos que pueden ser volatilizados e incinerados cuando los	
disueltos	SDT son calcinados (500 ± 50)° C.	
volátiles (SDV)	651 3611 64161114463 (666 ± 66) 6.	
Sólidos		
disueltos fijos	Residuo remanente después de calcinar los SDT (500 ± 50)° C.	
(SDF)		
Sólidos	Sólidos suspendidos, expresados como mililitros por litros, que	
sedimentables	se sedimentarán por fuera de la suspensión dentro de un	
(SS)	periodo específico de tiempo.	

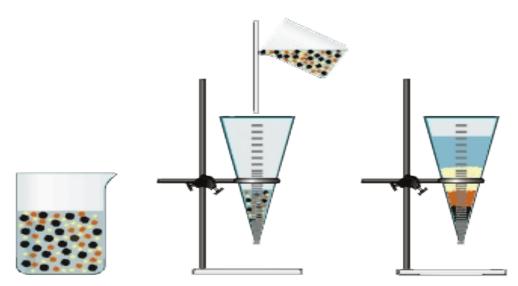


Figura 2.1. Representación modelo y uso de un cono tipo Imhoff para determinar SS.

Aunque los resultados de la prueba de SST son usados comúnmente como una medida de desempeño y con propósito de control de las unidades de tratamiento, es importante notar que la prueba por sí misma no tiene importancia significativa. Las principales razones que indican porque esta prueba carece de bases son:

- Los valores medidos de SST dependen del tipo de filtro usado en la determinación. Mayor cantidad de SST se medirá si el tamaño de poro del filtro es menor.
- 2. Dependiendo del tamaño de muestra usada en la determinación del SST, los sólidos suspendidos que han sido interceptados por el filtro pueden también servir como medio filtrante, como ocurre cuando se utiliza el método de autofiltración. La autofiltración causa un incremento evidente en el valor de la medida de SST con respecto al valor actual.
- 3. SST es un parámetro agrupado, ya que se desconoce el número y la distribución de tamaños de partículas que componen el valor de la medida.

II.3.2. Color

El color en las aguas residuales es causado por sólidos suspendidos (color aparente), material coloidal y sustancias en solución (color verdadero). El color verdadero se obtiene sobre una muestra filtrada; dado que esta medida depende del tamaño de poro del filtro, se debe especificar el tipo de filtro usado y el tamaño de poro. El color de una muestra de agua residual se determina comparando el color de la muestra y el color producido por soluciones a diferente concentración de

cloroplatinato de potasio (K₂PtCl₆). Una unidad de color corresponde al color generado por 1.0 ppm de platino; la prueba del color es más utilizada para el agua potable y para consumo humano según lo establecido en la NOM-127-SSA-1994.

Las fuentes de color en aguas residuales incluyen la infiltración y aportes de conexiones erradas en sistemas de recolección, descargas industriales y la descomposición de compuestos orgánicos. Dependiendo de la época del año, los aportes por infiltración y conexiones erradas en sistemas de recolección podrán contener diferentes sustancias húmicas, por ejemplo, taninos, ácidos húmicos y humatos, provenientes de la descomposición de la lignina encontrada en cortezas, maderas, y otros materiales orgánicos de las plantas, las sustancias húmicas generalmente imparten color amarillo al agua. Las descargas industriales pueden contener tintes orgánicos, así como compuestos metálicos, los cuales imprimen gran variedad de colores a las aguas residuales. (Tchobanoglous, 2000)

En forma cualitativa, el color puede ser usado para estimar la condición general del agua residual:

- Si el color es café claro, el agua lleva aproximadamente 6 horas de haber sido descargada.
- Si el color es gris claro, los residuos que han sufrido algún grado de descomposición, o las aguas han permanecido poco tiempo en los sistemas de recolección.
- Si el color es gris obscuro o negro, se trata en general de aguas sépticas, que han sufrido fuerte descomposición bacteriana bajo condiciones anaerobias. El oscurecimiento de las aguas residuales se da con frecuencia debido a la formación de varios sulfuros, en particular el sulfuro ferroso (FeS). La formación de sulfuros ocurre cuando el ácido sulfhídrico, producido a partir de la reducción de sulfato bajo condiciones anaerobias, se combina con metales divalentes que pueden estar presentes en las aguas residuales, comúnmente el hierro.

II.3.3. Olor

La determinación del olor es cada vez más importante, a consecuencia de que el público se ha interesado más por la calidad del agua tratada. El olor de un agua residual fresca es en general inofensivo, pero una variedad de compuestos mal olientes son liberados cuando se produce degradación biológica bajo condiciones

anaerobias en aguas residuales. El principal compuesto de olor indeseable es el sulfuro de hidrógeno (H₂S) que genera un olor a huevo podrido; otros compuestos como el indol, eskatol y mercaptanos, formados bajo condiciones anaerobias, pueden causar olores mucho más ofensivos. La concentración umbral de producción de olores en aguas residuales es el parámetro de análisis (Tabla 2.3). (Tchobanoglous, 2000)

Tabla 2.3. Umbral de olor de compuestos asociados con aguas residuales crudas.

Compuesto	Peso molecular	Umbral de olor	Olor	
Compuesto	(Da)	(ppm volumen)	característico	
Amoniaco	17	46.8	Amoniacal	
Cloro	71	0.314		
Crotilmercaptano	90	0.000029	Zorrillo	
Dimetilsulfuro	62	0.0001	Vegetales	
Dimetiisalialo	70 62 0.0001		descompuestos	
Difenilsulfuro	186	0.0047		
Etilmercaptano	62	0.00019	Col descompuesta	
Sulfuro de	34	0.00047	Huovo podrido	
hidrógeno	34	0.00047	Huevo podrido	
Indol	117	0.0001		
Metilamina	31	21.0		
Metilmercaptano	48	0.0021	Col descompuesta	
Eskatol	132	0.019	Materia fecal	
Dióxido de azufre	64.	0.009		
Tiocresol	124	0.000062	Rancio	

II.3.4. Temperatura

La temperatura del agua residual es por lo general mayor que la temperatura del agua para abastecimiento, como consecuencia de la incorporación de agua caliente doméstica e industrial. La medición de la temperatura es importante ya que muchos de los sistemas de tratamiento de aguas residuales incluyen procesos biológicos que dependen de la temperatura. La temperatura de un agua residual varía de estación en estación, y también de la posición geográfica. En regiones frías la temperatura varía de 7° C a 18° C, en regiones cálidas la variación es de 13° C a 30° C. (Tchobanoglous, 2000)

Un incremento en temperatura puede causar cambios en las especies de peces que existan en un cuerpo de agua receptor. Las instalaciones industriales que usen fuentes de agua superficial para los sistemas de enfriamiento tienen particular interés en la temperatura del agua captada. Además, el oxígeno es menos soluble en agua caliente que en fría. El aumento en la velocidad de las reacciones bioquímicas, como consecuencia del aumento de la temperatura de las aguas superficiales, puede ocasionar una drástica disminución en la concentración del oxígeno disuelto durante los meses de verano.

La temperatura óptima para el desarrollo de la actividad bacteriana está en el intervalo de 25° C a 35° C. Los procesos de digestión aerobia y nitrificación se detienen cuando la temperatura alcanza valores del orden de 50° C. Cuando la temperatura se acerca a los 15° C, las bacterias productoras de metano cesan su actividad y alrededor de 5° C las bacterias autotróficas nitrificantes dejan de actuar. Cuando la temperatura es 2° C, se alcanza incluso la inactivación de bacterias quimioheterotróficas que actúan sobre materia orgánica carbonácea. (Tchobanoglous, 2000)

II.3.5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) es la medida de la capacidad de una solución para conducir la corriente eléctrica. Como la corriente eléctrica es transportada por iones en solución, el aumento en la concentración de iones provoca el aumento de la conductividad. Por tanto, el valor de medida de la CE es usado como un parámetro sustituto de la concentración de solidos disueltos totales (SDT). En la actualidad, el parámetro más importante para determinar la posibilidad de uso de un agua para riego agrícola es la CE; es así como la salinidad de determinada agua residual tratada que se pretende utilizar para riego se establece mediante la medición de su CE. La relación entre los SDT y la CE se expresa mediante la ecuación (2.1), la cual no es aplicable a aguas residuales crudas o a aguas residuales industriales de alta carga. (Tchobanoglous, 2000)

$$TDS\left(\frac{mg}{L}\right) \approx CE\left(\frac{dS}{m}\right)x(550-700)$$
 (2.1)

II.4. Constituyentes químicos inorgánicos

Los constituyentes químicos de las aguas residuales son con frecuencia clasificados en inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos incluyen:

- Elementos individuales como el calcio (Ca⁰), cloruros (Cl⁻), hierro (Fe⁰), cromo (Cr⁰) y zinc (Zn⁰).
- Una amplia variedad de compuestos como nitratos (NO₃-) y sulfatos (SO₄²-). Los constituyentes inorgánicos agregados comprenden un número de compuestos que no pueden ser distinguidos en forma separada; de gran interés en reutilización y vertimiento de aguas residuales.

Los constituyentes químicos inorgánicos de gran interés comprenden nutrientes, constituyentes no metálicos, metales y gases. Entre los nutrientes inorgánicos están el amoniaco libre, nitrógeno orgánico (determinado como amoniaco por digestión de la muestra), nitritos, nitratos, fosforo orgánico e inorgánico. El nitrógeno y el fosforo son de gran importancia, ya que han sido identificados como los principales nutrientes causantes del crecimiento indeseable de plantas acuáticas. Otras pruebas, como pH, alcalinidad, cloruros y sulfatos son realizadas para estimar la capacidad de reutilización de aguas residuales tratadas, y también como pruebas para el control de procesos de tratamiento. Las pruebas para metales y para otros constituyentes son usadas para estimar la capacidad de digestión de biosólidos, y el compostaje de lodos en aplicaciones sobre el suelo. (Tchobanoglous, 2000)

II.4.1. pH

Debido a que la concentración de las especies químicas del nitrógeno y el fosforo dependen de la concentración del ion hidrógeno en solución, el pH es considerado una de las características más importantes. El intervalo adecuado de pH para la existencia de la mayor parte de la vida biológica es relativamente estrecho, en general entre 5 y 8. Las aguas con pH diferente a este son de difícil tratamiento biológico. Si el pH del agua residual no es regulado antes de ser vertida, el pH de la fuente receptora puede ser alterado; es por eso que la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece un intervalo especifico de pH para la descarga de aguas residuales a bienes nacionales. (Límites máximos permisibles en la descarga de contaminantes)

II.4.2. Nitrógeno

Dado que es uno de los elementos esenciales para el crecimiento biológico, sus compuestos reciben el nombre de nutrientes o bioestimulantes. Cantidades tazas de otros elementos, como el hierro, también son necesarios para el crecimiento biológico, pero el nitrógeno y el fosforo son en la mayoría de los casos los nutrientes más importantes. Debido a que el nitrógeno es esencial para la síntesis de proteínas, se necesitan datos sobre la presencia de este nutriente a la hora de evaluar la tratabilidad del agua residual mediante procesos biológicos. En casos en que la concentración del nitrógeno sea insuficiente será necesario adicionarlo para lograr que el agua residual sea tratable. El contenido total de nitrógeno está determinado por el nitrógeno amoniacal, nitritos, nitratos y nitrógeno orgánico.

En aguas residuales con contenidos bajos de solidos suspendidos, el nitrógeno amoniacal puede medirse por métodos colorimétricos al adicionarse el reactivo de Nessler, y posteriormente observarse la intensidad del color amarillo impartido a la solución por el coloide formado.

El nitrógeno en forma de nitritos, determinado por métodos colorimétricos, es bastante inestable, y fácilmente oxidado a la forma de nitrato. Es un indicador de contaminación previa al proceso de estabilización, y rara vez su concentración excede 1 mg/L en agua residual o 0.1 mg/L en agua superficial o subterránea. A pesar de estar presentes en concentraciones tan bajas, los nitritos son de gran importancia en estudios de aguas residuales porque son altamente tóxicos para muchos peces y varias especies acuáticas. Los nitritos presentes en aguas residuales tratadas son oxidados por adición de cloro, lo cual genera un aumento en la demanda de cloro y en los costos de desinfección. (APHA-AWWA-WPCF, 1980)

El nitrógeno en forma de nitrato, la especie química del nitrógeno más oxidado que se encuentra en aguas residuales, se determina comúnmente por métodos colorimétricos. Cuando un efluente secundario deba ser recuperado para la carga de acuíferos, la concentración de nitratos es importante. Debido a las normas que ha fijado la EPA, la concentración de nitratos en agua para consumo no debe de superar 45 mg/L como NO₃. Los nitratos pueden reducirse a nitritos en el estómago de los niños y, de esta forma, unirse a la hemoglobina ocasionando una reducción en la transferencia de oxígeno a nivel celular que se manifiesta en el color azulado en la piel, condición denominada "síndrome del bebé azul", o en términos médicos meta-

hemoglobinemia. La concentración de nitratos en aguas residuales tratadas puede variar de 2 ppm a 30 ppm como N, dependiendo del grado de nitrificación. (APHA-AWWA-WPCF, 1980)

El nitrógeno orgánico total se determina por el método de Kjeldahl, en el cual una muestra acuosa es primero hervida para eliminar el amoniaco y posteriormente se realiza una digestión por ebullición en ácido sulfúrico. (APHA-AWWA-WPCF, 1980)

II.4.3. Cloruros

La concentración de cloruros en aguas residuales es un parámetro importante relacionado con su reutilización. Los cloruros en aguas naturales provienen de lixiviados de rocas y de suelos con las que ellas hacen contacto. En áreas costeras, las concentraciones de cloruros pueden provenir de la intrusión de las aguas salinas y salobres. Otras fuentes potenciales de cloruros son las descargas de aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas en aguas superficiales. En las aguas residuales, los cloruros son añadidos como consecuencia de su uso. Por ejemplo, las heces humanas aportan aproximadamente 6 g de cloruros/persona/día. Debido a que los métodos de tratamiento convencionales no eliminan cloruros en cantidades significantes, concentraciones superiores a las nominales pueden tomarse como un indicio de que la fuente de agua está siendo usada para el vertido de aguas residuales. (Tchobanoglous, 2000)

II.4.4. Metales

Los metales de interés en el tratamiento, reutilización, y vertimiento de efluentes y lodos tratados se resumen en la Tabla 2.4. Todos los organismos vivos requieren para su adecuado crecimiento elementos como hierro, cromo, cobre y zinc en cantidades macro y micro; sin embargo, estos elementos pueden llegar a ser tóxicos cuando se representa en cantidades más elevadas. Cuanto más se utilicen las aguas residuales tratadas para riego agrícola y de zonas verdes, se debe determinar el contenido de diversos metales para estimar posibles efectos adversos. (Remosión de Metales Pesados en Aguas Residuales, 2004)

Tabla 2.4. Metales de importancia en el manejo de aguas residuales. (Tchobanoglous, 2000)

	Concentración umbral	Usado para determinar
Metal	de efecto inhibitorio en	si el lodo es apropiado
	organismos	para su aplicación en
	heterotróficos, ppm	suelos
Arsénico	0.05	Si
Cadmio	1.0	Si
Calcio		No
Cromo	10	No
Cobalto		No
Cobre	1.0	Si
Hierro		No
Plomo	0.1	Si
Magnesio		No
Manganeso		No
Mercurio	0.1	Si
Molibdeno		Si
Níquel	1.0	Si
Potasio		No
Selenio		No
Sodio		No
Tungsteno		No
Vanadio		No
Zinc	1.0	Si

En lugares donde los lodos estabilizados se degradan por compostaje sobre suelos agrícolas, es conveniente determinar contenido de arsénico, cadmio, cobre, plomo, mercurio, molibdeno, níquel, selenio y zinc. La determinación de metales se puede realizar por absorción atómica, plasma acoplado por inducción, o colorimétricamente. Los metales se clasifican por (APHA-AWWA-WPCF, 1980) en cuatro categorías:

1. Metales disueltos: aquellos presentes en muestras no acidificadas, que pasan a través de un filtro de membrana de $0.45~\mu m$.

_____30

- 2. Metales suspendidos: aquellos presentes en muestras sin acidificar, que son retenidas en un filtro de membrana de 0.45 µm.
- 3. Metales totales: corresponden a la suma de los metales disueltos y los metales suspendidos; también se pueden estimar como la concentración de metales determinados en una muestra sin filtrar, después de su digestión ácida.
- 4. Metales extractables en acido: son aquellos que permanecen en solución después de que una muestra sin filtrar se trata con un ácido mineral diluido en caliente.

II.5. Otros constituyentes inorgánicos no metálicos

Además de los constituyentes descritos anteriormente, otros constituyentes inorgánicos no metálicos como boro, cloro y sílice son importantes en tratamiento, reciclaje, y vertimiento de aguas residuales. (Tchobanoglous, 2000)

II.5.1. Gases

La determinación de gases disueltos tales como amoniaco, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano y oxígeno, se realiza para ayudar en la operación de sistemas de tratamiento de aguas residuales. Las mediciones de oxígeno disuelto y amoniaco se realizan para controlar y monitorear los procesos de tratamiento biológico aerobios. La presencia de sulfuro de hidrógeno se determina no solo por ser un gas toxico y de mal olor, sino porque su formación puede causar corrosión en alcantarillados de concreto. Las mediciones de metano, dióxido de carbono y amoniaco se realizan junto con la operación de digestores anaerobios.

II.6. Fases del proceso de transferencia de oxígeno

La explicación más simple del mecanismo de transferencia de gases a líquidos, es la dada por la teoría de la doble película. De acuerdo con esta teoría, en la interfase gas-líquido existen dos películas estancadas, correspondientes a cada una de las capas límite, una líquida y otra gaseosa. Ambas películas proporcionan resistencia al paso de las moléculas de gas de la fase gaseosa a la líquida, o de la líquida a la gaseosa; para gases altamente solubles en la fase líquida (p. ej. SO₂ en agua), la mayor resistencia es la ofrecida por la película gaseosa, mientras que para gases de baja solubilidad en fase líquida (p. ej., oxígeno en agua residual), que es el caso a considerar, la mayor resistencia está en la película líquida. Para gases de solubilidad

intermedia, ambas películas pueden ofrecer una resistencia significativa. (Ramalho, 1983)

El proceso de transferencia de oxígeno de la fase gaseosa a la líquida se realiza en dos pasos:

Paso 1. Saturación de la interfase líquida entre las dos fases: ya que la resistencia de la película gaseosa es despreciable, la transferencia de oxígeno tendrá lugar hasta que la interfase se encuentre cerca de la concentración de saturación.

Paso 2. Paso de las moléculas de oxígeno de la interfase líquida a la masa de líquido: Como el gradiente potencial de transferencia de oxígeno es alto en la película líquida, se dará la difusión del oxígeno hacia la masa (bulk) de fase líquida.

Cuando en el sistema no hay turbulencia (Re < 2,300), la resistencia a la difusión es muy alta en la película líquida. En régimenes de flujo de transición (2,300 < Re < 10,000), la difusividad de oxígeno aumenta, pudiendo ser la resistencia de la película líquida la que gobierne el proceso. En sistemas turbulentos (Re > 10,000), se rompe la película de líquido y la transferencia de oxígeno se controla por el «factor de renovación superficial», que es la frecuencia con la cual gotas de líquido provenientes del bulk reemplazan al líquido en la interfase, acelerando el proceso de transferencia de oxígeno. (Ramalho, 1983)

II.6.1. Requerimiento de oxigeno

Los microorganismos también se pueden clasificar metabólicamente por su habilidad para crecer en la presencia o ausencia de oxigeno molecular, como aerobios o anaerobios respectivamente. Aquellos que pueden sobrevivir en ambas condiciones son llamados "facultativos". (Definiciones Técnicas)

II.7. Características químicas de compuestos orgánicos agregados

La materia orgánica en aguas residuales se constituye básicamente de proteínas (40 a 60%), carbohidratos (25% a 50%), y grasas y aceites (8% a 12%). La urea, el mayor constituyente de la orina, es otro componente orgánico importante en aguas

residuales frescas; dada su rápida descomposición no es usual encontrarla en otro tipo de aguas. Además de proteínas, carbohidratos, grasas y aceites, las aguas residuales contienen pequeñas cantidades de un gran número de moléculas orgánicas sintéticas. Para determinar el contenido de materia orgánica en aguas residuales, se han desarrollado diferentes técnicas de análisis. (Tchobanoglous, 2000)

II.7.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se basa en la oxidación química de materia orgánica e inorgánica, presente en las muestras de agua, utilizando dicromato de potasio en ácido sulfúrico, a ebullición (digestión). La cantidad de materia oxidable se mide como oxígeno equivalente y es proporcional al oxígeno consumido.

Volúmenes pequeños (2 ml) de muestras de aguas son pipeteados dentro de tubos de ensaye con rosca especiales que contienen reactivos premedidos (APHA-AWWA-WPCF, 1980), incluyendo catalizadores y compensadores de la interferencia de los cloruros. Los tubos son incubados hasta que la digestión es completa y entonces enfriados. La medición de DQO es realizado con un espectrofotómetro DR 5000 HACH a una longitud de onda de 600 nm.

II.7.2. Grasas y aceites

La expresión "grasas y aceites" es muy usada para referirse a aceites, grasas, ceras y otros constituyentes similares encontrados en aguas residuales. El contenido de grasas y aceites en aguas residuales se determina por extracción de la muestra de residuos con trifluorocloroetano, solvente en el cual las grasas y aceites son solubles. Otras sustancias pueden ser extraídas por este método, como algunos derivados del petróleo, aceites lubricantes, etc. En términos químicos, las grasas y aceites de origen vegetal o animal son similares, pues básicamente son ésteres de ácidos grasos, alcohol y glicerol. De estos triglicéridos, aquellos que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente se denominan aceites y los que permanecen en estado sólido se denominan grasas. (Tchobanoglous, 2000)

Debido a sus propiedades, la presencia de grasas y aceites en aguas residuales puede causar problemas en tanques sépticos, en sistemas de recolección, y en tratamiento de aguas residuales. La formación de natas sobre la superficie de tanques sépticos debe ser removida periódicamente; de no ser así, el espacio

comprendido entre la superficie y la zona de lodos se ve reducido, provocando el arrastre de solidos al segundo compartimiento o a los sistemas de vertimiento como campos de infiltración, ocasionando colmatación prematura. En sistemas de tratamiento con tanques sépticos que emplean filtros de arena para mejorar la calidad del efluente, la descarga de grasas y aceites es en particular desagradable por su acumulación en la superficie del filtro; además, el material acumulado dentro del filtro limita la transferencia de oxígeno y puede causar, finalmente, falla del filtro.

Si las grasas y aceites no se remueven en los procesos de pretratamiento de aguas residuales, tenderían a acumularse posteriormente en los procesos corriente abajo. Si las grasas no se remueven antes de descargar las aguas residuales tratadas, pueden interferir con la vida en la superficie de las fuentes receptoras, y pueden crear películas desagradables a la vista.

II.7.3. Tensoactivos

Los agentes tensoactivos o de actividad superficial son moléculas orgánicas de peso molecular elevado, que se componen de un grupo fuertemente hidrofóbico y otro fuertemente hidrofílico. Su presencia en las aguas residuales proviene de la descarga de detergentes domésticos, lavanderías industriales y otras operaciones de limpieza. Los tensoactivos tienden a acumularse en la interfase aire-agua y pueden causar la aparición de espumas en las plantas de tratamiento de aguas residuales y en la superficie de los cuerpos receptores del agua residual tratada. Durante el proceso de aireación del agua residual, los tensoactivos se acumulan en la superficie de las burbujas de aire creando una espuma muy estable. La determinación de elementos tensoactivos se realiza por el análisis de cambio de color de una muestra estándar de azul de metileno, por lo que los tensoactivos también son llamados sustancias activas al azul de metileno (SAAM). (Tchobanoglous, 2000)

II.7.4. Requerimientos ambientales

Las condiciones ambientales de temperatura y pH ejercen un efecto importante sobre la supervivencia y el crecimiento de una amplia variedad de microorganismos (Tabla 2.5). En general, las mejores condiciones de crecimiento ocurren dentro de un intervalo estrecho de pH y temperatura, sin embargo existen bacterias pueden sobrevivir en intervalos más amplios. (Tchobanoglous, 2000)

Tabla2.5. Descripción de microorganismos presentes en aguas naturales y residuales (Tchobanoglous, 2000).

Organismo	Descripción
	Son organismos procarióticos (sin núcleo celular definido),
	unicelulares, al interior de la célula contienen una suspensión
	coloidal de proteínas, carbohidratos y otros compuestos orgánicos
	complejos, llamada citoplasma. La región citoplasmática contiene
Bacterias	ácido ribonucleíco (ARN), cuya función principal es la síntesis de
	proteínas. Dentro del citoplasma también se encuentra la región
	nucleolar que es rica en ácido desoxirribonucleico (ADN), el cual
	contiene la información genética necesaria para la reproducción.
	Son organismos eucarióticos (con núcleo celular definido),
	multicelulares, fotosintéticos o no, y heterotróficos. Los hongos
	son aerobios estrictos y se reproducen de forma sexual o asexual,
Hongos	por fusión binaria, gemación, o por formación de esporas. La
	capacidad de sobrevivir bajo limitaciones de nitrógeno y pH bajo,
	junto con su capacidad de degradar celulosa, hacen de los
	hongos un grupo muy importante a la hora de compostar lodos.
	Son microorganismos móviles, con estructura eucariota, y
Protozoos	generalmente unicelulares. La mayoría de los protozoos son
7 70102000	aerobios heterótrofos, algunos anaerobios aerotolerantes y un
	grupo reducido son anaerobios.
	Son animales eucarióticos aerobios, heterotróficos, y
Rotíferos	multicelulares. Estos son muy efectivos en el consumo de
Rotheros	bacterias floculadas y dispersas, y algunas partículas de materia
	orgánica.
	Son organismos eucarióticos, unicelulares o multicelulares. Son
Algas	importantes en los procesos de tratamiento biológico de aguas
	residuales con lagunas de estabilización, en donde su habilidad
	de producir oxigeno por fotosíntesis es vital para el ambiente
	ecológico del agua.
Virus	Están compuestos de un ácido nucleico (ADN o ARN), ubicado en
	su centro y rodeado por una capa externa de proteína llamada
	capsid. Los virus son parásitos intracelulares obligados que se
	multiplican dentro de una célula huésped.

II.8. Diseño de Experimentos

En el presente proyecto se desarrolló un diseño de experimentos 2^k (Montgomery, 2004), en el cual se consideraron, como factores de influencia, concentraciones de cuatro metales: cobre (Cu), mercurio (Hg), plomo (Pb) y cadmio (Cd). Los niveles máximos de estos factores (Tabla 2.6), fueron determinados en base a la NOM-001-SEMARNAT-1996 (véase apéndice A), y sus valores mínimos (Tabla 2.7) en base al índice de decaimiento 50 (DL50). (Indices de decaimiento DL50)

Tabla 2.6. Concentraciones de metales pesados para cada corrida experimental.

Experimento	Cd, ppm	Cu, ppm	Hg, ppm	Pb, ppm
1	0.10	4	0.008	2
2	0.10	4	0.008	2
3	0.15	5	0.010	3
4	0.05	3	0.010	3
5	0.05	3	0.006	1
6	0.15	3	0.010	1
7	0.15	3	0.006	1
8	0.15	5	0.010	1
9	0.05	5	0.006	3
10	0.15	3	0.006	3
11	0.10	4	0.008	2
12	0.05	5	0.010	3
13	0.05	3	0.006	3
14	0.05	3	0.010	1
15	0.15	5	0.006	1
16	0.15	5	0.006	3
17	0.05	5	0.010	1
18	0.10	4	0.008	2
19	0.10	4	0.008	2
20	0.05	5	0.006	1
21	0.15	3	0.010	3

Fuente: Elaboración propia

Tabla 2.7. Índices de decaimiento 50 para metales específicos.

Metal	DL50 (ppm)**		
Cu*	N.A.*		
Cd	0.024		
Hg	0.0052		
Pb	4.42		

^{*}El cobre es un metal que no cumple las características necesarias para ser considerado como sumamente tóxico.

** Índices medidos en Daphnia Magna, también conocida como pulga de mar grande, para un tiempo de 48 h.

Fuente: Elaboración propia

_ 37

III. Resultados y Discusión

III.1. Arranque del sistema

El modelo propuesto presenta una estabilización de lodos activados provenientes de la PTAR del municipio de Salvador Escalante, mismos que estarán en una **celda Eckenfelder**, la cual fue alimentada por lotes cada 48 h, con 7 L de agua residual de río. Para esta estabilización fue necesario monitorear parámetros tales como sólidos sedimentables, los cuales al haber degradación de la materia orgánica alimentada por lotes se incrementaron (Figura 3.1). Cabe resaltar que el crecimiento de los lodos se ve afectado de manera proporcional a los cambios de temperatura, es decir, a menor temperatura será menor el crecimiento bacteriano. Esta relación se mantiene sí y solo si la temperatura del agua no supera los 35° C. (Tchobanoglous, 2000)

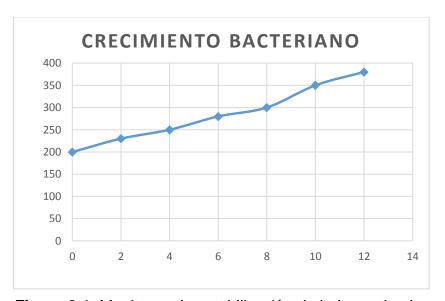


Figura 3.1. Monitoreo de estabilización de lodos activados.

Otro de los parámetros de importancia medidos durante la estabilización fue la demanda química de oxígeno (DQO). Se realizaron 3 mediciones base: al inicio en la alimentación de nueva agua cruda a la celda; a las 19 h para medir el crecimiento bacteriano; y a las 40 h para confirmar si el lote debe ser cambiado. La disminución de DQO siguió el comportamiento esperado, cuando los lodos están activos y funcionando (Figura 3.2). Se debe recordar que la DQO es una medida indirecta del buen funcionamiento del lote bacteriano encargado de la limpieza del agua residual,

por lo que un decaimiento pobre o nulo en el DQO a lo largo de los días indicará inhibición o muerte de los microorganismos presentes.



Figura 3.2. Perfil de decaimiento de la demanda química de oxígeno.

El consumo de oxígeno es uno de los parámetros más importantes; éste se estimó cortando el suministro del mismo y midiendo la concentración de oxígeno a diferentes tiempos con el fin de obtener un perfil, el cual permitió inferir la actividad microbiana de degradación (Figura 3.3).

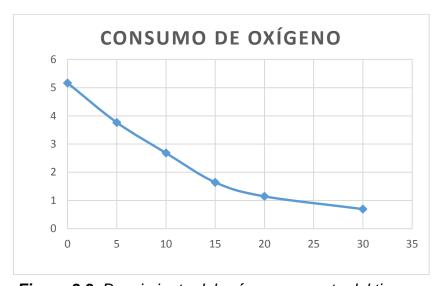


Figura 3.3. Decaimiento del oxígeno respecto del tiempo.

III.2. Efecto de la presencia de metales pesados en el medio acuoso

Una vez estabilizados los lodos se corrió el diseño de experimentos. El bioreactor usado para estos experimentos tiene volumen de 3 L, pero solo se cargó hasta 2 L a fin de no obstruir la aireación. En todos los casos, se cargaron 1.5 L de agua cruda y 0.5 L de solución de lodos estables provenientes de la celda Eckenfelder. Los experimentos realizados fueron monitoreados a lo largo de 65 h cada uno, tiempo en el cual se midieron los diferentes parámetros de respuesta, los cuales son discutidos a continuación.

Los metales requeridos para el diseño experimental fueron administrados en forma de cloruros y nitratos esto con el fin de emular las descargas de los talleres de Santa Clara del Cobre

III.2.1. Tendencias de los experimentos respecto al oxígeno disuelto

En base a lo observado (Figura 3.4), el experimento 15 es el que muestra una menor disminución del oxígeno disuelto en el agua al pasar el tiempo, lo que es un primer indicador de que los microorganismos han sido inhibidos o que se encuentran en procesos de adaptación/muerte a los metales presentes. El experimento 15 cuenta con la concentración "máxima" establecida para cadmio (Cd) y cobre (Cu). Por otro lado, el experimento 14 es el que trabaja de mejor manera, mismo que cuenta con las concentraciones "mínimas" de cobre, plomo y cadmio.

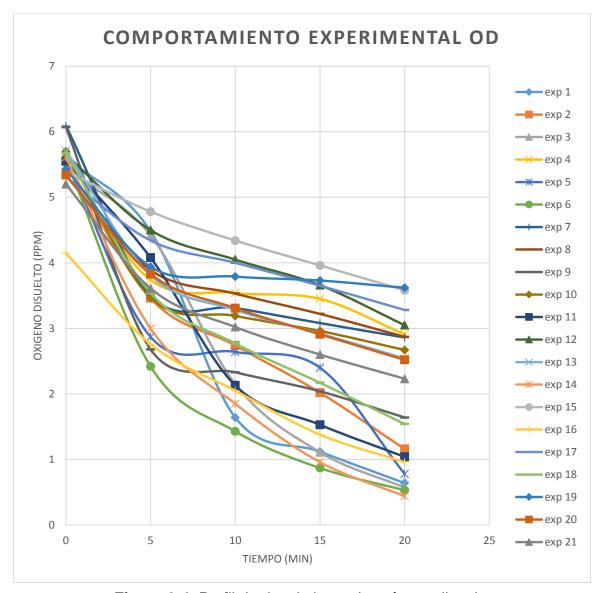


Figura 3.4. Perfil de decaimiento de oxígeno disuelto.

III.2.2. Demanda química de oxígeno

Como primer parámetro, la medida de oxígeno disuelto indica la supervivencia de los microorganismos, sin embargo se debe corroborar su funcionamiento como degradadores de contaminantes con parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO). La DQO tiende a disminuir conforme pasa el tiempo de residencia en el bioreactor y el perfil de decaimiento se mantiene siempre y cuando las condiciones del agua sean adecuadas para la vida (Figura 3.5).

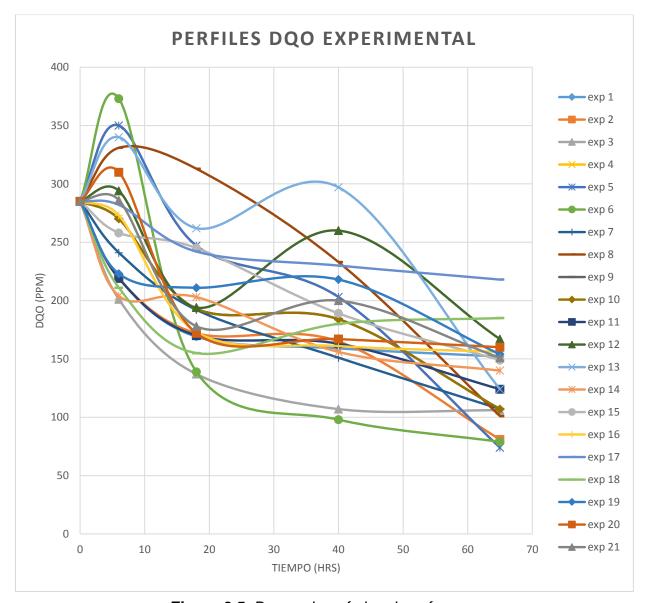


Figura 3.5. Demanda química de oxígeno.

Se aprecian cambios notables en la DQO es en las primeras 20 h, para posteriormente formar perfiles de degradación gradual; esto comprueba inhibición de los microorganismos después de entrar cierto tiempo en contacto con los metales presentes en el agua residual.

Sin embargo, la medición de DQO puede exhibir incertidumbre, debido a que la presencia de sólidos al tomar la muestra provoca el aumento significativo en su valor. Otro motivo a considerar, es que la prueba de DQO exhibe interferencia por cloruros; y estos son una de las formas más comunes presentes en el agua residual.

III.2.3. Sólidos sedimentables

De acuerdo a los resultados obtenidos de cambio en los sólidos sedimentables (Figura 3.6), se puede observar que después del primer día del contacto de los microorganismos con el metal su crecimiento es poco y lento; e incluso en algunos experimentos (2 y 3) se presenta destrucción de lodos, lo que hace que tarde más la sedimentación o incluso que las partículas queden suspendidas. Este comportamiento reafirma la información del índice de decaimiento DL50 (Ramalho, 1983; Tchobanoglous, 2000), el cual afirma que en un lapso de tiempo no mayor a 48 h los microorganismos se ven reducidos a la mitad.

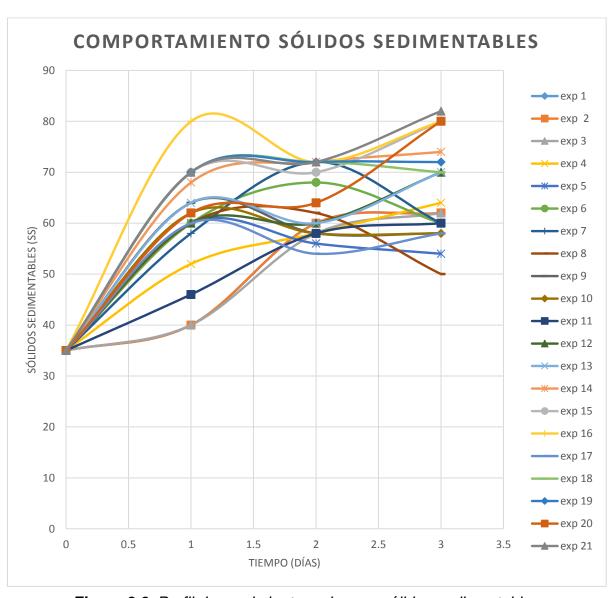


Figura 3.6. Perfil de crecimiento en base a sólidos sedimentables.

Un efecto negativo de la presencia de los metales en el cultivo acuoso fue la inhibición en el crecimiento de flóculos, lo cual se nota en el incremento lento de sólidos sedimentables (Figura 3.6); esto se aprecia principalmente en los experimentos con concentración de metales superior a la del punto central (Tabla 3.1). Sin embargo, después del primer día del experimento, los microorganismos son capaces de adaptarse y crecer lentamente. En algunos experimentos los microorganismos se adaptan rápido, por ejemplo, en el experimento 20 a lo largo de 3 días ya se cuenta con el doble de lodos. En contraste, los experimentos 7 y 8 muestran el crecimiento más lento, mientras que los experimentos 9 y 10 presentan un buen crecimiento el primer día, posteriormente disminuyen y solo el experimento 9 logra permanecer sin cambio alguno entre las desde las 48 horas. Esto indica que los microorganismos se ven afectados en su en su funcionamiento y reproducción, por lo que la calidad de agua tratada podría no ser la requerida.

Tabla 3.1 Resultados experimentales: Sólidos Sedimentables.

Experimento	SS @ t=0 días	SS @ t=1 día	SS @ t=2 días	SS @ t=3 días
	(ml/L)	(ml/L)	(ml/L)	(ml/L)
1	35	40	60	62
2	35	40	60	62
3	35	40	58	62
4	35	60	58	64
5	35	52	56	54
6	35	60	68	60
7	35	58	72	60
8	35	60	62	50
9	35	64	58	58
10	35	62	58	58
11	35	46	58	60
12	35	60	60	70
13	35	64	60	70
14	35	68	72	74
15	35	70	70	80
16	35	80	72	80
17	35	60	54	58
18	35	70	72	70
19	35	70	72	72
20	35	62	64	80
21	35	70	72	82

Fuente: Elaboración propia

III.2.4. Cambios de pH

Un buen funcionamiento aerobio producirá dióxido de carbono, como residuo a partir de la materia orgánica degradada, el cual al estar disuelto en el agua formará ácido carbónico que tenderá a acidificar el medio (Figura 3.7).

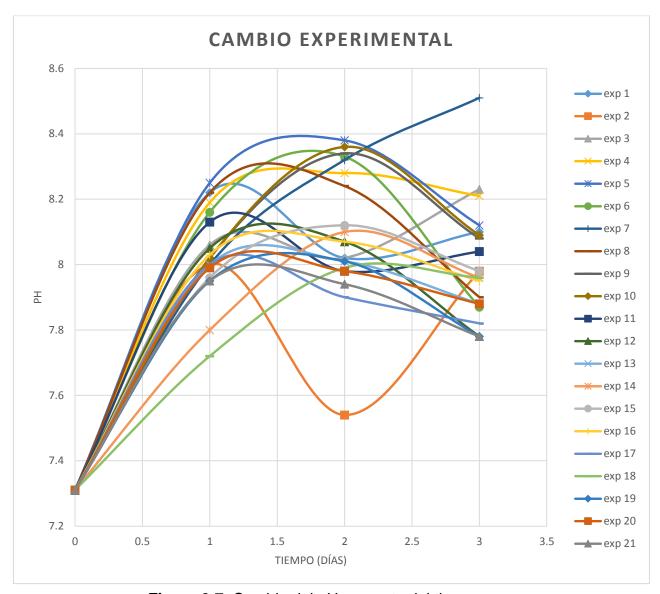


Figura 3.7. Cambio del pH respecto del tiempo.

Al tiempo cero se agregaron los metales como compuesto soluble, nitratos y cloruros, esto provoca que al inicio el pH aumente drásticamente. A partir del segundo día el pH comienza a disminuir como se había previsto, excepto para el experimento 7. Sin embargo, y quizá por el tiempo tan corto de experimentación, se podría afirmar que

no es un parámetro netamente concluyente a la hora de predecir el efecto de los metales sobre los microorganismos.

III.2.5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica indica la cantidad de iones presentes en el agua residual, y además es una medida indirecta de los sólidos disueltos (Figura 3.8). A lo largo del tiempo de experimentación, se puede apreciar que el cambio de la conductividad eléctrica del agua residual se ve reducido notablemente. Por ello se infiere que a pesar de que la presencia de metales está influyendo directamente sobre el crecimiento de los microorganismos presentes en los lodos, si existe degradación.

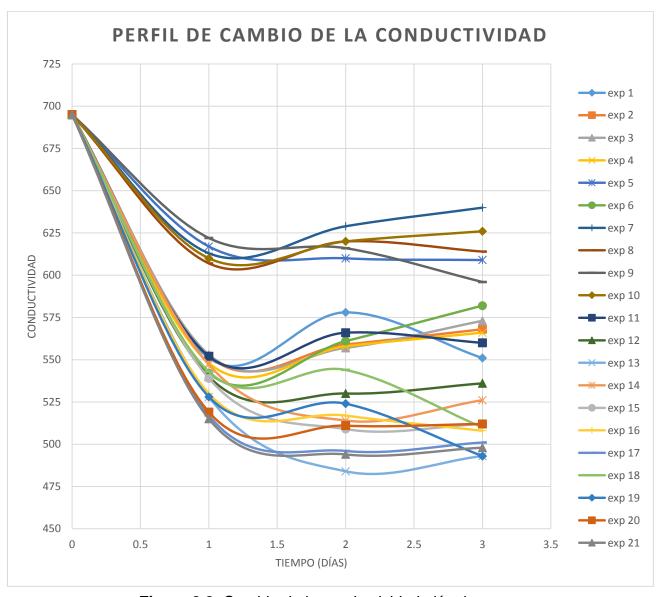


Figura 3.8. Cambio de la conductividad eléctrica.

III.2.6. Presencia cualitativa de microorganismos

Una vez obtenidos los resultados de medición indirecta de actividad microbiana, se verificó cualitativamente la presencia de microorganismos en experimentos específicos. Se eligieron: aquel con el contenido máximo de metales, el punto de concentraciones mínimas, el punto central, y finalmente el agua cruda donde se espera exista la mayor cantidad de bacterias sanas. Para realizar esta prueba se recurrió a la siembra de bacterias en dos medios de cultivo: Primero en agar nutritivo, mismo que se caracteriza por ser rico y apto para el crecimiento de todo tipo de bacterias. El segundo medio, llamado Mac Conkey, es selectivo para el crecimiento de enterobacterias; de esta forma también se puede medir la resistencia de cada tipo de bacteria a los metales.

En los cultivos provenientes de agua cruda en agar nutritivo (Figura 3.9a), se obtuvo gran cantidad de bacterias, las cuales están presentes en agua residual de tipo doméstico. Los lodos activados que contuvieran esta población bacteriana exhibirían buen funcionamiento en la degradación de materia orgánica. Al analizar el crecimiento en agar Mac Conkey (Figura 3.9b) se nota abundancia de enterobacterias, principalmente E. Coli y Salmonella; las cuales ayudarían al funcionamiento de la planta de tratamiento de aguas, pero son altamente tóxicas para los humanos.

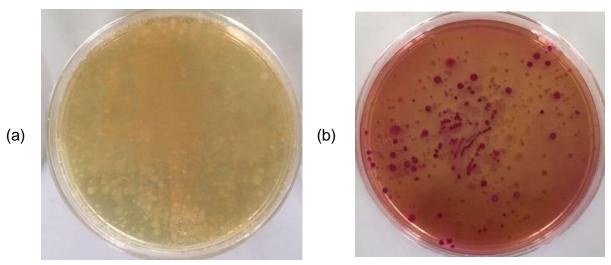


Figura 3.9. Cultivos bacteriológicos del agua cruda. a) Agar nutritivo; b) Agar Mac Conkey.

_____47

La presencia de los metales a concentración mínima afecta de manera sensible al crecimiento de colonias de bacterias dentro de los medios seleccionados (Figuras 3.10a, b); en ambos medios se observan menos de la mitad de las colonias que en agua cruda; además las colonias presentes son más pequeñas, lo que significa que el consumo de nutrientes es más lento.

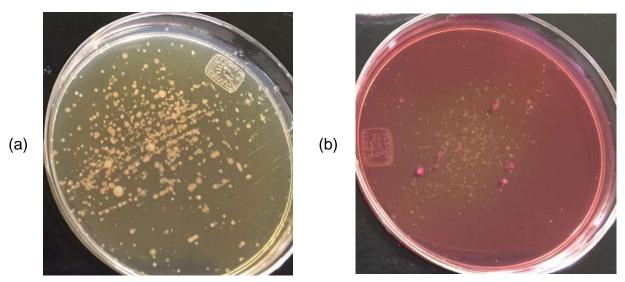


Figura 3.10. Cultivos bacteriológicos a concentración mínima de metales.

a) Agar nutritivo; b) Agar Mac Conkey.

Claramente se observa (Figura 3.11b) que las enterobacterias no son resistentes, o lo son muy poco, a altas concentraciones de metales pesados, sin embargo aún existen otros tipos de bacterias que prevalecen y proliferan en el agar nutritivo (Figura 3.11a).

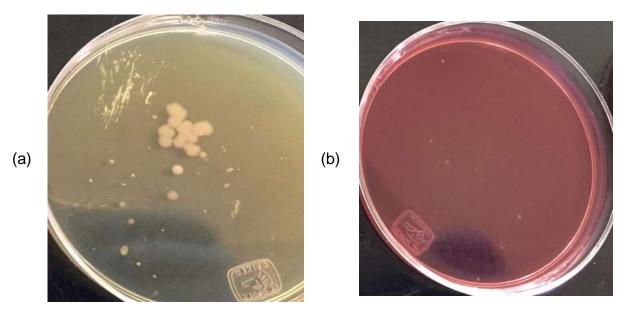


Figura 3.11. Cultivo bacteriológico a cantidades máximas de metales. a) Agar nutritivo; b) Agar Mac Conkey.

III.3. Análisis estadístico de resultados experimentales

Se realizaron diagramas de Pareto a fin de conocer la significancia de los diferentes niveles de metales y sus combinaciones. Para el diagrama de Pareto se usó confianza del 95 %, y se consideró el parámetro de DQO que fue uno de los más cambiantes y significativos a lo largo del tiempo. Posteriormente, para corroborar que los resultados experimentales no exhiben correlación, y por tanto son aleatorios, se realizaron diagramas de residuos. Finalmente, el modelo estadístico de la respuesta analizada se utiliza para estimar la dirección del efecto, mejoradora o inhibitoria. En las subsecciones siguientes se analizan los resultados obtenidos en los experimentos pertenecientes al diseño, tomando como tiempo cero la preparación de los cultivos acuosos.

III.3.1. Demanda Química de Oxígeno

III.3.1.1. DQO a las 6 h

Durante las primeras 6 horas de iniciado el experimento, se notan efectos significativos sobre DQO por parte de cadmio, cobre y plomo (Figura 3.12). Comparando la presencia cada metal solo, los que exhiben mayor impacto son cadmio y plomo, y a nivel menor se ejerce el impacto del cobre. Sin embargo, y sorpresivamente, el mercurio no afecta significativamente al sistema.

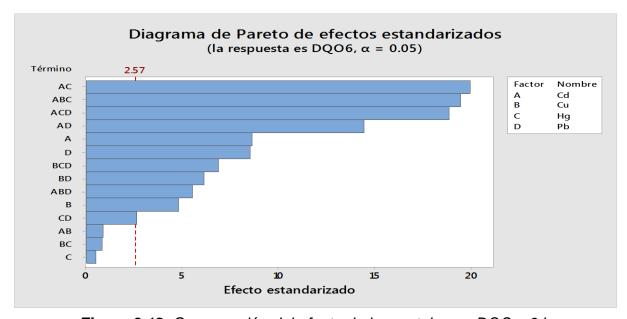


Figura 3.12. Comparación del efecto de los metales en DQO a 6 h.

Las combinaciones cadmio – mercurio, cadmio – cobre – mercurio, cadmio – plomo – mercurio, y en menor proporción la combinación cadmio – plomo, también exhiben gran efecto sobre DQO, por lo que se puede inferir que existe sinergia entre cadmio, cobre y plomo. Por otra parte, las combinaciones cadmio – cobre, y cobre – mercurio, no alcanzan a rebasar el nivel mínimo de significancia; así que se considera que no afectan a estos experimentos.

Dentro de los reactivos utilizados para agregar a los metales a los diferentes experimentos, se agregó el mercurio usando cloruro mercúrico, mismo que se disocia en agua. Al igual que el mercurio, el cobre fue alimentado como cloruro cúprico, que también se disocia en agua. Es de recordar, que una de las mayores interferencias en la determinación de DQO es la presencia de cloruros causando una desviación de hasta el 7 % (APHA-AWWA-WPCF, 1980); sin embargo los resultados presentados en el apartado III.2 indican la tendencia esperada por la presencia de los metales.

La grafica de residuos (Figura 3.13) no muestra tendencia de estos resultados experimentales, por lo que se considera que los experimentos no muestran correlación entre ellos y, por tanto, fueron realizados de manera completamente aleatoria.

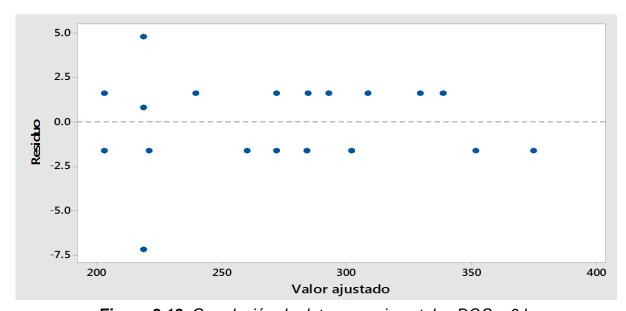


Figura 3.13. Correlación de datos experimentales DQO a 6 h.

La ecuación 3.1 muestra la relación entre los efectos de los metales sobre la determinación experimental de DQO (Figuras 3.12 y 3.13). Se puede observar que

cada metal individualmente llevaría a un efecto negativo, es decir inhibe la actividad de los microorganismos. El mercurio es el metal que causa el mayor impacto negativo, seguido por el cadmio. Además, la combinación binaria que más afecta a los microorganismos es mercurio – cadmio, la cual experimenta sinergia tanto con cobre (cadmio – mercurio – cobre) como con plomo (cadmio – mercurio – plomo).

III.3.1.2. DQO a las 18 h

Una vez que han pasado 18 h en los cultivos, se puede observar que el efecto de la presencia de los metales se reduce notablemente, respecto a los resultados a 6 h. Las combinaciones cadmio – cobre, cobre – mercurio, cadmio – plomo, y cadmio – cobre – mercurio siguen afectando significativamente a la variable de respuesta DQO; sin embargo la presencia de metales de manera individual, y las demás combinaciones de metales, ya no ejercen efectos importantes (Figura 3.14).

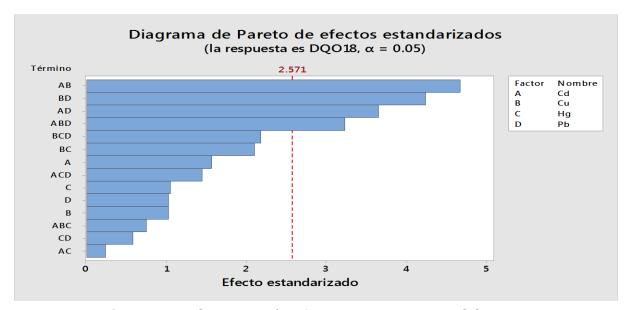


Figura 3.14. Comparación efecto de metales en DQO a 18 h.

La grafica de residuos (Figura 3.15) no muestra tendencia de estos resultados experimentales, por lo que se considera que los experimentos no muestran

correlación entre ellos y, por tanto, fueron realizados de manera completamente aleatoria.

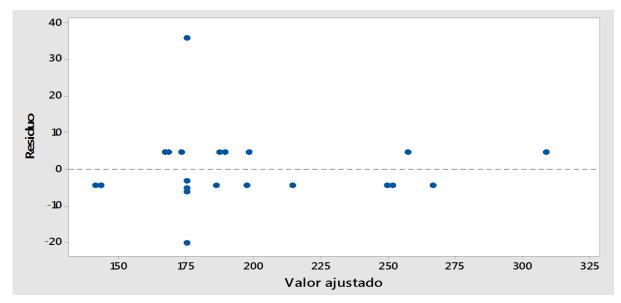


Figura 3.15. Correlación de datos experimentales DQO a 18 h.

La ecuación 3.2 muestra la relación entre los efectos causados por los metales en la determinación del DQO a 18 h (Figuras 3.14, 3.15). Se puede observar que cada metal individualmente provoca efecto negativo, mientras que las combinaciones binarias que más afectarían, de acuerdo a la ecuación, son mercurio – plomo y cadmio – mercurio; aunque su efecto negativo ha disminuido notablemente, respecto a las observaciones a 6 h; esta aseveración se corrobora en la Figura 3.14.

III.3.1.3. DQO a las 40 h

Es de notar que al alcanzar 40 h de experimentación, el efecto de la presencia de los metales ya es nulo (Figura 3.16).

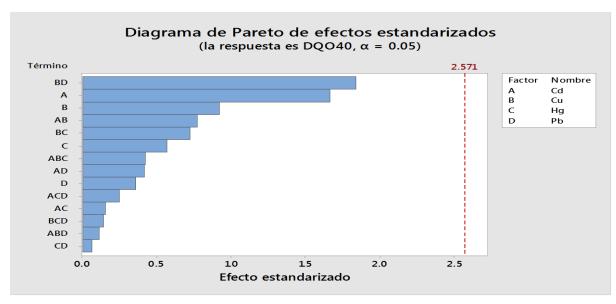


Figura 3.16. Comparación efecto de metales en DQO a 40 h.

La grafica de residuos (Figura 3.17) no muestra tendencia de estos resultados experimentales, por lo que se considera que los experimentos no muestran correlación entre ellos y, por tanto, fueron realizados de manera completamente aleatoria.

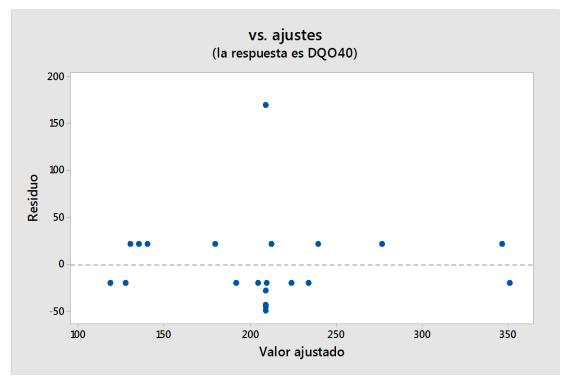


Figura 3.17 Correlación de resultados experimentales DQO a 40 h.

La ecuación 3.3 muestra la relación de los metales en el ajuste de los datos de DQO (Figura 3.17). Se observa que tanto el cadmio como el mercurio continúan afectando negativamente el ajuste de datos de DQO, sin embargo su significancia sobre los valores de esta variable de respuesta ya es nula. Alcanzar este punto es importante, ya que las aguas contaminadas con estos metales podrán ser tratadas por estos microorganismos.

$$DQO@40 = 361 - Cd + 35 Cu - 79188 Hg + 178 Pb + 313 Cd*Cu + 541250 \\ Cd*Hg + 433 Cd*Pb + 14750 Cu*Hg - 61 Cu*Pb - 1750 Hg*Pb - 97500 \\ Cd*Cu*Hg + 55 Cd*Cu*Pb - 57500 Cd*Hg*Pb + 1688 Cu*Hg*Pb + 1.5 \\ Punto Central$$
 (3.3)

III.3.1.4. DQO a tiempo infinito

Finalmente y para corroborar la tendencia obtenida a 40 h, se generó un diagrama de Pareto para los resultados obtenidos a tiempo infinito (determinado como 96 h), los cuales exhiben comportamiento similar al anterior (Figura 3.16). Cabe resaltar que la presencia de cadmio, cobre y mercurio, tanto como metales individuales como combinados ya no ejerce impacto alguno sobre el sistema..

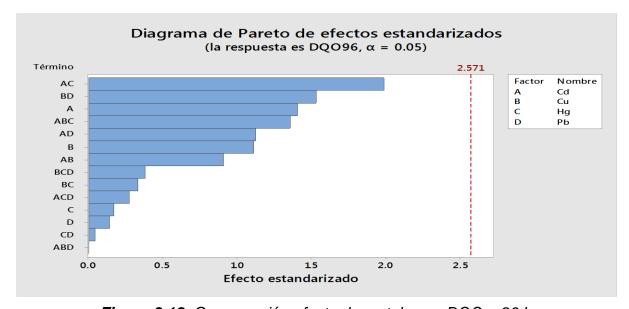


Figura 3.18. Comparación efecto de metales en DQO a 96 h.

III.3.2. Conductividad eléctrica

A fin de evaluar el efecto de los metales sobre la conductividad eléctrica de los cultivos acuosos, se realizó el análisis estadístico. A las 24 h de cultivo, el mercurio exhibe el mayor efecto sobre la conductividad eléctrica del medio, tanto cuando es adicionado solo como en las combinaciones mercurio – cobre y mercurio – cobre – cadmio; a su vez la combinación cadmio – cobre – plomo también afecta significativamente (Figura 3.19). Se rectificó que no existe correlación entre los datos (Figura 3.20), por lo que se infiere que estos fueron completamente aleatorizados.

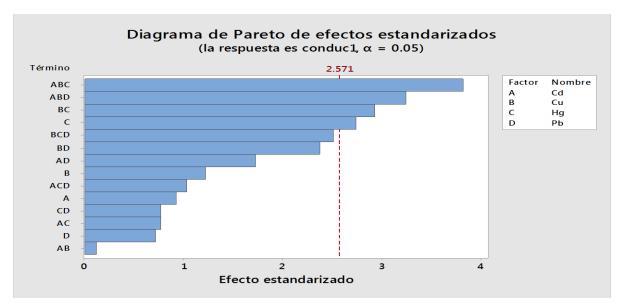


Figura 3.19. Comparación efecto de los metales en la conductividad a las 24 h.

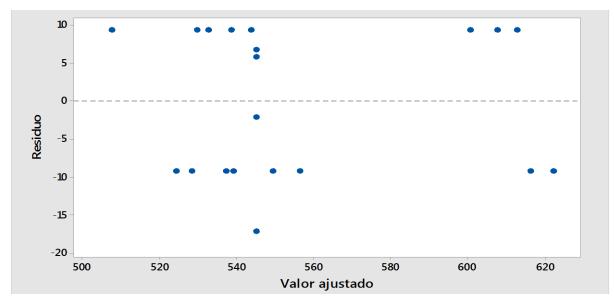


Figura 3.20. Correlación de resultados experimentales conductividad a las 24 h.

El mercurio es el de mayor significancia cuando se introduce individualmente, provocando efecto negativo sobre la conductividad eléctrica (Ecuación 3.4). Similarmente, la combinaciones de mercurio con cadmio provoca efecto negativo sobre la conductividad; sin embargo la combinación con cobre provoca efecto positivo. El efecto de individual de los metales es negativo, con excepción del cadmio que provoca efecto positivo sobre la conductividad eléctrica. Cabe notar que el efecto más significativo es el de la combinación cadmio – mercurio, el cual es negativo.

Transcurridas 48 h, la única combinación que mantiene efecto significativo sobre la conductividad es cadmio – cobre – mercurio (Figura 3.21). Esto es consecuencia de que microorganismos se adaptan a las condiciones adversas, generando compuestos nitrogenados, sulfatos, que contribuyen al aumento de la conductividad eléctrica (Figura 3.8). Nuevamente, se rectificó no existe correlación entre los datos (Figura 3.22), por lo que se infiere que estos experimentos fueron completamente aleatorizados.

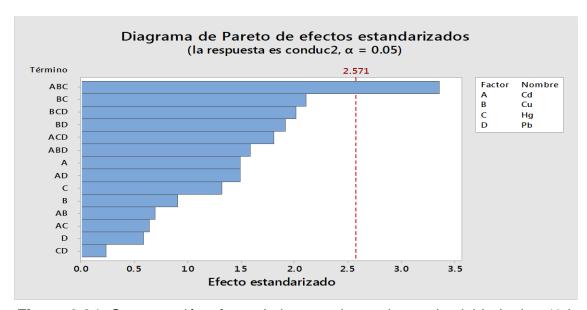


Figura 3.21. Comparación efecto de los metales en la conductividad a las 48 h.

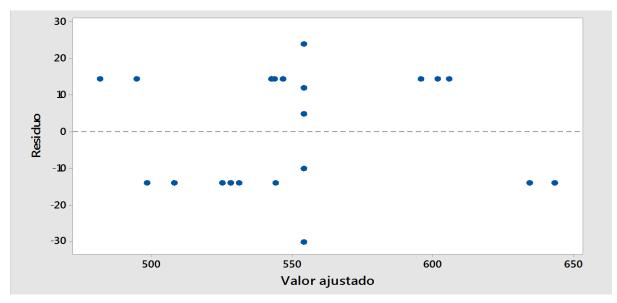


Figura 3.22 Correlación de resultados experimentales conductividad a las 48 h.

En este punto, el efecto individual del cobre deja de ser relevante; quedando solo el efecto de la combinación cadmio – mercurio como significativo positivo sobre la conductividad eléctrica (Ecuación 3.5).

conductividad@
$$48 = 1016 + 4945 \text{ Cd} - 58 \text{ Cu} - 27562 \text{ Hg} - 502 \text{ Pb} - 1730$$

$$Cd*Cu + 725000 \text{ Cd*Hg} + 1905 \text{ Cd*Pb} + 2313 \text{ Cu*Hg} + 103.6 \text{ Cu*Pb} + 45062 \text{ Hg*Pb} + 265000 \text{ Cd*Cu*Hg} - 250 \text{ Cd*Cu*Pb} - 142500 \text{ Cd*Hg*Pb} - 7937 \text{ Cu*Hg*Pb} + 2.6 \text{ Punto Central}$$

$$(3.5)$$

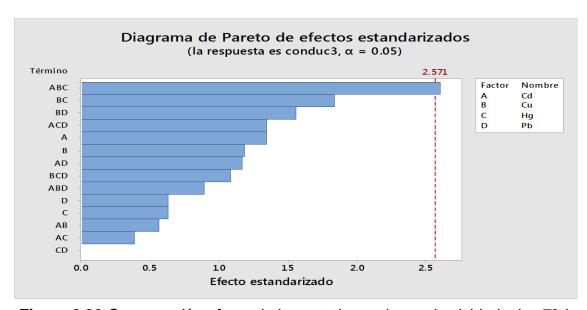


Figura 3.23 Comparación efecto de los metales en la conductividad a las 72 h.

Finalmente, pasadas 72 h solo la combinación cadmio – cobre – mercurio exhibe efecto significativo (Figura 3.23); confirmando que hay adaptación de los microorganismos a la presencia de metales en los cultivos acuosos.

III.3.3. pH

Al finalizar el análisis de los experimentos, se notó el tiempo de experimentación es corto para utilizar al pH como significativo en la determinación del efecto de los metales. Esto es corroborado en el diagrama de Pareto (Figura 3.24), donde se aprecia que ninguna combinación de metales afecta significativamente al pH. Sin embargo, esta variable debe seguirse en la operación normal de las PTAR.

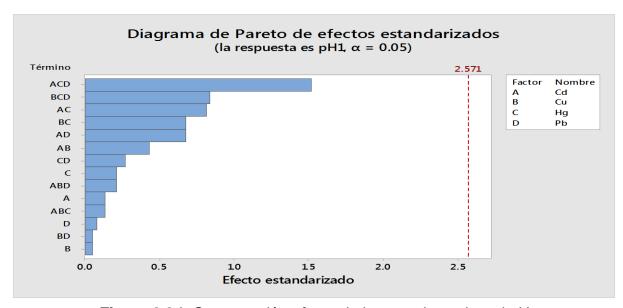


Figura 3.24. Comparación efecto de los metales sobre el pH.

III.4. Regiones de operación

De acuerdo con el análisis de los experimentos, se puede concluir que cuando los metales entran en contacto con el sistema, afectan rápidamente y causan gran impacto durante un lapso mayor a 18 horas y menor a 40; por lo que inhibición o muerte de los microorganismos ocurren en este lapso de tiempo. Sin embargo, como se muestra en los cultivos bacteriológicos (Figuras 3.9 – 3.11), algunos microorganismos sobreviven aun a la concentración máxima de metales, por lo que se puede inferir que estos microorganismos son adaptables y pueden seguir siendo útiles para el tratamiento de las aguas residuales en estudio.

Por lo tanto, se considera a los puntos centrales del diseño de experimentos como niveles máximos de concentración de metales, a los que los microorganismos son capaces de adaptarse y disminuir adecuadamente los niveles de DQO, pH y conductividad, a valores que garantizan que el que el tratamiento de aguas de este sistema es exitoso.

Dentro de los resultados obtenidos en la experimentación concuerda la información presentada por (Gaona, 2004) con lo mostrado en los diagramas de Pareto mismos que indican que el metal que menor efecto causa en el sistema es el mercurio sobre todo en el parámetro de respuesta DQO donde solo las combinaciones con mercurio presente parecen hacerse de importancia durante las primeras 18 horas y siendo uno de los metales de menor impacto a lo largo de la experimentación. Es de resaltar que por otro lado en el parámetro de la conductividad tiene mayor importancia, esto debido a la conductividad eléctrica del cloruro mercúrico que es la forma en la que fue alimentada al sistema.

Es debido a esto que el efecto del plomo se ve disminuido en el sistema experimental propuesto pues aun cuando la aireación es continua la absorción y efecto en los microorganismos no es significativo, tal como muestran los diagramas de Pareto presentados, se puede ubicar al plomo como un metal con valor significativo en la destrucción y/o inhibición de los microorganismos durante las primeras 6 horas para pasar después de este tiempo al último peldaño en importancia dentro de los metales discutidos en este trabajo.

El alto impacto del cobre sobre las entero-bacterias (Prado, 2012), específicamente en el agar Mac Conkey, se nota que a cierta concentración estas tienden a desaparecer por completo; y no así otros microorganismos remanentes en el cultivo agar-agar (Figs. 3.9-3.11) .Por otro lado los diagramas de Pareto muestran horas críticas sobre el sistema, específicamente en la demanda química de oxígeno, donde el cobre prevalece como el segundo metal en importancia aun a 96 horas.

El efecto que se notó por presencia de cadmio en los cultivos fue el esperado, debido a su comprobada toxicidad (Castro, 2004). Estadísticamente se nota que la presencia de este metal, tanto solo como en combinación con los otros metales estudiados, es significativa y de larga duración sobre DQO (Figs. 3.12-3.15) y conductividad (Figs. 3.16-3.18).

Conclusiones

La presencia de metales provoca disminución en la cantidad de lodos, inferidos por los sólidos sedimentables; esto al menos entre las 24 – 48 horas de iniciado el experimento. Posteriormente, al adaptarse a la presencia de estos metales, los microorganismos remanentes continúan degradando contaminantes, según se infiere por el decaimiento de DQO.

Los cambios en cuanto a la concentración de metales en el medio acuoso llevaron a un funcionamiento inadecuado en algunos de los experimentos. Se comprobó que existen combinaciones de metales que afectan más significativamente a los microorganismos, provocando indirectamente inhibición en la disminución de la demanda química de oxígeno, el cual como ya se ha dicho es uno de los principales parámetros de la calidad del agua de descarga medidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Finalmente se acotó la región de funcionamiento, en función de las concentraciones de metales, las cuales pueden ser iguales o menores a las elegidas como punto central del diseño de experimentos. En esta región de operación se demostró la conservación de algunos microorganismos, y se observó la degradación de los contaminantes, medidos como DQO, durante el tratamiento de las aguas residuales.

Sugerencias para Trabajo a Futuro

1. La presencia de compuestos como los nitratos (NO₃)-, sulfatos (SO₄)²⁻ y fosfatos (PO₄)³⁻, así como la cantidad de metales disueltos remanentes en el agua deben ser removidos al máximo para reducir el margen de contaminación aún más si es posible. Por lo que se sugiere para la remoción de estos compuestos se coloquen unos humedales controlados de lirio metros antes de la descarga del río Silencio al lago Zirahuén, el lirio actuará como receptor de estos compuestos que sirven como nutrientes y favorecen el crecimiento de las plantas; ayudando a que el crecimiento de la flora acuática se mantenga a un ritmo constante y no aparezcan crecimientos con picos pronunciados durante algunas temporadas del año.

- 2. En cuanto a la cantidad de metales, se tendría que hacer toda una gestión en el municipio con recurso federal en la CONAGUA con el objetivo de planear, diseñar y construir a futuro una planta de tratamiento de aguas residuales de carácter "terciario" cuyo costo dependerá de la calidad del agua que se requiera alcanzar, esto pudiera ser, de membrana que generaría la mayor pureza pero el costo más elevado o bien el uso de floculantes para que los metales más pesados como los mencionados en este trabajo se agrupen dentro del floculo provocado, para lo cual sería factible realizar diversas pruebas de sedimentación, conocidas coloquialmente como "prueba de las jarras" (APHA-AWWA-WPCF, 1980) la cual consiste en probar diversos floculantes en la misma cantidad de agua generando primero una fuerza centrífuga la cual provoque una correcta homogenización y disolución en su caso del floculante en el agua mismo que se habrá de añadir a las partículas por sedimentar y obviamente con esto disminuir los metales pesados.
- 3. Es de mencionar que los lodos obtenidos en una planta terciaria no pasarían la prueba CRETIB que se le debe hacer de rigor a cada sustancia que se pretenda desechar. Esto generaría un alto costo en el desecho de los lodos mediante el uso de una empresa certificada en este campo, sin embargo, la calidad del agua es una medida invaluable en la actualidad.

Referencias Bibliográficas

- Remosión de Metales Pesados en Aguas Residuales. (2004). Obtenido de Universidad Autónoma de Nuevo León: ingenierias.uanl.mx/23/pdfs/23_p46a51_soto.pdf
- Técnica para la medición de sólidos sedimentables. (2013). Obtenido de NMX-AA-004-SCFI-2013: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166763/NMX-AA-004-SCFI-2013.pdf
- APHA-AWWA-WPCF. (1980). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington D.C.
- Asistencia, S. d. (1982). *Manual de Procedimientos Técnicos para Aguas Residuales.* México.
- Castro, C. (2004). Efecto de los metales pesados Cadmio y Niquel en la produccion de metano en una planta de aguas residuales de tipo anaerobio a nivel laboratorio.
- Definiciones Técnicas. (s.f.). Obtenido de Real Academia de Ingeniería: http://diccionario.raing.es/es/lema/agua-bruta-0
- Gaona, X. (2004). El mercurio como contaminante global.
- Gómez-Tagle, A. (2013). Diagnóstico rápido del lago de Zirahuén.
- Humedales de México. (s.f.). Obtenido de CONANP: http://ramsar.conanp.gob.mx/la_conanp_y_los_humedales.php
- Indices de decaimiento DL50. (s.f.). Obtenido de www.inr.gob.mx/descargas/bioseguridad/cadmio.pdf
- Límites máximos permisibles en la descarga de contaminantes. (s.f.). Obtenido de NOM-001-SEMARNAT-1996: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAA-15-13.pdf
- Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos.* México, D.F.: Limusa Wiley.
- Prado, V. (2012). Aplicación de la capacidad bactericida del cobre en la práctica médica. *Revista Mecica de Chile*.
- Ramalho, R. S. (1983). *Tratamiento de Aguas Residuales.* Quebec, Canadá: Reverté S. A.

- CRITERIOS DE CALIDAD DE SUELOS Y DE AGUAS O EFLUENTES TRATADOS. (s.f.). Obtenido de http://biblioteca-digital.sag.gob.cl/documentos/medio_ambiente/criterios_calidad_suelos_aguas_agricolas/pdf_aguas/anexo_A/plomo.pdf
- Tchobanoglous, C. (2000). *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones*. Santa fé de Bogota, Colombia: Mc Graw Hill.
- NMX-AA-004-SCFI. (2013). Obtenido de Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166763/NMX-AA-004-SCFI-2013.pdf
- NMX-AA-012-SCFI. (2001). Obtenido de Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales: http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/NM X-AA-012-SCFI-2001.pdf
- NMX-AA-030/1-SCFI-2012. (2012). Obtenido de Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166774/NMX-AA-030-1-SCFI-2012.pdf
- NMX-AA-034-SCFI. (2015). Obtenido de www.gob.mx: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-034-scfi-2015.pdf

65

Apéndices

Apéndice A: Límites máximos de descarga de contaminantes en agua de ríos.

FINE NATIONALES FINE NATIONAL NATIONAL NATIONAL NATIONALES FINE NATIONAL NATIO						7	MITTER	KÁXIMOS	PERMISI	BLES PAR	A CONT	AMINANTE	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS								
P.D. P.M. P.D. P.D	RIOS	Rios	Rios	so				EME	BALSES N ARTIF	CALES	ES Y			GUAS COS	TERAS			SE	9		
P.D. P.M. P.D. P.D. P.D. P.D. <th< th=""><th>Uso en riego Uso público Pagricola (A) urbano (B) v</th><th>Uso público urbano (B)</th><th>Uso público urbano (B)</th><th>100</th><th>a. ></th><th>rotecc ida ac</th><th>cuática cuática</th><th>Uso er agríco</th><th>n riego ola (B)</th><th>Uso p urban</th><th>ublico no (C)</th><th>Explo peso naveg otros u</th><th>stación quera, pación y usos (A)</th><th>Recre.</th><th>sción (</th><th>ESTUA!</th><th>RIOS</th><th>Uso rieg agricol</th><th>en Jo la (A)</th><th>HUME NATUR</th><th>DALES SALES 3)</th></th<>	Uso en riego Uso público Pagricola (A) urbano (B) v	Uso público urbano (B)	Uso público urbano (B)	100	a. >	rotecc ida ac	cuática cuática	Uso er agríco	n riego ola (B)	Uso p urban	ublico no (C)	Explo peso naveg otros u	stación quera, pación y usos (A)	Recre.	sción (ESTUA!	RIOS	Uso rieg agricol	en Jo la (A)	HUME NATUR	DALES SALES 3)
40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 4	P.M. P.D. P.M. P.D. P.	P.M. P.D.	P.D.	100	o.	P.M.	D.A	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D	P.M.	P.D	P.M	D.O	P.M.	P.D
25 15 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	N.A NA 40 40 40	40	40		4	227	40	40	9	40	9	40	40	9	9	9	40	Ž,	ž.	40	9
au au<	15 25 15 25 15	15 25	52		15	1029	52	15	52	15	52	15	52	55	52	15	10	15	52	15	52
2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1	ue ue ue ue sen sen sen sen te te te te	au au sen sen te	ne seu		2 2 2		at sen te	ng se se	ac se ot	an se at	26 S 35	ne se se	2 8 g	ue se st	au sen te	an seu te	26 as as	au sent	se se se	at sen	an seule
75 125 40 60 150 200 75 125 75 125 NA NA 75 75 150 NA NA 75 40 60 150 200 75 150 75 150 NA NA 75 70 150 NA NA NA NA 15 25 NA NA NA NA 15 25 NA	1 2 1 2 1	1 2	2		-		2		2	-	2	-	2	-	2	-	2	A.	Y.	-	2
75 150 30 60 150 200 75 150 75 150 NA NA 75 40 60 15 25 NA NA NA 15 25 NA NA NA 20 30 5 10 NA NA NA NA 5 10 NA NA NA NA NA NA NA S 10 NA	150 200 75 125 40	75 125	125		9		9	75	125	40	98	150	200	75	125	75	125	NA	NA	75	125
25 40 60 15 25 NA. NA NA. NA 15 25 NA NA NA NA 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	150 200 75 150 30	75 150	150	-	98	2000	99	75	150	30	8	150	500	22	150	75	150	N.A	Y.	75	150
20 30 5 10 NA NA NA 5 10 NA NA NA	40 60 40 60 15	40 60	99		5	V	25	9	99	15	52	NA.	NA	N.A.	Y .	15	52	A.	A.	NA	2
	20 30 20 30 5	30	90		w		9	50	8	100	9	ž	A N	Z,	ž.	so:	5	A.	Ž.	NA	Ž

(1) Instantáneo (2) Muestra Simple Promedio Pondera (3) Ausente según el Mérodo de Prueba definido en la NADCAA-006. P.D.= Promedio Dianio; P.M. = Promedio Mensuat; N.A. = No es aplicable. (A), (3) y (C); Tipo de Cuerpo Receptor según la Lay Federal de Derechos.

ABLA 2

TABLA 3

										0.0000										
PARAMETROS (")			22	RIOS			EMBA	EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES	CIALE	MLES		AG	UASO	AGUAS COSTERAS	AS	Г	SUELO	9		
(miligramos por litro)	agr los	Uso en riego agricola (A)	2 8 4	Uso Oblico ano (B)	Protección de vida acuática (C)	oción rida ca (C)	Uso en riego agricola (B)	(G)	Uso público urbano(C)	lico lo(C)	Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)	Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)	Recre	Recreación (B)	ESTUARIO S (B)	ARIO	Uso en riego agricola (A)	£ 0 g	HUME NATU	HUMEDALES NATURALES (B)
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.W.	0.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	0.0	P.W	P,D	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	9.0	0.1	0.2
Cadmio	02	9	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0,4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.5	0.1	0.1	0.2
Caruro	2,0	9	1,0	2.0	0,0	2.0	20	3,0	1.0	20	10	20	20	0	0,	20	2.0	0	0,	2.0
Copre	4.0	0	0.4	6.0	0.4	6.0	0,	0.0	7	60	*7	0.0	40	00	40	80	**	0.0	0.5	0.0
Слото	-	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	-	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	-	1.5	0.5	0.	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercuro	10'0	0.02	0.00	10.0	8.0	10.0	10.0	0.02	000	0.01	10.0	0.02	100	0.02	10.0	0.02	000	10.0	8 6	0.0
Nguel	2	4	64	9	2	.,	2	,	12	.,	2	.,	2	47	22	47	2	4	2	4
Romo	0.5	-	0.2	0.0	0.2	0.4	90	-	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	-	0.2	9	10	9	0.2	0.2
Znc	10	8	9	8	10	8	10	8	5	22	10	92	10	20	10	8	10	8	10	20

(") Medidos de manera total.

P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual

N.A. = No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Apéndice B: Técnicas utilizadas en los análisis experimentales.

B.1. Nitrógeno de Nitratos.- N - NO₃

B.1.I. Introducción

El nitrato representa la fase más altamente oxidada en el ciclo del nitrógeno y alcanza normalmente, concentraciones importantes en las etapas finales de la oxidación biológica. Por lo general se presenta en trazas en aguas superficiales, pero puede alcanzar concentraciones elevadas en algunas aguas subterráneas. El nitrato es encontrado solo en pequeñas cantidades en aguas residuales domesticas recientes, pero en efluentes nitrificados de plantas de tratamiento biológico, el nitrato puede ser encontrado en concentraciones de hasta 30 ppm como nitrógeno. Es un nutriente esencial para muchos organismos autótrofos fotosintéticos y en algunos casos ha sido identificado como el nutriente limitante del crecimiento. En cantidades excesivas contribuye a la enfermedad conocida como metahemoglobinemia infantil; 10 ppm de N-NO₃ ha sido señalado como límite en aguas potables para prevenir esta enfermedad.

B.1.II. Métodos de análisis

Para la determinación de nitrógeno de nitratos existen los siguientes métodos:

- 1. Método por filtración y espectrofotometría ultravioleta.
- 2. Método del electrodo de nitrato.
- 3. Método de reducción con cadmio (tentativo).
- 4. Método del ácido cromotrópico (tentativo).
- 5. Método de reducción con aleación devarda.
- 6. Método automatizado de reducción con cadmio (tentativo).
- 7. Método de la brucina (tentativo).
- 8. Método del ácido fenoldisulfónico (tentativo).
- 9. Método de reducción con zinc (tentativo).

B.1.III. Método de aplicación

Como se observa en el punto anterior, varios métodos son representados para la determinación de N-NO₃, de los cuales unos son de procedimiento muy complejo y otros son de procedimiento tentativo. Esto se debe a la determinación de N-NO₃ en agua residual (domestica e industrial) es mucho más difícil que en agua natural, debido a la presencia de concentraciones altas de numerosas sustancias interferentes, tales como cloruros y materia orgánica. Cada uno de los métodos elimina ciertas interferencias pero está sujeto a otras.

______68

Varios de los métodos tentativos cubren intervalos amplios de concentración de N-NO₃; por consiguiente el analista debe seleccionar principalmente el método más adecuado para los tipos de muestra a analizar.

Para cuestiones rutinarias y por lo sencillo de su procedimiento se seleccionó el método colorimétrico de la brucina. El método es recomendado para el intervalo aproximado de concentración de 0.1 a 2 ppm N-NO₃. El método está sujeto a la elaboración de una curva de calibración.

1. Fundamento

En medio ácido y en presencia de calor, la brucina reacciona con el ion nitrato para producir una coloración amarilla que es medida espectrofotométricamente.

2. Campo de aplicación

El método es aplicable para aguas residuales, aguas naturales y efluentes tratados.

3. Interferencias

Todos los agentes oxidantes y reductores fuertes interfieren. La presencia de agentes oxidantes puede ser determinada por la adición de orto-toluidina, como en la medición usada en cloro residual. En aguas residuales crudas no diluidas por lo general interfieren las altas concentraciones de materia orgánica.

La interferencia por cloro residual puede ser eliminada por la adición de arsenito de sodio, con la condición de que el cloro residual no exceda de 5 ppm. Un exceso ligero de arsenito de sodio no afecta la determinación. Fierro ferroso y férrico, y manganeso tetravalente, provocan ligeras interferencias positivas, pero en concentraciones menores de 1 ppm, estas son insignificantes. La interferencia debida a nitritos hasta 0.5 ppm de N-NO₂ es eliminada por el uso de ácido sulfanílico. La interferencia por cloruro es enmascarada por la adición de un exceso de cloruro de sodio.

4. Material y equipo

- 4.1 Material común de laboratorio.
- 4.2 Matraces Erlenmeyer de 250 mL.
- 4.3 Pipetas graduadas de 10 mL.
- 4.4 Pipetas volumétricas de 10 mL.
- 4.5 Embudos para filtración.
- 4.6 Rejilla de alambre para tubos de reacción.
- 4.7 Tubos de reacción con tapón de rosca de baquelita (25 a 30) mL.
- 4.8 Papel filtro Whatman.

- 4.9 Baño para agua fría (0-10)° C.
- 4.10 Baño para agua caliente (90-100)° C.
- 4.11 Espectrofotómetro.
- 4.12 Celdas para lectura espectrofotométrica.

5. Reactivos

- 5.1 Agua destilada.
- 5.2 Solución de arsenito de sodio. Disolver 5 g de NaAsO₂ y diluir a 1000 mL con agua destilada.
- 5.3 Suspensión de hidróxido de aluminio. Disolver 125 g de sulfato de aluminio y potasio o sulfato de aluminio y amonio en 1000 mL de agua destilada. Calentar a 60° C y adicionar 55 mL de NH₄OH concentrado lentamente y con agitación. Dejar la mezcla reposar unas 3 horas y decantar. Lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada con mezclado manual y decantaciones, hasta que se encuentre libre de olores amoniacales.
- 5.4 Solución de cloruro de sodio. Disolver 300 g de NaCl y diluir a 1000 mL con agua destilada.
- 5.5 Solución de ácido sulfúrico. Cuidadosamente adicionar 500 mL de H₂SO₄ concentrado a 125 mL de agua destilada, enfriar a temperatura ambiente.
- 5.6 Solución de brucina- ácido sulfanílico. Disolver 1 g de sulfato de brucina y 0.1 g de ácido sulfanílico en aproximadamente 70 mL de agua destilada caliente, adicionar 3 mL de HCl concentrado enfriar y aforar a 100 mL.

6. Procedimiento

El procedimiento requiere que la muestra se encuentre libre de color y turbiedad; lo cual se logra adicionando 25 mL de suspensión de hidróxido de aluminio a aproximadamente 50 mL de muestra y filtrando a través de papel filtro. Cumplida esta condición continuar con los siguientes pasos:

- 6.1 Si la muestra contiene cloro residual adicionar 1 mL de arsenito de sodio.
- 6.2 Montar el número de tubos de reacción requerido en la rejilla de alambre, colocándolos de tal forma que cada tubo esté rodeado de espacios vacíos. Incluir un tubo de reacción como testigo.
- 6.3 En un tubo de reacción tomar 10 mL de muestra o parte alícuota aforada a 10 mL con agua destilada.
- 6.4 Colocar la rejilla de tubos en un baño con agua a baja temperatura.
- 6.5 Adicionar 10 mL de solución de ácido sulfúrico y agitar varias veces invirtiendo el tubo.

- 6.6 Adicionar 10 mL de solución de ácido sulfúrico y agitar varias veces invirtiendo el tubo.
- 6.7 Adicionar 0.5 mL de solución de brucina-ácido sulfanílico y agitar varias veces invirtiendo el tubo.
- Colocar la rejilla de tubos en un baño con agua caliente (90-100° C) y dar un tiempo de reacción de 20 min.
 La presencia de N-NO₃ está dada por la formación de un complejo de color
- 6.9 Leer en el espectrofotómetro la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 410 nm. Usar el testigo para ajustar el aparato.

7. Cálculos

- 7.1 Obtener de la curva de calibración los μg de N-NO₃ mediante la absorbancia leída.
- 7.2 Calcular la concentración de N-NO₃ con la siguiente fórmula:

$$ppm (N - NO_3) = \frac{A}{V_1}$$

Aquí:

amarillo.

A = μg de N-NO₃ leídos en la curva de calibración.

 V_1 = mL de muestra utilizados para el análisis.

B.2. Nitrógeno de nitritos.- N-NO₂

B.2.I. Introducción

El nitrito, considerado como una etapa intermedia en el ciclo del nitrógeno, puede estar presente en el agua como resultado de la descomposición biológica de materiales protéicos. En aguas superficiales crudas, las huellas de nitrito indican contaminación. También se puede producir nitrito en plantas de tratamiento o en sistemas de distribución de agua, como resultado de la acción de bacterias sobre el nitrógeno amoniacal que se dosifica a altas temperaturas en el tratamiento del agua residual, para obtener un cloro residual combinado.

El nitrito puede entrar en un sistema de abastecimiento a través de su uso como inhibidor de corrosión en agua de proceso industrial. El nitrito es el agente etiológico causante de metahemoglobinemia. El ácido nitroso, el cual es formado a partir de nitrito en solución ácida, puede reaccionar con aminas secundarias (RR'NH) para formar nitrosaminas (RR'N-NO), muchas de las cuales son conocidas por ser potentes agentes cancerígenos.

B.2.II. Métodos de análisis

El nitrógeno de nitritos rara vez aparece en concentraciones más grandes a 1 ppm, aún en efluentes de plantas de tratamiento municipales. Su concentración en aguas superficiales y subterráneas es normalmente mucho más baja de 0.1 ppm; por esta razón se necesitan métodos colorimétricos para su cuantificación. Los métodos más conocidos son:

- 1. Método de Griess-Ilosvay.
- 2. Método modificado de Griess-Ilosvay.
- Método colorimétrico del dihidrocloruro de N- (1-naftil)-Etilendiamina.
 Los métodos pueden ser aplicados por procedimientos de comparación visual o por procedimientos espectrofotométricos.

Método colorimétrico del dihidrocloruro de N-(1-naftil)-Etilendiamina.

Es un método adecuado para la determinación de N-NO₂ en el intervalo de 0.001 ppm a 0.25 ppm. Como todo método colorimétrico, requiere la elaboración de una curva de calibración.

4. Fundamento

El principio del método consiste en que los nitritos presentes reaccionan en medio ácido (pH=2-2.5) por diazotación con la sulfanilamida para formar una sal de diazonio, la cual por acoplamiento con el dihidrocloruro de N-(1-naftil)-Etilendiamina forma un colorante azoico, color purpura rojizo, el cual puede ser medido espectrofotométricamente.

Campo de aplicación

El método es aplicado en la mayoría de los tipos de aguas, tales como naturales, residuales, potables, superficiales y efluentes residuales.

6. Interferencias

Por su característica de incompatibilidad química, es poco probable que en una muestra de agua coexistan nitrito, cloro libre disponible y tricloruro de nitrógeno. El tricloruro de nitrógeno produce un falso color rojo cuando se sigue el orden normal de adición de los reactivos; aunque este efecto se puede hacer mínimo agregando primero, el reactivo dihidrocloruro de N-(1-naftil)-Etilendiamina y, a continuación la sulfanilamida; aun así, se puede producir una coloración anaranjada cuando se tiene exceso de tricloruro de nitrógeno; en tales circunstancias es recomendable comprobar el cloro libre disponible y los residuos de tricloruro de nitrógeno.

Por su propiedad de precipitación en las condiciones de la prueba, interfieren los iones siguientes: férrico, mercuroso, plata, bismuto, antimonioso, plomo, aúrico, cloroplatinato y metavanadato, el ión cúprico conduce a resultados bajos al catalizar la descomposición del producto diazotado. Por lo tanto, se debe eliminar la turbiedad por adición de hidróxido de aluminio y filtración previamente a la realización del análisis.

7. Material y equipo

- 7.1 Material común de laboratorio.
- 7.2 Tubos de Nessler de 50 mL.
- 7.3 Matraces Erlenmeyer de 250 mL.
- 7.4 Pipetas graduadas de 10 mL.
- 7.5 Pipetas volumétricas de 50 mL.
- 7.6 Embudos para filtración.
- 7.7 Papel filtro whatman (no. 4 o 40).
- 7.8 Espectrofotómetro.
- 7.9 Celdas para lectura.

8. Reactivos y soluciones.

- 8.1 Agua destilada.
- 8.2 Suspensión clarificada de hidróxido de aluminio. Disolver 125 g de sulfato de aluminio y amonio en 1000 mL de agua destilada. Calentar a 60° C y adicionar 55 mL de hidróxido de amonio concentrado lentamente y con agitación. Dejar que la mezcla repose unas 3 horas y decantar. Lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada con mezclado manual y decantaciones hasta que se encuentre exento de olores amoniacales.

73

- 8.3 Solución de sulfanilamida. Disolver 5 g de sulfanilamida en una mezcla de 50 mL de HCl concentrado y alrededor de 300 mL de agua destilada. Diluir a 500 mL con agua destilada.
- 8.4 Solución de dihidrocloruro de N-(1-naftil)-Etilendiamina. Disolver 500 mg de dihidrocloruro de N-(1-naftil)-Etilendiamina en 500 mL de agua destilada.
- 8.5 Solución de NaOH 1N.
- 8.6 Solución de H₂SO₄ 1N.
- 8.7 Solución de fenolftaleína. Disolver 5 g de sal de fenolftaleína en 500 mL de alcohol etílico o isopropílico del 95% y aforar a 1000 mL con agua destilada.

8. Procedimiento

El procedimiento requiere que la muestra se encuentre libre de color y turbiedad, lo cual se logra adicionando aproximadamente 100 mL de muestra, unos 25 mL de la suspensión de hidróxido de aluminio y filtrándola a través de papel filtro. Cumplida esta condición pasar a los siguientes puntos:

- 8.1 En un tubo de Nessler tomar 50 mL de muestra o parte alícuota aforada a 50 mL con agua destilada. Correr ajuste testigo con agua destilada para ajustar el aparato.
- 8.2 Neutralizar a un pH aproximado de 7.0 con las soluciones de fenolftaleína, NaOH 1N y H₂SO₄ 1N.
- 8.3 Adicionar 1 mL de solución de sulfanilamida y agitar varias veces invirtiendo el tubo de Nessler.
- 8.4 Permitir que el reactivo reaccione por más de 2 min. Pero no más de 8 min.
- 8.5 Adicionar 1 mL de la solución de dihidrocloruro de N-(1-naftil)-Etilendiamina y agitar varias veces invirtiendo el tubo de Nessler.
- 8.6 Dejar reposar por lo menos 10 minutos pero no más de 2 horas. La presencia de N-NO₂ le da una coloración púrpura rojizo.
- 8.7 Leer en el espectrofotómetro la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 543 nm.

9. Cálculos

- 9.1 Obtener los µg de N-NO₂ mediante la curva de calibración usando la absorbancia leída.
- 9.2 Calcular la concentración utilizando la siguiente fórmula:

$$ppm(N-NO_2) = \frac{A}{V_1}$$

Aquí:

A = μg de N-NO₂ leídos en la curva de calibración.

 V_1 = Volumen de muestra utilizado.

74

B.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

B.3.I. Introducción

A través de este parámetro se mide el oxígeno equivalente del contenido de materia orgánica en una muestra de agua, que es susceptible de oxidarse mediante la presencia de un agente químico oxidante fuerte. Para muestras de una fuente específica la DQO₅ puede ser relacionada empíricamente a la DBO, al carbón orgánico o contenido de materia orgánica. Por otra parte, un resultado de DQO₅ puede tomarse como guía para determinar los porcientos de disolución en la prueba de la DBO. Este criterio se emplea por ejemplo en las plantas de tratamiento de aguas negras para controlar las pérdidas en las tuberías de desechos y para el control de las diferentes etapas del proceso.

B.3.II.Métodos de análisis

Para esta determinación solo existe el método volumétrico de reflujo con dicromato de potasio, como agente oxidante. Este método es considerado en la norma Mexicana NMX-AA-30/1 SCFI-2012 y un método con menores cantidades de reactivo es presentado en la norma NMX-AA-30/2-2012.

1. Fundamento

El método se basa en una oxidación enérgica de la materia orgánica y la inorgánica oxidable que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido, utilizando una cantidad conocida de dicromato de potasio usando en un sistema de reflujo. El remanente de agente oxidante se determina por titulación con solución valorada de sulfato ferroso amoniacal en presencia de un indicador. La cantidad de materia orgánica oxidable, medida como oxígeno equivalente es proporcional al dicromato consumido.

2. Campo de aplicación

El método es aplicable para estudios de corrientes y desechos industriales, así como para el control de plantas de tratamiento de desechos, ya que es de medición rápida. Los niveles de concentración esperados en las muestras de agua, son menores de 5 ppm y mayores de 50 ppm de DQO, por lo tanto las concentraciones de dicromato de potasio y sulfato ferroso amoniacal estarán en función del tipo de muestra.

3. Interferencias

Mejores resultados de la DQO se logran cuando se adicionan sulfato de plata como catalizador al oxidar compuestos alifáticos de cadena lineal, alcoholes de cadena lineal y ácidos. Para esta prueba es importante conocer la concentración de cloruros ya que la principal interferencia se debe a los iones cloruros, los cuales se inhiben por la adición de sulfato mercúrico a la muestra antes del reflujo. Por otro lado, las sustancias inorgánicas

como los iones ferroso, sulfuros, sulfitos y tiosulfato se oxidan bajo ciertas condiciones y crean una DQO inorgánica la cual interfiere cuando se requiere estimar el contenido orgánico del agua residual. La interferencia por nitritos se inhibe por adición de ácido sulfámico.

- 4. Material y equipo
- 4.1 Equipo de vidrio para reflujo.
- 4.2 Parrilla de calentamiento para mantener en ebullición el contenido del matraz de reflujo.
- 4.3 Bureta graduada de 50 mL para titular.
- 4.4 Pipetas graduadas de 10 mL de punta alargada.
- 4.5 Perlas de vidrio.
- 5. Reactivos y soluciones
- 5.1 Cristales o polvo de sulfato mercúrico HgSO₄-
- 5.2 Solución valorada de dicromato de potasio 0.25 N. Disolver 12.259 g de $K_2Cr_2O_7$ de grado estándar primario previamente secado a 103° C por 2 horas; en agua destilada y diluir a 1000 mL.
- 5.3 Solución de ácido sulfúrico concentrado-sulfato de plata. Pesar 9.51 g de Ag₂SO₄ y disolverlos en 1000 mL de H₂SO₄ concentrado, dejar reposar de 1 a 2 días para obtener una completa disolución del Ag₂SO₄.
- 5.4 Ácido sulfúrico concentrado grado analítico.
- 5.5 Solución valorada de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N. Disolver 98 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_26H_2O$ en agua destilada, adicionar 20 mL de H_2SO_4 concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL.

Esta solución se valora diariamente con solución de K₂Cr₂O₇ 0.25 N de la forma siguiente:

Diluir 10 mL de la solución de K₂Cr₂O₇ aproximadamente a 100 mL con agua destilada, adicionar 30 mL de H₂SO₄ concentrado y enfriar. Titular con la solución de sulfato ferroso amoniacal, usando como indicador de 2 a 3 gotas de ferroín.

$$N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1}$$

Aquí:

N₁= Normalidad del sulfato ferroso amoniacal.

V₁= Volumen gastado de sulfato ferroso amoniacal.

V₂= Volumen usado de dicromato de potasio.

N₂= Normalidad del dicromato de potasio.

5.6 Solución indicadora de ferroín.

Disolver 1.485 g de 1,10-Fenantrolina monohidratada y 695 mg de $FeSO_47H_2O$ en agua destilada y diluir a 100 mL.

6. Procedimiento

La muestra debe analizarse inmediatamente después de su muestreo, de lo contrario, debe conservarse en refrigeración a 4° C. El análisis requiere de los siguientes pasos:

- 6.1 Tomar 20 mL de muestra o de una alícuota diluida a 20 mL con agua destilada y colocarlos en el matraz de reflujo.
- 6.2 Adicionar una pizca de sulfato mercuríco (aproximadamente 0.4 g y mezclar).
- 6.3 Adicionar 10 mL dela solución de dicromato de potasio 0.25 N y algunas perlas de vidrio.
- 6.4 Adicionar 30 mL de la solución de ácido sulfúrico concentrado sulfato de plata en forma lenta ayudándose de un recipiente con agua fría para evitar proyecciones.
- 6.5 Conectar el matraz al condensador y encender la parrilla de calentamiento para dar un tiempo de reflujo de 2 h con una temperatura aproximada de 145° C.
- 6.6 Enfriar y lavar el condensador con aproximadamente 200 mL de agua destilada auxiliándose en una pizeta de tal modo que el agua de lavado descienda hacia el matraz.
- 6.7 Proceder a titular el contenido del matraz como solución valorada de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N, usando como indicador unas 3 gotas de ferroín. El punto final de la titulación es el vire de azul verde a café rojizo.
- 6.8 Debe de correrse un testigo para hacer el ajuste en los cálculos.

7. Cálculos

La concentración de DQO se calcula con la siguiente ecuación.

$$ppm(DQO) = \frac{(V_1 - V_2)xNxEqx1000}{V_3}$$

Aquí:

 V_1 = Volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la titulación del testigo (mL).

 V_2 = Volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la titulación de la muestra (mL).

 V_3 = Volumen tomado de la muestra (mL).

N = Normalidad de la solución de sulfato ferroso amoniacal (0.25).

Eq = Equivalente químico del oxígeno (8).

1000 = factor de conversión.

B.4. Oxígeno Disuelto

B.4.I. Introducción

La ingeniería sanitaria se interesa en las condiciones atmosféricas en relación al hombre, pero principalmente de las condiciones atmosféricas que existen en el agua que es el elemento más importante e indispensable para la vida. El oxígeno disuelto (OD) es necesario en cantidades adecuadas para la vida de los peces y de otros organismos acuáticos; la concentración de OD en las aguas puede relacionarse también con la corrosividad de las aguas, con la actividad fotosintética, y con el grado de septicidad.

Cuando el agua se encuentra saturada por oxígeno, la concentración de este es llamada concentración en equilibrio, su valor depende de la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa, de la temperatura del agua y de la concentración de sales. La concentración real de oxígeno puede diferir de la concentración en equilibrio a causa de condiciones o actividades físicas, químicas y bioquímicas; cambios repentinos de temperatura o producción de oxígeno por la actividad fotosintética entre otros factores.

B.4.II. Métodos de análisis

Existen 2 métodos para la determinación de oxígeno disuelto (OD).

- 1. El método de Winkler o Yodométrico con sus modificaciones.
- 2. El método electrométrico que usa electrodos de membrana.

II. Método Winkler

El método de Winkler con modificación de la azida de sodio es considerado Norma Mexicana NMX-AA-012-SCFI-2001 y se describe a continuación.

1. Fundamento

- 1.1 La oxidación por medio de oxígeno disuelto en medio fuertemente alcalino del ion manganoso a ion mangánico.
 - Da como resultado un precipitado de color café, lo que indica la presencia de oxígeno.
- 1.2 Posteriormente al acidificar en presencia de un yoduro, el ión mangánico lo oxida y lo libera como yodo en una cantidad equivalente al oxígeno que existía originalmente en la muestra.
- 1.3 El yodo libre se cuantifica con una solución valorada de tiosulfato de sodio utilizando como indicador una solución de almidón.
- 1.4 La modificación del método por adición de azida de sodio consiste en que este compuesto inhibe las interferencias por nitritos que son las más comunes.

Este ciclo de NO2 arroja resultados erróneamente altos.

Para evitar el error anterior se utiliza azida de sodio.

2. Campo de aplicación

El método es aplicable para mediciones de oxígeno disuelto cuyas concentraciones son vitales para mantener las condiciones aeróbicas en aguas naturales que reciben materia contaminante y en procesos de tratamiento aeróbicos destinados a purificar aguas residuales domesticas e industriales.

3. Interferencias

Existen varias modificaciones del método yodométrico que deben aplicarse para minimizar el efecto de materiales interferentes. Entre los procedimientos más comúnmente usados está el de la modificación con azida de sodio ya descrito anteriormente. Ciertas sustancias orgánicas interfieren, pues evitan la precipitación del compuesto mangánico y obscurecen parcialmente el punto final de la titulación, lo que hace difícil el uso del almidón como indicador. El método no es aplicable a muestras que contengan sulfitos, tiosulfatos, politionatos, cantidades apreciables de cloro o hipoclorito y elevado contenido de sólidos en suspensión. No es aplicable para muestras coloridas.

4. Material y equipo

- 4.1 Bureta graduada 50 mL.
- 4.2 Pipetas volumétricas de 100 mL o probetas de 100 mL.
- 4.3 Pipetas de Mohr de 10 mL.
- 4.4 Matraces Erlenmeyer de 250 mL.
- 4.5 Frascos Winkler de 300 mL.
- 4.6 Balanza analítica.
- 4.7 Muestreador Winkler con cable.

5. Reactivos

- 5.1 Agua destilada exenta de CO₂.
- 5.2 Solución de sulfato manganoso. Disolver 480 g de MnSO₄4H₂O o 400 g de MnSO₄2H₂O en agua destilada y diluir a 1000 mL.
- 5.3 Solución de álcali yoduro azida. Disolver 500 g de NaOH (o 700 g de KOH) y 135 g de NaI (o 150 g de KI) en agua destilada y diluir a 1000 mL. A esta solución adicionar 10 g de NaN₃ disueltos en 40 mL de agua.
- 5.4 Ácido sulfúrico concentrado.
- 5.5 Solución indicadora de almidón. En un vaso de precipitados preparar una solución acuosa; pesando 10 g de almidón soluble y adicionando agua fría. Adicionar esta emulsión a aproximadamente 800 mL de agua en ebullición y agitar. Continuar la ebullición por 3 o 4 minutos y diluir a 1000 mL, dejar sedimentar una noche. Usar el

- líquido claro sobrenadante y preservar con unas gotas de tolueno o con 1.25 g de ácido salicílico por litro de solución de almidón preparado. Cuando no se use indicador, mantenerlo en refrigeración.
- 5.6 Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025 N. Disolver 6.205 g de Na₂S₂O₃.5H₂O en agua destilada y diluir a 1000 mL, preservar por adición de 0.4 g de NaOH o 5 mL de cloroformo.
- 5.6.1 Solución valorada de biyodato de potasio 0.025 N. Disolver 812.4 mg de KH(IO₃)₂ en agua destilada y diluir a 1000 mL.
- 5.6.2 Valoración de la solución de tiosulfato de sodio 0.025 N.
 - Disolver 2 g de KI, exento de yodato en un matraz Erlenmeyer con 100-150 mL de agua destilada, adicionar 1 mL de H₂SO₄ concentrado y 20 mL de la solución de biyodato de potasio. Diluir a 200 mL con agua destilada y titular el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio, adicionando unas gotas de almidón hacia el final de la titulación, cuando se alcance un color paja pálido. Se deben necesitar exactamente 20 mL de la solución de tiosulfato 0.025 N, cuando las soluciones que se comparan son de igual concentración.
- 5.7 Solución preservadora de fluoruro de potasio.
 - Disolver 40 g de KF.2H₂O en agua destilada y diluir a 100 mL.

Nota: Es recomendable realizar la fijación del oxígeno disuelto en el lugar de muestreo y titular al llegar al laboratorio.

La muestra puede conservarse hasta 8 horas fijando el oxígeno mediante la adición de 1 mL de solución de fluoruro de potasio, 2 mL de sulfato manganoso, 2 mL de solución de álcali yoduro azida y 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estos 3 últimos reactivos de acuerdo al procedimiento siguiente.

6. Procedimiento

- 6.1 Adicionar al frasco Winkler que contiene la muestra, 2 mL de sulfato manganoso, procurando que la punta de la pipeta penetre en el agua.
- 6.2 Adicionar 2 mL de álcali yoduro azida del mismo modo que en el paso 6.1
- 6.3 Si hay ausencia de oxígeno disuelto en el agua se forma un precipitado blanco (Mn(OH)₂). Si existe oxígeno se formará un precipitado café (MnO(OH)₂).
- 6.4 Tapar el frasco Winkler cuidadosamente evitando la inclusión de burbujas de aire y mezclar completamente el contenido por inversión y rotación del frasco, varias veces.
- 6.5 Dejar sedimentar el precipitado café aproximadamente 2 minutos hasta tener más o menos 100 mL de líquido sobrenadante.
- 6.6 Adicionar 2 mL de ácido sulfúrico concentrado y agitar hasta total disolución del precipitado.
- 6.7 Proceder de inmediato a titular el yodo liberado, con la solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025 N usando como indicador unas gotas de la solución de almidón.

Para la titulación tomar 100 mL del contenido del frasco Winkler, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL; adicionar tiosulfato hasta un color amarillo paja; agregar unas gotas de almidón, con lo cual se formará una coloración azul, continuar titulando con tiosulfato hasta la primera desaparición del color azul formado. Anotar los mL de tiosulfato usado.

7. Cálculos

La concentración de OD se calcula con la siguiente ecuación:

$$ppm(OD) = \frac{V_1 x N x E q x 1000}{V_2}$$

Aquí:

 V_1 = Volumen gastado de tiosulfato de sodio (mL).

N = Normalidad del tiosulfato de sodio (0.025).

Eq = Equivalente químico del oxígeno (8).

 V_2 = Volumen de muestra (mL).

1000 = Factor de conversión.

Corrección de V₂ por adición de reactivos

- 1. El volumen de muestra inicial son 300 mL.
- 2. El volumen después de adicionar 2 mL de sulfato manganoso y 2 mL de yoduro azida será 296 mL.
- 3. Al tomar 100 mL de muestra de Winkler para titular tendremos que $V_2 = 98.7$ mL real.

Sustituyendo todos los valores en la ecuación previamente descrita se obtiene:

$$ppm(OD) = \frac{V_1 \times 0.025 \times 8 \times 1000}{98.7} = V_1 \times 2.03$$

B.5. Conductividad Eléctrica

B.5.I. Introducción

La determinación de la conductividad eléctrica del agua proporciona un medio rápido y conveniente de estimar la concentración de electrolitos. Esta propiedad depende de la fuerza iónica del agua; relaciona las diversas sustancias disueltas, sus concentraciones reales y relativas, y la temperatura a la cual se hace medición.

Algunas aplicaciones prácticas de la conductividad eléctrica son: verificación de la pureza del agua destilada, información rápida sobre las variaciones en la concentración del mineral disuelto en aguas naturales o aguas residuales, determinación de la cantidad de reactivo iónico necesario para ciertas reacciones de precipitación y neutralización, punto final marcado por un cambio en la pendiente de la curva de conductividad; y estimación aproximada de la alícuota que puede ser usada para las determinaciones químicas comunes.

La unidad estándar de la conductividad eléctrica es el siemens/metro (s/m = Ohm/m).

Para evitar la expresión de resultados en pequeñas fracciones decimales, se usa generalmente una unidad más pequeña milisiemens/metro; por otro lado, la conductividad generalmente es reportada en µohms/cm.

B.5.II. Método de análisis por medio de un conductímetro

1. Fundamento

El método se basa en la teoría de la disociación electrolítica. Esta teoría establece que cuando se disuelve algún ácido, una base o una sal en agua, una porción considerable de la misma se disocia espontáneamente en iones positivos y negativos. Estos iones se pueden mover independientemente y son guiados a los electrodos del signo opuesto aplicando un campo eléctrico.

2. Campo de aplicación

El método es aplicable en aguas de cuerpos receptores, superficiales y subterráneos, así como para descargas residuales.

3. Interferencias

La temperatura afecta la conductividad, varía alrededor de 2% por cada ° C. El dióxido de carbono disuelto aumenta la conductividad sin incrementar el contenido de sales, sin embargo, el efecto no es grande y no podrá removerse de aguas duras sin el riesgo de precipitar carbonato de calcio. Por lo tanto es común ignorarlo en análisis corriente: no obstante, y no solamente para este propósito las muestras deben ser almacenadas bajo

_____82

condiciones que no favorezcan la perdida de dióxido de carbono y el análisis debe realizarse, dentro de las 24 hrs siguientes a su recolección. No se permite la preservación química de las muestras.

No es conveniente usar agua que contenga mucha materia en suspensión; antes de la medición debe ser asentada o filtrada.

Muestras que contienen grasa, sebo, aceite, alquitrán, etc., pueden contaminar los electrodos, causando resultados erráticos. Estos componentes se eliminan por filtración. Los electrodos contaminados deben limpiarse inmediatamente después de usarlos.

4. Material y equipo

- 4.1 Conductímetro.
- 4.2 Celda de conductividad de k=1.
- 4.3 Celda de conductividad de k=0.1.
- 4.4 Termómetro.
- 4.5 Probeta de 500 mL.
- 4.6 Probeta de 250 mL.
- 4.7 Grafica con factores para corrección por temperatura a 25° C.

5. Reactivos y soluciones

Solución estándar de cloruro de potasio 0.01N. Disolver 0.7456 g de KCI anhidro (previamente secados a 105° C por 2 horas). En agua bidestilada y aforar a 1000 mL a temperatura de 25° C. Esta solución es utilizada para la calibración de la celda (determinación de la constante k de la celda).

6. Procedimiento

A continuación se da el procedimiento para la medición de conductividad en las muestras de agua a tratar, así como para la determinación de la constante de la celda, en caso que esta se desee calibrar.

Medición de la conductividad para la muestra:

- a) Vaciar a una probeta de 500 mL aproximadamente 400 mL de muestra previamente agitada.
- b) Tomar la temperatura de la muestra y con dicho valor obtener de la tabla el valor del factor para corrección por temperatura 25° C.
- c) Introducir cuidadosamente la celda asegurándose que no se adhieran burbujas de aire a los electrodos.
- d) Seguir las instrucciones del fabricante para la manipulación del Conductímetro.
- e) Tomar la lectura directamente en µohms/cm.
- 7. Cálculos

C = L x f x K

Aquí:

L = lectura del Conductímetro en µohms/cm.

f = factor de corrección por temperatura a 25° C.

K = Constante de la celda.

Cálculo de la constante de la celda:

 a) La solución de KCl 0.01 N ya enunciada a 25° C tiene un valor teórico de conductividad de 1413 μohms/cm designado por C₁.

b) Obtener el valor práctico de conductividad, de la solución de KCl 0.01~N para designarlo por C_x .

c) Obtener el valor de la conductividad del agua bidestilada usada en la preparación de la solución de KCl 0.01 N y designarlo por C₂.

d) Calcular la constante de la celda por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{C_1 + C_2}{C_x}$$

Aquí:

 C_1 = Conductividad teórica de la solución de KCl 0.01 N.

 C_2 = Conductividad del agua bidestilada.

 C_x = Conductividad práctica de la solución de KCl 0.01 N.

Nota: Existen actualmente en el mercado conductímetros en los cuales no es necesario efectuar los pasos descritos anteriormente; sin embargo es conveniente efectuar la calibración de las celdas para efectos de control de calidad.