

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LODOS. TRATAMIENTO, DISPOSICION y USO.

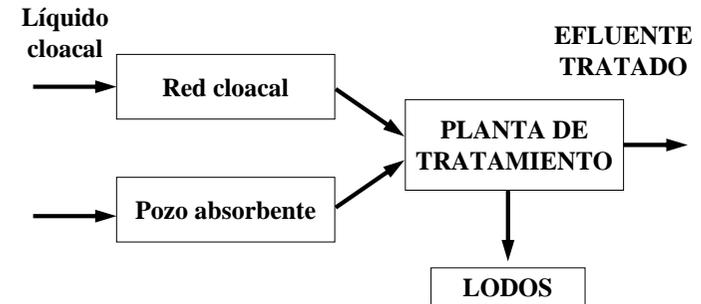
Dra. Patricia Silvia Satti

Profesora Química Univ. Nacional Comahue y Univ. Nacional de Río Negro
Grupo de Suelos-CRUB (UNComahue)

patricia.satti@crub.uncoma.edu.ar
psatti@unrn.edu.ar

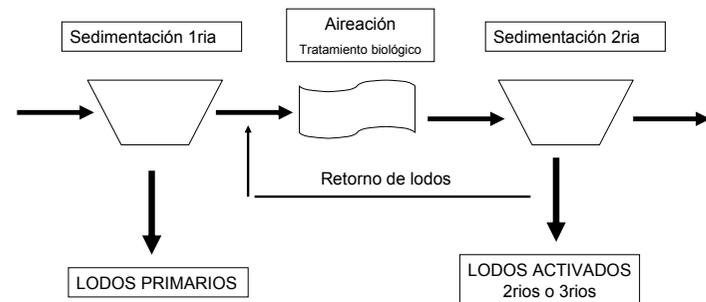


Generación de los lodos



Tipos de lodos (barros o fangos)

- **Lodos primarios:** mínima degradación
- **Lodos secundarios:** de lechos percoladores y biofiltros; lodos activados (convencional o aireación extendida); lodos de laguna (los más degradados y estabilizados de los secundarios)
- **Lodos terciarios:** menos N y P por desnitrificación, precipitación de P, filtración, ósmosis inversa, etc.



2-7% sólidos
93-98% agua
SV 60-80% ST

Menos ST, más agua
0.5-1,5% sólidos
> 98% agua
SV 60-80% ST

Barros

Definiciones - Resolución 97/2001

(Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente de la Nación)

- ☞ **Barros crudos:** Barros generados como consecuencia de operaciones de tratamiento de efluentes líquidos y que constituyen subproductos de ese proceso.
- ☞ **Barros tratados:** Productos originados en el tratamiento de barros crudos con el propósito de modificar su contenido de humedad y su capacidad de atraer vectores.
- ☞ **Barros orgánicos:** Barros con contenido de materia orgánica total igual o mayor al 20% sobre materia seca.

Biosólidos

Definición - Resolución 97/2001

(Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente de la Nación)

- ☞ Productos originados en la transformación de **barros orgánicos** a través de **tratamientos** destinados a reducir su nivel de patogenicidad, su poder de fermentación y su capacidad de atracción de vectores y a otorgarles **aptitud para su utilización** agrícola y para la recuperación de suelos y sitios degradados.

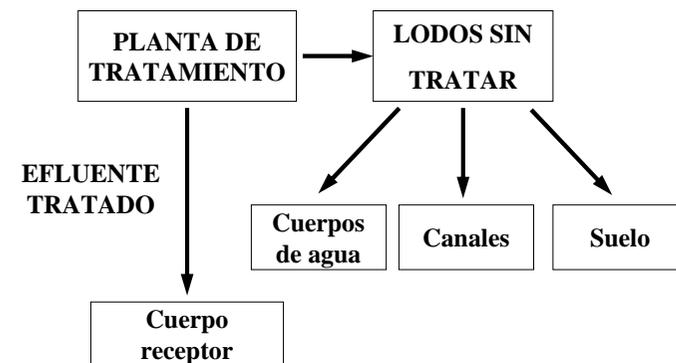
Lodo producido por habitante

50 g m.s./hab/día ~ 18 kg m.s./hab/año

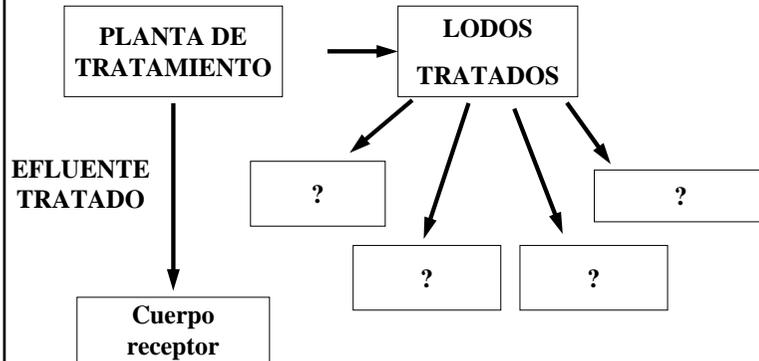
| | kg m.s./hab/año |
|--------------------------------|-----------------|
| España, USA, Francia, Suecia: | 15-23 |
| Lagunas | 6-9 |
| Sedimentación 1ria | 18-20 |
| Lodos activ. convencional | 22-26 |
| Lodos activ. aireac. extendida | 16-24 |

El costo del tratamiento de lodos representa en promedio ~ 40% del costo total de tratamiento del líquido cloacal (y muchas veces es > 50%)

Disposición inadecuada de lodos con riesgo sanitario

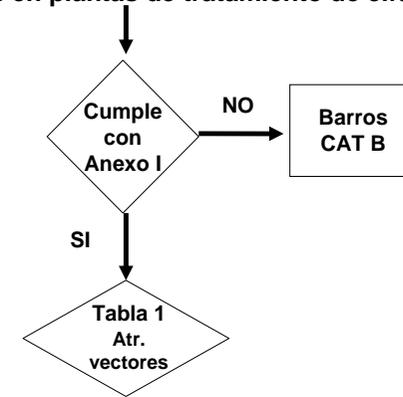


Alternativas de disposición final de lodos sin riesgo sanitario



Barros generados en plantas de tratamiento de elfuentes

Resolución 97/2001

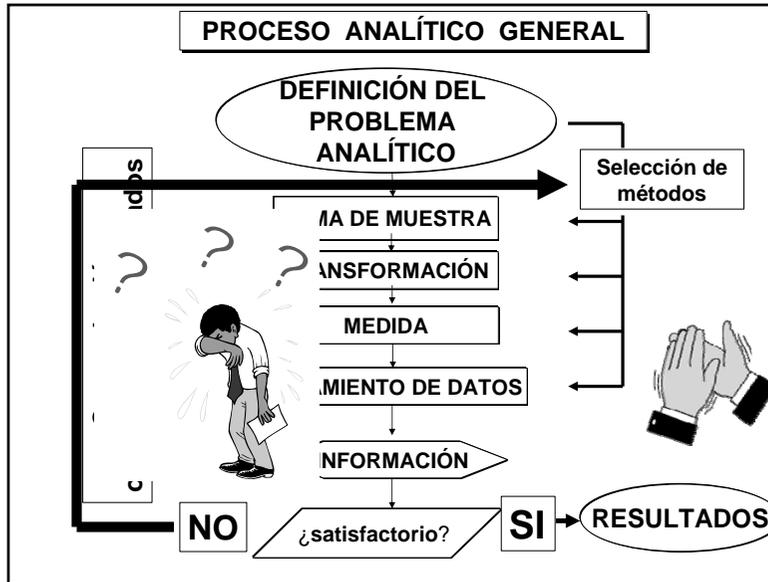


MUESTREO



Definición del Problema Análítico

| Problema | Problema analítico |
|--|---|
| Contaminación de un río | Identificación y determinación de contaminantes orgánicos e inorgánicos |
| "Doping "en los Juegos Olímpicos | Determinación de anfetaminas, hormonas, ect, en muestras de orina |
| Adulteración de aceite de oliva con otras grasas | Determinación de grasas vegetales y animales en el aceite |
| Toxicidad en juguetes | Determinación de Cd en pinturas amarillas |



- Definir el problema analítico**
1. ¿Cuál es el analito a determinar?
 2. ¿Qué exactitud y precisión se requieren?
 3. ¿Qué metodologías analíticas se disponen para su determinación?
 4. ¿Cuál es la muestra en que se encuentra el analito?
 5. ¿De cuánta muestra se dispone?
 6. ¿Cuál es el nivel de concentración del analito ?
 7. ¿Qué componentes de la muestra interferirán en la determinación?
 8. ¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas de la matriz de la muestra?
 9. ¿Cuántas muestras deben analizarse?

- Definir el problema analítico**
1. ¿Cuál es el analito a determinar?
 2. ¿Qué exactitud y precisión se requieren?
 3. ¿Qué metodologías analíticas se disponen para su determinación?
 4. ¿Cuál es la muestra en que se encuentra el analito?
 5. ¿De cuánta muestra se dispone?
 6. ¿Cuál es el nivel de concentración del analito ?
 7. ¿Qué componentes de la muestra interferirán en la determinación?
 8. ¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas de la matriz de la muestra?
 9. ¿Cuántas muestras deben analizarse?
- También debe considerarse:**
- Costo y disponibilidad de equipos
 - Costo por muestra
 - Tiempo requerido para el análisis
 - Complejidad del método
 - Habilidad del operador
 - Existencia de muestras estándar o patrón

- EL PROCESO ANALÍTICO**
- Definir el problema
 - Toma y preparación de la muestra
 - Proceso de medida
 - Tratamiento estadístico de datos
 - Interpretación del resultado para obtener la solución al problema planteado

EL PROCESO ANALÍTICO

- **Definir el problema**

Elegir el método analítico

- **Toma y preparación de la muestra**
- **Proceso de medida**
- **Tratamiento estadístico de datos**
- **Interpretación del resultado para obtener la solución al problema planteado**

Todos los métodos ofrecen características diferenciadas, por lo que es preciso su selección en función de su sensibilidad y selectividad requeridas en el problema de análisis.

¡No existen métodos ideales que sirvan para cuantificar siempre cualquier tipo de analito en cualquier tipo de muestra!

Método Estándar

Es un procedimiento de análisis que incluye los pasos secuenciales (etapas) y técnicas a utilizar en el análisis de muestras específicas y que viene recogido por la normativa de organismos y agencias nacionales e internacionales competentes en el tema. (Puede haber mas de un método estándar aplicable para un mismo analito)
Si es de cumplimiento obligado, recibe el nombre de **protocolo**.

Ejemplos: técnicas AOAC (Association Official Analytical Chemistry)

Cualquier diseño de métodos alternativos, requiere una validación comparativa de los resultados obtenidos en el nuevo método con el de otros métodos estándar. Por lo general se requieren muestras estándar (composición fija, conocida y estable) (Material de referencia certificado)

- **Definir el problema**
- **Toma y preparación de la muestra**

Recoger una muestra

- **Proceso de medida**
- **Tratamiento estadístico de datos**
- **Interpretación del resultado para obtener la solución al problema planteado**

IMPORTANTE: el resultado analítico nunca es mejor que la muestra en la que se basa. Es

“La representatividad de una muestra es fundamental ya que ella actúa como un sustituto y se convierte en la fuente básica de información sobre la cual se basan todos los subsecuentes análisis e interpretaciones”

William B. Size

Casi siempre son necesarias técnicas estadísticas

- **Definir el problema**
- **Toma y preparación de la muestra**

Recoger una muestra representativa

- **Proceso de medida**
- **Tratamiento estadístico de datos**
- **Interpretación del resultado para obtener la solución al problema planteado**

Muestreo o Toma de muestra

Objetivo:

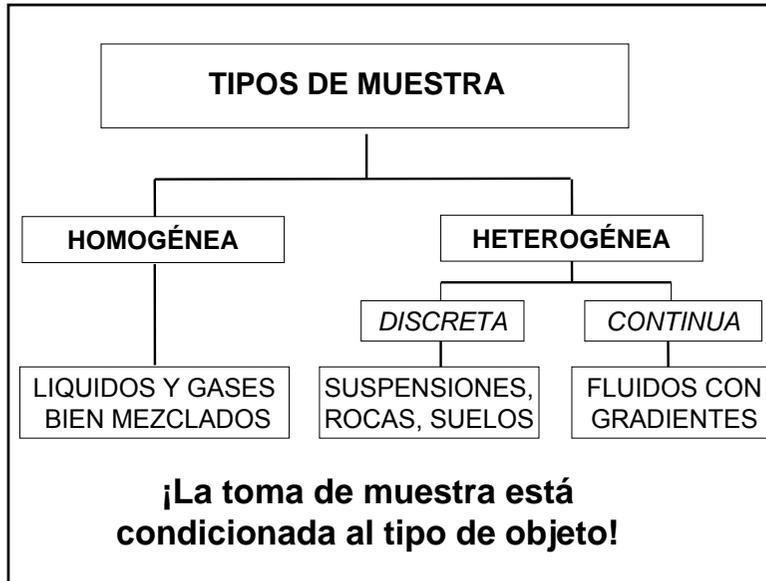
El método de muestreo y la preparación de la muestra están íntimamente relacionados con el procedimiento analítico a realizar.

Selección de una o varias porciones o alícuotas del material a ensayar, como primera parte de un procedimiento analítico

La estrategia se basa en el balance entre el número de muestras a analizar y los costos que esto implica, es decir se debe compatibilizar el máximo nivel de exactitud y precisión deseadas, minimizando el número de muestras a tomar .

- SIMPLE:** se toman decisiones basadas en una única muestra, la extracción de la muestra no presenta dificultades.
- DOBLE:** para poblaciones grandes se extraen como mínimo dos muestras.
- MÚLTIPLE:** se extrae un número, previamente definido, de muestras.

Una vez seleccionada la muestra se debe almacenar correctamente



Muestra

```

graph TD
    A[Muestra] --> B[REPRESENTATIVA]
    A --> C[HOMOGÉNEA]
  
```

- Una muestra adecuada debe **reflejar la totalidad** del material a analizar.
- Además la muestra **debe ser igual en todas** sus partes.
- En la medida que esto se logre, el error de muestreo se reduce.
- Muchas veces el muestreo es el factor limitante en la precisión y en la exactitud de los resultados obtenidos.

Heterogeneidad

- La problemática principal del muestreo se origina en la heterogeneidad del material a analizar.
- La heterogeneidad siempre existe. Puede ser **espacial, temporal o ambas**.

```

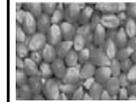
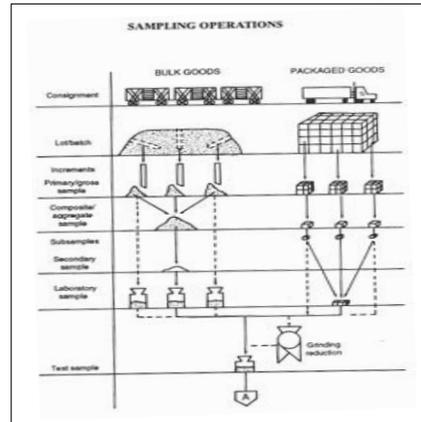
graph TD
    A[Heterogeneidad] --> B[Espacial]
    A --> C[Temporal]
    A --> D[Espacial/Temporal]
  
```

- ☑ **Espacial:** significa que el material es diferente en extensión, profundidad, etc. Ej: una lámina de acero, una pila de un mineral extraído de una mina o un contenedor colmado de cereales.
- ☑ **Temporal:** el material presenta cambios a lo largo del tiempo. Pueden ser *continuos* o *discontinuos*. Ej: el incremento de una especie química en particular en un reactor industrial es un ejemplo de *cambios continuos*. La producción de tabletas farmacéuticas en una cinta de producción/embalaje es un ejemplo de *cambios discontinuos*.
- ☑ **Espacial/Temporal:** es cuando el material varía simultáneamente en espacio y tiempo. Ej: un río cambia desde la naciente hasta la desembocadura y además varía según la época del año.

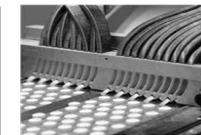
Un buen **Plan de Muestreo** implica una estrategia a seguir para garantizar que los resultados obtenidos reflejen la realidad del material analizado.

Debe distinguirse entre dos tipos de materiales:

- En "**pilas**" con contenidos sin subdivisiones o unidades.
- En "**lotes**" que pueden ser especificados como unidades de muestreo.



Toma de muestra de materiales que se encuentran en gran cantidad

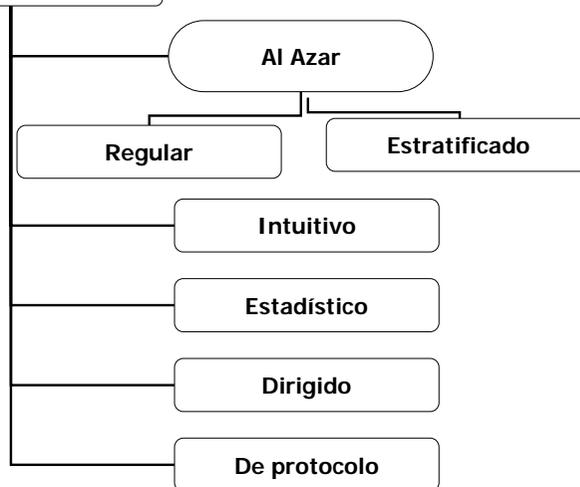


La masa a muestrear depende críticamente del tamaño de las partículas, la heterogeneidad y el nivel de precisión exigido.

Hay básicamente dos tipos de muestreos

1. **On-line:** Se debe realizar a intervalos regulares y con un método fijo. Se analiza cada una por separado y se calcula el valor promedio.
2. **Pila cónica:** Se utiliza el método de conificación y división en cuartos.

Tipos de muestreo



Tipos de muestreo

- **Al azar:** consiste en un procedimiento de muestreo para el análisis de materiales que se presentan como unidades uniformes, por ejemplo pastillas, botellas de agua mineral, etc. Las unidades para el análisis son escogidas totalmente al azar.

Muestreo regular: se eligen al azar un número determinado de unidades a analizar del total, donde cada una tiene la misma probabilidad de ser elegida.

Muestreo estratificado: se eligen dentro de las unidades de muestreo, estratos o subdivisiones del total y se toman aleatoriamente las unidades a analizar.

- **Intuitivo:** se selecciona por decisión personal la porción del material a analizar, por ejemplo debido a un cambio textural o cromático de la sustancia a analizar, o cuando se observa alguna alteración puntual en un proceso productivo, etc.
- **Estadístico:** la selección se basa en reglas estadísticas. Se calcula el número mínimo de muestras suponiendo distribución gaussiana de la composición del material.
- **Dirigido:** el problema analítico exige un tipo específico de información, por ejemplo el análisis de trazas de metales en las partículas en suspensión en un agua natural.
- **De protocolo:** cuando se debe seguir un procedimiento de muestreo detallado en una norma, método estándar, publicación oficial, etc.

- **Definir el problema**
- **Toma y preparación de la muestra**
 - Recoger una muestra representativa
 - Preparar la muestra para que esté en forma correcta para el análisis.
 - Eliminar las interferencias.
- **Proceso de medida**
- **Tratamiento estadístico de datos**
- **Interpretación del resultado para obtener la solución al problema planteado**

Almacenamiento de muestras

La muestra puede estar sometida a diferentes situaciones que comprometen su integridad, como p. ej.

- ✓ Deshidratación
- ✓ Hidratación
- ✓ Oxidación
- ✓ Evaporación
- ✓ Contaminación

Los requisitos para un correcto almacenamiento de una muestra son:

Envase adecuado

Etiquetado correcto

Condiciones adecuadas de conservación (temperatura, humedad, exposición a la luz)

ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS



Preparación y tratamiento de la muestra

Son escasos los problemas que se resuelven sin necesidad de tratamiento de la muestra.

Lo habitual, es que la muestra necesite algún tipo de tratamiento, con el fin de:

- Preparar la muestra en la forma, tamaño y concentración adecuada del analito(s), más conforme al método (técnica) seleccionado
- Eliminar interferencias matriciales

¡ Al final se requieren soluciones de compromiso!

Obtención de muestras de barros

- **Artículo 6 “El generador propondrá los criterios y metodologías de muestreo de los barros..”**
- Frecuencia anual de muestreo

| Cantidad de barros generados (ton seco/ año) | Periodicidad |
|--|---------------|
| Menor a 300 | Cada 12 meses |
| Entre 300 y 1500 | Cada 3 meses |
| Entre 1500 y 15000 | Cada 2 meses |
| Mayor a 15000 | Mensual |

Obtención de muestras

- **Los barros son una mezcla heterogénea de sustancias solubles e insolubles en agua, para poder obtener muestras representativas se recomiendan los siguientes procedimientos**

Obtención de muestras- Generalidades

- NO DEBE UTILIZARSE EQUIPO DE MUESTREO AUTOMATIZADO, ya que ese tipo de equipamiento suele causar separación de sólidos durante el muestreo y es muy difícil de limpiar, lo que puede generar contaminación cruzada.
- Es deseable que el equipo de muestro, en lo posible, esté “dedicado”
- Los equipos de muestreo deben ser de materiales no corrosivos como acero inoxidable, teflon, o vidrio, y deben limpiarse **exhaustivamente** con detergente especial y cepillos de nylon luego de cada uso

Obtención de muestras- Generalidades

- El equipo de muestreo a utilizar depende del tipo de material que debe ser muestreado. Para materiales con alto contenido de sólidos pueden utilizarse incluso palas, mientras que para recolectar muestras estratificadas en lagunas se requiere equipamiento especializado
- Las muestras pueden almacenarse en recipientes de vidrio (recomendado para orgánicos) o de plástico de boca ancha que no contengan un plastificante (por ejemplo teflon, polipropileno o polietileno). Para lodos semisólidos pueden utilizarse bolsas plásticas
- Los recipientes metálicos deben ser evitados, a menos que se trate de recipientes de acero inoxidable.

Obtención de muestras - Procedimiento

- 1) Las muestras medioambientales deben considerarse, en principio, como peligrosas para la salud de la persona que lleva a cabo la toma de muestra.

Las muestras pueden tener propiedades tóxicas, corrosivas, explosivas e inflamables y debe suponerse que cualquier muestra de barros puede contener organismos patógenos, por lo cual debe manejarse apropiadamente.

Una protección mínima implica el cuidado de los ojos, el uso de guantes de látex o de otro tipo, y de botas y ropa adecuadas. Suele ser necesario el uso de ropa protectora especial, como monos de polietileno.

Obs: Es importante que los todos los involucrados en la obtención y el procesamiento de muestras cuenten con la prevención sanitaria adecuada, como por ejemplo vacuna para tétanos, hepatitis A, etc

Obtención de muestras

- 2) Si se toman muestras provenientes de un contenedor de almacenamiento de lodos, el mismo debe mezclarse bien antes de tomar las muestras. Este procedimiento puede dañar la estructura de los flóculos, por lo que si se desea evaluar propiedades físicas de los mismos el procedimiento debe ser lo más corto posible.
- 3) Cuando se trabaja con contenedores de gran tamaño, o con lodos que se obtienen de procedimientos continuos (por ej. Filtros de banda), deben tomarse muestras en diferentes puntos del tanque, o diferentes tiempos de la banda, las que luego serán combinadas para obtener una muestra compuesta. El volumen o tamaño de la muestra debe ser equivalente en todos los momentos de muestreo

Obtención de muestras

- 4) Considerando que los lodos no son homogéneos conviene tomar grandes cantidades de muestras (no menor a 5 kg, preferentemente 10 kg). Se recomienda trabajar con réplicas a campo de las muestras (además de las réplicas analíticas sobre cada muestra)
- 5) Si los lodos son de consistencia suficientemente sólida no se separarán en fases. Sin embargo, en lodos diluidos puede observarse separación y es **INDISPENSABLE** homogeneizar la muestra antes de tomar submuestras, o efectuar análisis por separado de ambas fases.
- 6) Las muestras deben mantenerse refrigeradas a 4°C hasta el arribo al laboratorio.

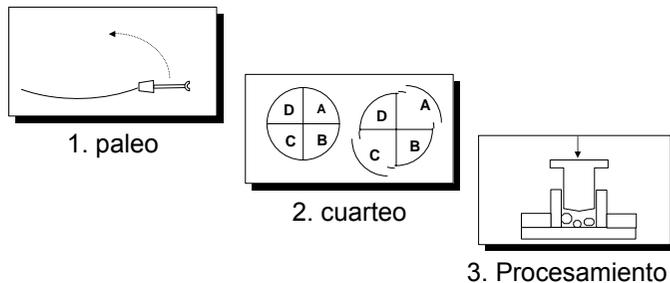
Ejemplo para muestras sólidas

El sistema más adecuado para obtener muestras sólidas es el método del cuarteo, descrito a continuación

- 1) Tomar de 4 a 8 bolsas de polietileno grandes (de consorcio) y seleccionar al azar el mismo número de sitios diferentes. Llenar cada una de las bolsas con el material de cada sitio y trasladar a un área adecuada, preferentemente con techo, donde se depositan formando una pila
- 2) Mezclar el material (con pala) hasta obtener una mezcla homogénea

Ejemplo para muestras sólidas

3) Dividir en 4 partes aproximadamente iguales, A, B, C y D y eliminar las partes opuestas A y C o B y D. Repetir la operación hasta dejar aproximadamente 10 kg de material



Procesamiento de muestras

- **El objetivo del procesamiento es homogeneizar la muestra de lodo para ser usada en los análisis químicos, físicos o biológicos**
- Normalmente, los lodos tienen una humedad que puede dificultar la obtención de una muestra representativa. Por lo tanto, si el método así lo permite, deben secarse y molerse para reducir la variabilidad de las submuestras a usarse en los análisis.
- Tanto el secado como la molienda deben realizarse usando equipos y materiales que no liberen elementos que serán analizados en las muestras.
- Se recomienda realizar el secado a temperatura no mayor a 40 ± 2 C y luego moler.

Procedimiento

1. Homogeneizar bien la muestra recibida.
2. Sacar una alícuota de la muestra para realizar los análisis que se deben realizar sobre muestra fresca (p ej. contenido de agua, sólidos totales y volátiles, deflexión de O₂, etc.).

OBS: Si se van a analizar parámetros microbiológicos se deben utilizar recipientes esterilizados

Procedimiento

3. Colocar una fracción de la muestra en un recipiente cubierto interiormente con una lámina de plástico.
 - Obs: La cantidad de muestra que se debe secar debe ser la suficiente como para obtener entre 200 g y 500 g de muestra seca.
SUGERENCIA: La muestra restante puede almacenarse en un frasco hermético y congelarse a -4°C, como contramuestra.
4. Si es necesario, disgregar terrones con una espátula.
5. Secar en una estufa a no más de 40°C±2°C hasta obtener una muestra que se pueda moler y tamizar fácilmente.
 - Obs: Cuidado con los olores!!!



Procedimiento

6. Si se encuentran materiales inertes como plástico, vidrio, caucho y/o piedras, pesar la muestra, remover los materiales inertes con una pinza, pesarlos y almacenarlos para un posible análisis futuro.
7. Tamizar la muestra a través del tamiz de 2 mm. La fracción que no pase por el tamiz se muele en un mortero y se tamiza nuevamente.

Procedimiento

8. Para el análisis del contenido total de metales, moler preferentemente en mortero de ágata o molinillos con cuchillas inertes alrededor de 5 g a 10 g de muestra tamizada pasarla **totalmente** a través de un tamiz de 0,5 mm

OBS: La molienda de lodos puede generar polvo dañino para la salud. Por lo tanto debe trabajarse bajo campana y con máscara protectora.

9. Envasar las muestras preparadas y almacenarlas refrigeradas a 4°C por un período máximo de un mes. Si se estima un período mayor, almacenar congeladas a -4°C

Preservación de muestras

| Parameter | Analytical Method | Holding Time Container | Comments |
|------------------------------------|---|---|--|
| pH | SW-9045 | Immediate Plastic or glass | The sample is mixed with a prescribed liquid and the pH is determined with a probe. Record pH at 25C, or correct for temperature and report at 25C |
| Conductivity | SW-9050 | 28 days Cool to 4C Plastic or glass | Record conductivity at 25C, or correct for temperature and report results for 25C |
| Total Solids | SM-2540 G | 7 Days Cool to 4C Plastic or glass | SM-2540 is the recommended Method for solid and semi-solid samples. |
| Volatile Solids | SM-2540 G | 7 Days Cool to 4C Plastic or glass | SM-2540 is the recommended Method for solid and semi-solid samples. |
| Specific Oxygen Uptake Rate (SOUR) | SM-2710 See Appendix D EPA/625/R-92/013 October 1999 | Perform as soon as possible Plastic or glass | See text |

State of Ohio Environmental Protection Agency - 2009

Preservación de muestras

- Norma oficial mexicana – NOM- 004- SEMARNAT-2002

| PARAMETROS | PRESERVACION * | TIEMPO MAXIMO DE ANALISIS |
|--|----------------|--|
| Coliformes fecales y <i>Salmonella</i> spp. | 4°C | 48 horas |
| Huevos de helmintos | 4°C | 30 días |
| Arsénico, cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc | 4°C | 180 días |
| Mercurio | 4°C | 13 días ^a (plástico) 38 días ^b (vidrio) |
| Sólidos totales | 4°C | 24 horas |
| Sólidos volátiles | 4°C | 24 horas |
| Tasa específica de absorción de oxígeno ** | No requiere | Inmediato |

*A partir de su toma y hasta antes de iniciar el análisis, la muestra debe mantenerse en refrigeración.

Contenedores para conservación de muestras de aguas

Tab. 2. Selected Parameters and Required Containers (Source: U.S. EPA 40 CFR, Part

| Parameter | Container Type |
|---------------------------------|-------------------------|
| Acidity | Plastic, Glass |
| Alkalinity | Plastic, Glass |
| Ammonia | Plastic, Glass |
| Biochemical Oxygen Demand (BOD) | Plastic, Glass |
| Chemical Oxygen Demand (COD) | Plastic, Glass |
| Chlorinated hydrocarbons | Glass, Teflon-lined cap |
| Chlorine, Total residual | Plastic, Glass |
| Chromium | Plastic, Glass |
| Coliform, fecal and total | Plastic, Glass |
| Color | Plastic, Glass |
| Cyanide | Plastic, Glass |
| Fluoride | Plastic |
| Nitrate | Plastic, Glass |
| Oil and Grease | Glass |
| Organic carbon | Plastic, Glass |
| Oxygen, dissolved (probe) | Glass |
| Phenols | Glass |
| Silica | Plastic |
| Temperature | Plastic, Glass |
| Turbidity | Plastic, Glass |

Tiempo máximo de conservación

Tab. 4. Selected Parameters and Maximal Holding Times (Source: U.S. EPA)

| Parameter | Maximum Holding Time |
|---------------------------------|-------------------------|
| Acidity | 14 days |
| Alkalinity | 14 days |
| Biochemical Oxygen Demand (BOD) | 48 hours |
| Chemical Oxygen Demand (COD) | 28 days |
| Chlorinated hydrocarbons | 7 days until extraction |
| Chlorine, Total residual | Immediately |
| Coliform, fecal and total | 6 hours |
| Color | 48 hours |
| Cyanide | 14 days |
| Fluoride | 28 days |
| Hydrogen ion | Immediately |
| Oil and Grease | 28 days |
| Organic carbon | 28 days |
| Phenols | 28 days |
| Silica | 28 days |
| Turbidity | 48 hours |
| Ammonia | 28 days |
| Chromium | 28 hours |
| Mercury | 28 days |
| Nitrate | 48 hours |
| Nitrogen, Kjeldahl and organic | 28 days |
| Oxygen, dissolved (probe) | Immediately |
| pH | Immediately |
| Temperature | Immediately |

Características de la preservación

Tab. 3. Selected Parameters and Preservation Techniques (Source: U.S. EPA 40 CFR, I)

| Parameter | Preservative |
|---------------------------------|---|
| Acidity | Cool to 4° C |
| Alkalinity | Cool to 4° C |
| Biochemical Oxygen Demand (BOD) | Cool to 4° C |
| Chemical Oxygen Demand (COD) | Cool to 4° C, H ₂ SO ₄ to pH < 2 |
| Chlorinated hydrocarbons | Cool to 4° C |
| Chlorine, Total residual | None |
| Coliform, fecal and total | Cool to 4° C |
| Color | Cool to 4° C |
| Cyanide | Cool to 4° C, NaOH to pH-12 |
| Fluoride | None |
| Hydrogen ion | None |
| Oil and Grease | Cool to 4° C, H ₂ SO ₄ or HCL to pH < 2 |
| Organic carbon | Cool to 4° C, H ₂ SO ₄ or HCL to pH < 2 |
| Phenols | Cool to 4° C, H ₂ SO ₄ to pH < 2 |
| Silica | Cool to 4° C |
| Turbidity | Cool to 4° C |

Tabla Resumen para Aguas - 1

TABLA 1060-I. RESUMEN DE REQUERIMIENTOS ESPECIALES PARA TOMA DE MUESTRAS O MANIPULACIÓN*

| Determinación | Envase | Tamaño mínimo de la muestra ml | Conservación | Tiempo máximo de conservación recomendado/ obligado† |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---|--|
| Aceite y grasas | V, calibrado, de boca ancha | 1.000 | Añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2, refrigerar | 28 d/28 d |
| Acidez | P, V(B) | 100 | Refrigerar | 24 h/14 d |
| Alcalinidad | P, V | 200 | Refrigerar | 24 h/14 d |
| BOD | P, V | 1.000 | Refrigerar | 6 h/48 h |
| Boro | P | 100 | Ninguno | 28 d/6 meses |
| Bromuro | P, V | — | Ninguno | 28 d/ 28 d |
| Carbono, orgánico, total | V | 100 | Analizar inmediatamente; o refrigerar y añadir HCl hasta pH < 2 | 7 d/28 d |
| Cianuro: Total | P, V | 500 | Añadir NaOH hasta pH > 12, refrigerar en oscuridad | 24 h/14 d; 24 h si hay sulfuro |
| Susceptible de cloración | P, V | 500 | Añadir 100 g Na ₂ S ₂ O ₅ /l si hay sulfuro | Inmediato/14 d; 24 h si hay sulfuro |
| Cloro, dióxido | P, V | 500 | Analizar inmediatamente | 0,5 h/N. C. |
| Cloro, residual | P, V | 500 | Analizar inmediatamente | 0,5 h/inmediato |
| Clorofila | P, V | 500 | 30 días en oscuridad | 30 d/N. C. |
| COD | P, V | 100 | Analizar lo antes posible, o añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2; refrigerar | 7 d/28 d |
| Color | P, V | 500 | Refrigerar | 48 h/48 h |
| Compuestos orgánicos: Pesticidas | V(D), revestimiento de TFE, tapadera | — | Refrigerar, añadir ácido ascórbico, 1.000 mg/l, si existe cloro residual | 7 d/7 d hasta extracción, 40 d tras extracción |
| Fenoles | P, V | 500 | Refrigerar, añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2 | */28 d |

Tabla Resumen para Aguas - 2

| Determinación | Envase | Tamaño mínimo de la muestra ml | Conservación | Tiempo máximo de conservación recomendado/ obligado† |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|--|
| Purgables por purga y atrapamiento | V, revestimiento de TFE, tapadera | 50 | Refrigerar, añadir HCl hasta pH < 2, 1.000 mg/l de ácido ascórbico si existe cloro residual | 7 d/14 d |
| Conductividad | P, V | 500 | Refrigerar | 28 d/28 d |
| Dióxido de carbono | P, V | 100 | Analizar inmediatamente | Inmediato/N. C. |
| Dureza | P, V | 100 | Añadir HNO ₃ hasta pH < 2 | 6 meses/6 meses |
| Fluoruro | P | 300 | Ninguno | 28 d/28 d |
| Fosfato | V(A) | 100 | Para fosfato disuelto, filtrar inmediatamente, refrigerar | 48 h/N. C. |
| Gas digestor de lodo | V, botella de gas | — | — | N. C. |
| Metales, en general | P(A), V(A) | — | Metales disueltos, filtrar inmediatamente, añadir HNO ₃ hasta pH < 2 | 6 meses/6 meses |
| Cromo VI | P(A), V(A) | 300 | Refrigerar | 24 h/24 h |
| Cobre por colorimetría* | P(A), V(A) | 500 | Añadir HNO ₃ hasta pH < 2, refrigerar a 4°C | 28 d/28 d |
| Mercurio | P(A), V(A) | 100 | Analizar lo antes posible, o refrigerar | 48 h/48 h (28 d para muestras cloradas) |
| Nitrato | P, V | 200 | Añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2, refrigerar | Ninguno/28 d |
| Nitrato + nitrilo | P, V | 100 | Analizar lo antes posible, o refrigerar | Ninguno/28 d |
| Nitrilo | P, V | 100 | Analizar lo antes posible, o refrigerar | Ninguno/28 d |
| Nitrógeno: Amoniacal | P, V | 500 | Analizar lo antes posible o añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2, refrigerar | 7 d/28 d |
| Olor | V | 500 | Analizar lo antes posible, refrigerar | 6 h/N. C. |
| Orgánico, Kjeldahl | P, V | 500 | Refrigerar; añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2 | 7 d/28 d |
| Oxígeno, disuelto: Electrodo Winkler | V, botella BOD | 300 | Analizar inmediatamente. Puede retrasarse la titulación tras la extracción | 0,5 h/inmediato 8 h/8 h |

Tabla Resumen para Aguas - 3

TABLA 1060.L. Continuación* (3)

| Determinación | Envase | Tamaño mínimo de la muestra ml | Conservación | Tiempo máximo de conservación recomendado/ obligado† |
|---------------|-------------------|--------------------------------|---|--|
| Ozono | V | 1,000 | Analizar inmediatamente | 0.5 h/N. C. |
| pH | P, V | — | Analizar inmediatamente | 2 h/inmediato |
| Sabor | V | 500 | Analizar lo antes posible; refrigerar | 24 h/N. C. |
| Salinidad | V, sello de lacre | 240 | Analizar inmediatamente o emplear sello de lacre | 6 meses/N. C. |
| Silice | P | — | Refrigerar, no congelar | 28 d/28 d |
| Sólidos | P, V | — | Refrigerar | 7 d/2-7 d; ver referencia citada |
| Sulfato | P, V | — | Refrigerar | 28 d/28 d |
| Sulfuro | P, V | 100 | Refrigerar, añadir 4 gotas de acetato de zinc 2N/100 ml; añadir NaOH hasta pH > 9 | 28 d/7 d |
| Temperatura | P, V | — | Analizar inmediatamente | Inmediato/inmediato |
| Turbidez | P, V | — | Analizar el mismo día; guardar en oscuridad hasta 24 horas, refrigerar | 24 h/48 h |
| Yodo | P, V | 500 | Analizar inmediatamente | 0.5 h/N. C. |

* Véase el texto para más detalles. Para las determinaciones no resechadas, emplear envases de vidrio o plástico; refrigerar preferentemente durante su conservación y analizar lo antes posible. Refrigerar = conservar a 4°C, en la oscuridad. P = plástico (polietileno o equivalente). V = vidrio, V(A) o P(A) = lavado con 1 + 1 HNO₃, V(B) = vidrio, borosilicato; V(D) = vidrio, lavado con disolventes orgánicos; N. C. = no consta en la referencia citada; inmediato = analizar inmediatamente, conservación no permitida.
 † Environmental Protection Agency, Rules and Regulations, *Federal Register* 49; núm. 209, 26 de octubre, 1984. Véase esta referencia para posibles diferencias relativas a requerimientos.

Especificaciones para patógenos

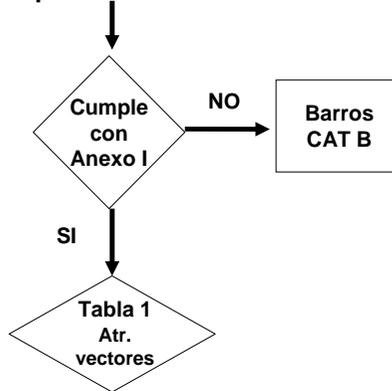
| Parameter Organism | Analytical Method | Holding Time Container | Comments |
|--------------------|--|---|--|
| Fecal Coliform | SM-9221 E Most Probable Number Required for Class A and recommended for Class B. Alternative 1 SM-9222 D Membrane filter | 24 Hours Cool to 4C Plastic or glass | Both procedures are very temperature sensitive. The samples must be analyzed within the defined holding times. |
| Salmonella sp. | Kenner and Clark See Appendix G EPA/625/R-92/013 October 1999 SM-9260 D | 24 Hours Cool to 4C Plastic or glass | Large sample volumes are needed due to low concentrations of salmonella in wastewater and sludge. More than one procedure may be necessary to determine salmonella presence because of the large number of salmonella species. |
| Enteric Viruses | ASTM Method D 4994-89 | 48 Hours Up to 2 weeks Cool at 0F Plastic or glass | Concentration of the sample is necessary due to the presumably low numbers of viruses in the sample. |
| Helminth Ova | Yanko See Appendix I EPA/625/R-92/013 October 1999 | 1 Month Cool to 4C Plastic or glass | The analyst must be familiar with other ova test methods which are found in the same document. All ova identified are considered viable ova. |

State of Ohio Environmental Protection Agency - 2009

Retomando.....

Barros generados en plantas de tratamiento de efluentes

Resolución 97/2001



Atracción de vectores

- Los patógenos de los barros solo acarrean riesgo de enfermedad si hay vías mediante las cuales los patógenos se ponen en contacto con humanos o animales.
- Una de las principales rutas para el transporte de patógenos es la transmisión de vectores.
- **UN VECTOR ES CUALQUIER ORGANISMO VIVO CAPAZ DE TRASMITIR UN PATÓGENO DE UN ORGANISMO A OTRO**, ya sea mecánicamente (solo transportándolo), o biológicamente (cumpliendo un rol específico en el ciclo de vida del patógeno).

Atracción de vectores

- Los vectores de los patógenos en barros cloacales incluyen fundamentalmente insectos, roedores y pájaros
- No existen métodos para la medición directa de la atracción de vectores, por lo que, para su evaluación se emplean habitualmente alguno de los siguientes métodos
 - Procesos biológicos que evalúan la disminución de los sólidos volátiles lo que reduce los nutrientes disponibles para la actividad microbiana y la producción potencial de olor
 - Condiciones químicas o físicas que frenan la actividad microbiana
 - Barreras físicas entre los vectores y los sólidos volátiles de los barros

Exigencias de la Resolución 97/2001

- Reducción de Sólidos volátiles mayor a 40%
- Evaluación de la Deflexión de oxígeno

Reducción de Sólidos volátiles

- Uno de los problemas de medir "reducción" de sólidos volátiles es que implica evaluar como inicio el punto donde los barros ingresan al sistema de tratamiento
- Esto es particularmente problemático en establecimientos que utilizan sistemas de aireación extendida o lodos activados
- El punto final para la evaluación de reducción de sólidos volátiles puede ser cualquier punto en el proceso, pero dado que los sólidos volátiles se reducen durante todo el tratamiento se recomienda que las muestras se tomen en el punto final (Para cálculos ver Apéndice C EPA /625 /R-92 /013 2003)

Evaluación de Sólidos totales

- Representa la humedad del lodo
- Se mide por diferencia de pesos (peso de sólidos secos/peso de la muestra húmeda)
- Secado a 103 - 105° C
- 1% ST \approx 10 g de sólidos secos/L de lodo
- A mayor sequedad del lodo, menor volumen

Evaluación de Sólidos totales

1. La muestra de lodo tal como se recibió y la muestra de lodo secado a 40°C±2°C se secan a una temperatura de 105°C ± 3°C hasta masa constante.
2. La fracción remanente corresponde al contenido de sólidos totales y la fracción evaporada, al contenido de agua.
OBS: Se asume que la pérdida de masa del lodo a 105°C ± 5°C es agua; sin embargo, en algunos materiales, una parte del contenido orgánico se descompone a esa temperatura y en otros, algunos minerales, como el yeso, pierden agua de cristalización.
3. Los valores del contenido de agua de las muestras secadas a 40°C±2°C se usan para corregir los resultados de los análisis que dependen de la masa, a una base común de lodo seco a 105°C ± 3°C

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Evaluación de Sólidos totales

- Pesar en un recipiente con tapa seco y pre-pesado: 25 g a 50 g (exactitud 0,01 g) de lodo tal como se recibió ó 10 g a 20 g (exactitud 0,01 g) de lodo seco a 40°C±2°C y <2 mm
- Colocar en la estufa y secar destapado a 105°C±3°C hasta masa constante.
Obs: Se entiende por masa constante a la masa alcanzada cuando, durante el proceso de secado, la diferencia entre dos pesadas sucesivas de la muestra fría, con un intervalo de 4 hora entre ellas, no excede del 0,1 % de la última masa determinada. Para la mayoría de las muestras, 16 a 24 horas son suficiente para alcanzar una masa constante.

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Evaluación de Sólidos totales

- Retirar de la estufa, tapar y enfriar en desecador
- Sacar del desecador y pesar inmediatamente con una exactitud de 0,01 g.
Obs: Terminado el análisis, la muestra residual de lodo tal como se recibió puede usarse para determinar el contenido de sólidos volátiles y/o de materia orgánica
Obs 2: Si se cuenta con una balanza de mayor precisión puede disminuirse proporcionalmente la cantidad de muestra a evaluar

Evaluación de Sólidos totales

Cálculos

1. Calcular el contenido de agua del lodo, expresado en porcentaje en base a la muestra tal como se recibió, según:

$$\text{Agua del lodo tal como se recibió (\%)} = \frac{a - b}{a - c} \times 100$$

donde a = masa en g del lodo tal como se recibió + recipiente
b = masa en g del lodo seco a 105°C±5°C + recipiente
c = masa en g del recipiente

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Evaluación de Sólidos totales

Cálculos

2. Calcular el contenido de sólidos totales del lodo, expresado en porcentaje en base a la muestra tal como se recibió, según :

$$\text{Sólidos totales (\%)} = \frac{b - c}{a - c} \times 100$$

donde a = masa en g del lodo tal como se recibió + recipiente
b = masa en g del lodo seco a 105°C±5°C + recipiente
c = masa en g del recipiente

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Evaluación de Sólidos totales

Cálculos

3. Calcular el contenido de agua del lodo seco a 40°C ± 2°C, expresado en porcentaje en base a muestra seca a 105°C ± 3°C, según:

$$\text{Agua del lodo seco a } 40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C (\%)} = \frac{d - e}{e - f} \times 100$$

donde d = masa en g del lodo seco a 40°C ± 2°C + recipiente
e = masa en g del lodo seco a 105°C ± 3°C + recipiente
f = masa en g del recipiente

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Evaluación de Sólidos totales

Cálculos

4. Calcular el factor de corrección por humedad (Fh_{lodo}) según:

$$Fh_{\text{lodo}} = \frac{100 + \text{Agua (\%)}}{100}$$

donde Agua % = contenido de agua del lodo seco a 40°C ± 2°C

Obs : El factor de corrección por humedad, Fh_{lodo} , se usa para expresar resultados en base a lodo seco a 105°C ± 3°C. Para ello, se multiplican por Fh_{lodo} los resultados de los análisis que dependen de la masa y que se han determinado en el lodo seco a 40°C ± 2°C

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Evaluación de Sólidos volátiles

- Calcination del residuo de la prueba de Sólidos totales a 550° C

- Sólidos volátiles (SV):

Representan la materia orgánica de los lodos

Se emplean para evaluar la estabilidad del lodo

- Sólidos fijos(SF):

Sólidos no volátiles o inorgánicos

Obs : 1) La determinación de bajas concentraciones de sólidos volátiles en presencia de altas concentraciones de sólidos fijos puede estar sujeta a un error considerable, por lo que la determinación se debe realizar al menos por duplicado

2) Los residuos altamente alcalinos pueden reaccionar con la sílice de la muestra o de las cápsulas que contienen sílice.

Evaluación de Sólidos volátiles

1. Introducir en la mufla el recipiente con el residuo seco a $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ según la evaluación de Sólidos totales
2. Lentamente subir la temperatura a 550°C . Mantener la temperatura durante 2 h y luego lentamente disminuirla hasta menos de 200°C
3. Retirar de la estufa, tapar y enfriar en desecador
4. Sacar del desecador y pesar inmediatamente con una exactitud de 0,01 g.

Obs : Las determinaciones de los duplicados no deben diferir en más de 5%

Evaluación de Sólidos Volátiles

Cálculos

Calcular los sólidos volátiles, expresados en porcentaje en base a la muestra tal como se recibió, según:

$$\text{Sólidos volátiles (\%)} = \frac{a-b}{m} \times 100$$

donde a = masa en g del residuo + recipiente antes de la calcinación
b = masa en g del residuo + recipiente después de la calcinación
c = masa, en g, de lodo tal como se recibió

Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos – 2007- Zagal & Sadzawka

Deflexión de oxígeno disuelto (SOUR, Specific Oxygen Uptake Rate in Biosolids)

- Representa la velocidad con la que los microorganismos consumen el Oxígeno disuelto
- Cuanto mayor sea su valor, más elevada es la actividad biológica
- La prueba se basa en que si los lodos consumen muy poco oxígeno su valor como alimento de los microorganismos es muy bajo.
- Solo puede ser utilizada en lodos digeridos aeróbicamente

Deflexión de oxígeno disuelto

- El método podría no ser aplicable a muestras con una concentración de sólidos totales menores a 2% o muestras que no pueden ser homogeneizadas con facilidad.
- Las muestras NO DEBEN SER MEZCLADAS con instrumentos de homogeneización ya que la tasa de consumo de oxígeno puede aumentar significativamente, pero si deben ser aireadas como para garantizar una concentración de O_2 inicial que permita la medición

Deflexión de oxígeno disuelto Procedimiento

- Llenar un frasco Winkler con el volumen necesario de la muestra. Colocar en su interior un imán agitador. Prestar especial atención a la homogeneización del reactor del que se toma la muestra para garantizar la representatividad de la medida.
- Dejar reposar el frasco unos segundos para que desaparezcan las posibles burbujas que se hayan podido formar en la superficie.

Deflexión de oxígeno disuelto Procedimiento

- Cerrar el frasco con un tapón adaptado que permita introducir la sonda del oxímetro en el interior del recipiente de forma estanca, es decir, sin que entre o salga aire.
- Introducir la sonda del oxímetro y situar el frasco sobre un agitador
- Dejar estabilizar la sonda de oxígeno, y tomar valores de concentración de O₂ y tiempo de medida durante 30 minutos o hasta que la medida de oxígeno deje de descender (lo que suceda primero)

Deflexión de oxígeno disuelto Procedimiento

- Valores menores a 1 mg O₂/L no pueden utilizarse en la medición debido a la falta de precisión de las sondas en esos valores
- Registrar los contenidos de OD versus tiempo y determinar la pendiente de la parte lineal de la medición que representa la tasa de consumo de oxígeno en mg/ L_xminuto.

OBS: Para que el cálculo sea representativo se requiere un mínimo de 5 puntos en la curva de medición.

Deflexión de oxígeno disuelto Procedimiento

- El SOUR se obtiene dividiendo la tasa de consumo de oxígeno por el contenido de sólidos totales y se debe corregir por temperatura a 20 C para estandarización

$$SOUR_T = \frac{OUR}{TS} \times \frac{60 \text{ min}}{h}$$

donde OUR= tasa de consumo de oxígeno en mg/ L x minuto
TS = sólidos totales