



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

ESPECIACION DE METALES PESADOS Y
COMPORTAMIENTO MICROBIOLÓGICO ANTE LA
PRESENCIA DE PLOMO EN LODOS ACTIVADOS

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN MICROBIOLOGIA

P R E S E N T A :

MARIA DE JESUS CRUZ ONOFRE

ASESOR: DR. ILANGO VAN KUPPUSAMY AMMAL



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Cruz Opofie

FECHA: 26-VIII-2005

FIRMA: [Signature]



AGRADECIMIENTO A LOS MIEMBROS DEL JURADO

A la Dra. Clara Inés Álvarez Manrique.

Al Dr. Jorge de Victorica Almeida.

Al Dr. Enrique Ángeles Anguiano.

Al Dr. Juan Manuel Fernández González.

Al Dr. Ilangovan Kuppusamy Ammal.



AGRADECIMIENTOS

A Dios por la fortaleza en los momentos difíciles y la confianza en mi gracias Señor, por enseñarme que aún las cosas pequeñas son importantes.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo en la realización de este trabajo .

Al Instituto de Ingeniería de CV (Laboratorio)

A la Dra. Clara Inés Álvarez Manrique por su apoyo incondicional y por sus consejos.

Al Dr. Andrés Romero Rojas por todo, gracias amigo.

A mi asesor el Dr Ilangovan Kuppusamy Ammal.

A la Dra, Susana Mendoza Elvira por la contribución a este trabajo.

Al Dr. Jorge de Victorica Almeida por el apoyo que me brindo, por su tiempo y su comprensión gracias.

Al jurado por haber participado en la revisión de este trabajo.

A Memo y Mireya por su colaboración en el escrito.

A la Maestra Virginia Lara por haber sido parte de mi Comité tutorial.

Al Ing. J. R. Garibay Bermúdez por su valiosa ayuda



DEDICATORIAS

A mis amados hijos que son mi fuente de inspiración y motivación por que cada uno de ellos me enseña a amar la vida.

A ti Flor por tu amor, tu compañía, tus cariños

A Eduardo porque creo en ti desde que naciste y te amo.

A Aleks por su palabritas de amor por sus caricias.

A mis padres con todo mi amor y gratitud:

A mi madre que siempre me apoyo y confió en mi que aunque no estés aquí se que lo estas.

A mi hermana que ya no está aquí y que es un ángel para ti Zulma

A mis hermanos César, Elío, Edgar, Margarita y Odet.

A mis amigas Martha Sandoval y Rosario Rodríguez

A Ernestina por ser como eres

A mi amiga Eulalia por sus atenciones conmigo

A Carlitos por su paciencia y sonrisa que me brinda siempre



ÍNDICE

I.	ÍNDICE DE TABLAS	iii
II.	ÍNDICE DE FIGURAS	iv
III.	RESUMEN	vi
IV.	ABSTRACT	ix
1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	OBJETIVO	3
	2.1 Objetivo General	3
	2.2 Objetivos Particulares	3
3.	ANTECEDENTES	4
	3.1 Origen de los metales pesados en el agua	4
	3.2 Contaminación de aguas superficiales por metales pesados	5
	3.3 Toxicidad y bioacumulación de los metales pesados:	
	Factores que lo modifican	6
	3.3.1 Factores abióticos	6
	3.3.1.1 Factores inherentes al metal	7
	3.3.1.2 Factores fisicoquímicos ambientales	7
	3.3.2 Factores bióticos	8
	3.4 Especiación química de metales	9
	3.5 Metales pesados y aguas residuales	10
	3.6 Plomo (Pb)	12
	3.6.1 Fuentes de contaminación del plomo	15
	3.6.1.1 Ocurrencia natural	15
	3.6.1.2 Suelos	16
	3.6.1.3 Agua	17
	3.6.1.4 Fuentes Antropogénicas	17
	3.6.1.5 Toxicocinética	17
	3.7 Microbiología de los Lodos Activados	18
	3.7.1 Sistema de Lodos Activados	18
	3.7.2 Remoción de metales en los Lodos Activados	21
	3.7.3 Interacción de metales pesados y bacterias	23
	3.8 Lodos residuales	24
	3.8.1 Clasificación	24
	3.8.2 Caracterización de los Lodos	24
	3.8.3 Concentración de metales pesados en Lodos residuales	25
	3.8.4 Formas químicas de los metales en los Lodos residuales	25
	3.8.5 Disposición de Lodos residuales	26
	3.8.5.1 Vertido directo	26
	3.8.5.2 Incineración	26
	3.8.5.3 Relleno Sanitario	27
	3.8.5.4 Como fertilizante o acondicionador de suelos	27



4.	MATERIALES Y MÉTODOS	28
4.1	Descripción del sistema de tratamiento estudiado	28
4.2	Programa de muestreo y análisis fisicoquímicos	28
4.3	Determinación de parámetros fisicoquímicos	29
4.3.1	pH	29
4.3.2	Temperatura	29
4.3.3	Alcalinidad	30
4.3.4	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	30
4.3.5	Sólidos Suspendidos	31
4.4	Especiación	31
4.4.1	Metodología	31
4.4.2	Procedimiento experimental	32
4.4.2.1	Primera extracción	33
4.4.2.2	Segunda extracción	33
4.4.2.3	Tercera extracción	33
4.4.2.4	Cuarta extracción	33
4.4.2.5	Quinta extracción	33
4.4.2.6	Sexta extracción	34
4.5	Espectrometría de Masa con fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)	34
4.6	Destino de los metales	35
4.7	Digestión de Lodos	35
4.8	Análisis microbiológicos	36
4.8.1	Cuantificación de las bacterias	37
4.8.1.1	Metodología	37
4.8.1.2	Comportamiento bacteriano con metal Pb (700 y 2100 ppm)	37
4.8.2	Aislamiento e identificación de los hongos	38
4.8.3	Aislamiento e identificación de los protozoarios	39
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1	Metales	40
5.2	Especiación química del contenido de Plomo (Pb) en los Lodos	42
5.3	Parámetros fisicoquímicos	44
5.4	Análisis Microbiológicos	50
5.4.1	Comportamiento bacteriano ante la presencia de Plomo (Pb)	50
5.4.2	Hongos	55
5.4.3	Protozoarios	55
6.	CONCLUSIONES	57
7.	RECOMENDACIONES	58
8.	REFERENCIAS	59
9.	ANEXOS	65



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los elementos de acuerdo a su toxicidad y disponibilidad	7
Tabla 2. Extracción y descarga de aguas residuales por población e industrias, 1980-2000	10
Tabla 3. Formas más comunes de plomo presentes en el medio ambiente	15
Tabla 4. Industrias que utilizan el plomo	16
Tabla 5. Principales productores de plomo y concentrados minerales	17
Tabla 6. Clasificación de los Iones que interaccionan con las bacterias	23
Tabla 7. Programa de muestreo en la planta de tratamiento de aguas residuales	28
Tabla 8. Destino de los metales en muestras de aguas a través de la planta de tratamiento	40
Tabla 9. Eficiencias de remoción de los metales en el agua	40
Tabla 10. Concentraciones Límites de contaminantes para el proceso de Lodos activados	41
Tabla 11. Concentración de las fracciones de Pb en los Lodos residuales de la planta de tratamiento de agua	43
Tabla 12. Eficiencias de remoción de DQO total y soluble en la planta de tratamiento	46
Tabla 13. Composición típica de sólidos en aguas residuales domésticas	48
Tabla 14. Recuento de la cantidad de organismos presentes en el reactor	51
Tabla 15. Aislamiento de protozoarios encontrados en los Lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales	53



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vías de exposición del plomo	13
Figura 2. Diagrama de flujo de una planta de tratamiento de agua del tipo "Lodos Activados"	21
Figura 3. Diagrama para la determinación de las poblaciones microbiológicas	36
Figura 4. Metodología para la determinación del comportamiento bacteriano ante la presencia de plomo a 700 y 2100 ppm.	38
Figura 5. Comportamiento del pH en la unidades que componen la planta de tratamiento	42
Figura 6. Especiación química del contenido de plomo en los Lodos	43
Figura 7. Temperatura en la planta de tratamiento de aguas residuales en los sitios de muestreo	44
Figura 8. Alcalinidad en la planta de tratamiento	45
Figura 9. Demanda Química de Oxígeno Total (DQO)	45
Figura 10. Demanda Química de Oxígeno Soluble en la planta de tratamiento	46
Figura 11. Comportamiento de los sólidos totales	47
Figura 12. Comportamiento de los sólidos volátiles totales	47
Figura 13. Comportamiento de los sólidos fijos totales	48
Figura 14. Comportamiento de los sólidos totales en el reactor	49
Figura 15. Comportamiento de los sólidos suspendidos volátiles en el reactor	49
Figura 16. Inhibición de Zooglea spp con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en Lodos Activados	51
Figura 17. Inhibición de Bacillus spp con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en Lodos Activados	52



Figura 19. Inhibición de <i>Sphaerotilus</i> spp con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en Lodos Activados	53
Figura 20. Inhibición de <i>Nocardia</i> spp con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en Lodos Activados	53



RESUMEN

En México los metales pesados se han convertido en un tema de actualidad tanto en el campo ambiental como en el de la salud pública, debido a su carácter tóxico y acumulativo, que afecta a todos los organismos que componen la cadena de alimentación, principalmente en el medio acuático. La aportación de metales pesados a este ambiente, en su mayoría, proviene de las actividades humanas sobre todo de los procesos industriales, cuyos desechos contienen cantidades variables de metales pesados, como cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), además de otros contaminantes como sustancias orgánicas, sustancias radioactivas y microorganismos.

La generación de lodos de desecho en las plantas de tratamiento de aguas residuales es uno de los problemas actuales, ya que la mayor parte de ellos contienen metales pesados y algunos de esos lodos se usan como acondicionadores de suelos. Esta carga de metales puede llegar a causar grandes problemas de contaminación, sobre todo porque de acuerdo con las condiciones químicas del medio, se presenta el fenómeno de la especiación química de los metales, lo que favorece en un momento dado su movilización e incorporación en los suelos, en el agua y en los organismos.

La remoción de metales durante el tratamiento biológico se ha estudiado en gran medida en los sistemas de lodos activados, ya que por su composición de microorganismos que realizan la degradación de la materia orgánica, suelen verse sumamente afectados por la presencia de estos tóxicos, sobre todo dependiendo de la forma en la que se presente el metal (soluble o insoluble), que a su vez depende de varios parámetros fisicoquímicos en el proceso.

En este estudio se realizó la evaluación del proceso de lodos activados de una planta de tratamiento en operación, a través de la determinación del contenido total de metales así como de su especiación química, complementando con el aislamiento y caracterización de la población microbiana de bacterias, hongos y protozoarios. Y dada la importancia del metal Plomo en el ambiente, se evaluó el efecto de concentraciones elevadas en el crecimiento de varias cepas de bacterias aisladas del tanque de lodos activados.

Para este estudio, se decidió seleccionar como puntos de muestreo el influente a la planta de tratamiento, el efluente del sedimentador primario, el tanque de aireación (reactor biológico), el efluente del sedimentador secundario y el efluente final. Se tomaron muestras tres veces al día, durante dos meses, y los análisis se realizaron en muestras compuestas, excepto en el caso de los análisis microbiológicos.

Se utilizaron los métodos recomendados por la normativa vigente para la determinación de los parámetros fisicoquímicos convencionales.



La extracción de los metales se realizó mediante digestión ácida. Los contenidos metálicos en las aguas y los sedimentos se analizaron por Espectrómetro de Emisión de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Los microorganismos se analizaron por el método de Cuenta en Placa (en el caso de las bacterias), y aislamiento e identificación microscópica en el caso de los hongos y protozoarios.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que conforme el agua avanza por el tren de tratamiento, los metales tienden a disminuir sus concentraciones, excepto el Fe, Ca y Cr, cuyas concentraciones se incrementan en el reactor de aireación y, con excepción del Cr, en el efluente de la planta. Esto puede ser resultado de las adiciones de reactivos químicos (sales de Fe, Ca y polímeros orgánicos) que se utilizan con cierta frecuencia en la planta para provocar la coagulación-floculación y así lograr la calidad de agua deseada en el efluente. También contribuye en las altas concentraciones medidas en el reactor, la fracción de lodos recirculados procedentes del sedimentador secundario, en el que se concentran todos los metales.

En cuanto a la eficiencia de remoción de los metales, de manera global la planta opera con una eficiencia aceptable, particularmente en lo que se refiere al Pb, Fe y Cr, estando estas eficiencias de remoción asociadas al pH del agua lo cual incide en sus formas químicas y por ende en sus solubilidades, mientras que en el sedimentador secundario, las altas eficiencias de remoción están íntimamente relacionadas con los procesos de coagulación-floculación y sedimentación usados en la planta.

En lo que concierne a la especiación de los metales, se pudo observar que dada la predominancia de las fracciones intercambiables, las diferentes especies químicas metálicas, por su inestabilidad, tienden a movilizarse fácilmente del lodo y transportarse a la columna de agua, como en el caso del plomo, que tiende fácilmente a movilizarse debido a las formas químicas predominantes (puentes intercambiables y carbonatadas). Esta situación permite el transporte del plomo a la columna de agua bajo la acción de los ácidos débiles; lo cual puede suceder cuando se depositen este tipo de lodos en suelos ácidos, con el consiguiente riesgo de salud pública.

En cuanto a los microorganismos, se detectaron en número bajos, indicando una baja eficiencia del sistema, así como poblaciones predominantes de bacterias y hongos filamentosos, que producen un lodo con dificultad para formar flóculos y sedimentarse, así como predominancia de protozoarios flagelados, que indican que el sistema se encuentra en fase anóxica y no está funcionando como es debido. Esto corrobora lo encontrado mediante los análisis fisicoquímicos.



Las pruebas de crecimiento de las bacterias en presencia de altas concentraciones de plomo, mostraron que, aún con los niveles tóxicos de Pb probados (700 y 2100 ppm), todas las cepas estudiadas resisten la inhibición del crecimiento, posiblemente mediante la puesta en marcha de mecanismos bioquímicos de resistencia y detoxificación. Sin embargo, al realizarse estos experimentos con cepas puras y en condiciones controladas, no reflejan necesariamente el comportamiento de la masa heterogénea de microorganismos y materiales orgánicos e inorgánicos que conforman un reactor de lodos activados.

En general, lo que se concluye del estudio es que la planta de tratamiento no se encontraba funcionando de manera eficiente en cuanto a los lodos activados, posiblemente debido a que no se lleva un buen control en las características del agua influente. Este problema se trata de resolver en el tanque de lodos activados (reactor) mediante la adición de reactivos químicos para promover la floculación, que no se da de manera natural por que la población microbiana del reactor se ve afectada por la presencia de sustancias tóxicas o inhibitorias del crecimiento. Sin embargo, la adición de estas sustancias no favorece que la población se recupere y de hecho la planta está operando como un sistema de tratamiento puramente químico.

De lo observado en este trabajo, se recomienda estudiar la posibilidad de controlar tanto las variaciones de la calidad del agua influente a la planta como los "shocks" en el reactor, mediante un tanque de homogenización

Así mismo, se recomienda mantener condiciones aerobias dentro de las unidades que conforman la planta, para evitar, debido a sus toxicidades, la presencia de plomo en sus formas sorbida y de sulfuro.

Teniendo en cuenta que los lodos residuales (lodos de purga) generados en las plantas de tratamiento, generalmente no son tratados in-situ y que estos con frecuencia son arrojados a los colectores, se recomienda mejorar las políticas de vigilancia y desarrollar y/o adaptar tecnologías adecuadas para el tratamiento y disposición final de este tipo de lodos.



ABSTRACT

In Mexico, heavy metals have turned into an up to date subject, both in the issues of environment and public health, due to their toxic and cumulative character, which affects all the organisms included in the food chain, especially in the aquatic environment. Input of heavy metals into this environment comes mainly from human activities, especially from industrial processes wastes, which contain variable quantities of metals such as Cadmium (Cd), Copper (Cu), Lead (Pb), Mercury (Hg), besides other pollutants such as organic, inorganic and radioactive substances and microorganisms.

The generation of waste sludge in water treatment plants is one of the main actual problems, since most of them contain heavy metals and some are used as soil conditioners. This metal load can cause severe pollution problems, especially due to certain environmental conditions that allow for the presence of chemical forms of the metals (chemical speciation) which favours their mobilization and incorporation in soils, water and living organisms.

The removal of metals during biological treatment has been studied greatly in activated sludge systems, because the microorganisms involved in the degradation of organic matter, are readily affected by the presence of these toxics, especially depending on the chemical form of the metal (soluble or insoluble), which in turn depends of several physicochemical parameters in the process.

In this study the evaluation of the activated sludge process of a water treatment plant was made, through the determination of the total content of heavy metals as well as their chemical speciation, complementing with the isolation and characterization of the microbial population of bacteria, fungi and protozoa. Also, taking into account the environmental importance of lead it was assessed the effect of this metal in high concentrations over the growth of several strains of bacteria isolated from the activated sludge reactor.

For this study, the sampling points selected were: influent to the plant, effluent from the primary settling tank, activated sludge reactor, effluent from the secondary settling tank and final treated effluent. Samples were taken three times a day during a total of two months, and analysis were performed in composed samples, except for the microbiological analysis.

Standard recommended analytical procedures were used for the determination of conventional physical and chemical parameters. The extraction of metals was made with acid digestion, and the concentration of heavy metals in water and sediments was obtained with an Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer. Microorganisms were analyzed by the Counting Spread Plate method (for bacteria), and isolation and microscopic identification was used for fungi and protozoa.



According with the results obtained, it was observed that as the water flows through the different systems in the treatment plant, the metals tend to decrease in concentration, except for Fe, Ca and Cr, which concentrations increase in the aeration tank and, with the exception of Cr, in the final plant effluent. This may be the result of the addition of chemicals (Fe and Ca salts and organic polymers) used frequently to promote coagulation-flocculation to attain the water quality needed in the effluent. High concentrations of metals in the activated sludge tank are also due to the sludge recirculation from the secondary settling tank, where metals are concentrated.

As for the metals removal efficiency, in general the plant operates with an acceptable efficiency, particularly in reference to Pb, Fe and Cr, efficiencies that are associated to the water pH, which in turns affects their chemical forms, and thus, their solubility, whilst in the secondary settling tank, the high removal efficiencies are closely linked to the coagulation-flocculation and sedimentation processes used in the treatment plant.

With respect to the chemical speciation of heavy metals, it was observed that, due to the predomination of interchangeable fractions, the metal chemical species, being unstable, tend to mobilize easily from the sludge and transport to the water column, as is the case of lead, which tends to mobilize due to its predominant chemical forms (interchangeable bridges and carbonated). This situation permits the transport of lead to the water column under the action of weak acids; this can also happen when these type of sludge are deposited on acid soils, being a risk for public health.

Microorganisms were detected at low concentrations, indicating a low efficiency of the system, as well as predominant populations of filamentous bacteria and fungi, which produce sludge with difficulty to form flocs and to settle normally, as well as predominancy of flagellate protozoa, which indicate that the system is in anoxic phase and not functioning as it must. This corroborates the findings of the physicochemical parameters.

The tests performed for bacterial growth inhibition under high concentrations of lead, showed that even with the toxic levels of 700 and 2100 ppm used, all the strains studied were capable of resisting the inhibition of growth, possibly by means of biochemical defensive and detoxification mechanisms. However, since these experiments were conducted with pure strains and under controlled laboratory conditions, they do not necessarily reflect the usual comportment of the heterogenic mass of microorganisms and organic and inorganic materials that are present in an activated sludge reactor.

In general, the conclusion of this study is that the waste treatment plant was not efficiently functioning with respect to the activated sludge process, possibly due to the lack of adequate control on the quality of the influent water. This problem, apparently is trying to be controlled in the activated sludge tank by addition of



certain chemicals to promote good flocculation, which is not achieved normally since the microbial population in the reactor is being effected by the presence of toxic or growth inhibitory substances. However, the addition of chemicals does not favour the recovering of the population, and instead this treatment plant is operating as a conventional chemical treatment facility.

From the study, it is recommended to study the feasibility of controlling the variations in water quality at the plant influent, as well as the "shocks" in the reactor, by means of an homogenization tank.

Also, it is recommended to maintain aerobic conditions in the treatment units of the plant, to prevent the presence of lead in its sorbed and sulphur forms, due to their toxicity.

Taking into account that waste sludge (purge sludge) produced in treatment plants generally are not treated on site, and frequently are disposed into sewers, it is recommended that surveillance policies be improved and develop or adapt suitable technologies for the treatment and final disposal of this type of sludge.



1. INTRODUCCIÓN

En México los metales pesados se han convertido en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil a estos elementos tóxicos.

Numerosos procesos industriales liberan en los sistemas naturales acuáticos metales pesados, como cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), además de otros contaminantes, los cuales se han agrupado en los siguientes rubros: sustancias orgánicas, sustancias inorgánicas, microorganismos, sustancias radioactivas y contaminación térmica. Las más complicadas de tratar son las sustancias orgánicas e inorgánicas (CIECCA, DGUPC-SARH, 1978). Por ello, las concentraciones de los metales pesados en las aguas están directamente relacionadas con las actividades humanas y descargas de efluentes.

Los cursos de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían, merced a su carácter auto depurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó la cuantía de los vertidos. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad auto depuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo.

Al contrario que muchos contaminantes orgánicos, los metales pesados generalmente no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables (Forstner y Prosi, 1979; Forstner y Wittman, 1981; Murria, 1996). Asimismo, los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares (Forstner y Wittmann, 1981; Dekov *et al.*, 1998).

Para estimar la removilización de los metales pesados desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Rosental *et al.*, 1997).

La especiación de metales nos da información sobre el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos, su movilidad y poder lograr así, una mejor previsión en la manipulación. En lodos se pueden realizar dos tipos de determinaciones: la concentración total de metales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y, la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. Esta última nos proporciona información respecto a la biodisponibilidad en unas determinadas condiciones medioambientales.



En la actualidad los sistemas de tratamiento de aguas residuales han asumido un papel importante en el ciclo hidrológico con una tendencia a incrementar el reuso del agua. En particular su capacidad para la remoción de metales pesados es importante en el mantenimiento de estándares de concentraciones de los mismos en agua, para suministro de agua potable, agua para beber y agua para irrigación (Culp, 1980, OMS, 1984).

Sin embargo se ha encontrado que la mayoría de los metales que entran al proceso de tratamiento de aguas residuales son concentrados en los lodos y que éstos son descargados con el efluente (Lester, N., 1987). Muchos de estos lodos generados en las plantas de tratamiento contienen grandes cantidades de metales pesados que reducen su valor como fertilizante ya que se bioacumulan en los tejidos de plantas y representan un riesgo para la salud (Salazar, 1998).

México está considerado dentro de los primeros lugares en producción de plomo. Por lo que el plomo, bajo formas de diversos compuestos, es usado en numerosos tipos de industrias y actividades. Las más importantes son las industrias de baterías, pigmentos para pinturas, alfarería, cables y productos químicos; además anteriormente, se usaba como antidetonante en la gasolina.

No obstante lo anterior, debe señalarse que en México, aunque existe una normativa que regula, con base en su peligrosidad, el manejo y disposición de los lodos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales, la información disponible, en cuanto al contenido de metales pesados en los lodos es escasa y más aún los relacionados con este tema.

Con base en lo anterior, en este trabajo se presentan los resultados de un estudio realizado para conocer el destino de los metales pesados en el agua, el contenido de éstos y su especiación en los lodos de purga del sedimentador secundario de una planta de lodos activados y el comportamiento bacteriano bajo concentraciones elevadas de plomo.



2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la concentración y especiación química de los metales pesados en un sistema de lodos activados de una planta de tratamiento de aguas residuales, así como el comportamiento bacteriano que pudiera presentarse en el reactor en presencia de concentraciones elevadas de plomo.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

Evaluar el destino de los metales pesados en el agua del sistema de tratamiento, en el influente y los diversos componentes de la planta (sedimentador primario, tanque de aireación, sedimentador secundario y efluente).

Determinar las formas químicas (especiación) en que se encuentran los metales pesados en los lodos de purga del sedimentador secundario, mediante la extracción química secuencial.

Evaluar el comportamiento bacteriano de cepas aisladas del reactor de aireación, ante la presencia de plomo (Pb), en concentraciones de 700 y 2100 ppm.



3. ANTECEDENTES

3.1 Origen de los metales pesados en el agua

El agua constituye un compuesto clave para la vida en nuestro planeta. Sin embargo, no toda el agua es pura ni accesible al hombre, los animales o plantas. Su volumen total es de alrededor de 1.5 billones de km^3 . Comprende un 97% de aguas oceánicas, inservibles para usos humanos directos, mientras que dos terceras partes del porcentaje restante (aguas dulces que pueden utilizarse con menos dificultades) se hallan en los polos en forma sólida y el 64% del otro tercio se encuentra almacenado en mantos subterráneos; de tal manera que los lagos, pantanos, ríos, corrientes y reservorios superficiales constituyen apenas una pequeña porción del total.

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales lo que nos permitiría saber, de no haber existido la actividad humana, qué tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^{-1} , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , mientras que otros se hayan a niveles de trazas como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos plantas y animales.

La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Unos de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Hg, Cr, Ni, Pb, Se, Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de distintas fuentes, siendo una de ellas de origen litogénico o geoquímico a partir de los minerales que por causa de erosión, lluvias etc. son arrastradas al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico o debido a la actividad humana, la minería, los procesos industriales, domésticos son fuente importante de contaminación que aporta metales al aire al suelo y al agua especialmente.

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de estos a sus depredadores.

La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos.



3.2 Contaminación de aguas superficiales por metales pesados

En todo el mundo se reconoce actualmente la necesidad de tener un control, y manejo más racional del uso del agua. Ya que el agua superficial siempre ha sido accesible al hombre y a toda forma de vida a su vez es la fase del ciclo hidrológico más afectada por los accidentes tan comunes en la corteza terrestre, lo que hace que su distribución en el planeta sea muy irregular (López, 1980).

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos (Förstner *et al.*, 1993). Muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua perturbar severamente el ecosistema y /o directamente nocivas para el hombre. Por ello las concentraciones de los metales pesados en las aguas están directamente relacionadas con las actividades humanas y descargas de flujos. (Geesey *et al.*, 1984; Behrendt, 1997; Vink *et al.*, 1999).

Los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales ni al crecimiento demográfico. Esto ha provocado a menudo la transformación de aguas de ríos lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente roto (Förstner y Wittmann 1981, Rovira, 1993).

Al contrario de muchos contaminantes orgánicos los metales pesados generalmente no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables (Förstner y Prosi, 1979; Förstner y Wittmann, 1981; Murray, 1996). Por el contrario son muy contaminantes y sufren un ciclo global ecobiológico, donde las aguas naturales son el principal camino.

Así mismo los metales tienen tendencia a formar asociaciones con sustancias minerales (carbonatos, sulfato) y en mayor grado con sustancias orgánicas mediante fenómenos de intercambio iónico, absorción, quelación, formación de combinaciones químicas, por lo que se acumulan en el medio ambiente principalmente en los sedimentos de ríos lagos y mares (Dekov *et al.*, 1998).

Estos elementos por otra parte pueden pasar de fase sólida a líquida de los sistemas acuáticos y viceversa debido a variación de componentes bióticos como abióticos lo que hace que los sedimentos no sean compartimientos estancos de metales. Pueden resolubilizarse por distintos fenómenos y así (generalmente en formas químicas diferentes) son directamente incorporados por el hombre o bien llegan indirectamente a través de la cadena trófica.

En cuanto al aprovechamiento de las aguas: de las subterráneas, el 67.99% es consumido para riego, el 20% para consumo urbano, el 7.1 % para las industrias y 5.0% para la población rural; de las aguas superficiales, el 63.5% es utilizado en la generación de energía eléctrica, 32.9% para el sector agropecuario, 1.8 % al sector industrial y 1.8% para consumo urbano.



Las áreas con mayor cantidad de mantos freáticos contaminados son la Comarca Lagunera, el Valle de México y la península de Yucatán. Las que presentan intrusión salina son los acuíferos de los Valles de Santo Domingo y de Guaymas; la costa de Hermosillo; Vizcaíno y la Paz. En cuanto a degradación del recurso por infiltración de aguas superficiales contaminadas se cuentan los acuíferos del Valle de México, de Tula y Mérida (Estadísticas, 1994).

Entre las áreas más contaminadas del país se encuentran las cuencas de los ríos Lerma, Chapala, Santiago, San Juan, Balsas, Blanco, Pánuco, Nazas y Bravo, por lo que se ha considerado de primer orden darles importancia, debido a la presencia de metales pesados.

3.3 Toxicidad y bioacumulación de los metales pesados: factores que las modifican.

Experimentos han demostrado que el grado de importancia biológica de los iones metálicos pesados con respecto a los sistemas vivos, de los que algunos son oligoelementos, sigue el mismo patrón que tiene su disponibilidad en la naturaleza (Wood, 1974; Rovira, 1993).

Estos metales, en cantidades mínimas o traza, pueden ejercer efectos positivos o negativos sobre los seres vivos. Algunos de ellos en determinadas concentraciones siempre menores al 0.01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida y así el Va, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre (Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986; Brown *et al.*, 1987). No obstante, pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incremento, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos e incluso letales sobre los seres vivos.

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado, depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, los hemos clasificado en dos grupos: factores abióticos y bióticos.

3.3.1 Factores abióticos

Estos factores se dividen a su vez en dos subgrupos.

a) Factores inherentes al metal, entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

b) Factores fisicoquímicos ambientales, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc. Todos los factores inherentes al metal son modificables por factores fisicoquímicos ambientales (Chapman *et al.*, 1982; Murphy y Spiegel, 1983, 1983; Winer y Gauss, 1986; Woo, 1989, Rovira, 1993).



3.3.1.1 Factores inherentes al metal

La toxicidad depende en primer lugar de la propia naturaleza del metal y de su disponibilidad en el ambiente. Wood (1974) clasifico a los metales en tres categorías como se aprecia en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los elementos de acuerdo a su toxicidad y disponibilidad. (Wood 1974)

NO CRITICOS	TOXICOS PERO MUY INSOLUBLES O MUY RAROS.	MUY TOXICOS Y RELATIVAMENTE ACCESIBLES.
Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si.	Ti, Hf, Zr, W, Nb; Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba.	Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pb, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Tl, Pd, Sb; Bi.

Un tercer factor a tener en cuenta es el estado molecular que presente el metal. Al estar sometidos a diferentes condiciones ambientales, los metales pesados pueden mostrar diversas configuraciones moleculares. Sus diferentes especies moleculares o especies químicas pueden suponer distintos grados de bioasimilación o toxicidad (Stumm y Morgan, 1981; Babich y Stotzky, 1983).

También influye sobre la toxicidad del metal el **tiempo de residencia** en el sistema, que puede llegar a ser de muchos años si las condiciones y la estabilidad del medio así lo permiten (Wangersky, 1986; Usero *et al.*, 1997).

3.3.1.2 Factores fisicoquímicos ambientales

Su efecto combinado tiene gran influencia sobre el grado de toxicidad y sobre la incorporación de los metales pesados por la biota acuática (Prosi, 1981; Doherty, 1990).

El **pH** afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados (Wood, 1989; Baruah *et al.*, 1996; Bilos *et al.*, 1998). Así al aumentar progresivamente la concentración de iones hidróxilo, el Cd forma secuencialmente diferentes especies hidroxiladas. Los demás metales pesados se comportan de forma similar. Estas especies químicas del mismo metal, que se presentan bajo la influencia del pH pueden ejercer diferente toxicidad (Wood, 1989).

El **potencial redox** de un ambiente dado influye sobre los fenómenos de especiación metálica. Los equilibrios redox están controlados por la actividad de los electrones que



a su vez vienen definidos por el potencial redox (Eh)(mV). A altos valores de Eh se asocian fenómenos oxidantes; mientras que a bajos valores del mismo lo hacen los reductores. Así cuando los sulfatos se reducen a sulfuros la tendencia es producir la precipitación de metales. El potencial redox puede influir en los procesos de adsorción, incluso al propio contaminante (Förstner *et al.*, 1990).

Los **iones inorgánicos** presentes en las aguas, tanto aniones como cationes, tienen una gran influencia sobre la toxicidad de los metales pesados, debido a la formación de compuestos insolubles como carbonatos o a la adsorción sobre carbonato cálcico. Esto sucede especialmente cuando se produce la mezcla de aguas de diferentes orígenes, como son los vertidos industriales y domésticos en los cursos naturales o las aguas superficiales de distintas características fisicoquímicas (Catalán L., 1981).

La **temperatura** influye sobre la solubilidad de los metales y al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva tanto a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va a depender la respuesta frente al tóxico.

La **materia orgánica**, tanto soluble como particulada, altera la distribución de los metales pesados; se produce por lo general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en la forma coloidal y en suspensión así como en los sedimentos (Gonsior *et al.*, 1997).

3.3.2 Factores bióticos

El comportamiento de los metales no depende solo de los parámetros fisicoquímicos, si no se ve afectado también por factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Garban *et al.*, 1996).

La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por (Calmano *et al.*, 1993).

- a) El grado de bioasimilación y por los mecanismos de defensa que esgriman los organismos frente a los metales.
- b) La acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química.

La especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. En donde la actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente (Albert, 1990). Debido a la acción de algunas cepas bacterianas (mecanismos de detoxificación) o a la de algunos organismos bentónicos detritívoros, pueden aparecer en el medio especies metálicas más o menos móviles, tóxicas y bioasimilables para la biota de niveles tróficos superiores que las preexistentes.



3.4 Especiación química de metales

Para estimar la removilización de los metales pesados desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales, es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como al tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Rosental *et al.* 1986).

Los metales presentes en ríos son distribuidos entre dos fases medias: disuelta (soluble) y asociación de partículas suspendidas. Algunas son técnicas para valorar y acceder a las formas del metal presentes en aguas naturales, ambos en términos de separación física y especiación química (Neubecker, T. A. y Allen 1983). La proporción de metales solubles comparados con el total de metales pesados depende de las condiciones tales como concentraciones, pH, ligandos y al sitio particular de muestreo, fierro y plomo parecen ser asociadas únicamente con la fracción insoluble, cobre y zinc son generalmente solubles y la solubilidad del cadmio es variable.

La definición de fracciones soluble e insoluble debe ser dependiente del tamaño del poro del filtro. Esto es frecuentemente definido de 0.45 microgramos pero 0.2 microgramos es todo metal asociado con la bacteria.

Estudios de especiación química de metales se han usado con frecuencia en aguas de río, así como en lodos residuales. En donde partículas suspendidas en aguas de río pueden absorber altas concentraciones de metales pesados, así como basura de río y sedimentos (Mouvet, 1983 y Gardiner, 1974).

La especiación química puede ser definida como la determinación de varias formas químicas del elemento, los cuales juntos hacen la concentración total de ese elemento en una muestra. En la que la forma química determina la toxicidad, y la movilidad de ese metal en el ambiente (Centeno, 1997).

También la toxicidad de un elemento es altamente dependiente de su estado de oxidación; por ejemplo el Cr III es considerado ser menos tóxico en el ambiente que el Cr IV. Por esta razón, la técnica permite al analista diferenciar entre varios estados de oxidación de un cierto elemento que ha sido buscado. El método ofrece precisión aceptable, seguridad, y límite de detección en el tiempo menos posible que se requiere para otras técnicas químicas húmedas (Akbar, 1992).

La especiación química es perfeccionada si se conjuga con espectrometría atómica da excelentes resultados para la detección de la forma química, así como la concentración del metal (Akbar, 1992).

Laxen y Harrison investigan la especiación de varios metales en el efluente de una planta de tratamiento de lodos y también en donde el río los recibe cerca y un poco más lejos. La concentración de cadmio, cobre, y plomo en el efluente fue menos en orden de magnitud en la concentración final del río.



3.5 Metales pesados y aguas residuales

La extracción y utilización del agua en nuestro país ha ido creciendo y como consecuencia, ha habido una mayor descarga de aguas residuales, provenientes tanto de las actividades cotidianas de la población como de la requerida por la industria para sus procesos productivos (INEGI, 1994). Y esta no parece modificarse en los próximos años según se observa en el periodo 1980 al año 2000 según se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Extracción y descarga de aguas residuales por población e industrias, 1980-2000 (SEDUE, 1998).

EXTRACCIÓN(M ³ /SEG)	1980	1990	2000
Población	126.6	146.4	157.8
Industria	84.4	97.6	105.2
Total	211	244	263
Descarga (m ³ /seg.)			
Población	94.9	109.8	118.4
Industria	71.7	82.9	89.4
Total	166.6	192.7	207.8

Existe un vasto campo de sistemas biológicos de tratamiento de uso corriente en la purificación de aguas residuales industriales y domésticas, basados en los procesos aparentemente simples en los que una población mixta de microorganismos descomponen las materias orgánicas para utilizarlas como una fuente de nutrientes (Winkler, 1986).

El estudio sobre el tratamiento de efluentes que contienen metales en sistemas de lodos activados es importante, ya que se encuentran involucrados diversos factores relacionados tanto con el metal, como con la complejidad microbiana y con la operación del sistema.

Los metales pesados están catalogados por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los Estados Unidos y por la Normatividad Mexicana (NOM-CRP-001-ECOL/93) como residuos peligrosos. A partir de 1950 la cantidad de metales ha aumentado en el medio ambiente debidos a procesos industriales, uso de combustibles fósiles, residuos domésticos, etc. (SEDUE, 1990).

La enfermedad "Itai- itai" es considerada ser una de las más severas intoxicaciones por Cd ambiental (Nogawa, 1981). Esta está caracterizada por una combinación de lesión de huesos, osteomalacia, y osteoporosis. Aunque el mecanismo de lesión a huesos después de la exposición no es entendida aún, ellos son considerados que han sido secundarios a daño renal (Kjellstrom, 1992). En poblaciones expuestas se ha encontrado relación entre disfunción renal tubular y osteopenia (Ryumon, *et-al* 1997).

La "Itai- itai" fue una de las primeras enfermedades oficialmente reconocidas como originadas por la contaminación ambiental que surgió en Japón.



En nuestro país existen algunos informes de la presencia de cadmio en la atmósfera de la ciudad de México en los sedimentos del puerto de Altamira Tamaulipas, en los alimentos marinos de la zona del Golfo México y en la ciudad de San Luis Potosí. En esta última ciudad se encuentra una de las industrias más importantes productoras de Cd., por lo que se requiere una continua vigilancia epidemiológica y la participación de la industria responsable de la puesta en marcha de medidas anticontaminantes (Díaz, Barriga, 1991).

Otro caso de envenenamiento causado por metales a principios de los 50's, fue por mercurio debido a desechos industriales que lo contenían, fueron arrojados al mar donde los peces lo acumulaban y al ser atrapados para consumo humano, el metal mostró sus efectos en la población (Gómez, 1994).

Un problema se presentó con el cierre de la planta de Cromatos de México S. A., en el Estado de México (que operó de 1958 a 1978), tras comprobar la presencia de Cr en la población humana y vegetal de los alrededores, que habían acumulado en niveles superiores a los normales, este estudio fue hecho por la UNAM, estos después del cierre han seguido contaminando aire, suelo y agua de la zona (Gómez, 1994).

En Japón en 1975, se detectó envenenamiento por Cr hexavalente, donde el consumidor más grande de cromo la Nippon Chemical Industrial Co., depositó aproximadamente 530,000 toneladas de lodo y desechos conteniéndolo, en los linderos de la Prefectura de Chiba y alrededor de Tokio, debido a las características de dureza fue usado para compactación de suelos y para relleno. En agosto de 1975, se encontró que el agua potable de Tokio obtenida del subsuelo cercano a los apilamientos de desechos de cromo, superaba hasta 2000 veces el límite oficial (Gómez, 1994).

Recientemente, ha llamado la atención de la prensa internacional (James F. Smith, 1999) y nacional, el caso del envenenamiento por metales pesados entre la población infantil de Torreón, Coahuila, en el Norte - Centro de México. El problema provocado por el plomo, el cadmio y el Arsénico, tres elementos altamente dañinos para los humanos. El envenenamiento se debe al mal funcionamiento de la cuarta fundidora más importante del mundo, propiedad de la compañía Peñoles, situada en el Centro de la ciudad de Torreón.

En otros lugares puede presentarse la contaminación por plomo pero las fuentes emisoras pueden ser distintas, como en el caso reciente que afecta a los vecinos de la empresa Pigmentos y Óxidos S. A. en el área metropolitana de Monterrey, Nuevo León.

El plomo también está considerado como un contaminante que causa estragos a nivel mundial, debido a su bajo costo y propiedades que lo hacen de mucha utilidad. En una ciudad grande como México el plomo se usó como antidetonante en la gasolina hasta 1997 debido a que sus emisiones en el ambiente y la exposición del mismo afectó la salud pública, por lo cual tuvo que ser regulado y controlado.



Un análisis realizado en el año de 1988, reveló que la toxicidad total anual debida a metales pesados, excede la toxicidad total combinada de todos los desechos radioactivos y orgánicos generados cada año (Hughes y Poole, 1989). La descarga de estos en el agua constituye una amenaza ambiental mayor que su liberación al aire.

3.6 Plomo (Pb)

El plomo se encuentra en forma natural en la corteza terrestre de un modo relativamente abundante, en un promedio de 16 mg/kg. Fue uno de los primeros metales extraídos por el hombre, a partir de la galena (PbS), la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄). El metal se produce primariamente por fundición del mineral. Los principales yacimientos de éste están en Australia, Canadá, Estados Unidos de América y Unión Soviética.

La producción mundial minera es de aproximadamente 3,300,000 ton/año; en América Latina se produce el 14 % de este total, siendo los más importantes productores Perú (212 600 ton/año) y México (184 261 ton/año). La tendencia al incremento en la producción y el consumo de plomo en América latina ha aumentado el riesgo de exposición y de daños en la salud de la población.

Definitivamente la actividad humana con relación al plomo se ha llevado a través de los tiempos a crecientes descargas de dicho metal hacia los diferentes componentes ambientales, aumentando y diversificando paralela y progresivamente las condiciones de exposición a niveles cada vez más altos de dicho metal en el ambiente. El plomo está presente en la dieta y en ambiente humano. Se ingieren unos 200- 300 microgramos diarios sin que ello cause daño conocido. En sangre se han encontrado de 10- 35 microgramos por 100 ml en poblaciones sanas.

Las concentraciones sanguíneas aparecen más elevadas en hombres que en mujeres, en áreas urbanas que en rurales, por la mayor contaminación del ambiente humano y también son más elevadas entre fumadores comparados con no fumadores, tanto por el daño respiratorio inducido por el cigarrillo como por el contenido habitual de plomo que como contaminante tiene el tabaco.

Cuando el plomo es ingerido, inhalado o absorbido por la piel, resulta ser altamente tóxicos para los seres vivos en general y para los humanos en particular. Se sospecha que es tóxico para los sistemas endócrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico, neurológico y gastrointestinal además de poder afectar la piel y los riñones.

El plomo no es biodegradable y persiste en el suelo, en el aire, en el agua y en los hogares. Nunca desaparece sino que se acumula en lo sitios en los que se deposita y puede llegar a envenenar a generaciones de niños y adultos a menos que sea retirado. (Figura 1).

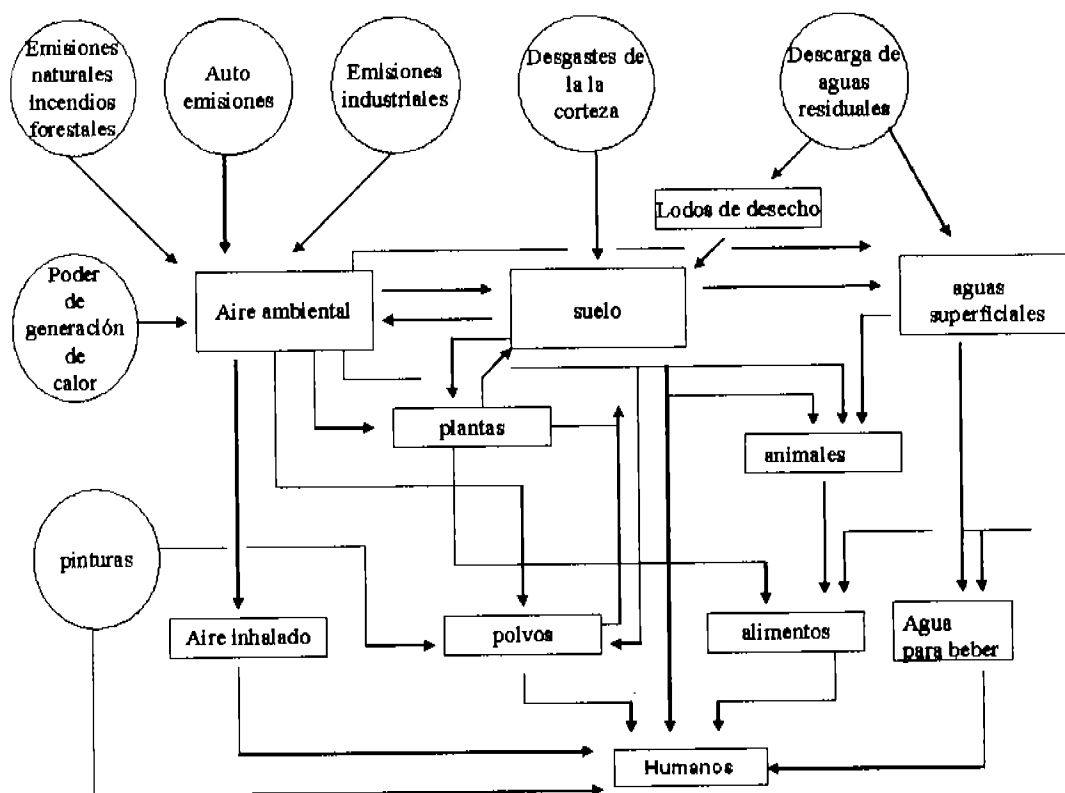


Figura 1. Vías de exposición del plomo (OECD,1993)

Los estudios realizados sobre la intoxicación por plomo existen desde hace mucho tiempo. Ya en 1839 se publicó un estudio basado en la observación clínica.

En Inglaterra un estudio hecho a 1898 jubilados demostró que el grupo expuesto a absorción máxima en fábricas de baterías durante el periodo 1925- 1976, hubo un exceso significativo de muertes por accidentes cerebrovasculares y enfermedades renales.

(Jim-Shoung Lai y *et al*, 1997) hicieron un estudio para relacionar los efectos del plomo ambiental y plomo en sangre entre trabajadores de dos fabricas de baterías, y encontraron que si, se reduce el nivel de plomo ambiental, cuando ya se estuvo en contacto con él, no se reducen los niveles en sangre.

En un estudio en dos fundidoras de plomo, en El Paso (Texas, EUA) y en Kelloggs (Idaho, EUA), se encontró que el 55% y el 99% respectivamente de los niños que residían dentro de un radio de 1600 metros de la fundición, presentaban concentraciones elevadas de plomo sanguíneo de 40 o más microgramos/100 ml.



En USA una gran cantidad de niños siguen expuestos a niveles inaceptables de plomo en su ambiente. Una exposición a plomo de emisiones de gasolina ha disminuido pero se ha encontrado una elevación de plomo en sangre debido a las pinturas que se usan como base plomo esto contribuye más que el plomo en suelos (Lanphear-Roghamann, 1997).

Un estudio comparativo de exposición en la población en general realizado entre los años 1981-1983 en Bélgica, Malta, México y Suecia, demostró que los valores medios de la concentración de plomo en la sangre en los cuatro países son bastante distintos, siendo de 165, 307, 269, y 83 microgramos por litro en 1981 y de 137, 243, 195 y 59 microgramos por litro (Corey, *et al*, 1989).

Los estudios sugieren que el plomo reclama una atención prioritaria por parte de las autoridades, de profesionales de la salud y de la comunidad, principalmente en los países en vías de desarrollo, en donde se han verificado los más altos niveles de contaminación y de concentración de este metal en la sangre de la población. Un esfuerzo conjunto de vigilancia epidemiológica, que no existe actualmente en la región latinoamericana, orientaría sobre la magnitud y las características del problema y sobre las medidas conducentes a reducir los daños actuales (Corey, *et al*, 1989).

El plomo contaminante del ambiente general corresponde casi en su totalidad a formas inorgánicas del metal, pero pueden existir cantidades de plomo orgánico derivado de la combustión de la gasolina así como de procesos naturales de alquilación que producen compuestos de metilo de plomo. En la Tabla 3, se enlistan las formas más comunes de este metal.

Al hablar de fuentes de contaminación en el ambiente ocupacional es importante señalar que éstas son además responsables, en gran parte de la contaminación del ambiente general, lo que determinará en gran medida la exposición a la que estará sometida la población.

Así, los individuos que están expuestos ocupacionalmente, también pueden estar expuestos en el ambiente general y, a través del plomo presente en sus ropas, representan una fuente de contaminación importante para su hogar, afectando principalmente a los niños, que presentan una mayor susceptibilidad a la intoxicación.



Tabla 3. Formas más comunes de plomo presentes en el medio ambiente (Kirk & Othmer, 1978).

COMPUESTOS DE PLOMO	SOLUBILIDAD EN AGUA G/ 100 G H ₂ O
Carbonato de plomo	11×10^{-6} a 20 °C
Cloruro de plomo	.99 a 20 °C
Dióxido de plomo	N/R
Cromato de plomo	N/R
Fosfato de plomo	N/R
Monóxido de plomo	N/R
Sesquióxido de plomo	N/R
Silicato de plomo	N/R
Sulfato de plomo	4.25×10^{-3} a 25 °C
Sulfuro de plomo	0.01244 a 20 °C
Tetraóxido de plomo	N/R
Nitrato de plomo	56.5 a 20 °C
Acetato de plomo	44.3 a 20 °C
Estearato de plomo	N/R
Oleato de plomo	N/R
Tetraetilo de plomo	N/R
Tetrametilo de plomo	N/R

N/R: No reportado

3.6.1 Fuentes de contaminación del plomo

En la industria el plomo está presente en muy diversas actividades industriales, ya sea como componente de la materia prima, como es el caso de las industrias de baterías, pigmentos y cables, o como parte de los subproductos del proceso como es el caso de la imprenta y uso de soldadura. En los casos en que está presente como materias prima, el plomo suele generar concentraciones ambientales muy elevadas. No es frecuente encontrar niveles de 100 microgramos por metro cúbico. En la Tabla 4, se muestran las industrias que presentan mayor riesgo por la presencia de plomo, según su rama o tipo.

3.6.1.1 Ocurrencia natural

La mayor fuente natural es; las emisiones volcánicas, el desgaste geoquímico, y emisiones al mar. Una pequeña cantidad de plomo radioisotópico de la decadencia del gas radón liberado de fuentes geológicas. Se ha estimado que la velocidad de emisiones naturales en el ámbito mundial son del orden de 19 000 ton/año (Nriagu & Pacyna, 1988), con fuentes volcánicas de 6 400 ton /año.

La mayor fuente geológica de plomo son las rocas ígneas y metamórficas (IPCS, 1989).



Tabla 4. Industrias que utilizan el plomo

Alfarería (vidriado)
Antidetonantes para gasolina
Baterías (acumuladores)
Coberturas de cable
Construcción: Cañerías, otros.
Imprenta
Municiones
Pigmentos para pintura
Productos de acero
Elementos para protección contra radiaciones
Tubería de plomo

3.6.1.2 Suelos

El suelo es el más importante reservorio en ecosistemas terrestres por contaminantes de origen antropogénico (Nriagu & Pacyna, 1988; Nriagu, 1989). El contenido de plomo en suelos es influenciado por actividades antropogénicas y transporte de plomo por el aire de varias fuentes. Tanto seco como húmedo son importantes rutas de entrada. El plomo en suelos puede ser relativamente insoluble (como sulfato, carbonato o óxido), soluble, adsorbido dentro del barro, adsorbido y coprecipitado con sequióxidos, adsorbido dentro de materia coloidal (US EPA, 1986 a; IPCS, 1989).

El pH de suelos, el contenido de humedad, ácido fulvico, y contenido de materia orgánica puede influenciar el contenido y movilidad de plomo en suelos (ICPS, 1989). Los niveles de plomo en suelos son del rango de 10-70 mg/kg. (GEMS, 1985). En zonas alejadas de la actividad humana, la concentración media de plomo en el suelo es semejante a la concentración natural en la corteza o en las rocas, de 5 a 25 mg/kg. En áreas contaminadas, se pueden encontrar en el suelo concentraciones de hasta 8 g/kg. Si en ciertas partes se continuará usando plaguicidas con contenido de plomo (arseniato de plomo por ejemplo), se debe considerar esta situación como un elemento adicional de contaminación de suelos, especialmente agrícolas.



3.6.1.3 Agua

Flegal et al (1987) estiman que la concentración de plomo en aguas superficiales es 0.02 microgramos/litro. Sin embargo en aguas costeras cerca de Monterrey, altas concentraciones de plomo fueron encontradas en agua de mar, sedimentos y organismos; esas elevaciones fueron relacionadas con fuentes específicas por análisis sistemático de isótopos (Flegal *et al* 1987).

El agua en áreas contaminadas presenta naturalmente concentraciones bajas plomo 0.1 microgramo/litro en aguas superficiales y alrededor de 8 microgramos/litro. Las concentraciones de plomo en el agua de mar son más bajas que en agua de ríos y lagos. En aguas oceánicas superficiales se observan concentraciones de 0.05 a .4 microgramos/litro, en aguas subterráneas de hasta 1000 m, se han observado concentraciones de alrededor de 0.03 microgramos/litro (Corey, 1989).

El agua al igual que el aire se transforma en una fuente de contaminación para la flora y la fauna acuáticas y para el hombre, en la medida que sea contaminada por fuentes antropogénicas.

3.6.1.4 Fuentes Antropogénicas

Las principales fuentes antropogénicas que contaminan el ambiente urbano son: primero, la combustión de la gasolina que contiene aditivos de plomo- que en general representa el primer lugar con un aporte porcentual muy alto, y en segundo lugar de importancia, la fundición primaria del plomo. Los mayores productores de plomo por actividad minera durante 1987-1991 fueron los USA, Canadá, Australia, Perú, formada por la ex URSS, y México como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Principales productores de plomo y concentrados minerales (World Bureau of metal Statistics, 1992).

CIUDAD	1987	1988	1989	1990	1991
Canadá	423100	366800	276100	241300	278100
USA	318300	395700	419300	495200	483300
Australia	489200	462000	495000	570000	579000
México	177200	178100	163000	174100	158800
ExURSS	510000	520000	500000	490000	-
Perú	204000	149000	192200	187800	199100

3.6.1.5 Toxicocinética

El plomo es absorbido por inhalación, por ingestión y a través de la piel. La vía de ingreso, el tamaño de la partícula y el tipo de compuesto del plomo (orgánico o inorgánico), determinan la concentración y la posibilidad de difusión del plomo hacia el organismo. Además de esto, la absorción del plomo depende de factores propios del organismo, tales como la edad, el estado fisiológico y la integridad de los tejidos.



En el caso del plomo es de interés considerar las diferencias entre individuos o entre grupos en cuanto a factores nutricionales, metabólicos, anatómicos y de actividad física, que pueden inducir diferencias en la adsorción. En niños, principalmente lactantes, la contribución del plomo ingerido al plomo sanguíneo es más elevada que en adultos, llegando a ser del orden del 50%. Estos porcentajes pueden incrementarse tanto en adultos como en niños debido a una dieta pobre en calcio, hierro o proteínas.

Cuando las cantidades de plomo ingeridas con los alimentos o el agua son suficientes, es probable que aparezca intoxicación a mediano o largo plazo, aunque los estudios respecto a la absorción no sean concluyentes (Corey, 1989).

El plomo puede acumularse en altas concentraciones en una gran variedad de organismos como moluscos, aves, crustáceos, mamíferos y plantas. De especial interés puede ser la acumulación de compuestos orgánicos de tipo alquílico en organismos acuáticos.

La absorción y la acumulación del plomo en ciertos animales y plantas son de gran importancia por el peligro que la ingestión frecuente y prolongada de éstos por el hombre puede significar, ya que se han tenido evidencias de intoxicación por este mecanismo (OMS, 1995).

3.7 Microbiología de los lodos activados

3.7.1 Sistema de Lodos Activados

Este sistema fue desarrollado en Inglaterra en 1914 por Arden Locket. Este proceso biológico es quizás el más utilizado para el tratamiento de aguas residuales, orgánicas e industriales.

Un sistema de lodos activados, se puede dividir en dos partes esenciales: un reactor biológico y una fase de separación (Lester, 1987). En el reactor o mezcla de licor aireado, grandes poblaciones de microorganismos crecen bajo condiciones aerobias, oxidando componentes orgánicos o suspendidos presentes en las aguas residuales y convirtiéndolos a dióxido de carbono, agua y material celular. Ya que el sistema está sujeto a una entrada continua de materia orgánica, el desarrollo de la sucesión microbiana no es la usual (como en un sistema cerrado). Esta sucesión se mantiene en una etapa concreta en la que el rendimiento de depuración es máximo si existe un equilibrio entre el lodo producido, purgado y recirculado acorde con los consumos energéticos demandados por los sistemas de aireación. Entre la puesta en marcha y la estabilización del reactor se producen sucesiones en las poblaciones de microorganismos, que son indicadoras de los cambios en el sistema.

Básicamente, en los lodos activados se desarrolla un sistema heterotrófico (organismos que requieren materia orgánica como única fuente de carbono para su metabolismo), con una población heterogénea muy variada que, de acuerdo con las condiciones que prevalecen en el sistema, se selecciona y prolifera de manera natural.



Existen tres niveles tróficos que se pueden considerar como los más importantes en el sistema: los saprófitos, los depredadores y los parásitos no deseados.

La actividad saprófita es la más importante, ya que es la responsable de la degradación de la materia orgánica, que los microorganismos de este grupo realizan para obtener la energía y los nutrientes mediante la descomposición progresiva y eventual mineralización de los compuestos orgánicos en el desecho. En este grupo se incluyen bacterias que forman la mayor parte de la biomasa de los lodos activados en forma de sólidos suspendidos y además constituyen el nivel básico de la cadena trófica presente en el sistema. También se incluyen algunos hongos y protozoarios, que tienen como característica el utilizar como sustrato a la materia orgánica, además de otros organismos que son capaces de formar flóculos a partir de los productos de excreción de su metabolismo (polisacáridos) (Espinosa, 1984).

Dentro de la población de organismos del sistema de lodos activados, también se encuentran algunos autótrofos (organismos que requieren CO_2 como fuente de carbono) como *Nitrosomonas spp.* y *Nitrobacter spp.* (conocidas como bacterias nitrificantes) que son capaces de sintetizar su material celular a partir del carbono inorgánico por la utilización de la energía en la oxidación de los minerales, en este caso amoníaco y nitritos, respectivamente.

Los géneros de bacterias encontrados de manera común son: *Pseudomonas*, *Zooglaea*, *Achromobacter*, *Aeromonas*, *Bacillus*, *Alcaligenes*, *Nocardia* y *Mycobacterium*. De éstos, *Zooglaea*, es uno de los más importantes en la formación de flóculos, aunque también *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Alcaligenes* y *Bacillus*, se han reportado como formadoras de flóculos. Algunas son formas filamentosas, como *Sphaerotillus*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Lecicothrix*; este tipo de bacterias es indeseable en el sistema, ya que provocan problemas de abultamiento en el lodo (Metcalf y Eddy, 1991).

Los géneros de bacterias patógenas *Salmonella*, *Shigella* y *Proteus* y de oportunistas *Aerobacter*, *Serratia*, y *Erwinia*, entre otros, que pertenecen al grupo de bacterias entéricas, mueren rápidamente en el tanque de aireación porque no pueden competir con las bacterias formadoras de flóculos, lo cual constituye una característica importante del sistema de lodos activados.

Otro grupo de organismos que puede presentarse en los lodos activados es el de los hongos, cuyas formas predominantes son filamentosas aunque también las hay no filamentosas, como las levaduras. Este grupo microbiano es muy importante, ya que su proliferación puede ocasionar problemas en los reactores; por ejemplo, en cantidades elevadas pueden ocasionar la formación de flóculos con características inadecuadas de sedimentación; pueden consumir rápidamente el oxígeno disuelto y provocar condiciones anaerobias; también son capaces de disminuir el pH debido a la utilización de los carbohidratos; la mineralización de los sulfatos, nitratos y fosfatos por la actividad metabólica de los hongos, tiene un efecto "fertilizante" que puede provocar el florecimiento de algas (sobre todo filamentosas) y además algunos tipos de hongos excretan sustancias que tienen efectos antibióticos o tóxicos sobre los demás organismos presentes en los reactores, ocasionando cambios en la eficiencia del sistema (Fernández *et al*, 1981).



El género más común encontrado en lodos activados es *Geothricum spp.*, considerado como implicado en el proceso de abultamiento de los lodos, lo que impide su sedimentación normal. Otros géneros que pueden encontrarse ocasionalmente son *Fusarium spp.*, *Penicillium spp.* y *Aspergillus spp.*

El grupo de los protozoarios está conformado por organismos de muy variadas formas que constituyen cinco clases: Flagellata (flagelos), Sarcodina (pseudópodos), Ciliata (cilios), Suctoria (librenadadores y fijos) y Sporozoa (parásitos sin órganos visibles de locomoción). Los protozoarios no contribuyen directamente a la estabilización de la materia orgánica de los desechos tratados, pero se alimentan de las bacterias que utilizan la materia orgánica. Esto significa que los ciliados serán los protozoarios más importantes en los lodos activados. En poblaciones con una concentración elevada en bacterias nadadoras libres, los ciliados nadadores libres predominarán, así como los suctoria; al disminuir la población bacteriana los ciliados nadadores libres serán substituidos por ciliados fijos. Finalmente aparecerán los rotíferos que se alimentan de partículas orgánicas y de restos de células; estos microorganismos predominan únicamente en sistemas donde existe una oxidación completa (Gaudy y Gaudy, 1981).

En cambio, cuando en el sistema se presentan condiciones de baja eficiencia de la degradación de materia orgánica, predominarán los flagelados sobre todos los demás, por lo que indican fallas en la eficiencia. Los sarcodina se presentan raramente en un sistema de lodos activados.

También se pueden presentar organismos de otros grupos, como los microinvertebrados, entre los cuales están los rotíferos que, a diferencia de los protozoarios, pueden utilizar mayores fragmentos de flóculos de lodos activados; además sobreviven después de que todas las bacterias libre nadadoras han sido ingeridas por los protozoarios, por lo que son indicadores de un sistema biológico extremadamente estable.

Las bacterias y los otros microorganismos forman agregados ó flóculos en un proceso conocido como floculación. Una vez que se alcanza el grado de tratamiento, la masa conocida como lodo floculento se separa por medio de sedimentación. El sobrenadante de la etapa de separación, que es el agua residual, debe estar libre de lodos. Una parte del lodo asentado en la etapa de separación se regresa a la etapa de aireación para mantener la concentración de los lodos en el tanque de aireación al nivel necesario para un tratamiento efectivo para que actúe como inóculo microbiano.

Parte de los lodos se extrae para su descarga y se conoce como lodos activados de purga. Las características esenciales del proceso de lodos activados son una etapa de aireación, una etapa de separación y un sistema de reciclaje de los lodos, como se muestra en la Figura 2.

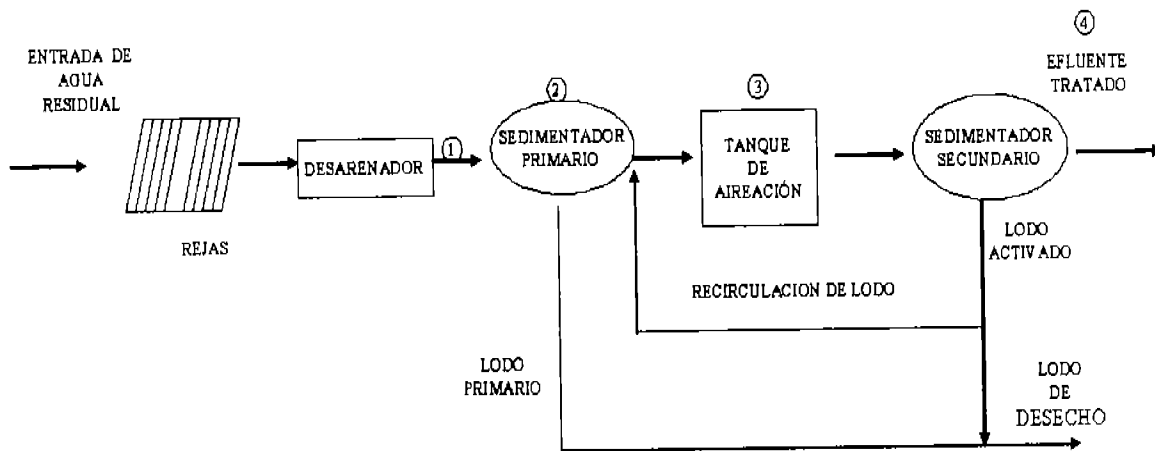


Figura 2. Diagrama de flujo de una planta de tratamiento de agua del tipo "lodos activados"

3.7.2 Remoción de metales en los lodos activados

La remoción de metales durante el tratamiento biológico se ha estudiado ampliamente. En la sedimentación primaria, la remoción de los metales depende de la forma en que se encuentren en el agua (soluble o insoluble). Normalmente durante la sedimentación primaria, la remoción de los metales ocurre cuando se encuentran en su forma insoluble o cuando, debido a cargas electrostáticas (fuerzas de Van der Waals) los metales en su forma soluble, se asocian a los sólidos suspendidos y sedimentables.

En un estudio realizado por Brown *et al* (1987), describen remociones de 60 a 70%, para el Cu, Pb y Zn, pero en contraste con cadmio y cromo, la remoción fue pobre. En estudios realizados por Stones (1979) las remociones de cromo, cobre, plomo, níquel y zinc no exceden 45%; ellos encontraron que la remoción de esos metales, además de cadmio, fueron en un ámbito de 30 a 50 %. En otros estudios, la eficiencia de remoción fue menor para Cd y Zn.

Algunos otros factores han mostrado que afectan al proceso de lodos activados, como son los parámetros operativos de las plantas que afectan la remoción de metales. Los factores físicos o químicos son: la edad del lodo, la remoción de sólidos suspendidos, la concentración de sólidos suspendidos en el licor mezclado (MLSS), la concentración del oxígeno disuelto y el tiempo de residencia, mientras que el principal factor biológico es la concentración de polímeros extracelulares, aunque no se pueden ignorar otros productos microbianos incluyendo metabolitos intermediarios y material liberado como resultado de la lisis de las células. Los polímeros extracelulares bacterianos atacan a la célula y a algún material asociado con ella, principalmente productos de alto peso molecular y productos de la lisis (proteínas, ácidos nucleicos) los cuales unen a la célula con el metal soluble

En cuanto a la remoción en el proceso de lodos activados es de dos tipos principales: deposición de metal insoluble, la adsorción de metal soluble o metal en finas partículas por los flóculos de los lodos. Se ha propuesto que las eficiencias mayores de remoción



de metales insolubles, se da más en un tanque de sedimentación secundaria que en uno de sedimentación primaria.

Algunos posibles mecanismos para la remoción de metales disueltos y finas partículas en el proceso de lodos activados han sido propuestos. Esos son:

1. -Unión de metal soluble a polímeros bacterianos extracelulares.
2. -Acumulación de metal soluble por la célula.
3. -Volatilización del metal a la atmósfera.
4. -Atrape físico de metales en la matriz de los flocúlos de los lodos

El papel del polímero extracelular en la remoción en el control del metal en el tratamiento biológico de aguas residuales ha recibido considerable atención (Lester, 1985). Algunas especies de bacterias aisladas de lodos activados han mostrado que producen polímeros extracelulares (Wilkinson, 1958).

En lodos activados, polímeros diluidos permanecen en fase coloidal y disueltos en un efluente, en el cual los polímeros de la cápsula permanecen pegados a los flocúlos y por lo tanto depositados junto con los lodos. Varios trabajos han demostrado que la extracción y purificación de polímeros extracelulares pueden absorber y concentrar iones metálicos en solución. Polímeros extracelulares han sido extraídos: de cultivos de *Z. Ramigera 115* la cual adsorbió aluminio, calcio, cobalto, hierro, magnesio, manganeso, níquel y zinc (Freidman, 1968). Y de *K. Aerogenes* la cual adsorbió cobre y cadmio (Bitton et al 1978). *Pseudomonas spp* la cual adsorbió, hierro, cobre, plomo, calcio y magnesio y de lodos activados los cuales adsorbieron calcio y magnesio (Forster et al, 1972).

Dugan y Pickrum hacen énfasis que la purificación del polímero extracelular puede alterar las propiedades físicas, por lo tanto el valor no es comparable directamente con el metal depositado por la matriz floculenta celular. Ellos calcularon que el polímero floculento de la célula acumuló 25% de su peso propio como iones metálicos.

(Brown y Lester, 1982) intentaron cuantificar la contribución de metal adsorbido por el polímero extracelular con el porcentaje total por lodos activados y por una cepa encapsulada de *K. Aerogenes* el cual puede incluir otros mecanismos, tales como adsorción activa o unión a otros componentes celulares. Esto fue investigado usando métodos, para extraer el polímero de la biomasa (Brown, Lester, 1980).

Desde hace tiempo se sabe que la biomasa microbiana tiene una alta afinidad por los metales pesados, los elementos actínidos y otros núcleos radioactivos. Los microorganismos producen una gran cantidad de sustancias como producto de sus actividades metabólicas, las cuales actúan principalmente para solubilizar, precipitar y atrapar iones metálicos.



3.7.3 Interacción de metales pesados y bacterias

Las bacterias presentan la capacidad de interactuar con diferentes compuestos. Estos iones pueden dividirse en tres grupos. El primero corresponde a los iones esenciales para el crecimiento celular. Pueden ser macronutrientes, normalmente requeridos abundantemente como el caso del magnesio, potasio, sulfato, fosfato; o micronutrientes necesarios en pequeñas cantidades, como zinc, cobre níquel y hierro.

Algunos de estos últimos son sumamente tóxicos cuando sobrepasan las concentraciones requeridas por las células. Para todos los iones indispensables las bacterias han desarrollado sistemas de transporte localizados en la membrana celular que se encargan de captar los iones del ambiente extracelular y transportarlos al citoplasma bacteriano para su utilización (Cervantes y Vaca 1990).

El segundo grupo incluye los iones que siendo abundantes en la naturaleza no son esenciales al desarrollo bacteriano, aunque algunos son utilizados en funciones accesorias o reguladoras por algunos microorganismos en determinadas circunstancias. En esta categoría se encuentran los iones de sodio, calcio y cloruro, para los cuales las bacterias poseen vías específicas de transporte de membrana, aunque frecuentemente el flujo neto del transporte es inverso, ya que las células excretan los iones del citoplasma hacia el exterior impidiendo su acumulación (Cervantes y Vaca 1990).

Finalmente un tercer grupo de iones, abarca aquellos que sin poseer función biológica conocida, ejercen un efecto tóxico sobre los microorganismos. Entre ellos se incluyen varios metales pesados por su elevada toxicidad (As, Cd; Hg; Ag; Pb, Te, etc.). Las bacterias no poseen en su membrana sistemas de transporte específicos para estos iones perjudiciales sin embargo algunos de ellos gracias a su similitud química con iones esenciales logran engañar a los sistemas fisiológicos de captación y son transportados al citoplasma con los consecuentes efectos perjudiciales (Cervantes y Vaca, 1990), véase la Tabla 6.

Tabla 6. Clasificación de los iones que interactúan con las bacterias (Silver S., 1983)

IONES ESENCIALES	IONES ABUNDANTES PERO COMUNMENTE ESENCIALES	IONES NO ESENCIALES Y TÓXICOS.
Mg, K, PO ₄ , SO ₄ , Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Co.	Na, Ca, Cl.	Hg, Cd, Ag, Pb; BIO, SbO, AsO ₂ , AsO ₄ , CrO ₄ , Cr ₂ O ₇ , TeO ₃ .

La acumulación de metales por las células de organismos vivos es un fenómeno bien conocido. Se sabe que pueden acumular elementos en diferentes grados de concentración.

Se ha demostrado que bacterias típicas de los suelos concentran metales en diferentes grados, dependiendo de la cepa bacteriana y que éstos se transfieren por la vía de la



cadena alimenticia a organismos superiores, donde se acumulan en diferentes tejidos. Algunas bacterias de lodos activados no producen cápsulas o material extracelular. En esas bacterias, los metales pueden ser acumulados frecuentemente en el citoplasma o por adsorción en la pared celular (Patrick *et al*, 1976).

3.8 Lodos residuales

3.8.1 Clasificación

Los lodos residuales de acuerdo a su origen pueden ser clasificados en; lodos primarios, lodos secundarios, lodos terciarios (Borchardt, *et al*, 1981).

Los lodos primarios son aquellos que proceden de los procesos de separación, es decir del clarificador primario, y contienen de 3-8% de sólidos (generalmente este contenido de agua puede ser reducido por deshidratado o desaguado este tratamiento es de tipo físico) son aproximadamente de 92-97% de materia orgánica.

Los lodos secundarios también llamado "lodo biológicamente procesado", son generados por un proceso biológico, estos lodos consisten de microorganismos y materias inertes que han sido desechados por los procesos biológicos. Cuando el aire es cancelado, estos lodos se vuelven anaerobios, creando condiciones nocivas si no se tratan antes de su disposición.

El contenido de sólidos depende de su origen. Los lodos activados desechados son típicamente de 0.5 a 2% de sólidos. En algunos casos, los lodos secundarios contienen grandes cantidades de precipitados químicos porque el tanque de aireación es usado como un recipiente de reacción para la adición de productos químicos para la remoción de fósforo. El lodo secundario, debido a su bajo contenido de sólidos (0.5- 2%) es más difícil de deshidratar que el primario.

Los terciarios, son producidos por sistemas avanzados de tratamiento, tales como precipitación química o filtración. Las características de los lodos provenientes de los procesos de tratamiento terciario dependen de la naturaleza del proceso. Los lodos químicos resultan de procesos de tratamiento químico, tales como cal, polímeros orgánicos y sales de hierro y aluminio.

3.8.2 Caracterización de los lodos

El lodo residual puede ser considerado como residuo peligroso o no peligroso dependiendo de su origen y contenido; para esto se realizan pruebas de laboratorio denominadas Análisis CRETIB. Este se realiza con fundamento en los procedimientos federales basados en la NOM-053-ECOL-93 que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Se estima que el total de lodo residual producido, el 80% se dispone en tiraderos a cielo abierto mezclados con basura o se vierten al drenaje, y el 20% restante es tratado para disponer de él como relleno sanitario o acondicionador de suelos (INEGI, 1994).



Las características microbiológicas son importantes debido a que las aguas residuales contienen una flora y una fauna variada que se encuentran formando parte de los lodos, dentro de los microorganismos se encuentran bacterias, parásitos, hongos, algas.

3.8.3 Concentración de metales pesados en lodos residuales

La concentración de metales pesados presentes en lodos residuales varía de acuerdo a la situación geográfica, al tipo y cantidad del influente industrial, y a la eficiencia de remoción por la planta de tratamiento. Las contribuciones varían de una planta a otra, y también a fluctuaciones en procesamientos industriales, la contribución de los lodos de una planta en particular difiere día a día.

Los metales provienen de tres fuentes, llamadas descargas domésticas, fuentes difusas y descargas industriales. Algunos casos extremos de concentración de metales han sido encontrados pero en general los valores medios son del orden de 0.1 a 0.3% w/w, de cromo, cobre, plomo y zinc.

Debido a las frecuentes concentraciones altas de metales pesados, algunas ciudades han desarrollado legislaciones o recomendaciones que limita las concentraciones de metales potencialmente tóxicos en lodos sean aplicados en terrenos para la agricultura

3.8.4 Formas químicas de los metales en los lodos residuales.

Las formas químicas en la cual el metal puede ocurrir en los lodos residuales con una gran influencia en su comportamiento fisicoquímico en el estado inicial de los lodos a aplicación a terrenos. La forma en la cual los metales pesados pueden ocurrir en lodos aeróbicos y anaerobios han sido clasificadas como.

- Soluble (iónico, orgánico y complejo inorgánico)
- Coprecipitados en óxidos metálicos
- Precipitados
- Adsorvatos(física, química)
- Complejos órgano metálicos (simples complejos y quelatos)
- Residuos biológicos.

Desafortunadamente, limitaciones analíticas impuestas por interferencias, selectividad y sensibilidad no impiden una completa diferenciación de metales entre formas fisicoquímicas específicas en la matriz compleja del lodo. Sin embargo un número de esquemas han sido propuestos para el fraccionamiento de metales, en base al tamaño de partícula, asociación con la biomasa, y extracción con varios reagentes químicos discretamente o secuencialmente (Lake and Lester, 1984).

Técnicas de extracción secuenciales como es la especiación química la cual utiliza una serie de reagentes químicos para remover metales de fracciones de varios componentes, ofrecen un aprovechamiento conveniente para la partición de metales en lodos digeridos. Stover et al, quienes usaron una extracción de un esquema secuencial incorporando nitrato de potasio, fluoruro de potasio, pirofosfato de sodio, ácido etilendiamintetraacético (EDTA) y ácido nítrico para fraccionar varios metales que se



encuentran en formas intercambiables, absorbida, enlaces orgánicos y en forma de carbonato y sulfato.

Las especies intercambiables y solubles frecuentemente se extraen con nitrato de potasio generalmente se encuentra que representa menos del 10% del contenido total de cadmio, cobre, plomo y zinc. Con respecto a níquel, sin embargo en formas solubles intercambiable tendió a ser mas o menos significativo, cerca del 27% de ese metal fue extraído por (Stover *et al* 1984), usando nitrato de potasio.

3.8.5 Disposición de lodos residuales.

Por lo anterior debe darse una disposición o destino final a todos los lodos de las aguas negras que se produzcan en una planta de tratamiento. Como se sabe, los lodos activados sufren un proceso de estabilización que consiste en una digestión aeróbica o anaerobia, cuya finalidad es disminuir su potencial contaminante, y transformarlos en un producto estable, que pueda ser manipulado para su posterior eliminación. El principal problema que se presenta es la eliminación de aproximadamente 750 ton/día de lodo residual (Colín, 1991).

En México, los métodos de disposición utilizados son: basureros a cielo abierto, relleno sanitario, aprovechamiento como fertilizante, vertido al drenaje o a corrientes superficiales e incineración. Este provoca contaminación ambiental debido a los altos contenidos de materia orgánica, microorganismos patógenos, metales pesados y tóxicos orgánicos.

3.8.5.1 Vertido directo.

Puede realizarse en vertederos controlados o en el mar, en este último caso cuando existen facilidades para ello. Este método es económico pero poco común, debido a que depende de la disponibilidad de las masas de agua adecuadas que lo permitan. En algunas ciudades de la costa, los lodos se bombean a lanchones, ya sea crudos o digeridos, y se llevan mar adentro para verterlos en aguas profundas a suficiente distancia de la playa, para lograr una dilución y evitar sus malos efectos a lo largo de la costa. El vertido al mar presenta riesgos de contaminación química (metales pesados y elementos tóxicos), y microbiológica (microorganismos patógenos).

Los inconvenientes principales de los vertederos son la formación de los lixiviados que pueden controlar las aguas subterráneas y la producción de metano, si el proceso de tratamiento del lodo, no tiene una estabilización completa del mismo. Cuando se dispone de grandes extensiones de terreno, el enterrado de los lodos crudos es quizá el método más económico de disponer de ellos, porque elimina el costo de cualquier sistema de tratamiento. Sin embargo se usa poco. (Hernández, 1990).



3.8.5.2 Incineración

Este método es seguro desde el punto de vista microbiológico, pero supone una inversión excesiva y la producción de una contaminación atmosférica adicional. Además las cenizas obtenidas deben eliminarse a su vez, lo que puede llevarse a cabo

mediante su disposición en vertederos controlados o al mar (persistiendo el peligro de contaminación química) o mediante su utilización como abono agrícola; en este caso la

perdida de materia orgánica durante el proceso de incineración conlleva una reducción importante de las ventajas que representa este tipo de lodos como fertilizante y acondicionador de suelos (US Department of Commerce, 1989).

3.8.5.3 Relleno sanitario

El empleo de los lodos como material de relleno se limita casi exclusivamente a los lodos digeridos, los cuales quedan a la intemperie sin producir molestias por el olor que puedan considerarse serias o extensas. Los lodos deben estar bien digeridos y sin cantidades apreciables de lodos crudos o no digeridos, mezcladas con ellos. Ya sea mojado o parcialmente deshidratado, se pueden usar para rellenar terrenos bajos, tal como sale de los lechos de secado o de los filtros al vacío. Las lagunas que llegan a usarse son por lo regular poco profundas de (1-1.5 m). Los lodos se agregan en capas sucesivas hasta que la laguna queda completamente llena. Si la superficie que se va rellenar está lejos, hay que humedecer, las cenizas lo suficiente para suprimir el polvo y transportarla en camiones o carros de ferrocarril al lugar de disposición (Rosales, 1988).

3.8.5.4 Como fertilizante o acondicionador de suelos

El fango proporciona al suelo agrícola materia orgánica y nutrientes. La proporción de materia orgánica en el fango seco y su contenido de nutrientes depende de la procedencia de los fangos, así como de haber sido previamente estabilizados por digestión aeróbica o anaerobia. El fango líquido procedente del tratamiento primario y secundario contiene de 1 y 6.5 % de nitrógeno y entre 0.6 y 2.5 de fósforo sobre el peso total de los sólidos. Los fangos digeridos y secados al aire ven reducidos dichos contenidos al 2% de nitrógeno y 1.5 % de fósforo. Una de las desventajas que se llegan a presentar al usar estos lodos como fertilizante es que se pueden encontrar trazas de elementos pesados, provocando una contaminación a los suelos. Los metales más peligrosos encontrados en los lodos son el, cadmio y el mercurio.

En cualquier caso, cuando el fango se aplica líquido, debe limitarse al cultivo a vegetales que no se consumen crudos o que no están en contacto con el suelo, también debe excluirse la presencia de animales en pastos a los que se aplica el fango líquido. Los microorganismos patógenos tales como las bacterias, virus, protozoos, trematodos, céstodos y nemátodos, están presentes siempre en los lodos.



4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Descripción del sistema de tratamiento estudiado

El sistema de tratamiento estudiado se localiza en la carretera México-Querétaro, en el Estado de México. Está conformada de acuerdo con el esquema de una planta de lodos activados convencional, en la que eventualmente se le adicionaban al tanque de aireación y al sedimentador secundario, reactivos químicos para provocar la coagulación y floculación de los organismos filamentosos que presentaban sobre crecimientos temporales, lo que provocaba la disminución de la eficiencia del tratamiento de la planta.

4.2 Programa de muestreo y análisis físicoquímicos

Las muestras se recolectaron en recipientes de polietileno de alta densidad, lavados con ácido nítrico al 10%, dejando el material sumergido durante 24 horas para eliminar posibles trazas de metales y lavados tres veces con agua desionizada (Beatley y Gardiner, 1977).

Las muestras recolectadas se trasladaron al laboratorio en una hielera y se almacenaron a una temperatura de 4°C para evitar posibles alteraciones durante el traslado. El tiempo que transcurrió entre la toma de las muestras y su análisis en ningún caso sobrepasó las 24 horas.

En el laboratorio, las muestras para la determinación de los metales pesados, se acidificaron a pH 2 con ácido nítrico (Taylor, 1989; APHA, AWWA, WPCF, 1992)

La frecuencia de los muestreos para la determinación del destino de los metales fue, inicialmente, diario durante una semana y posteriormente una vez por semana, dos veces. La frecuencia del muestreo para la especiación fue una vez por semana durante un mes (tabla 7).

Tabla 7. Programa de muestreo en la planta de tratamiento de aguas residuales (muestras compuestas).

Esquema de Muestreo					
Análisis Físicoquímico					
Temperatura, Alcalinidad, SST, SSF, SSV, Concentración de metales pesados, DQO, pH					
ZONAS DE MUESTRA					
	INFLUENTE	SEDIMENTADOR PRIMARIO	AERADOR	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	EFLUENTE
	I	II	III	IV	V
TOMA DE MUESTRAS					
08:00 a.m.	M1 - 1	M1 - 2	M1 - 3	M1 - 4	M1 - 5
12:00 a.m.	M2 - 1	M2 - 2	M2 - 3	M2 - 4	M2 - 5
06:00:00 p.m.	M3 - 1	M3 - 2	M3 - 3	M3 - 4	M3 - 5
MEZCLA	MR - 1	MR - 2	MR - 3	MR - 4	MR - 5

M1 a M3: son muestras individuales



MR: denota la muestra compuesta por las 3 muestras individuales, misma que fue la que se analizó en todos los casos

La mezcla MR1, MR2, MR3, MR4, MR5, se le determinaron parámetros fisicoquímicos y concentración de metales totales. A la mezcla MR3 se le determinaron análisis microbiológicos. Y a la mezcla MR4 (Lodos reciclados del sedimentador secundario) se le realizó especiación de metales.

4.3 Determinación de parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos que se seleccionaron por su importancia dentro de la operación del sistema de tratamiento fueron: pH, temperatura, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y alcalinidad.

4.3.1 pH

Este parámetro es importante debido a su efecto sobre los microorganismos que intervienen en el proceso de los lodos activados, así como en la forma química en que se pueden encontrar los metales pesados.

Esto es, el pH determina si una especie microbiana es capaz de proliferar en un determinado ambiente y la rapidez a la cual se puede reproducir. La mayoría de los microorganismos no toleran pH por encima de 9.5 ni por debajo de 4.0 y generalmente el pH óptimo para el crecimiento es entre 6.5 y 7.5 (Metcalf and Eddy, 1979).

El pH se determinó con un potenciómetro portátil modelo HANNA HI 9025C de lectura digital a la centésima, con un electrodo combinado de vidrio-calomelano.

4.3.2 Temperatura

Todos los procesos físicos, químicos y biológicos involucrados en un sistema de tratamiento de aguas son afectados por la temperatura (Arceivala S, Laximinarayana, 1985).

De los factores físicos que afectan el crecimiento microbiano en cualquier ambiente, uno de los que más influencia tienen en la selección de las especies es la temperatura. Se ha observado que la rapidez de las funciones metabólicas de los microorganismos se incrementan o se disminuyen de acuerdo con el ámbito de la temperatura, y se les ha clasificado como criófilicos o psicófilicos (-2 a 30°C, óptimo 12-18), mesófilicos (20 a 45°C, óptimo 25-40) y termófilicos (45 a 75°C, óptimo 55-65) (Metcalf and Eddy, 1979).

Este parámetro se determinó con un termómetro portátil modelo HANNA HI 9143, graduado en décimas de grado centígrado.



4.3.3 Alcalinidad

La alcalinidad del agua es una medida de su capacidad para neutralizar ácidos, se debe principalmente a sales de ácidos débiles, contribuyendo también las bases débiles y fuertes. Los bicarbonatos representan la principal forma de alcalinidad, debidos a la acción de CO_2 sobre materiales básicos en el suelo. Otras sales de ácido débiles tales como los boratos, silicatos y fosfatos pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Algunos ácidos orgánicos poco resistentes a la oxidación biológica forman sales aumentando así la alcalinidad del agua. Este parámetro está íntimamente relacionado con el pH, ya que sus variaciones incidirán en el tipo y cantidad de alcalinidad presente en el sistema, característica de importancia cuando se incluya la precipitación química en el tratamiento de las aguas residuales (Metcalf and Eddy, 1979).

La alcalinidad se determina por la titulación de una solución valorada de un ácido mineral fuerte, a los puntos sucesivos de equivalencia de bicarbonato y el ácido carbónico, bien sea electrométricamente o por medio de indicadores. Para muestras que tienen un pH inicial arriba de 8.3, la titulación se lleva a cabo en 2 pasos, en el primero se usa fenoftaleína, la cual vira de color rosa a incoloro. El segundo paso de la titulación se lleva a cabo añadiendo anaranjado de metilo o algún otro indicador que funcione a un pH aproximado de 4.5.

4.3.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO se emplea para medir el contenido de materia orgánica que puede oxidarse empleando un agente químico. Este parámetro es de utilidad para la caracterización de aguas residuales municipales e industriales que contienen compuestos que son tóxicos para los microorganismos, por lo que, en general, la magnitud de este parámetro es mayor que la de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

La determinación se realizó aplicando el método colorimétrico, de acuerdo con los Métodos Estándares. Consistió en colocar 10 ml de muestra en un matraz (por duplicado), además de un control con agua destilada. Se adicionan 0.5 g de Hg_2SO_4 , 10 ml de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.25N) y 30 ml de H_2SO_4 concentrado. Los matraces fueron sometidos a digestión con reflujo por dos horas; se dejaron enfriar y se valoraron con sulfato ferroso amoniacal 0.1N y ferroína como indicador, hasta alcanzar un color rojo ladrillo. Finalmente para el cálculo de la DQO se aplica la ecuación:

Donde:

DQO = Demanda química de oxígeno (mg/l)

N = Normalidad de la solución de sulfato ferroso amoniacal

A = Volumen de titulante utilizado para el control

B = Volumen de titulante utilizado para la muestra



4.3.5 Sólidos suspendidos

Los sólidos totales son la materia que permanece como residuo después de evaporar y secar a 103-105°C una muestra de agua. Debido a la amplia variedad de materiales orgánicos e inorgánicos encontrados en el análisis para sólidos, las pruebas son de carácter empírico y relativamente simples de efectuarse. La naturaleza química y física del material en suspensión, el tamaño del poro del filtro, el área y el espesor del filtro, la cantidad y estado físico de los materiales depositados en él, son los principales factores que influyen en la determinación de los sólidos. Por lo tanto las determinaciones no están sujetas a los criterios usuales de exactitud (CIECCA-DGUAPC-SARH, 1977).

Sólidos Suspendidos Totales (SST): Porción de sólidos retenidos por un filtro.

Sólidos Suspendidos Fijos (SSF): Residuo de SST obtenido después de calcinar una muestra durante un tiempo y temperatura determinada.

Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV): Representados en la pérdidas de peso de la muestra en la calcinación. Son indicadores de la cantidad de materia orgánica presente en la muestra.

La determinación de los sólidos en suspensión es valiosa en los análisis de aguas residuales y en la operación de los sistemas para su tratamiento. Los sólidos en suspensión pueden sedimentar por medio de una floculación química o biológica.

Para la determinación de los sólidos suspendidos totales, el primer paso fue la filtración de la muestra al vacío. Se utilizaron filtros de fibra de vidrio (Whatman 934-AH de 24 mm de diámetro). El medio filtrante, junto con los sólidos que retienen, se someten a evaporación y secado en la estufa a 105°C durante una hora.

La determinación de sólidos suspendidos volátiles (SSV) se basa en el proceso de combustión en el cual la materia orgánica se convierte a CO₂ y agua. La temperatura se controla para prevenir la descomposición o volatilización de las sustancias inorgánicas, y la cantidad de materia orgánica se calcula en función de la pérdida de peso. La pérdida de peso se interpreta como el peso de la materia orgánica presente en la muestra

4.4 Especiación (Stover, Sommers y Silveira, 1992)

La mayoría de los estudios realizados sobre metales en lodos de aguas residuales se refieren a la concentración total, pero no evalúan las diversas formas en que se puede presentar el metal; por otro lado, la concentración de metales en un lodo procedente de la digestión de aguas residuales presenta una amplia variación de una planta a otra.

Las muestras de los lodos activados contienen partículas o materia orgánica, que en general requieren de un tratamiento previo al análisis, con objeto de reducir la interferencia de materia orgánica y convertir el metal asociado a las partículas a metal libre y de esta forma determinarlo por espectrometría de emisión (PLASMA).



En general se recomienda una digestión ácida; la digestión con HNO_3 , H_2SO_4 , HCl es adecuada para la materia orgánica fácilmente oxidable; en el caso de materia orgánica de difícil oxidación es necesario emplear $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, HNO_3 , HF para la digestión; si existen grandes cantidades de materia orgánica es útil una digestión seca.

Un método para evaluar la forma del metal en lodos de aguas residuales se determina recuperando los metales usando extractantes selectivos como ácidos, bases, sales y agentes complejantes. El uso de extracciones simples, es útil para determinar la distribución del metal en el lodo de agua residual. Esta técnica permite desarrollar un procedimiento secuencial de fraccionamiento capaz de determinar la cantidad y formas del metal en el lodo.

En esta parte se hizo una digestión en microondas previa, antes de llevarlo al Espectrómetro de Emisión plasma (IRIS Thermo Jarrel Ash Corporation USA ICP).

4.4.1 Metodología

Las muestras de lodo se tomaron directamente a la salida del reactor aerobio en recipientes de plástico y se almacenaron a 4°C hasta su análisis. Todas las extracciones se hicieron por duplicado. Se usó agua desionizada para preparar las soluciones y enjuagar el material.

Material y Reactivos

KNO_3 0.1
KF 0.5 M
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.1M
EDTA 0.1M
 HNO_3 1M
HCl 0.5 N

Agua desionizada

Vasos de precipitados de 1 l

Matraces aforados de 1 l

Tubos de centrifuga.

Equipo

Agitador de prueba de jarras

Centrífuga

Balanza granataria

4.4.2 Procedimiento experimental

Para evaluar la forma de los metales en lodos es necesario desarrollar un esquema de fraccionamiento preciso, capaz de recuperar metales en cada fase por separado. El procedimiento de extracción secuencial se adaptó para separar los metales en sus fracciones intercambiables, sorbidas, puentes orgánicos, carbonatos y sulfuros. Entre cada extracción el lodo residual se lavó con 25 ml de agua desionizada, se centrifugó y se descartó el sobrenadante, para remover el reactivo remanente y los metales presentes en el lodo residual de la extracción previa.



4.4.2.1 Primera extracción

Para obtener metales intercambiables se realizó una extracción con solución de KNO_3 1M, en equipo de prueba de jarras con agitación a 20-25 rpm, durante 16 hr, en una relación 50:1. Posteriormente se centrifugó a 10,000 rpm por 10 min (el sobrenadante se almacenó a 4°C para posterior determinación de metales), y los sólidos se recuperaron con 25 ml de agua, se centrifugaron a 10,000 rpm por 10 min, el sobrenadante se desechó y los sólidos pasan a la siguiente extracción.

4.4.2.2 Segunda extracción

La segunda extracción es para metales sorbidos y se utilizó con KF 0.5 M (pH 6.5), con agitación a 20-25 rpm, durante 16 horas y en una relación 80:1. Al término, se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se almacenó a 4°C y los sólidos se recuperaron con 25 ml de agua. Se centrifugó de nuevo a 10,000 rpm por 10 min, el sobrenadante se desechó y los sólidos pasaron a la siguiente extracción.

4.4.2.3 Tercera extracción

Esta extracción es para metales en puentes orgánicos. Se realizó con NaP_2O_7 0.1 M, con agitación a 20-25 rpm, durante 16 horas, y en una relación 80:1; se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se almacenó a 4°C y a los sólidos se les adicionaron 25 ml de agua. Se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se desechó y los sólidos pasaron a la siguiente extracción.

4.4.2.4 Cuarta extracción

Se realiza para obtener los metales con puentes de carbono. Se utilizó EDTA 0.1M (pH 6.5), se agitó a 20 -25 rpm, durante 8 horas, en una relación 80:1. Se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se almacenó a 4°C y a los sólidos se le adicionó 25 ml de agua. Se centrifugó de nuevo a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se desechó y los sólidos pasaron a la siguiente extracción.

4.4.2.5 Quinta extracción

Esta extracción se usó para la obtención de los metales con puentes de carbono (doble extracción). Se aplicó EDTA 0.1M, con agitación durante 8 horas y en una relación 80:1. Posteriormente se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se almacenó a 4°C y los sólidos se recuperaron con 25 ml de agua. Se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se desechó y los sólidos pasaron a la siguiente extracción.



4.4.2.6 Sexta extracción

Para metales en fracción de sulfuros se aplicó la extracción con HNO_3 0.1 M, con agitación lenta, durante 16 horas, y en una relación 50:1. Se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos. Se almacenó el sobrenadante a 4°C y a los sólidos se le adicionó 25 ml de agua. Se centrifugó a 10,000 rpm por 10 min. y se desechó el sobrenadante.

Todas las muestras recolectadas de cada extracción se llevaron a analizar con el espectrómetro de emisión (PLASMA).

4.5 Espectrometría de Masa con fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS)

Este trabajo se enfocó primordialmente al Plomo, aunque se realizaron mediciones de otros metales, como Ca, Co, Fe, Cd y Cr. También se incluyó el análisis de arsénico, no obstante que no es un metal sino un elemento traza. Los elementos antes indicados fueron considerados de mayor interés por su alta toxicidad y problemas de contaminación que pueden generar por su presencia en los lodos y en las aguas residuales, independientemente de su uso, según la Normativa Mexicana.

La determinación del contenido metálico se realizó por la técnica de Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS) que se caracterizó por un bajo límite de detección y elevada precisión. Las muestras se analizaron por el método cuantitativo y por duplicado.

Es importante remarcar la técnica ICP-MS no es la más idónea para analizar el metal mercurio, si no se utiliza la generación de vapor frío. Sin embargo, es un metal relativamente libre de interferencias, porque tiene masa elevada, pero presenta algunos problemas:

No es muy sensible, en comparación con otros elementos de masas similares por ejemplo (Pb 208), debido a su alto potencial de ionización. Esto hace que no se formen abundantes iones Hg^+ .

Da problemas de memoria en el sistema de introducción de la muestra, lo cual obliga a trabajar con tiempos de limpieza y estabilización de la lectura altos o bien a emplear solución de limpieza específica para el mercurio. Trabajando con HNO_3 al 2% hay que limpiar bastante tiempo para recuperar el fondo después de pasar unos 10 ppb. Se limpia mejor con HCl o bien con HNO_3 más concentrado.

No es nada estable en concentraciones bajas y aún menos en recipientes de plástico, aunque es posible estabilizarlo con KMnO_4 . Los patrones se deben preparar en material de vidrio y analizar sin demora. Si se guardan mucho sin estabilizar es muy probable que el mercurio ya no exista en solución. Zonificar puede, en algunos casos, ayudar a desprenderse el Hg de las paredes del recipiente.

Otro elemento que también presentó problemas para su análisis por Espectrometría de Masas con Fuente Acoplada Inductivamente (ICP-MS) es el arsénico, que tiene interferencias con el Cl. Según la bibliografía el As 75 en ICP-MS se interfiere con el Cl



por lo que existe la posibilidad de que las concentraciones no correspondan al arsénico sino al polinomio de Ar y Cl.

Por todo lo expuesto y por las dificultades que presentaron las determinaciones de As por ICP-MS, consideramos que los resultados en este trabajo pueden presentar variación al evaluar las concentraciones de este elemento.

4.6 Destino de los metales

Para evaluar el destino de los metales en agua, en especial el plomo, a través de los componentes del sistema estudiado, como son influente, sedimentador primario, reactor de aireación, sedimentador secundario y efluente, los metales se analizaron aplicando una digestión ácida con HNO_3 en Microondas antes de llevarlos al Espectrómetro de Emisión plasma (IRIS Thermo Jarrel Ash Corporation USA ICP). En estas muestras también se hicieron mediciones de pH, temperatura, DQO, Alcalinidad, sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.

4.7 Digestión de lodos

Para el análisis de los metales pesados en lodos o sedimentos, fue necesario poner la muestra en solución, exceptuando las técnicas de medida directa en muestras sólidas como son el análisis por Fluorescencia de Rayos X y el de Activación Neutrónica (Bem y Ryan, 1985 ; Leyden et al., 1985). Existe un gran número de métodos para la digestión de sedimentos los cuales se clasificaron en dos grandes grupos, los basados en la fusión alcalina y en la digestión ácida que ha sido el método elegido en este trabajo.

Si bien varios de ellos son muy parecidos, al utilizar un tipo concreto de digestión dependieron de la composición de la muestra, lo que hace muy difícil a priori predecir cual será el método más adecuado, porque deberán ensayarse distintas posibilidades a fin de establecer un método que sea lo más rápido y simple posible, introduciendo una menor contaminación al utilizar varios reactivos y que también presente fiabilidad y repetibilidad a la hora de realizar la digestión.

Dada la importancia de la elección de los ácidos, cabe indicar que en líneas paralelas el HNO_3 es uno de los más utilizados para digerir carbonatos, el HF para silicatos y el HClO_4 , cuando existe materia orgánica, la mezcla de los tres tipos de ácidos es interesante especialmente para la descomposición de sedimentos altos en silicato. El uso de la mezcla de los ácidos HClO_4 - HNO_3 -HF consigue la descomposición total de los silicatos (Jarvis *et al.*, 1992 ; Schramel *et al.*, 1996). El HNO_3 usado con el HF o con el HClO_4 proporciona una buena extracción de metales pero no disuelve completamente los silicatos, destruyendo la materia orgánica y disolviendo todo el precipitado de metales absorbidos a la vez que extrae en cierta cantidad metales de la malla (Casas, 1989).



Haciendo un breve repaso a los métodos y técnicas utilizadas cabe indicar que actualmente es corriente el uso de la digestión en microondas, puesto que este sistema cumplió con los objetivos de tiempo, seguridad, repetibilidad, y permite digerir mayor

número de muestras cada vez y son menores las pérdidas de los elementos volátiles (Wie *et al.*, 1997). Algunos de los tipos de digestiones más utilizados son los basados en los métodos EPA 3050 Y 3051 ambos multielementales y muy similares.

La mezcla de los ácidos nítrico y fluorhídrico fue adecuada para obtener buenos resultados en una gran variedad de elementos incluyendo el Al, Si, Fe, Ti, V, Mn, Ni, Co, Cr, Cu y Zn. Así mismo la mezcla de estos ácidos proporcionó también excelentes recuperaciones de los elementos (Friese y Krivan, 1995). Estos autores han descrito, que con la mezcla ácido nítrico, ácido clorhídrico las extracciones son precisas y exactas en la determinación de los metales As, Cu, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V, Zn mientras que otros presentaron bajas recuperaciones como el Fe, Cd, Co y Sb en sedimentos de río certificados. En nuestro estudio se utilizó los ácidos nítrico y clorhídrico combinados para la digestión y se uso un microondas durante 20 minutos.

4.8 Análisis microbiológicos

Se realizaron análisis para la cuantificación o identificación de los principales grupos de microorganismos que, como ya se mencionó, se encuentran por lo común en los sistemas de lodos activados. Dichos análisis se dividieron en tres tipos, como se muestra en la Fig. 3:

- Aislamiento, identificación y cuantificación de bacterias
- Aislamiento e identificación de protozoarios.
- Aislamiento e identificación de hongos.

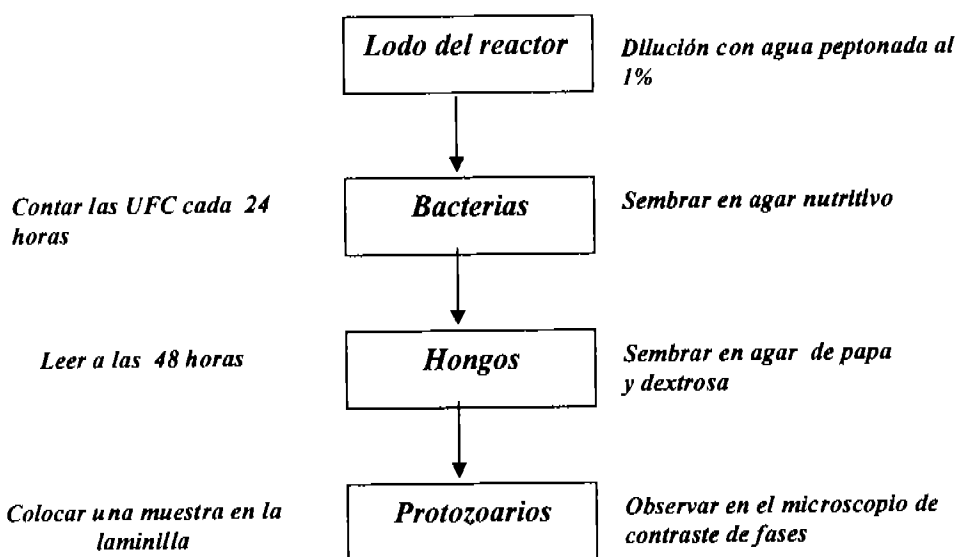


Figura 3. Diagrama para la determinación de las poblaciones microbiológicas.



4.8.1 Cuantificación de las bacterias

Este grupo se desarrolla óptimamente entre 20 y 37°C, en condiciones aerobias y presentan morfologías diversas que incluyen formas esféricas (cocos) y de bastón (bacilos), que pueden ser Gram (+) o Gram (-).

No se pretendió cuantificar todos los tipos de bacterias presentes en las muestras, ya que la variedad de especies existentes implica una diversidad muy extensa en sus requerimientos nutricionales y medio ambientales. De esta forma, se cuantificaron las bacterias presentes de manera general como número de organismos/ml. Esta determinación se llama "cuenta viable total" o "cuenta estándar en placa" o "cuenta en placa de heterótrofos" (Collins, 1989).

4.8.1.1. Metodología

Se tomaron muestras de 150 ml del reactor de aireación de la planta y se transportaron al laboratorio en hielo. Se colocaron en un vaso de licuadora esterilizado y se homogenizaron durante 30 segundos. De esta muestra se transfirieron 10 ml a un matraz de 250 ml con 100 ml de Caldo de Infusión de Cerebro-Corazón (BHI), se homogenizó bien la mezcla y de ahí se transfirió 1 ml a un tubo con 9 ml de solución salina isotónica o agua peptonada, para obtener una dilución de 1:10. Posteriormente se continuó con las diluciones decimales en serie, tomando 1 ml del primer tubo y llevándolo a 9 ml de diluyente, y así sucesivamente, hasta completar 10^{-6} .

De cada una de las diluciones anteriores, se tomaron porciones de 0.1 ml que se colocaron en el centro de una placa de Agar para Cuenta Estándar, dispersando la muestra con movimientos circulares. Se dejaron secar y se incubaron invertidas a 35°C, durante 24 horas. Una vez pasado este tiempo se realizó el conteo de las colonias y se calcularon los resultados en términos de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) por ml (APHA, AWWA, WEF, 1995).

Para el aislamiento e identificación de las bacterias, se seleccionaron las colonias perfectamente aisladas y que presentaban características morfológicas específicas y diferenciales. Estas colonias se sometieron a pruebas de identificación primaria (tinción de Gram y motilidad) y después a pruebas bioquímicas específicas para géneros según (Cowan, 1985). Una vez aisladas e identificadas las cepas, se almacenaron en agar nutritivo inclinado, en refrigeración a 4°C.

4.8.1.2 Comportamiento bacteriano con metal Pb (700 y 2100 ppm)

Para estas pruebas, se tomaron asadas de las cepas y se transfirieron a matraces con caldo nutritivo, que se colocaron en baño maría con agitación para obtener un inóculo suficiente. De este inóculo se traspasaron 3 asadas a matraces de 250 ml con 200 ml de caldo BHI, y se adicionaron las concentraciones de 700 ppm y 2100 ppm de Pb ($PbNO_3$), además de un testigo positivo (inóculo sin plomo).



Los matraces se pusieron en agitación y baño María durante 8 horas, tomando alícuotas de 1 ml, cada 30 minutos y sembrando 0.1 ml de diluciones decimales (1/10, 1/100,.....,1/1000000) en placas de agar nutritivo. Las placas se incubaron a 37°C durante 24 a 48 horas (ver figura 4). La sobrevivencia se estimó en términos de UFC/ml.

4.8.2 Aislamiento e identificación de los hongos

El análisis para la determinación de los tipos de hongos se realizó por la técnica de siembra en placa usando Agar de Dextrosa y Papa. Las placas se incubaron a 25°C, durante 72 o más horas. Las colonias aisladas se resembraron en placas de Agar de Dextrosa y Papa, se incubaron de igual manera para obtener cultivos puros. Con estos cultivos se procedió a realizar microcultivos para la identificación de los géneros, de acuerdo con las técnicas detalladas en el Manual de Microbiología, del IPN (1975).

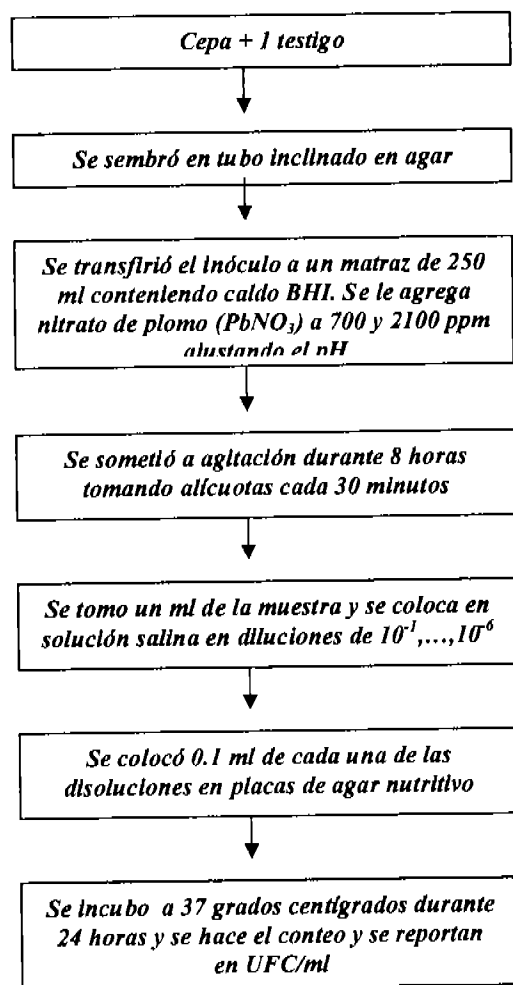


Figura 4. Metodología para la determinación del comportamiento bacteriano ante la presencia de plomo a 700 y 2100 ppm.



4.8.3 Aislamiento e identificación de los protozoarios

El procedimiento para este análisis no involucró cultivo, sino la identificación en una muestra en fresco, con tinción de Azul de Metileno y observación de la morfología bajo el microscopio de contraste de fases. La identificación se hizo en base a (cilios y flagelos).



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Metales

Los resultados de las determinaciones de los metales en el agua a lo largo del sistema, se muestran en la tabla A-1 del anexo, y en la tabla 8 los valores promedios de las mediciones realizadas en cada una de las muestras compuestas (MR) y en la tabla 9, las eficiencias de remoción de los metales, global y particular de cada uno de los elementos que conforman la planta

Tabla 8. Destino de los metales en muestras de aguas a través de la planta de tratamiento

METALES TOTALES	INFLUENTE	SEDIMENTADOR PRIMARIO	REACTOR AIREACION	SEDIMENTACION SECUNDARIO	EFLUENTE FINAL
Pb	38.288	13.64	4.54	4.2	2.8
Fe	117.2 ± 0.07	76.96	1760.11	31	29.6571
Ca	3877.11428	3486.33	4563.74	3826.7471	3359.1142
Co	1.57	1.52	4.5	1.24	1.17
Cr	8.22	6.73	26.42	3.7	3.62
Cd	3.14	2.82	2.6	N/D	N/D
As	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

NOTA: Los valores están expresados en ppm

Tabla 9. Eficiencias de remoción de los metales en el agua

Parámetro	EFICIENCIA DE REMOCIÓN, %				
	Sedimentador primario	Reactor aerobio	Sedimentador secundario	Efluente	Global
Pb	64.37	67.71	7.48	33.33	92.68
Fe	34.33	-	98.23	7.55	74.69
Ca	9.82	-	20.53	7.37	13.36
Co	3.18	-	72.44	5.64	25.47
Cr	18.12	-	85.99	2.16	55.96
Cd	10.19	7.8	ND	ND	17.19

ND: No detectado

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 8 se aprecia, como era de esperarse, que conforme el agua avanza por el tren de tratamiento, los metales tienden a disminuir sus concentraciones; sin embargo, esto no sucede con el Fe, Ca y Cr, cuyas concentraciones se incrementan en el reactor de aireación y con excepción del Cr, en el efluente de la planta. Esto puede ser resultado de las adiciones de reactivos químicos (sales de Fe, Ca y polímeros orgánicos) los cuales, con cierta frecuencia, se utilizan para provocar la coagulación-floculación y así lograr la calidad de agua deseada en el efluente.



Las principales razones de lo anterior, se debe a las altas concentraciones de metales en el agua influente a la planta, mismas que según la información presentada en la tabla 10 y como más adelante se discute, inhiben el crecimiento de la población bacteriana dentro del reactor. Otro aspecto que también contribuye en las altas concentraciones medidas en el reactor, es la fracción de lodos recirculados procedentes del sedimentador secundario, en el que se concentran todos los metales.

Tabla 10. Concentraciones límites de contaminantes para el proceso de lodos activados (MOP/8, 1977)

Contaminante	Concentración,mg/l	
	Remoción de material orgánico	Nitrificación
Aluminio	15 to 26	
Amonio	480	
Arsénico	0.1	
Boro	0.05 to 100	
Cadmio	10 to 100	
Calcio	2500	
Cromo (hexavalente)	1 to 10	0.25
Cromo (trivalente)	50	
Cobre	1.0	0.005 to 0.5
Cianuros	0.1 to 5	0.34
Fierro	1000	
Plomo	0.1	0.5
Manganeso	10	
Magnesio		50
Mercurio	0.1 to 5.0	
Niquel	1.0 to 2.5	0.25
Plata	5	
Sulfatos		500
Zinc	0.08 to 10	0.08 to 0.5
Fenoles		
Phenol	200	4 to 10
Cresol		4 to 16
2-4 dinitrofenol		150

En cuanto a la eficiencia de remoción de los metales, de los datos de la tabla 9, puede observarse que, de manera global, la planta opera con una eficiencia aceptable, particularmente en lo que se refiere al Pb, Fe y Cr. En lo que concierne a las unidades que conforman la planta, las eficiencias de remoción de los metales están asociadas al pH del agua lo cual incide en sus formas químicas y por ende en sus solubilidades. Por su parte, el efecto que produce sobre los metales pesados es que, en niveles por



debajo de 4.5 se hallan en forma soluble y su toxicidad se incrementa, mientras que a pH básicos, tienden a precipitar y por ende, a disminuir su toxicidad (Kovar K, 1994).

Por ejemplo, como puede observarse en la tabla 9, más del 50% del contenido de plomo en el influente se remueve en el sedimentador primario. Esta remoción de metales durante la sedimentación primaria ha sido reportado por (Brown *et al*) para plomo, la remoción fue de 60 a 70 % pero en contraste con Cd y Cu la remoción fue baja. Esto era de esperarse, ya que la mayoría de las veces, el pH medido en el agua que ingresaba a la planta, como puede observarse en la figura 5, fue cercano a 7 y el plomo, bajo esta circunstancia, tiende a precipitar. Lo mismo puede decirse de los demás parámetros, con excepción del calcio, que bajo esas condiciones de pH permanece en el agua en forma de bicarbonato, la cual es una de sus formas solubles.

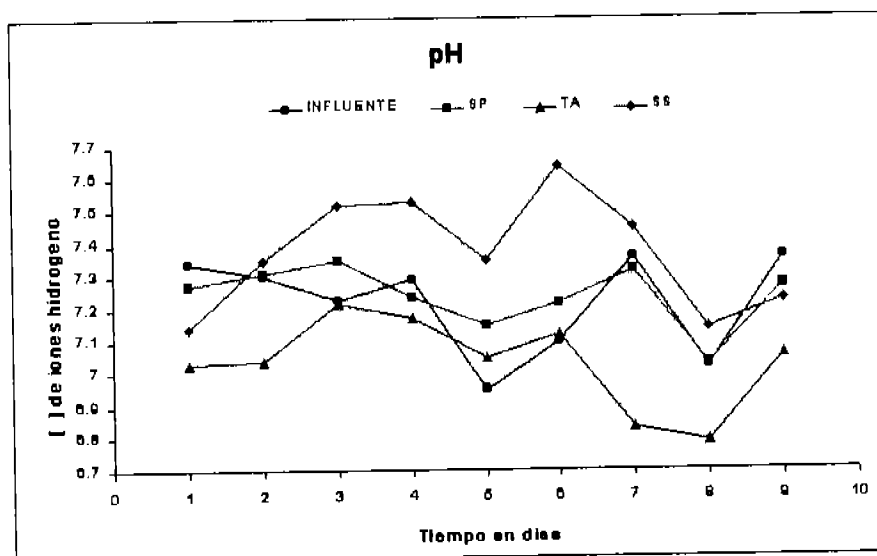


Figura 5. Comportamiento del pH en las unidades que componen la planta de tratamiento.

En lo que se refiere al sedimentador secundario, sus altas eficiencias de remoción están íntimamente relacionadas con los procesos de coagulación-floculación y sedimentación usados en la planta.

5.2 Especiación química del contenido de plomo en los lodos.

Para estimar la removilización de los metales pesados, la técnica de especiación química nos da información sobre su movilidad en los sistemas acuáticos; es decir, permite estudiar las diferentes formas químicas en la que se encuentra el metal y su comportamiento con respecto a la movilización y la biodisponibilidad.

Para la determinación de los metales en las diferentes fracciones que componen los lodos, se siguió una metodología similar a la cuantificación total de metales en el agua.

En la tabla 11 y en la figura 6, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las fracciones correspondientes a la extracción secuencial. En dicha tabla, se puede



observar que dada la predominancia de las fracciones intercambiables, las diferentes especies químicas metálicas, por su inestabilidad, tienden a movilizarse fácilmente del lodo y transportarse a la columna de agua, como en el caso del plomo, que tiende fácilmente a movilizarse debido a las formas químicas predominantes (puentes intercambiables y carbonatadas). Esta situación permite el transporte del plomo a la columna de agua bajo la acción de los ácidos débiles; lo cual puede suceder cuando se depositen este tipo de lodos en suelos ácidos

Tabla 11. Concentración de las fracciones de Pb en los lodos residuales de la planta de tratamiento de agua.

Fracciones de Pb en el reactor mg/lit o ppm

Puentes Intercambiables	Metales Sorbidos	Puentes Organicos	Puentes Carbonatos	2a Puentes Carbonatos	Fraccion de Sulfuros
5.712	0.172	0.920	0.328	0.568	0.096
0.092	0.128	0.180	1.204	4.040	0.200
0.164	0.960	6.104	6.148	0.460	0.196
0.148	0.160	0.152	0.160	0.176	0.160

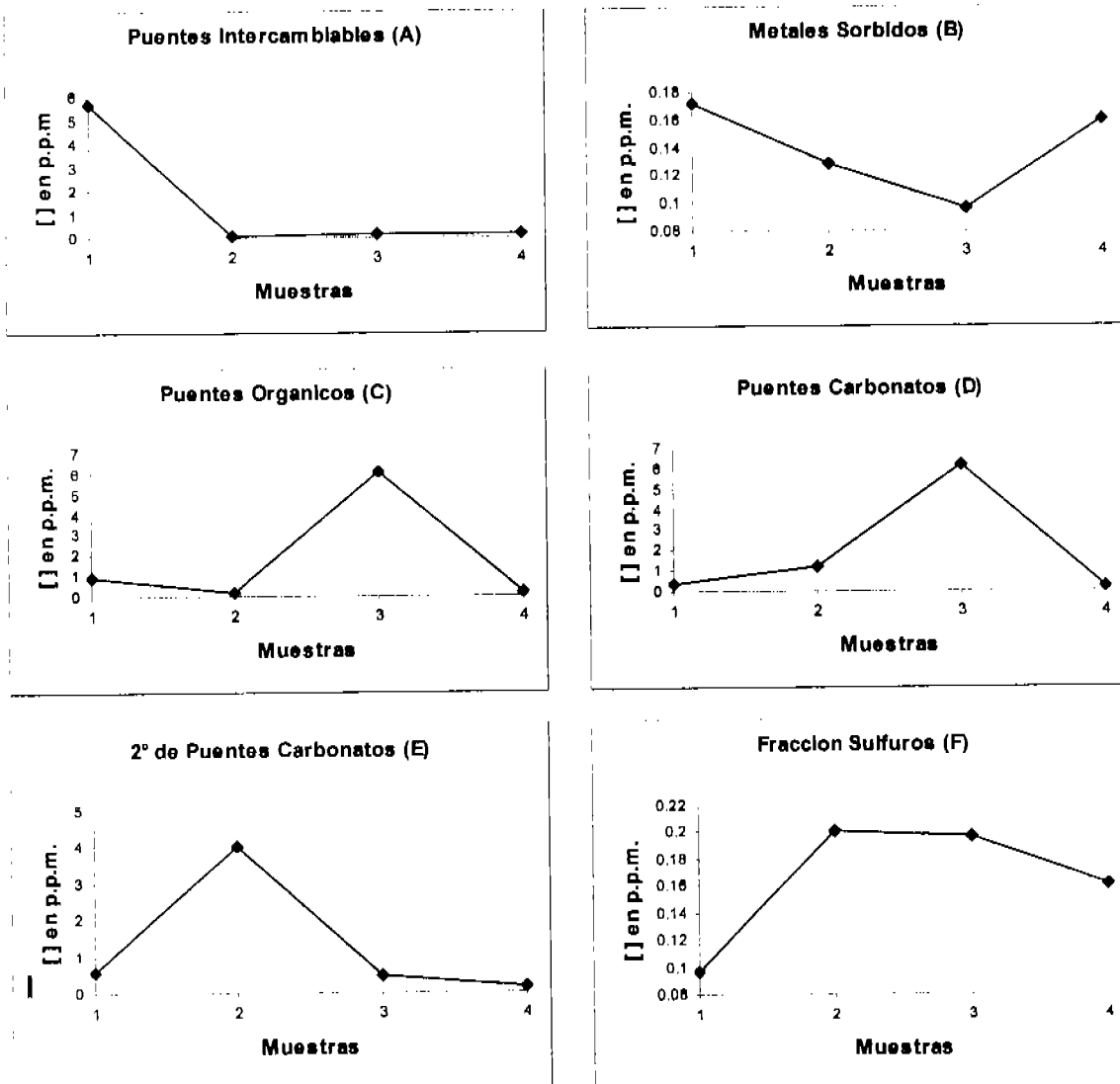


Figura 6. Especiación química del contenido de plomo en los lodos



5.3 Parámetros físicoquímicos

En cuanto a la temperatura, como se ilustra en la figura 7, esta se comportó de manera prácticamente uniforme a todo lo largo de cada uno de los sistemas de tratamiento, y las variaciones en el tiempo son mínimas, presentando una mínima de 19.5°C y una máxima de 21.5°C. En el influente a la planta de tratamiento se detectaron temperaturas ligeramente más elevadas, con una mínima de 22°C y una máxima de 23°C, excepto en el último muestreo en que descendió a poco menos de 21°C. En general, este parámetro se encontró siempre dentro del ámbito considerado como mesofílico (para los microorganismos) y adecuado para el funcionamiento de los sistemas de tratamiento estudiados; sin embargo, las magnitudes encontradas, favorecen la solubilidad de los metales. Este parámetro es importante para el metabolismo microbiano de un sistema de lodos activados ya que presenta la mayor actividad en verano, mientras que en invierno la actividad biológica es mínima y la eficiencia de remoción de materia orgánica disminuye (Gómez, 1993), en nuestro estudio la temperatura se mantuvo estable. En el caso de metales pesados, su absorción y liberación puede depender de la temperatura.

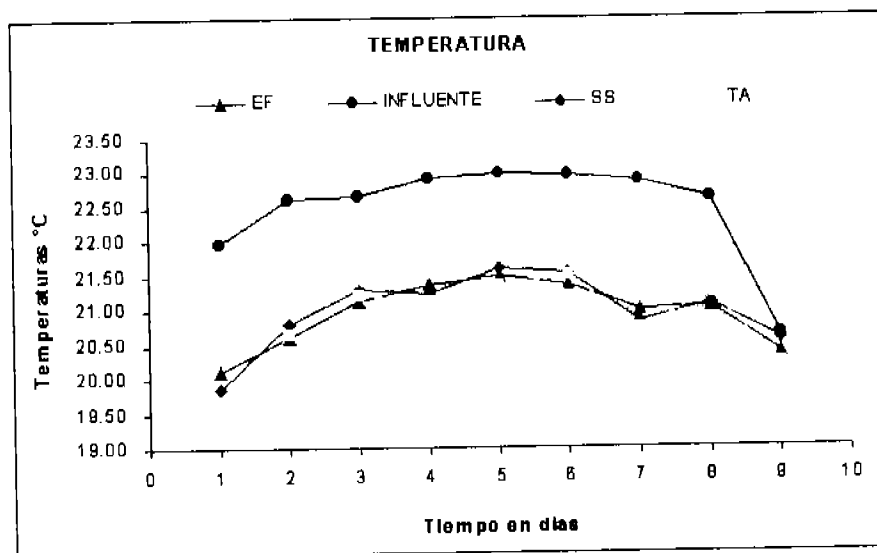


Figura 7. Temperatura en la planta de tratamiento de aguas residuales en los sitios de muestreo.

En lo que concierne a la alcalinidad dentro del sistema de tratamiento, como puede observarse en la figura 8, las concentraciones medidas, indican que no son un factor de inhibición para el proceso ya que las fluctuaciones en el ámbito de 100 a 300 mg/l, (concentraciones media a alta) según la literatura consultada (Metcalf & Eddy, 1979) no afectan al proceso de tratamiento.

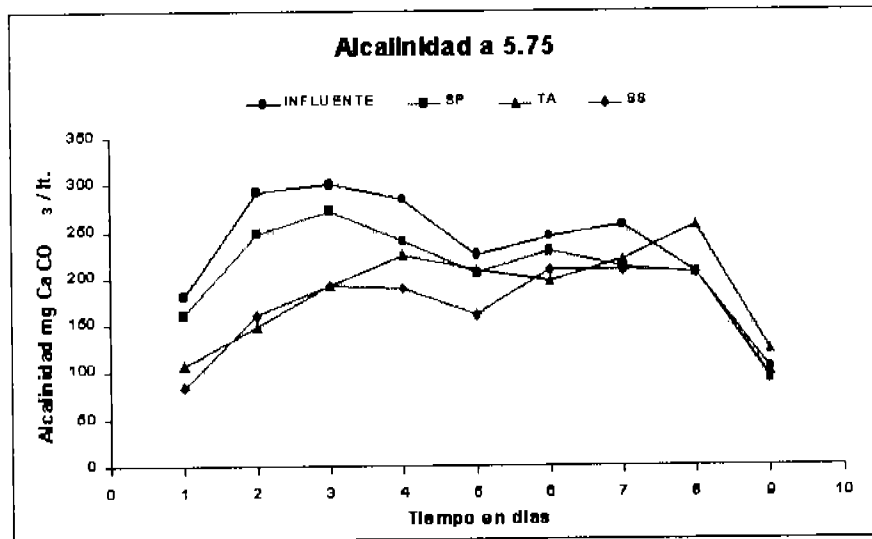


Figura 8. Alcalinidad en la planta de tratamiento.

En lo que respecta a la demanda química de oxígeno (DQO), los resultados de la mediciones realizadas se muestran en los gráficos de las figuras 9 y 10 y en la tabla 12, las eficiencias de remoción tanto de la DQO total como soluble. En las figuras, puede observarse las fuertes fluctuaciones de este parámetro que se tuvieron en el influente, y aunque la DQO promedio en este sitio estuvo constituida aproximadamente de partes iguales (45 % y 45 %) de las dos formas de DQO, la eficiencia de remoción global promedio, como se puede apreciar en la tabla 12, fueron bajas (67.75 % y 69.19 %, respectivamente) para las dos formas de DQO. Lo anterior corrobora el origen industrial de las aguas residuales que ingresan a la planta, cuya variabilidad en su composición, afecta de manera negativa a los microorganismos en el reactor (tanque de aireación) que llevan a cabo el tratamiento.

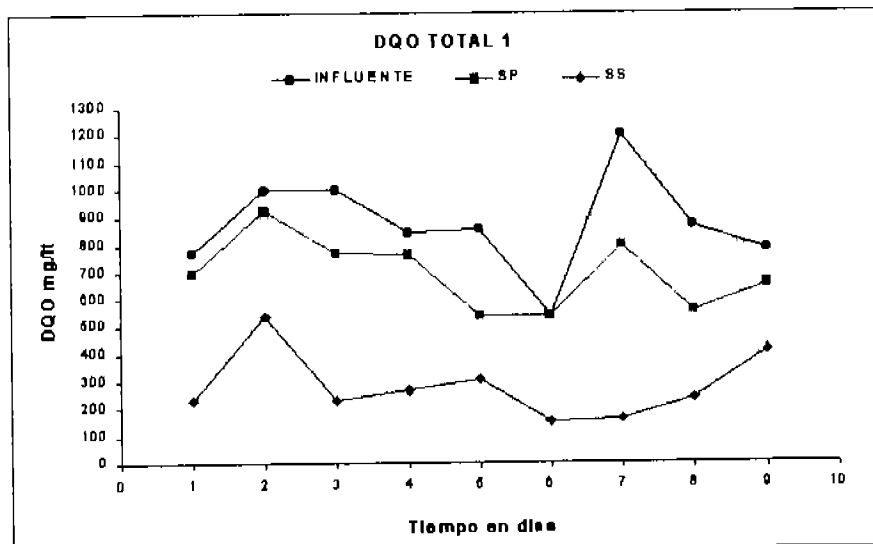


Figura 9. Demanda química de oxígeno total (DQO)

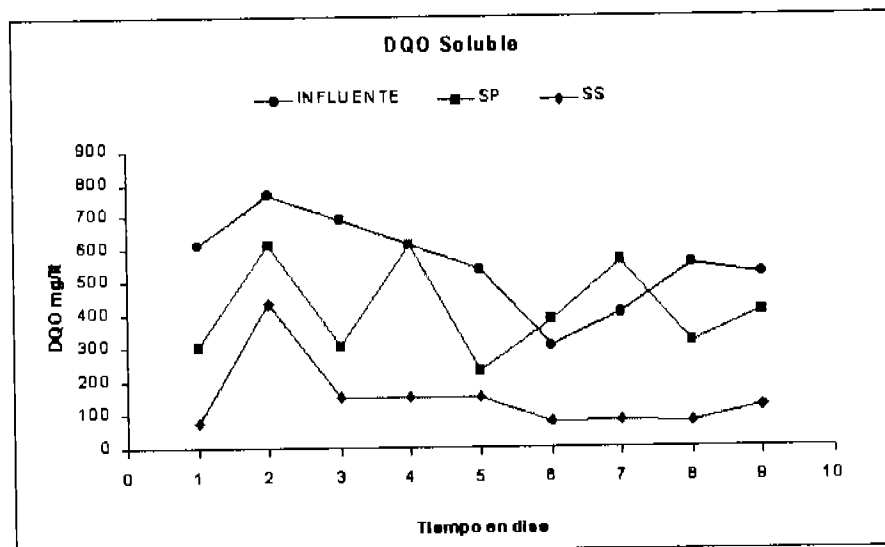


Figura 10. Demanda química de oxígeno soluble en la planta de tratamiento

Tabla 12. Eficiencias de remoción de DQO total y soluble en la planta de Tratamiento.

DQO total (promedio), mg/l			
Influente	Sedimentador primario	Sedimentador secundario	Eficiencia de remoción, %
872.28	719.5	281.27	67.75
DQO soluble (promedio), mg/l			
479.18	415.60	147.60	69.19

En lo referente a los sólidos, su composición en las aguas residuales, constituyen la base para decidir el tipo de tratamiento y control de la operación de las plantas de tratamiento, bien sean biológicos o fisicoquímicos. Para el caso aquí estudiado, en las figuras 11, 12 y 13, se muestran los gráficos correspondientes al comportamiento de los sólidos totales, volátiles y fijos dentro de la planta; en la figura 14 el comportamiento de estos parámetros dentro del reactor y en la figura 15, el comportamiento de los sólidos suspendidos volátiles, también dentro del reactor. En la figura 11, puede notarse cómo en la medida que transcurre el tiempo, los sólidos en el influente tienden a incrementarse y luego, a disminuir a partir del día 5. Esto era de esperarse, ya que, como se ha indicado con anterioridad, la composición del agua influente (domésticas e industriales) presenta grandes fluctuaciones en relación al tiempo; por la misma razón, como puede notarse en las figuras 12 y 13, los sólidos volátiles y fijos totales, siguen un comportamiento similar. Por otra parte cabe señalar, como se ilustra en la tabla 13, que aunque las concentraciones de los sólidos totales y volátiles, están dentro del ámbito de la concentración de estos parámetros medidos en las aguas de origen doméstico, los sólidos fijos totales (compuestos inorgánicos) están por arriba del límite establecido



para este parámetro. Esto confirma aún más, el origen de las características encontradas en las aguas residuales que ingresan a la planta.

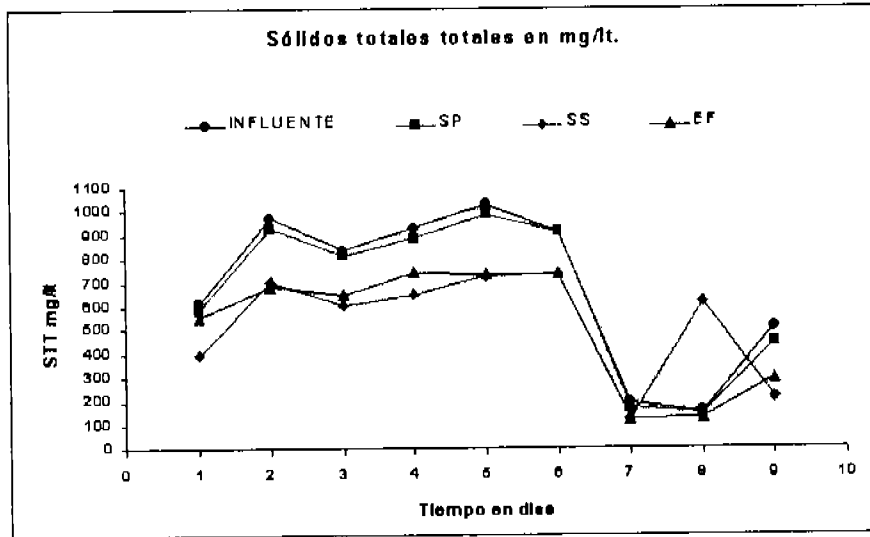


Figura 11. Comportamiento de los sólidos totales, mg/l.

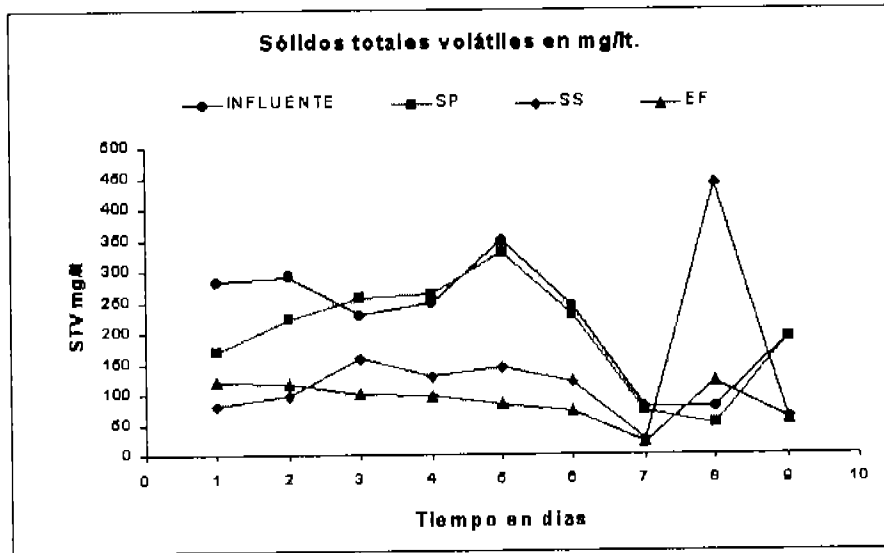


Figura 12. Comportamiento de los sólidos volátiles totales, mg/l.

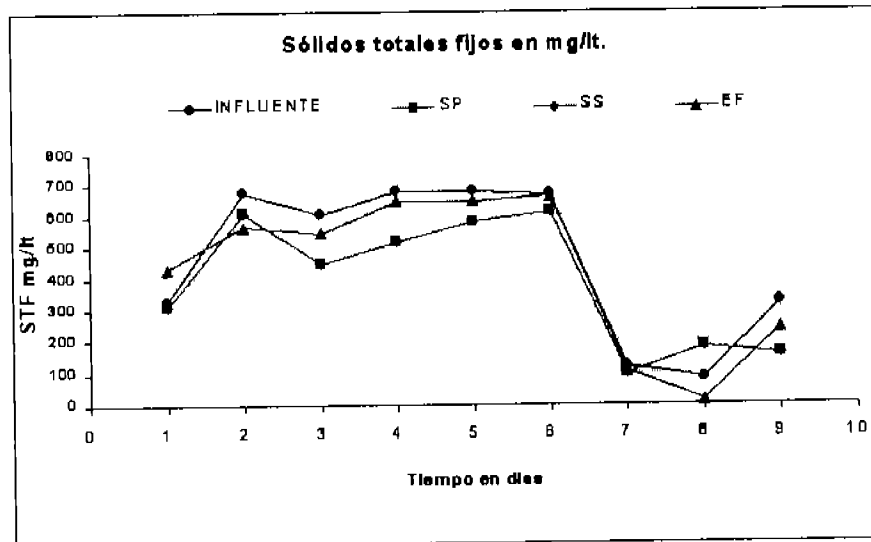


Figura 13. Comportamiento de los sólidos fijos totales, mg/l.

Tabla 13. Composición típica de sólidos en aguas residuales domésticas

Sólidos	Concentración, mg/l		
	Alta	Media	Baja
Totales	1200	720	350
Fijos	525	300	145
Volátiles	325	200	105

En lo concerniente al comportamiento de las diversas formas de sólidos dentro del reactor, las concentraciones medidas, como se ilustra en la figura 14, reflejan el efecto de la adición de los reactivos químicos; esto es, debería de esperarse encontrar concentraciones al menos similares a las del influente; por ejemplo, la concentración de los sólidos totales debería fluctuar entre los 600 y 1,000 mg/l y como puede apreciarse en la figura 14, las concentraciones medidas en el reactor, variaron entre los 2,500 y 3,250 mg/l. Otro aspecto que es conveniente aclarar, es lo relativo a la aparente incongruencia entre las concentraciones de los sólidos volátiles totales (SVT) y la de los sólidos suspendidos volátiles (SSV) mostrados en la gráfica 15; esto es, las concentraciones de los SVT en todos los casos deberían ser mayor que los SSV; sin embargo, no siempre fue así. Esto se debe a la adición de los polímeros orgánicos usados en el proceso de floculación.

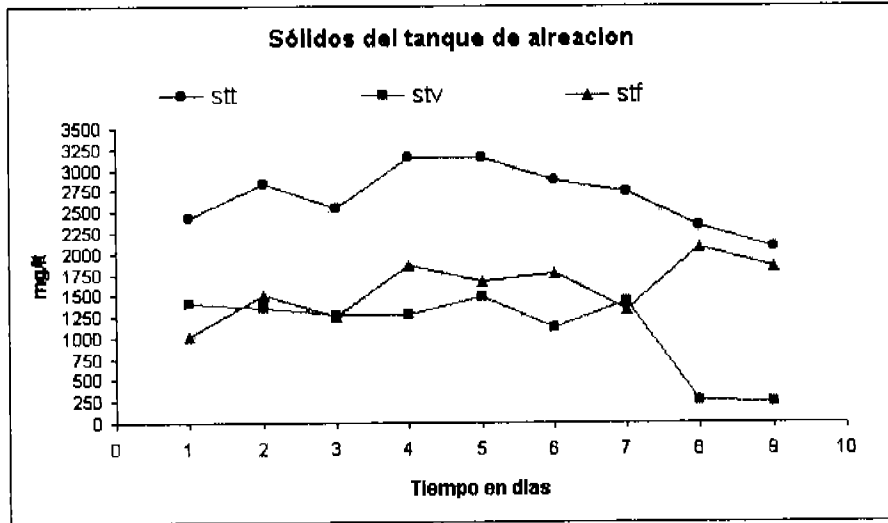


Figura 14. Comportamiento de los sólidos totales en el reactor, mg/l

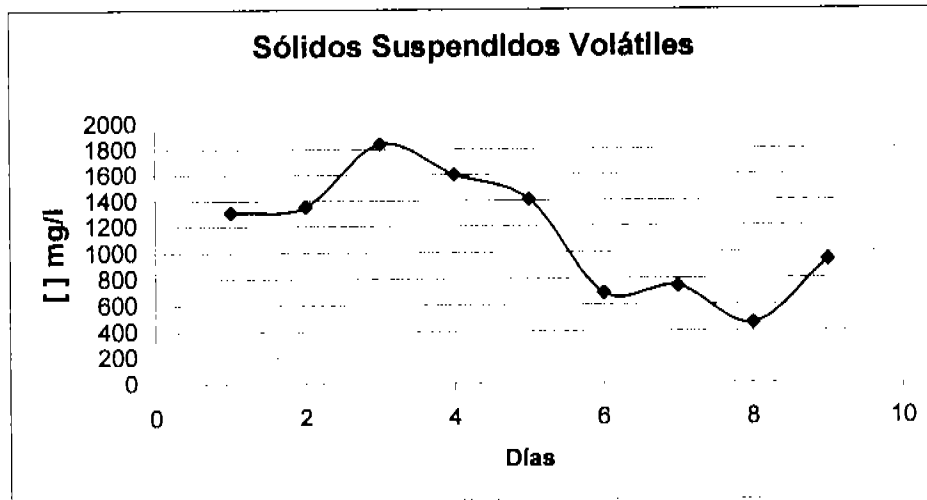


Figura 15. Comportamiento de los sólidos suspendidos volátiles en el reactor

Finalmente, en relación con los SSV en el reactor, la magnitud de su concentración, constituye un índice que denota el buen o mal funcionamiento del reactor y por ende de la eficiencia global de la planta. En relación con lo anterior, en la figura 15 puede apreciarse que la concentración de los SSV en el reactor no fue mayor a 1,840 mg/l, magnitud muy inferior al ámbito de concentración requerida (3,000 a 6,000 mg/l,



Metcalf & Eddy, 1979) para un funcionamiento adecuado de las plantas de lodos activados de flujo continuo y mezcla completa en el reactor.

5.4 Análisis Microbiológicos

Los análisis microbiológicos se realizaron únicamente en muestras tomadas del reactor de aireación.

5.4.1. Comportamiento bacteriano ante la presencia de Pb

Aunque en el estudio no se detectaron concentraciones muy elevadas de plomo en el reactor, de la literatura se sabe que en algunos tipos de aguas residuales, tales como industriales y domésticas, se presentan cantidades bastante elevadas de este metal, las cuales son transportadas a cuerpos de agua, como estuarios y presas en donde se bioacumulan en peces y otras especies, constituyendo un riesgo para la salud de los consumidores (Terrance J, Beveridge 1989).

También se sabe que algunas especies de bacterias son capaces de resistir a la inhibición o a los efectos dañinos de las sustancias tóxicas, entre ellas a los metales pesados, de manera que aún en concentraciones elevadas, pueden existir cierto número y tipo de bacterias, lo cual puede llevar a considerar el agua como segura sin serlo realmente.

Por esto se decidió evaluar el comportamiento de algunas cepas de bacterias aisladas del reactor de lodos activados, frente a elevadas concentraciones de plomo, para lo cual se seleccionaron valores de 700 y 2100 ppm. Los géneros de bacterias aisladas en el reactor fueron: *Zooglea spp*, *Bacillus spp*, *Pseudomonas spp*, *Sphaerotilus spp* y *Nocardia spp*.

Los recuentos en placa indicaron que, en promedio, el número de Unidades Formadoras de Colonias (que indirectamente se toman como bacterias) por mililitro de lodos es 179.5×10^4 . De acuerdo con información de la literatura, la masa bacteriana dentro de un reactor de lodos activados debe ser del orden de 10^{10} /g de sólidos en el licor mezclado, o sea 10^7 /mg de sólidos. Tomando en cuenta que el valor promedio de los sólidos suspendidos volátiles en el reactor fue de 1.49 mg/L, quiere decir que en esa masa de lodos debe haber una masa bacteriana equivalente a 1.49×10^8 . Sin embargo, al hacer la comparación se observa que el contenido de bacterias en el reactor de la planta es considerablemente más bajo que el que debería haber.

Este dato nos habla de que la eficiencia de la degradación está severamente disminuida, como ya se discutió en el capítulo 5.1.



Tabla 14. Recuento de la cantidad de organismos presentes en el reactor

CONTEO BACTERIANO EN EL REACTOR

Muestra	UFC/ML
1	61.5×10^4
2	43.5×10^4
3	126×10^4
4	276×10^4
5	39.5×10^4
6	40×10^4
7	67×10^3

En cuanto al comportamiento frente a concentraciones elevadas de plomo, los resultados se graficaron para cada una de las cepas aisladas, y se muestran en las siguientes figuras:

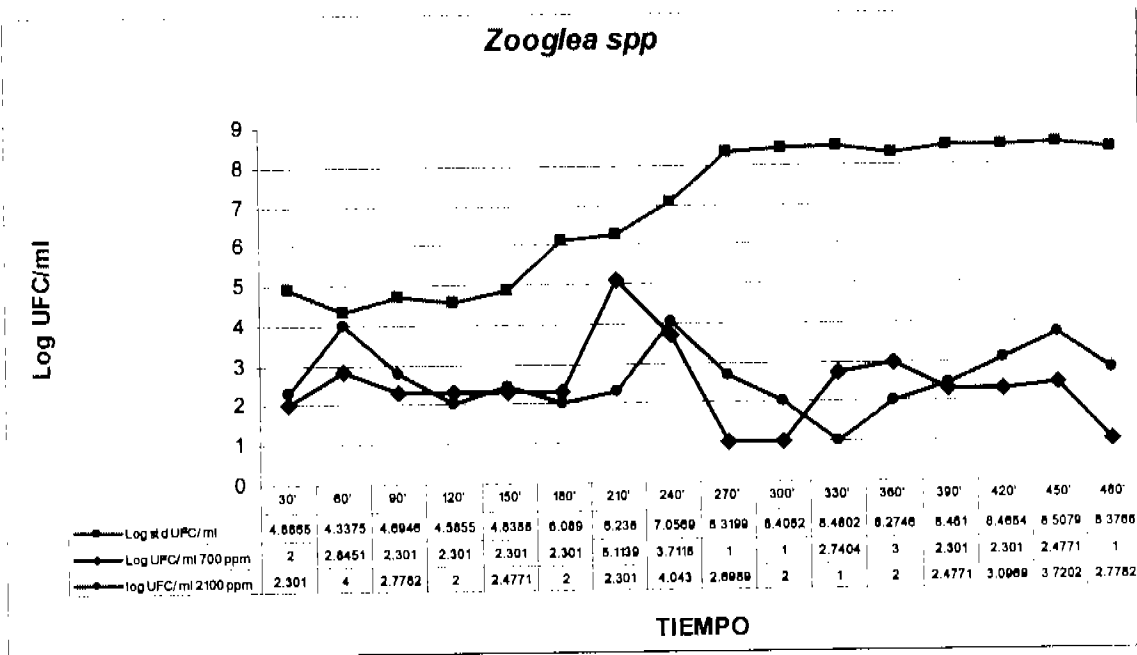


Figura 16. Inhibición de *Zooglea spp.* con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en lodos activados

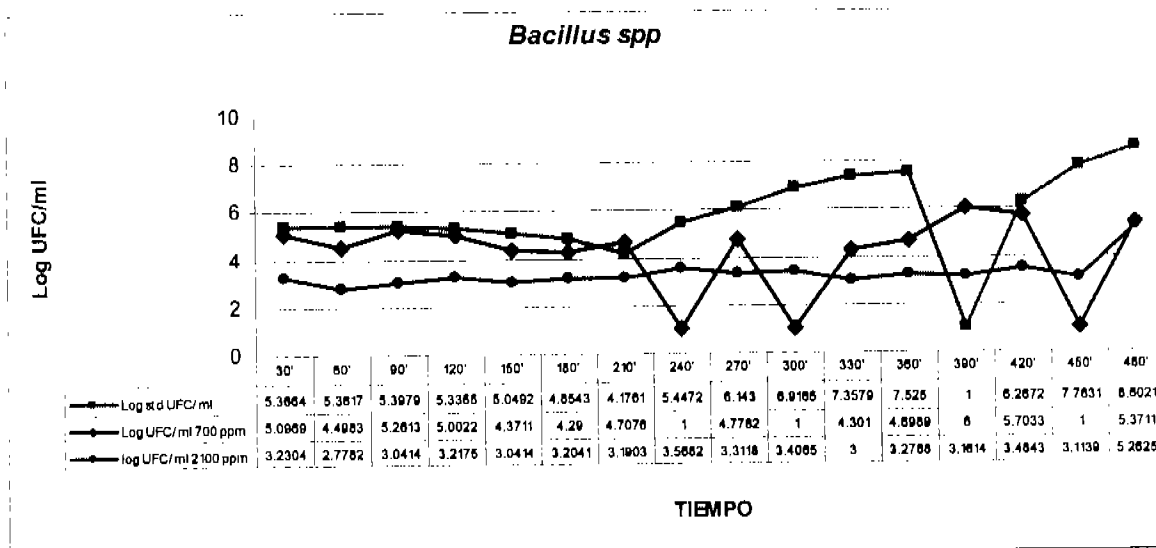


Figura 17. Inhibición de *Bacillus spp.* con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en lodos activados

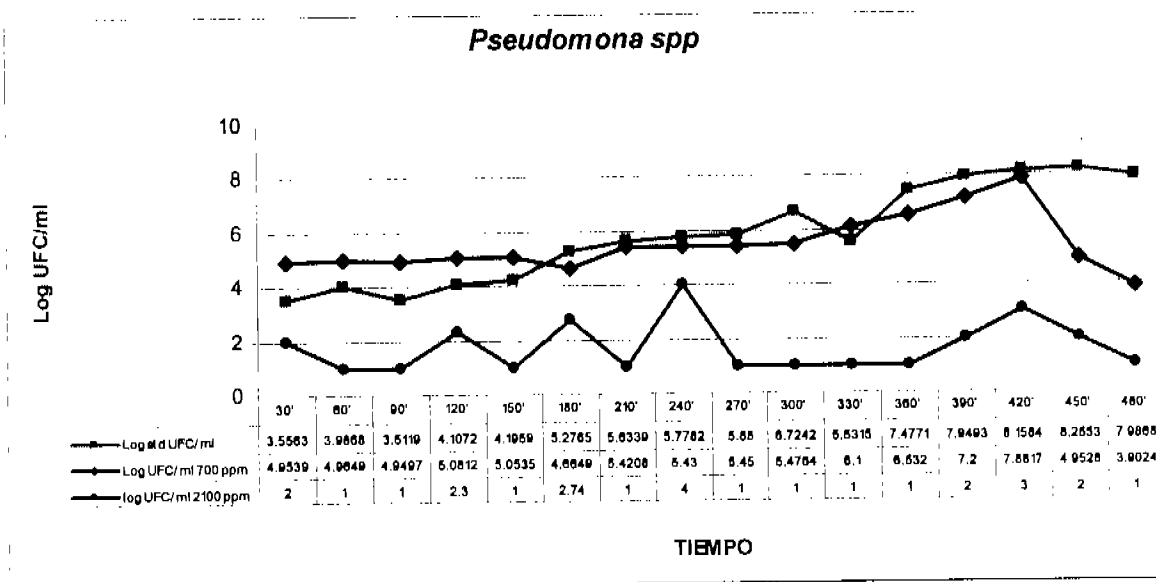


Figura 18. Inhibición de *Pseudomonas spp.* con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en lodos activados

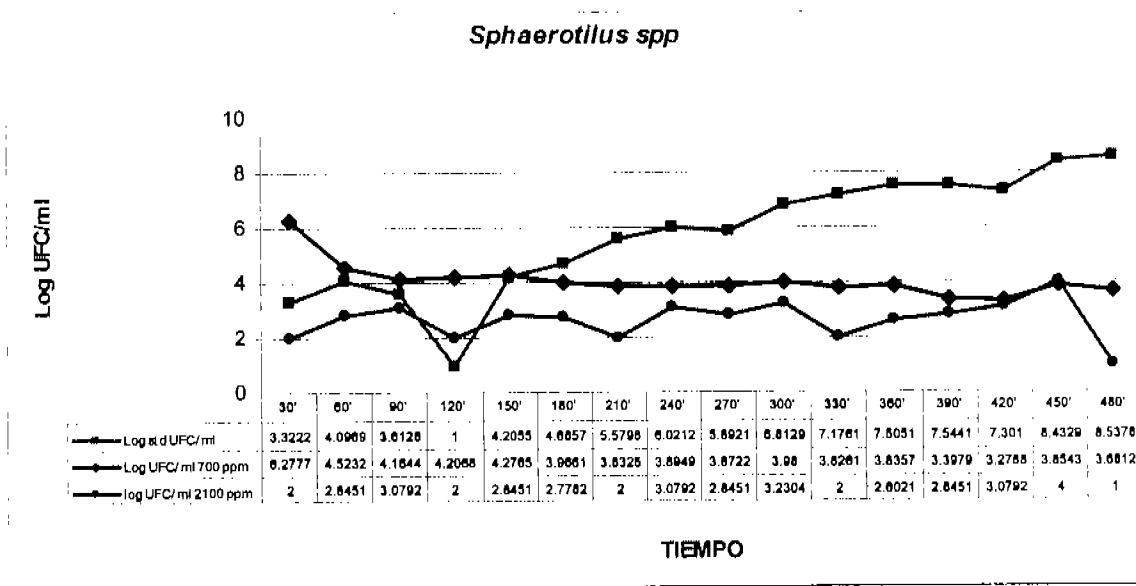


Figura 19. Inhibición de *Sphaerotilus spp.* con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en lodos activados

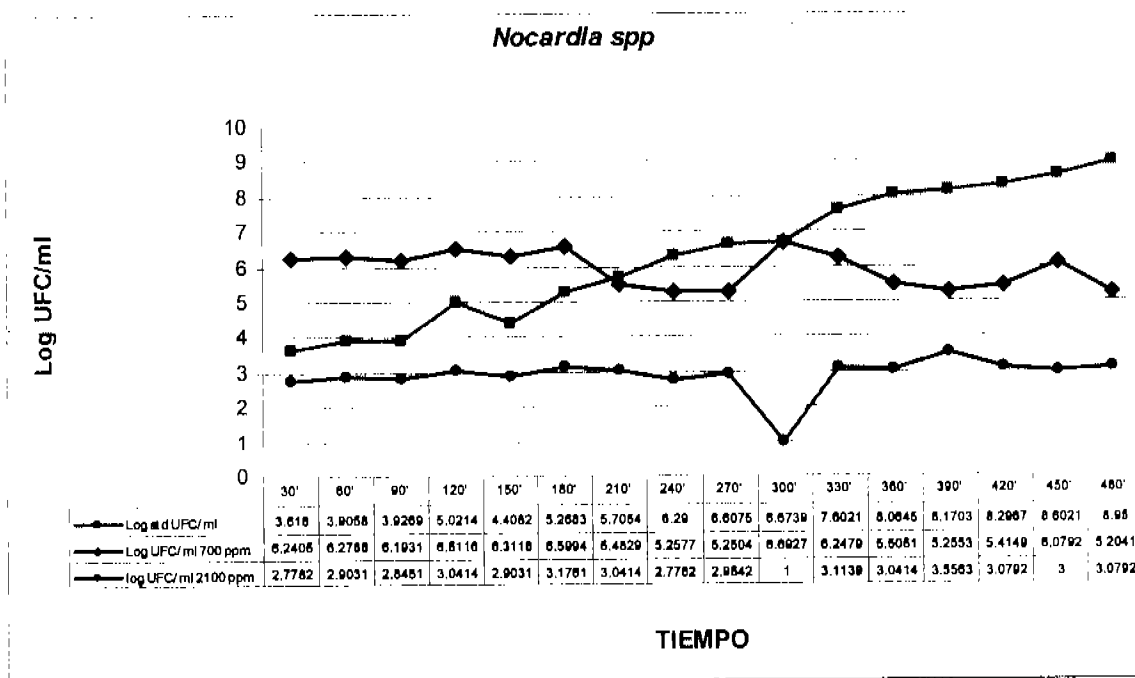


Figura 20. Inhibición de *Nocardia spp.* con concentraciones de 700 y 2100 ppm de Pb en lodos activados



Como se observa en las gráficas, en casi todos los casos el crecimiento bacteriano se ve inhibido por la presencia del plomo. En ningún caso, sin embargo, se presentó la inhibición completa, es decir, la muerte de los organismos durante el tiempo que duró la experimentación.

En el caso de *Zooglea spp.* se observa que las curvas de crecimiento son las esperadas, con un mayor número de organismos en el testigo, y no se ve mucha diferencia en los patrones de crecimiento en las muestras con plomo. En este caso, el efecto inhibitorio es prácticamente el mismo para ambas concentraciones.

Con respecto de *Bacillus spp.*, su comportamiento es muy interesante, ya que durante las primeras 2 horas y media del experimento, las curvas obtenidas corresponden con un periodo de aclimatación. Sin embargo, el testigo presenta el mismo comportamiento que las muestras con plomo y una vez pasado este tiempo, el testigo entra en fase de crecimiento acelerado para continuar con el comportamiento normal. Este organismo presentó un comportamiento peculiar en la curva que corresponde a la concentración mayor de plomo (2100 ppm), ya que se mantuvo constante durante todo el experimento, sin presentar picos, tal y como si hubiera inhibición pero sin efectos drásticos sobre el crecimiento. No así la gráfica para la concentración baja de plomo (700 ppm), en la que después del periodo de aclimatación, empieza a mostrar picos de crecimiento y picos de inhibición, que se podrían explicar por entrar en operación los mecanismos de defensa de las células.

Por lo que toca a *Pseudomonas spp.*, su comportamiento es errático. Primeramente, el testigo presenta más bajos números que las muestras con plomo, durante las primeras 2 horas y media de la experimentación. La inhibición parece muy leve con 700 ppm de plomo, ya que la curva de crecimiento es prácticamente igual a la del testigo. La inhibición con 2100 ppm es mucho mayor, aunque se presentan algunos picos que indican mecanismos de recuperación o destoxificación que esta bacteria suele poner en práctica cuando se encuentra en condiciones estresantes.

En cuanto a *Sphaerotilus spp.*, se observa un comportamiento errático durante los primeros 180 minutos del experimento, y a partir de este tiempo las curvas de crecimiento son congruentes con los procesos de inhibición por contacto con un tóxico, presentando mayor inhibición con la concentración más alta.

Nocardia spp., al igual que *Pseudomonas*, presenta un comportamiento errático durante las primeras horas de la experimentación, ya que la curva de crecimiento para el testigo presenta concentración más baja que la curva para el plomo. Sin embargo, a partir de los 240 minutos las curvas se presentan de manera congruente con los efectos de ambas concentraciones de plomo.

Estos comportamientos pueden explicarse hasta cierto punto, si se toma en cuenta que la mayoría de las bacterias interactúan con diferentes compuestos que son iones esenciales para el crecimiento celular, los cuales pueden ser macronutrientes (que se requieren en concentraciones elevadas como Mg, K, SO₄⁻, PO₄⁻) o micronutrientes (que se requieren en pequeñas cantidades como Zn, Cu, Ni, Fe y algunos metales pesados como Co, Cr y Pb).



Algunos de estos últimos son sumamente tóxicos cuando sobrepasan las concentraciones requeridas por las células, como sucede con el Pb,

que inhibe el crecimiento bacteriano. Esto ocurre debido a los mecanismos de transporte que han desarrollado las bacterias a nivel de membrana celular, con los que se captan los iones metálicos del ambiente extracelular y se introducen al citoplasma para su utilización. Sin embargo, gracias a la similitud química que muchos iones metálicos tienen con iones esenciales, logran engañar a los sistemas fisiológicos de captación y son transportados al citoplasma, con los consecuentes efectos perjudiciales (Cervantes y Vaca, 1990).

Por otro lado, las bacterias también han desarrollado mecanismos de defensa y detoxificación que involucran desde englobarse dentro de partículas de materia orgánica, hasta interacciones con la pared celular, metilación y desmetilación, sistemas de plásmidos, sistemas de transporte catiónicos. Todos ellos les permiten sobrevivir, en mayor o menor grado, a los ataques de las sustancias tóxicas y asegurar la continuidad de la especie (Collins and Stotzky, 1989; Ferris *et al.*, 1989).

5.4.2 Hongos

Los hongos aislados de los lodos pertenecen a los géneros *Geotrichum*, *Penicillium* spp., *Aspergillus niger* y *Chrysosporum*. La presencia de estos organismos en el reactor suele ocasionar problemas por la producción de hifas filamentosas, que impiden la formación de flóculos adecuados, lo cual incide en la eficiencia del sistema (C. F. Forster 1985).

5.4.3 Protozoarios

El análisis de protozoarios se realizó con muestras en fresco, teñidas con Azul de Metileno y observadas con el microscopio de contraste de fases. Algunas de las especies que se lograron identificar fueron: *Trachellophyllum* sp., *Carchesium* sp., *Aspidisca* sp., *Vorticella* sp. y flagelados.

Es importante mencionar que las muestras se tomaron de manera secuencial y que, conforme pasaba el tiempo, las poblaciones de protozoarios variaban en cuanto a la predominancia de las especies. Esto es, en los primeros muestreos se observó abundancia de ciliados, lo cual habla del buen funcionamiento del sistema; en los siguientes muestreos se observó que predominaban los flagelados sobre los ciliados, lo cual implica que hay un cambio en la eficiencia del tratamiento; en los últimos muestreos la predominancia fue casi exclusiva de los flagelados, implicando un mal funcionamiento del sistema.

Esto datos se corroboran por las observaciones de la apariencia de los lodos en el tanque, que se presentaba con una capa de nata, un color verdoso claro y mal olor, indicaciones de condiciones anóxicas en el sistema.



TINCION DE AZUL DE METILENO

Muestra	Forma	Nombre
Reactor	Forma de botella, boca apical y penachos de cilios largos alrededor	Trachellophyllum sp.
Reactor	Colonial pedúnculo contráctil. Los mionemas son discontinuos	Carchesium sp.
Reactor	Protozoo cilado hipotrico	Aspidisca sp.
Reactor	Disco peristomal plano y elevación oblicua	Vorticella gracillis
Reactor	Redonda y a veces con flagelos	Flagelados

Tabla 15. Aislamiento de protozoarios encontrados en los lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales



6. CONCLUSIONES

De la evaluación del comportamiento de los metales dentro del sistema de tratamiento, se concluye que las fuertes variaciones en la concentración de éstos en el agua que ingresa a la planta y los contenidos en los lodos de recirculación, tiende a inhibir a los microorganismos que llevan a cabo el tratamiento en el reactor, por lo que deben probarse procesos alternos para tratar este tipo de aguas residuales.

De los resultados del trabajo de especiación realizado, se concluye que las elevadas concentraciones de las fracciones intercambiables, por su inestabilidad, provoca el decaimiento del sistema de lodos activados.

Del comportamiento de las diversas formas de sólidos observadas en el reactor, se concluye que su presencia se debe, en especial la de los SSV, a la adición de polímeros orgánicos para el proceso de floculación y no como consecuencia de la producción de los lodos activados.

Desde el punto de vista microbiano, se concluye que la población en el reactor de aireación no correspondió, ni en número ni en especies, a un sistema de lodos activados sano, es decir, en operación correcta. Esto se corroboró por las especies aisladas e identificadas, como los hongos *Geotrichum*, *Penicillium*, *Aspergillus* y *Chrysosporium*, así como las bacterias *Zooglea*, *Bacillus*, *Sphaerotillus*, *Pseudomonas* y *Nocardia*, cuya presencia no es deseable en el reactor. Así mismo, dado que los protozoarios predominantes al final de las pruebas fueron flagelados, se concluye que el sistema operó con características anóxicas en vez de aerobias.

Ya que las pruebas de inhibición del crecimiento, bajo condiciones de concentraciones elevadas de plomo, no dieron los resultados que se esperaban, puesto que en ningún caso se presentó la inhibición completa, y en ciertas etapas de la exposición existieron incrementos en el crecimiento, se concluye que esto se debe a los mecanismos de defensa y destoxificación presentes en las bacterias estudiadas.



7. RECOMENDACIONES.

Dado que la planta de tratamiento no funciona adecuadamente por las variaciones en la composición del agua que ingresa, se recomienda atenuar tales variaciones instalando un tanque de homogenización antes del sedimentador primario. Lo anterior además permitirá evitar los "shocks" en el reactor.

Aunque no se encontraron concentraciones altas de plomo en las formas sorbida y se sulfuro, se recomienda, dadas sus toxicidades, su control evitando las condiciones anóxicas dentro de las unidades que conforman la planta de tratamiento.

Teniendo en cuenta que los lodos residuales (lodos de purga) generados en las plantas de tratamiento, generalmente no son tratados *in-situ* y que estos con frecuencia son arrojados a los colectores, se recomienda mejorar las políticas de vigilancia y desarrollar y/o adaptar tecnologías adecuadas para el tratamiento y disposición final de este tipo de lodos.



REFERENCIAS

- AKBAR M. Y GOLIGHTLY D.W. (1982) Inductruely Coupled plomo in Analytical Atomic Spectrometry. Second Edition.
- ALBERT, L. (1990) Curso Básico de toxicología ambiental. Editorial NORIEGA LIMUSA México, pp 311.
- ALBORES, M.A. Y CEBRIAN, M.G. (1992). Lead environmental epidemiology a proyect for Latin America an the Caribbean. Chap.4 Heavy metals. E.U.A
- ANTHONY GAUDY, ELIZABETH GAUDY. (1981) Microbiology for Environmental Scientist and Engineers. Mc Graw Hill.
- APHA – AWWA – WPCF (1992) Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos, S. A. 17 Edición. Madrid, pp1470.
- APHA, AWWA y WEF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition, Publication Office American Public Health Association, Washington, DC.
- BABICH, H., STOTZKY, G. (1983) Physicochemical factors of natural reservoirs affect the transformation and exchange of heavy metals toxic to microbes. *Environ Biogeochem Ecol Bull* 35, 316 – 323.
- BATLEY, G. T., GARDINER, D. (1977) Sampling and storage of natural water for trace metal analysis. *Water Res.* 11, 745 – 756.
- BORCHARDT J. A., JONES G. E., SPRAGUE R. T. (1981) Sludge and it's ultimated disposal, Ann Arbor Sciencie, U.S.A.
- BROWN, P.H., WELCH, R.M., CARY, E.E. (1987) Nickel. A micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiol* 85 (3), 801 – 804.
- BURGER J., KENNAMEN R.A. (1997). Metal Levels in Mourning Doves from South Carolina: Potential Hazards to Doves and Hunters. *Enviromental Research* 75, 173-186.
- C. F. FORSTER. (1985) Biotechnology and wosterwater treatment, Cambridge Studios in Biotechnology 2.
- CARSON, B.L., ELLIS, H.V., McCANN, J.L. (1986) Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans. Lewis Publishers, Chelsea. Michigan, 327.
- CATALAN L, J.G. (1981) Química del Agua, Ed. Alonso S.A., Madrid, pp 423.
- CENTENO., J.A. (1997) Elementos, trazas y metales tóxicos. Impacto en la calidad del ambiente y desarrollo de enfermedades. Instituto de Ingeniería.



CERVANTES, C. Y VACA, S. (1990). Resistencia bacteriana a los metales pesados tóxicos. Ciencia y Desarrollo. CONACyT, México, Vol. XVII No 102.

CIECCA (1978). Métodos para el análisis de agua y agua residual Vol. I y II. Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos. México

COLÍN A. (1991) Lodos Residuales: ¿Que son y que hacer con ellos? Universidad Nacional Autónoma del Estado de México. Revista Ingeniería Ambiental Año 4 No. 12..

COLLINS. C.H. (1989). Métodos microbiológicos, Editorial Acribia.

COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA. (1994) Informe 89-93, Dirección General de la Comisión Nacional del Agua, México.

CHAPMAN, P.M., FARRELL, M.A., BRINKHURST, R.O. (1982) Relative tolerances of selected aquatic oligochaetes to individual pollutants and environmental factors. *Aquatic toxicology* 2, 47 – 67.

DEKOV, V.M., KOMY, Z., ARAUJO, F., VAN PUT, A., VAN GRIEKEN, R. (1997) Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan – Sohag traverse). *The Science of the Total Environment* 212, 89 – 105.

DIAZ-BARRIGA.F., (1991). Principios de la toxicidad del cadmio. Ciencia y desarrollo. CONACyT, México.

EPA, (1983). Material Incident Response, Tratability Manual, Office of Research and Development, US., Washington DC. I

EPA, (1983). Material Incident Response, Tratability Manual, Office of Research and Development, US., Washington DC. . II

ESPINOZA, V.R.M.(1984). Algunos aspectos de la biología de los lodos activados y su relación con la degradación de detergentes. Tesis de Licenciatura. ENEP. UNAM. México.

ESTADÍSTICA DE MEDIO AMBIENTE. (1994). Edit. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. (INEGI), México.

FERNÁNDEZ, E. E. (1981). Microbiología sanitaria, agua y alimentos. Universidad de Guadalajara, México.

FORSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. (1981). Heavy metal pollution in the aquatic environment (2nd Ed). Spring – Verlag Berlin. Heidelberg New York, pp 486.

FORSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. (1983). Heavy metal pollution in the aquatic environment (2nd Ed). Spring – Verlag Berlin. Heidelberg New York, pp 481.



- FÖRSTNER, U. Y WITTMAN, G.T.W. (1979). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Alemania.
- GALVAO, L.A.C Y COREY G., (1987). Cadmio, Serie Vigilancia, No. 4, Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud OPS-OMS.
- GARBAN, B., OLLIVON, D., CARRU, A.M., CHESTERIKOFF, A., (1996). Origin, retention and release of trace metals from sediments of the River Seine. *Water, Air and Soil Pollution* 87, 363 – 381.
- GÓMEZ S.E.I. (1994). Estudio sobre la remoción de cromo en modelos de lagunas de estabilización de tipo facultativo. Tesis de Maestría CINVESTAV-IPN. México
- GÓMEZ, O.J.E. (1994). Estudio sobre la cinética de remoción del metal pesado cromo en un sistema experimental de lodos activados. Tesis de Maestría en Ciencias. CINVESTAV-IPN. México
- GONSIOR, S.J., SORCI, J.J., ZOELLNER, M.J., LANDENBERGER, B.D. (1997) the effects of EDTA on metal solubilization in river sediment / water systems. Published in *J. Environ. Qual* 26, 957 – 966.
- GOYER, R.A (1986) Toxic effects of metals. In Casarett and Doull's Toxicology; The basis science of poisons. C.D. Klaasent; M.O. Amdur and J. Doull (Eds), MacMillan London, pp 582 – 635.
- HERNANDEZ M.(1990) Depuración de Aguas Residuales. Ed. Parinifo. Madrid.
- HUGHES, M.N Y POOLE, R.K (1989). Metal and micro-organism. Ed. Chapman and Hall, Nueva York.
- ILANGO VAN K. Et-al. 1998 Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage.
- INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA, (1994) Geografía e Informática, Estadísticas del Medio Ambiente, Centro de información INEGI, México.
- JAMES. F.SMITH. (1999) "A Mexican city awakes to on ecological night mare". Los Angeles Times, 20 de mayo.
- JAMES. F.SMITH. (1999) "Mexican lead plant restrictions ordered". Los Angeles Times, 22 de mayo de 1999 (PERIODICO).
- KENTNER. M., FISCHER T. (1994). Lead exposure in starter battery production: investigation of the correlation between air lead and blood lead levels. *Int Arch Occup Environ Health* 66, 223-228.
- LAKE D.L, KIRK P.N.W Y LESTER J.N. (1989). Heavy metals solids association in sewage sludges. *Water Res.* 23;(3).



LANGENBACH, W. PFEIFER. Heavy metals in sludge from the Sewage treatment plant of Rio de Janeiro. *Environmental Technology*, 15; 997-1000.

LANPHEAR B.P Y ROGHMANN K. (1997). Pathways of Lead exposure in Urban children. *Environmental Research* 74, 67-73.

LÓPEZ MERCADO V., (1985). Tratamiento biológico de aguas residuales. Perspectiva de la biotecnología en México. Fundación Javier Barrios Sierra en colaboración con CONACyT, México.

LÓPEZ, M.V.(1980). Algunas características del problema sobre la contaminación del agua en México. Trabajo presentado en la 4ª Semana Nacional de la Ingeniería Química. ESQUIE-IPN. México.

METCALF - EDDY. (1994). Tratamiento, Evacuación y Reutilización de Aguas Residuales, Ed. Labor, 3ª Edición.

METCALF Y EDDY, Inc. (1991). Wastewater engineering treatment, disposal and reuse. Ed. McGraw-Hill. EUA.

MOUVET. C Y BOURG C.M. (1983). Speciation (Including adsorbed species) of Copper, Lead, Nickel and Zinc in the Meuse River. *Water Res.* 17; (6), 641-649.

MULDER. E, Y DEINEMA. M. (1978). The Sheathed Bacteria

MURPHY, C.B., SPIEGEL, S.J. (1983) Bioaccumulation and toxicity of heavy metals and related trace elements. *J Water Pollut Control Fed* 55(6), 816 - 822.

NRIAGU, J. O. (1989). A global assesment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338.

PANDIYAN. T, K.ILANGO VAN. (1999). C NMR. Studies on Vinasses effluent Treated with Iron. *Water Res.* 33, (1), 189-195.

ROSALES E, AGUILAR F. (1988). Disposición Final de los Residuos Peligrosos en la República Mexicana, Subsecretaría de Ecología - Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Memorias VI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. México.

RYUMON HONDA. Et-al. (1997). Zinc and copper Levels in Ribs of cadmium exposed persons with special reference to Osteomalacia. *Environmental Research* 75; 41-48.

SALAZAR, M.A. (1998). Tratamiento y disposición de Lodo. Tesis de Licenciatura. FESC: UNAM, México.

SCHARAMEL. P Y WENDLER. I. (1997). The determination of metals (antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, platinum, tellurium, thallium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass Spectrometry. *Int Arch Occup Environ Health* 69; 219-223.



SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL, (1993). Residuos Peligrosos en el Mundo y en México, *Series Monograficas No. 3*, México

SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL. (1994). Bases para una Estrategia Ambiental para la Industria en México, *Series Monograficas No. 6*, México.

SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL-INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA, (1994). Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente 1993-1994, México.

SECRETARIA DE DESARROLLO URBANO Y ECOLOGÍA. (1987). Curso de Operación de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, México.

SECRETARIA DEL MEDIO AMBIENTE, (1996). Recursos Naturales y Pesca, Programa para la minimización y manejo integral de residuos industriales peligrosos en México. 1996-2000, México.

SEDUE (1990). Normas técnicas ecológicas que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales de origen industrial en cuerpos de agua. Dirección General de Normatividad y Regulación Ecológica. México.

SHOUNG LAI J. Et-al. (1997). A study of the relationship between ambient lead and blood lead among lead battery workers. *Int. Arch Occup Environ Health* 69, 295-300.

SHUTTLEWORTH. K Y UNZ R.F. (1991). Influence of metals and metal speciation on the Growth of filamentous Bacteria. *Water. Res.* . 25; (10), 1177-1186.

STANIER, R. Y., DOUDOROFF, M. Y ADELBERG, E. (1988). Microbiología. Ed. Prentice - Hall. España.

STOVER R.C., L.E. SOMMERS, Y D.J. SILVIERA. (1996). Evaluation of metals in wastewater sludge. *Journal WPCF.*. 48; (9) .

STUMM, W., MORGAN, J.J. (1981) Aquatic chemistry. Ed. John Wiley *Interscience*, New York, 780.

TERRANCE J. BEVERIDGE., RONALD J. DOYLE. (1989) Metal Ions and Bacteria. Wiley Internacional.

U.S. Dept. Of Commerce National 1989 Technical Information Service, Regulatory impact analysis the proposed regulations for sewage sludge, U.S.A..

USERO, J., MORILLO, J., GRACIA, I. (1997) Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del agua* 166, 44 - 50.

WANGERSKY, P. J. (1986) Biological control of *trace* residence time and speciation a review and synthesis. *Marine Chemistry* 18 (2 - 4), 269 - 267.



WINKLER M.A. (1986). Tratamiento Biológico de Aguas de Desecho, Editorial LIMUSA, México.

WINNER, R.W., GAUS, J.D. (1986) Relationship between chronic toxicity and bioaccumulation of copper, cadmium and zinc as affected by water hardness and humic acid. *Aquatic Toxicology* 8(4), 281 – 294.

WASTEWATER TREATMENT PLANT DESIGN (MOP8) (1977). A Manual of Practice *Water Pollution Control Federation* Lancaster Press Inc. Lancaster Pa.



ANEXOS

Anexo 1. Temperaturas

TEMPERATURAS DE LOS SITIOS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO

DIA	MUESTRA	TEMPERATURA
UNO	INFLUENTE	21.88
	SEDIMENTADOR SEC.	19.85
	TANQUE DE AEREACION	19.58
	EFLUENTE FINAL	20.12
DOS	INFLUENTE	22.6
	SEDIMENTADOR SEC.	2.8
	TANQUE DE AEREACION	20.68
	EFLUENTE FINAL	20.6
TRES	INFLUENTE	22.68
	SEDIMENTADOR SEC.	21.3
	TANQUE DE AEREACION	21.2
	EFLUENTE FINAL	21.11
CUATRO	INFLUENTE	22.82
	SEDIMENTADOR SEC.	21.23
	TANQUE DE AEREACION	21.13
	EFLUENTE FINAL	21.37
CINCO	INFLUENTE	22.88
	SEDIMENTADOR SEC.	21.81
	TANQUE DE AEREACION	21.36
	EFLUENTE FINAL	21.48
SEIS	INFLUENTE	22.98
	SEDIMENTADOR SEC.	21.55
	TANQUE DE AEREACION	21.5
	EFLUENTE FINAL	21.38
SIETE	INFLUENTE	22.87
	SEDIMENTADOR SEC.	20.83
	TANQUE DE AEREACION	20.73
	EFLUENTE FINAL	21.02
OCHO	INFLUENTE	22.6
	SEDIMENTADOR SEC.	21.1
	TANQUE DE AEREACION	21.2
	EFLUENTE FINAL	21.04
NUEVE	INFLUENTE	20.84
	SEDIMENTADOR SEC.	20.58
	TANQUE DE AEREACION	20.2



Anexo 2. Sólidos Suspendidos en mg/l

SÓLIDOS SUSPENDIDOS EN (mg/l)							
DIA		P1	P2	P3	SST(mg/l)	SSV(mg/l)	SSF
UNO	INFLUENTE 25ML	1.0399	1.0423	1.0403	100	80	20
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	1.0108	1.0144	1.0131	144	52	92
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.9734	0.9852	0.9794	2360	1160	1200
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.9928	0.9933	0.9932	20	4	16
	EFLUENTE FINAL 50ML	0.9648	0.9426	0.9423	-444	6	-450
DOS	INFLUENTE 25ML	0.9657	0.9684	0.967	108	56	52
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	0.9544	0.9578	0.9564	136	56	80
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.9622	0.9636	0.9579	2320	1180	1140
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.965	0.9658	0.9654	32	16	16
	EFLUENTE FINAL 50ML	0.942	0.9551	0.9549	262	4	258
TRES	INFLUENTE 25ML	0.9457	0.9495	0.943	184	292	-108
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	1.0022	1.0046	1.0025	96	84	12
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.9852	0.9975	0.9871	2460	2080	380
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.1271	0.1274	0.1272	12	8	4
	EFLUENTE FINAL 50ML	0.128	0.1284	0.1281	16	12	4
CUATRO	INFLUENTE 25ML	1.0107	1.0149	1.0115	168	136	32
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	0.9517	0.9545	0.9489	112	224	-112
	TANQUE DE AEREACION 5ML	1.4725	1.4857	1.4774	2640	1660	980
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	1.0095	1.0099	1.0086	16	52	-36
	EFLUENTE FINAL 25ML	0.9655	0.9664	0.9624	36	180	-124
CINCO	INFLUENTE 25ML	0.9606	0.9641	0.962	140	84	56
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	0.9497	0.9524	0.9511	108	52	56
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.9678	0.9806	0.974	2560	1320	1240
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.9888	0.9895	0.9894	28	4	24
	EFLUENTE FINAL 25ML	0.9512	0.9502	0.9502	-40	0	-40
SEIS	INFLUENTE 25ML	1.0374	1.0376	1.0357	128	76	52
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	1.005	1.0077	1.006	108	68	40
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.948	0.9594	0.9537	2280	1140	1140
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.9618	0.9624	0.9621	24	12	12
	EFLUENTE FINAL 25ML	0.9375	0.9384	0.938	36	16	20
SIETE	INFLUENTE 25ML	0.1167	0.1215	0.1195	112	60	32
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	0.119	0.1215	0.1196	100	76	24
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.1186	0.1295	0.1232	2180	1260	920
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.1216	0.1219	0.1216	12	16	-4
	EFLUENTE FINAL 25ML	0.1206	0.121	0.1208	16	8	8
OCHO	INFLUENTE 25ML	0.1198	0.1225	0.1207	108	72	36
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	0.1196	0.1221	0.1204	100	68	32
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.1194	0.1309	0.1245	2300	1280	1020
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.1212	0.1219	0.1213	28	24	4
	EFLUENTE FINAL 25ML	0.1187	0.1192	0.1188	20	16	4
NUEVE	INFLUENTE 25ML	0.1177	0.1208	0.1181	124	108	16
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	0.1214	0.1246	0.1223	128	92	36
	TANQUE DE AEREACION 5ML	0.1192	0.1315	0.1243	2460	1440	1020
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	0.1218	0.1219	0.1218	4	4	0
	EFLUENTE FINAL 25ML	0.1206	0.1207	0.1206	4	4	0



Anexo 3 Sólidos Totales en mg/l.

SÓLIDOS TOTALES EN mg/l							
DIA		P1	P2	P3	STT(mg/lit)	STV(mg/lit)	STF
UNO	INFLUENTE 25ML	70.4952	70.5104	70.5033	808	284	324
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	23.8924	23.9069	23.9027	580	168	412
	TANQUE DE AEREACION 5ML	69.1784	69.1905	69.1835	2420	1400	1020
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	73.6173	73.6271	73.6251	392	80	312
	EFLUENTE FINAL 25ML	75.0741	75.1017	75.0957	552	120	432
DOS	INFLUENTE 25ML	23.8884	23.9106	23.8833	988	292	676
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	65.4161	65.4392	65.4336	924	224	700
	TANQUE DE AEREACION 5ML	80.4837	80.4979	80.4912	2840	1340	1500
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	70.4873	70.505	70.5026	708	96	612
	EFLUENTE FINAL 25ML	73.6104	73.6275	73.6246	684	116	568
TRES	INFLUENTE 25ML	70.4928	70.5138	70.5079	832	228	604
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	65.4212	65.4415	65.4351	812	258	556
	TANQUE DE AEREACION 5ML	23.8877	23.9004	23.894	2540	1280	1260
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	73.6133	73.6284	73.6245	604	156	448
	EFLUENTE FINAL 25ML	69.1754	69.1915	69.189	644	100	544
CUATRO	INFLUENTE 25ML	43.4101	43.4309	43.4271	928	248	880
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	46.1403	46.1624	46.1558	884	264	620
	TANQUE DE AEREACION 5ML	45.8631	45.8788	45.8724	3140	1280	1860
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	43.8947	43.9108	43.9076	644	128	516
	EFLUENTE FINAL 25ML	42.6719	42.6905	42.6881	744	96	648
CINCO	INFLUENTE 25ML	45.9909	46.0168	46.0079	1028	348	680
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	43.1718	43.1965	43.1883	988	328	660
	TANQUE DE AEREACION 5ML	45.6627	45.6784	45.671	3140	1480	1660
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	51.0974	51.1155	51.1119	724	144	580
	EFLUENTE FINAL 25ML	35.1615	35.1798	35.1777	732	84	648
SEIS	INFLUENTE 25ML	42.6752	42.698	42.6919	912	244	668
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	45.7043	45.7272	45.7215	916	228	688
	TANQUE DE AEREACION 5ML	45.8688	45.8812	45.8756	2880	1120	1760
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	43.4147	43.4331	43.43013	736	118.8	617.2
	EFLUENTE FINAL 25ML	35.1648	35.1832	35.1814	736	72	664
SIETE	INFLUENTE 25ML	35.1641	35.188	35.1871	168	76	120
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	45.9934	45.9978	45.996	176	72	104
	TANQUE DE AEREACION 5ML	43.8985	43.9122	43.9051	2740	1420	1320
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	51.1021	51.1052	51.1046	124	24	100
	EFLUENTE FINAL 25ML	43.4149	43.418	43.4175	124	20	104
OCHO	INFLUENTE 25ML	42.675	42.679	42.6771	160	76	84
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	45.8659	45.8698	45.8684	148	48	100
	TANQUE DE AEREACION 5ML	45.6655	45.6771	45.6707	2320	256	2064
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	45.8658	45.8813	45.8791	620	440	180
	EFLUENTE FINAL 25ML	46.1434	46.1487	46.1461	132	120	12
NUEVE	INFLUENTE 25ML	51.1047	51.1176	51.1127	812	192	320
	SEDIMENTADOR PRIMARIO 25ML	46.1456	46.1587	46.1519	444	192	252
	TANQUE DE AEREACION 5ML	43.4198	43.4302	43.4243	2080	236	1844
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO 25ML	43.9009	43.9063	43.9048	216	60	156
	EFLUENTE FINAL 25ML	45.9957	46.0031	46.0017	296	56	240



Anexo 4 Alcalinidad en mg/l

Alcalinidad mg Ca CO₃/l y pH en la planta de tratamiento

DIA	MUESTRA	p.H.	ALCALINIDAD	
			A 8.78	A 4.3
UNO	INFLUENTE	7.34	180	248
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.27	160	220
	TANQUE DE AEREACION	7.03	108	180
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.14	84	120
	EFLUENTE FINAL		0	0
DOS	INFLUENTE	7.3	292	368
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.31	248	344
	TANQUE DE AEREACION	7.04	148	224
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.35	160	184
	EFLUENTE FINAL	6.31	52	64
TRES	INFLUENTE	7.23	300	372
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.35	272	360
	TANQUE DE AEREACION	7.22	192	276
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.52	192	236
	EFLUENTE FINAL		0	0
CUATRO	INFLUENTE	7.28	284	368
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.24	240	344
	TANQUE DE AEREACION	7.17	224	320
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.53	188	266
	EFLUENTE FINAL	7.24	0	0
CINCO	INFLUENTE	6.95	224	368
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.15	204	344
	TANQUE DE AEREACION	7.05	208	298
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.35	160	184
	EFLUENTE FINAL	6.48	96	196
SEIS	INFLUENTE	7.1	244	380
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.22	228	352
	TANQUE DE AEREACION	7.12	196	304
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.64	208	296
	EFLUENTE FINAL	6.94	120	164
SIETE	INFLUENTE	7.36	256	388
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.32	212	384
	TANQUE DE AEREACION	6.83	220	324
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.45	208	296
	EFLUENTE FINAL	6.96	148	168
OCHO	INFLUENTE	7.02	204	300
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.03	204	304
	TANQUE DE AEREACION	6.79	256	436
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.14	204	284
	EFLUENTE FINAL	6.41	92	152
NOVENA	INFLUENTE	7.38	184	156
	SEDIMENTADOR PRIMARIO	7.27	92	120
	TANQUE DE AEREACION	7.06	124	200
	SEDIMENTADOR SECUNDARIO	7.23	96	128
	EFLUENTE FINAL		0	0



Anexo 5 Comportamiento Bacteriano

Bacteria *Zooglea spp.*

BACTERIA <i>Zooglea spp.</i>			
TIEMPO	Log std UFC/ml	Log UFC/ml 700 ppm	log UFC/ml 2100 ppm
30'	4.8865	2	2.301
60'	4.3375	2.8451	4
90'	4.8946	2.301	2.7782
120'	4.5855	2.301	2
150'	4.8368	2.301	2.4771
180'	6.089	2.301	2
210'	8.238	5.1139	2.301
240'	7.0569	3.7118	4.043
270'	8.3198	1	2.6989
300'	8.4082	1	2
330'	8.4802	2.7404	1
360'	8.2748	3	2
390'	8.461	2.301	2.4771
420'	8.4654	2.301	3.0969
450'	8.5079	2.4771	3.7202
480'	8.3766	1	2.7782

Bacteria *Bacillus spp.*

Bacteria <i>Bacillus spp.</i>			
TIEMPO	Log std UFC/ml	Log UFC/ml 700 ppm	log UFC/ml 2100 ppm
30'	5.3664	5.0969	3.2304
60'	5.3617	4.4883	2.7782
90'	5.3979	5.2813	3.0414
120'	5.3355	5.0022	3.2175
150'	5.0492	4.3711	3.0414
180'	4.8543	4.29	3.2041
210'	4.1781	4.7076	3.1903
240'	5.4472	1	3.5682
270'	6.143	4.7782	3.3118
300'	6.9165	1	3.4065
330'	7.3579	4.301	3
360'	7.525	4.8988	3.2788
390'	1	6	3.1814
420'	6.2672	5.7033	3.4843
450'	7.7631	1	3.1139
480'	8.6021	5.3711	5.2625

**Bacteria *Pseudomona* spp.**

Bacteria *Pseudomona* spp.

TIEMPO	Log std UFC/ml	Log UFC/ml 700 ppm	log UFC/ml 2100 ppm
30'	3.5563	4.9539	2
60'	3.9868	4.9649	1
90'	3.5119	4.9497	1
120'	4.1072	5.0812	2.3
150'	4.1959	5.0535	1
180'	5.2765	4.6649	2.74
210'	5.6339	5.4208	1
240'	5.7782	5.43	4
270'	5.85	5.45	1
300'	6.7242	5.4764	1
330'	5.5315	6.1	1
360'	7.4771	6.532	1
390'	7.9493	7.2	2
420'	6.1584	7.8817	3
450'	6.2553	4.9528	2
480'	7.9868	3.9024	1

Bacteria *Sphaerotillus* spp.

Bacteria *Sphaerotillus* spp.

TIEMPO	Log std UFC/ml	Log UFC/ml 700 ppm	log UFC/ml 2100 ppm
30'	3.3222	6.2777	2
60'	4.0969	4.5232	2.8451
90'	3.6128	4.1644	3.0792
120'	1	4.2068	2
150'	4.2055	4.2765	2.8451
180'	4.6857	3.8881	2.7782
210'	5.5798	3.8325	2
240'	6.0212	3.8949	3.0792
270'	5.8921	3.8722	2.8451
300'	6.8129	3.98	3.2304
330'	7.1761	3.8261	2
360'	7.5051	3.8357	2.8021
380'	7.5441	3.3878	2.8451
420'	7.301	3.2788	3.0792
450'	8.4329	3.8543	4
480'	8.5378	3.8812	1

**Bacteria *Neocardia spp.***

Bacteria <i>Neocardia spp.</i>			
TIEMPO	Log std UFC/ml	Log UFC/ml 700 ppm	log UFC/ml 2100 ppm
30'	3.618	6.2405	2.7782
60'	3.9058	6.2788	2.9031
90'	3.9269	6.1931	2.8451
120'	5.0214	6.5116	3.0414
150'	4.4082	6.3118	2.9031
180'	5.2683	6.6994	3.1761
210'	5.7054	5.4829	3.0414
240'	6.29	5.2577	2.7782
270'	6.6075	5.2504	2.9542
300'	6.6739	6.6927	1
330'	7.6021	6.2479	3.1139
360'	8.0645	5.5051	3.0414
390'	8.1703	5.2553	3.5563
420'	8.2967	5.4149	3.0792
450'	8.6021	6.0792	3
480'	8.95	5.2041	3.0792



Anexo 6 Especiación de metales

Especiación de metales en cada uno de los elementos que conforman la planta en mg/l.

Muestras	Metales	Puentes	Metales	Puentes	Puentes de	2a. Puentes de	Fraccion de
		Intercambiables	Sorbidos	Organicos	Carbonatos	Carbonatos	Sulfuros
1	As	54+-0142	13.6+-03	1.16+-002	8.592+-002	1.86+-03	---
	Ce	128+-026	8.4+-0041	58.8+-22	44.36+-004	119.52+-08	118.12+-028
	Cd	.144+-0007	396+-0015	.144+-0001	.08+-0.0	.376+-0004	.028+-0001
	Co	22.48+-0873	20.06+-08	72.4+-009	38.88+-008	26.87+-02	28.64+-022
	Cr	.3+-0015	.94+-003	3.64+-0008	.984+-001	1.196+-008	.032+-0001
	Pb	2.286+-001	16+-01	37.868+-0048	8.278+-001	19.74+-003	19.532+-004
2	As	---	---	---	---	---	---
	Ce	150.88+-038	12.5+-0069	75.38+-01	20.34+-002	34.768+-2	44.32+-008
	Cd	.028+-0002	.036+-002	.088+-0002	.078+-0002	.036+-0001	.024+-0002
	Co	83.76+-094	88+-06	164.96	68.72+-018	70.08+-008	54.4+-015
	Cr	---	---	.792+-0001	.044+-0001	.28+-0001	.144+-003
	Pb	8.124+-002	13.284+-002	208.68+-02	36.1+-002	16.36+-005	90.8+-01
3	As	---	---	---	---	---	---
	Ce	46+-01	12.88+-003	56+-01	128+-05	83.88+-007	78.4+-02
	Cd	.016+-0001	---	.52+-0002	.012+-002	.016+-0001	---
	Co	58.56+-007	77.48+-13	120+-009	83.78+-03	67.68+-013	67.6+-01
	Cr	---	.04+-001	.182+-0001	---	.828+-0002	.048+-0001
	Pb	8.94+-001	33.87+-01	80+-003	7.024+-004	35.624+-008	20.72+-002
4	As	---	---	---	---	---	---
	Ce	85.24+-018	10.248+-004	66+-007	18.28+-002	33.284+-006	52.72+-007
	Cd	.006+-001	.004+-0002	0.036+-0001	---	.004+-0001	---
	Co	64.78+-024	72.48+-01	113.84+-01	89.8+-01	85.04+-018	65.68+-01
	Cr	---	---	.172+-0001	---	---	---
	Pb	4.032+-0005	7.07+-001	62.64+-004	10.27+-0004	9.76+-0007	23.156+-001
	Pb	.148+-001	.18+-0008	0.152+-0003	.18+-0005	0.176+-0009	.18+-0007



Anexo 7 Concentración de metales en cada uno de los elementos que conforman la planta en mg/l.

Muestra	Metales totales	IN	SP	RA	SS	Ef
1	Pb	76+-09	16.64+-15	2.2+-042	6.66+-1	7.8+-12
	Fe	67.46+-01	41.8+-01	1616.6+-1	75.8+-008	12.6+-003
	Ca	1400+-38	1360+-06	1795.6+-6	1434.6+-9	3622+-1.4
	Co	0.5+-001	1+-002	1+-001	-----	-----
	Cr	15.6+-0002	13.2+-02	1.18+-001	1.18+-001	-----
	Cd	-----	.62+-005	-----	-----	-----
	As	-----	-----	-----	-----	-----
2	Pb	11.2+-03	12.2+-03	16.4+-08	7.4+-2	0.56+-09
	Fe	121.4+-01	82.4+-01	2289+-3	14.2+-0006	6.2+-003
	Ca	3981.8	3888.8+-1.9	4900+-2.2	3880+-9	3852+-2
	Co	2.4+-07	1.4+-01	6.4+-04	1.2+-003	1.02+-07
	Cr	6.2+-003	-----	30.8+-01	-----	2.36+-009
	Cd	8.4+-003	-----	-----	-----	-----
	As	-----	-----	-----	-----	-----
3	Pb	76+-03	3.58+-0008	3.12+-03	56+-07	1.8+-007
	Fe	36.2+-003	72.8+-01	1070+-07	26+-009	15.4+-001
	Ca	3860.8+-1.5	3760.8+-1	4625+-43	3700+-8	3582+-14
	Co	1.4+-01	1+-005	4.14+-002	.4+-0008	.86+-003
	Cr	-----	-----	12.22+-001	-----	2.96+-008
	Cd	-----	-----	-----	-----	4.94+-01
	As	-----	-----	-----	-----	-----
4	Pb	-----	-----	11+-12	-----	-----
	Fe	130+-03	82.2+-01	2223.4+-4	19.4+-006	12.4+-007
	Ca	4101.4+-89	4048+-4	6139.8+-7	3771.83+-1.2	3644.8+-37
	Co	.88+-02	.32+-05	6.8+-008	1+-003	1.08+-014
	Cr	-----	-----	40.4+-01	-----	-----
	Cd	-----	-----	8.26+-01	-----	-----
	As	-----	-----	-----	-----	-----
5	Pb	-----	-----	2.6+-04	-----	-----
	Fe	104+-04	105.8+-03	1158.8+-09	11.6	122.6+-001
	Ca	3948.6+-1.7	3947.58+-1.2	4873.9+-23	3800+-7	368+-002
	Co	1.84+-002	.12+-02	4.6+-04	1.66+-03	1+-02
	Cr	-----	1+-007	18.8+-0006	-----	-----
	Cd	-----	-----	-----	-----	-----
	As	-----	-----	-----	-----	-----
6	Pb	2.22+-03	3.2+-1	8.2+-28	-----	-----
	Fe	96.4+-02	76.8+-01	1972+-1.1	33.8+-005	14.4+-007
	Ca	4205.6+-3	4035.2+-58	6072+-01	3840.8+-1.3	3720+-7
	Co	1.4+-02	.8+-004	6.6+-01	2+-003	0.6+-01
	Cr	2.68+-04	37.6+-02	37.6+-02	-----	-----
	Cd	3.14+-0009	-----	-----	-----	-----
	As	-----	-----	-----	-----	-----
7	Pb	4.8+-14	14+-04	14.6+-05	0.1+-09	-----
	Fe	285+-8	434.8+-19	2800+-88	36.2+-01	24+-003
	Ca	6640.6+-3	7379.76+-1.2	6840+-48	5188+-06	4825+-1.8
	Co	3.4+-01	6+-006	5.4+-009	0.8+-005	0.8+-007
	Cr	-----	6+-006	44+-001	-----	-----
	Cd	-----	1.2+-001	-----	-----	-----
	As	-----	-----	-----	-----	-----