UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN DE LODOS GENERADOS DE PROCESOS FISICOQUÍMICOS DE AGUA CONGÉNITA”

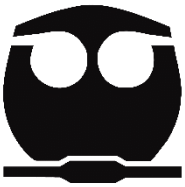
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

LUIS ÁNGEL VALENTE RAMÍREZ



CDMX, 2020

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: María Rafaela Gutiérrez Lara

VOCAL: Luz María Lazcano Arriola

SECRETARIO: Sergio Adrián García González

1er. SUPLENTE: Alejandra Mendoza Campos

2° SUPLENTE: David Fragoso Osorio

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Laboratorio 109, Edificio F2, Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP).

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara

SUSTENTANTE:

Luis Ángel Valente Ramírez

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México la cual llevo en el corazón siempre desde que abrió sus puertas para mí en el CCH Naucalpan hasta ahora en la Facultad de Química, por ser el lugar donde conocí, aprendí y crecí.

A la M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara por haber depositado su confianza en mí y haberme otorgado todas las facilidades y el apoyo para la realización de este trabajo desde los inicios con el servicio social y la estancia académica hasta su culminación con el presente trabajo.

Al proyecto PAPIIT IN116717 "Evaluación de un tren de tratamiento, a escala laboratorio, como una alternativa para el reúso o aprovechamiento de agua residual tipo congénita proveniente de pozos por recuperación mejorada de crudo" por el financiamiento otorgado y la oportunidad de aportar algo nuevo al proyecto.

A mis sinodales: Dra. Luz María Lazcano Arriola y Dr. Sergio Adrián García González por sus comentarios y contribución a la revisión de este trabajo.

A los profesionales que estuvieron directa o indirectamente involucrados en la realización de este trabajo.

A ti, por tomarte el tiempo de leer esta tesis.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN..... 10

INTRODUCCIÓN..... 12

1. OBJETIVOS..... 14
1.1 General..... 14
1.2 Específicos..... 14

2. ANTECEDENTES..... 14

2.1 Tipos de lodos..... 15
2.1.1 Lodo crudo..... 15
2.1.2 Lodo primario..... 15
2.1.3 Lodo secundario..... 16
2.1.4 Lodo activo..... 16
2.1.5 Lodo terciario..... 17
2.1.6 Fango/lodo digerido (biosólido)..... 18

2.2 Tratamientos comunes en lodos..... 18

2.3 Tratamiento, manejo y disposición de lodos generados..... 19
2.3.1 Estabilización de lodos..... 19
2.3.2 Espesamiento de lodos..... 21
2.3.3 Disposición de lodos..... 22
2.3.4 Normatividad aplicable..... 24

2.4 Agua congénita..... 27
2.4.1 Características generales del agua congénita..... 28
2.4.2 Regulación en la descarga de agua congénita..... 32
2.4.3 Efectos del agua congénita..... 33

2.5 Tratamiento de agua congénita..... 34

2.6 Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de agua congénita..... 37
2.6.1 Prueba de jarras. Coagulación y floculación..... 38
2.6.1.1 Coloides..... 41
2.6.1.2 Mezclado del coagulante..... 41
2.6.1.3 Crecimiento de flóculos..... 41
2.6.1.4 Influencia de las condiciones de mezclado..... 42
2.6.2 Coagulación y floculación en agua congénita..... 43
2.6.2.1 Coagulante utilizado en agua congénita..... 43
2.6.3 Ablandamiento químico..... 44

2.6.3.1 Dureza del agua…… 45
2.6.3.1.1 Dureza de carbonatos…… 45
2.6.3.1.2 Dureza de no carbonatos…… 45
2.6.3.2 Principios del ablandamiento químico…… 45
2.6.3.2.1 Ablandamiento con cal/carbonato…… 46
2.6.3.3 Efecto de Ca^{2+} y Mg^{2+}…… 48
2.6.3.3.1 Calcio……48
2.6.3.3.2 Magnesio…… 49
2.6.3.4 Compuestos usados como ablandadores…… 49
2.6.3.4.1 Carbonato de sodio…… 51
2.6.3.4.2 Hidróxido de calcio……52

2.7 Producción de lodos en los procesos fisicoquímicos de agua congénita.53
2.7.1 Sólidos generados de los procesos fisicoquímicos.....53
2.7.2 Características de los lodos producidos en el proceso de coagulación floculación.....54
2.7.3 Características de los lodos producidos en el proceso de ablandamiento químico.....54
2.7.4 Volumen de lodos producidos..... 55
2.7.5 Espesamiento de lodos de agua congénita.....56
2.7.5.1 Espesamiento por gravedad..... 56
2.7.5.2 Espesamiento por aireación.....58
2.7.6 Secado de lodos.....58
2.7.7 Porcentaje de humedad..... 59

2.8 Caracterización física.....59
2.8.1.1 Difracción de rayos X de polvos..... 59
2.8.1.2 Espectroscopía atómica.....61
2.8.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....61
2.8.1.3.1 Vibración molecular.....64
2.8.1.3.2 Absorción de energía..... 64

2.9 Caracterización química..... 65
2.9.1.1 Análisis elemental por OEA (CHNS/O) 65
2.9.1.2 Método de Walkley y Black..... 66
2.9.1.2.1 Carbono orgánico.....66
2.9.1.2.2 Interferencias químicas..... 68

3. METODOLOGÍA.....69

3.1 Tratamiento de coagulación y floculación..... 69
3.1.1 Descripción del proceso de prueba de jarras. Coagulación y floculación…. 70

3.2 Tratamiento de ablandamiento químico.....71
3.2.1 Descripción del proceso de ablandamiento químico.....71

3.3 Tratamiento de lodos generados.....74
3.3.1 Determinación del volumen de lodos producidos.....75
3.3.2 Espesamiento de lodos.....75
3.3.3 Secado de lodos y porcentaje de humedad.....76

3.4 Caracterización de lodos generados de los procesos fisicoquímicos de agua congénita.....78
3.4.1 **Caracterización física**.....78
3.4.1.1 Difracción de rayos X de polvos.....78
3.4.1.2 Espectroscopía atómica.....79
3.4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....80
3.4.2 **Caracterización química**.....80
3.4.2.1 Análisis elemental por OEA (CHNS/O).....80
3.4.2.2 Método de Walkley y Black.....83

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....87

4.1 Tratamiento de lodos.....87
4.1.1 Determinación del volumen de lodos producidos.....87
4.1.2 Espesamiento de lodos.....90
4.1.3 Secado de lodos.....93
4.1.4 Determinación del porcentaje de humedad.....96

4.2 Caracterización de lodos generados de los procesos fisicoquímicos de agua congénita.....98
4.2.1 Caracterización física.....98
4.2.1.1 Difracción de rayos X de polvos.....98
4.2.1.2 Espectroscopía atómica.....108
4.2.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....110
4.2.2 Caracterización química.....114
4.2.2.1 Análisis elemental por OEA (CHNS/O).....114
4.2.2.2 Método de Walkley y Black.....118

CONCLUSIONES.....122

RECOMENDACIONES.....123

REFERENCIAS.....124

ANEXOS.....132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Figura 1. Diagrama de flujo de producción de lodos primarios y secundarios..... 16

Figura 2. Líneas más comunes en el tratamiento de lodos (Dégremont, 1980) ... 23

Figura 3. Perfil típico de producción en una reserva (Igunnu, E. T. & Chen, G. Z., 2012) 35

Figura 4. Desestabilización del coloide y compresión de la capa difusa..... 39

Figura 5. Fuerzas de atracción y repulsión..... 40

Figura 6. Equipo para realizar el proceso de Coagulación-Floculación.....40

Figura 7. Alternativas planteadas para tratamiento y disposición de sólidos (Oropeza, 2006) 55

Figura 8. Ejemplo de espectro de infrarrojo..... 62

Figura 9. Espectro infrarrojo del óxido de aluminio comercial..... 63

Figura 10. Espectro infrarrojo de la calcita..... 63

Figura 11. Vibraciones de estiramiento..... 64

Figura 12. Vibraciones de flexión.....64

Figura 13. Equipo de prueba de jarras para realizar el proceso de Coagulación-Floculación..... 70

Figura 14. Equipo para realizar el proceso de ablandamiento químico continuo en Batch.....71

Figura 15. Diagrama de flujo de proceso propuesto para la disminución de dureza en agua congénita..... 73

Figura 16. Equipo para realizar el proceso de Ablandamiento químico continuo...73

Figura 17. Equipos utilizados para los procesos fisicoquímicos de tratamiento de agua congénita: prueba de jarras para coagulación- floculación, ablandamiento químico Batch y ablandamiento químico continuo.....74

Figura 18. Representación gráfica del procedimiento recomendado para los lodos

procedentes de los procesos fisicoquímicos..... 75

Figura 19: Difractómetro de rayos X modelo D8 Advance Davinvi..... 78

Figura 20: Espectrofotómetro de absorción atómica SpectraAA 220 marca Varian.79

Figura 21: Equipo Thermo Scientific FLASH 2000 Series..... 81

Figura 22. Lodos producidos del proceso fisicoquímico de coagulación y floculación..... 88

Figura 23. Lodos producidos del proceso fisicoquímico de ablandamiento químico..... 88

Figura 24. Equipo completo utilizado para espesamiento de lodos.....92

Figura 25. Almacenamiento de lodos en frascos para ser secados.....93

Figura 26. Lodos M671-3, M671-4 y M671-5 secados a 105°C en parrilla y almacenados en tubos de vidrio.....94

Figura 27. Lodos M671-5, M821-7 y M821-8 secados utilizando la técnica de "Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos disueltos totales (SDT)" y almacenados en tubos de vidrio.....95

Figura 28. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-3 CF..99

Figura 29. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-4 CF..100

Figura 30. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-5 CF..102

Figura 31. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-5 CS..103

Figura 32. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-7 CF..104

Figura 33. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-7 CS..105

Figura 34. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-8 CF..106

Figura 35. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-8 CS..106

Figura 36. Espectro IR de la muestra M671-3 CF secada en parrilla.....111

Figura 37. Espectro IR de la muestra M671-5 CS secada en parrilla.....111

Figura 38. Espectro IR de la muestra M821-7 CF secada utilizando la técnica SST y SDT.....111

Figura 39. Espectro IR de la muestra M821-7 CS secada utilizando la técnica SST y SDT.....112

Figura 40. Gráfica comparativa del NHV medio de lodos provenientes de coagulación-floculación.....115

Figura 41. Gráfica comparativa del NHV medio de lodos provenientes del ablandamiento químico.....115

Figura 42. Lodos con ácido y dicromato antes de la valoración.....118

Figura 43. Lodos después de la valoración con sulfato ferroso amónico... 119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002..... 24

Tabla 2. Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en biosólidos de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002..... 25

Tabla 3. Aprovechamiento de biosólidos de acuerdo con su clasificación de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002..... 25

Tabla 4. Categorías de sitios de disposición final de acuerdo con la NOM-083-SEMARNAT-2003..... 26

Tabla 5. Requerimientos de compactación del sitio de disposición final de acuerdo con la NOM-083-SEMARNAT-2003..... 27

Tabla 6. Intervalos de dureza del agua en función de la concentración de $CaCO_3$..... 45

Tabla 7. Solubilidad del agua a 10°C y 30°C..... 50

Tabla 8. Ventajas y desventajas de los espesadores por gravedad..... 57

Tabla 9. Características del coagulante PCA disponible..... 69

Tabla 10. Volumen de lodos generados después de los tratamientos fisicoquímicos..... 89

Tabla 11. Volumen de lodos variando el tiempo de sedimentación..... 90

Tabla 12. Volumen de lodos de la muestra M821-7 utilizando espesamiento con diferentes flujos de aire..... 92

Tabla 13. Peso y porcentaje de humedad de los lodos M671-3, M671-4 y M671-5 secados a 105°C en parrilla..... 96

Tabla 14. Peso y porcentaje de humedad de los lodos M671-5, M821-7 y M821-8 secados utilizando la técnica SST y SDT..... 97

Tabla 15. Compuestos encontrados en las diferentes muestras de lodos mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos..... 108

Tabla 16. Concentración de metales para las muestras M671-3, M671-4 y M671-5..... 109

Tabla 17. Grupos funcionales encontrados en los lodos por IR..... 113

Tabla 18. Resultados del análisis elemental de lodos obtenidos de los tratamientos coagulación-floculación y ablandamiento químico..... 114

Tabla 19. Comparación del PCI de distintos lodos..... 117

Tabla 20. Resultados de la caracterización de lodos por el Método de Walkley y Black..... 120

Tabla 21. Caracterización y composición de lodos..... 134

Tabla 22. Factor de recuperación de C. Comparación del resultado de C obtenido por el método Walkley y Black vs un método de referencia para determinar el C orgánico total COT..... 135

RESUMEN

Los procesos de tratamiento de agua, ya sea para potabilización o para su reintegración al ambiente, han sido ampliamente estudiados y actualmente son utilizados alrededor del mundo en miles de industrias. Un caso particular es el de la industria petrolera, en la que durante el proceso de extracción de aceite y gas natural se genera un subproducto conocido como agua congénita que contiene una gran cantidad de materiales disueltos y en suspensión tales como sales y metales, además de aceites, grasas y otras sustancias orgánicas. Se considera como un subproducto no aprovechable. La NOM-143-SEMARNAT-2003 establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita.

El manejo de los sólidos originados por el tratamiento de esta agua es un proceso complejo y muchas veces costoso, hoy en día la necesidad de minimizar residuos, así como su disposición adecuada y segura, son aspectos de suma importancia mundialmente, lo que ha llevado a la búsqueda de alternativas tecnológicas y cambios en las políticas de manejo que permitan generar residuos no peligrosos y estables para su correcta disposición o reaprovechamiento.

En los tratamientos de agua congénita por procesos fisicoquímicos se generan lodos, el manejo de estos es un aspecto descuidado y son pocas las plantas que cuentan con un sistema de tratamiento de lodos de este tipo pues en su mayoría la disposición final es incinerarlos, además, no existen cifras exactas referentes a la cantidad de lodos generados y mucho menos por giro industrial.

El problema no termina aquí, ya que los lodos deben disponerse de forma ambientalmente segura. En este proyecto se presenta un panorama general de las diferentes líneas en el tratamiento y disposición existentes en el manejo de lodos provenientes del tratamiento fisicoquímico de agua congénita. Como resultado de la remoción de contaminantes, en los procesos de tratamiento se producen diferentes subproductos, siendo el más importante los lodos. Los cuales provienen de las etapas de tratamiento primario y sus características dependen del proceso donde se originaron y del tratamiento que han recibido. El volumen y masa de éstos dependerá del proceso de donde se produjeron.

Los lodos producidos deben cumplir principalmente con dos Normas Oficiales Mexicanas. La NOM-004-SEMARNAT-2002 se especifica los límites máximos permitidos de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final de lodos y biosólidos, mientras que en la NOM-083-SEMARNAT-2003 se especifican las características de diseño, construcción y operación del sitio de disposición. Para poder cumplir con lo especificado en la normatividad, los lodos deben ser tratados antes de disponerse, lo cual trae consigo varios problemas.

En conclusión, los lodos producidos en las plantas de tratamiento deben ser aprovechados para que no sólo sean un problema para la población y el medioambiente. Se debe evaluar su aprovechamiento en plantas de tamaño mediano, tanto en la agricultura como en la generación de energía, entre otros posibles aprovechamientos.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la necesidad de minimizar residuos, así como su disposición adecuada y segura, son aspectos de suma importancia mundialmente, lo que ha llevado a la búsqueda de alternativas tecnológicas y cambios en las políticas de manejo que permitan generar residuos no peligrosos y estables para su correcta disposición o reaprovechamiento.

En México, el manejo de lodos residuales municipales e industriales es un aspecto descuidado y son pocas las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) que cuentan con un sistema de tratamiento de lodos, además, no existen cifras exactas referentes a la cantidad de lodos generados a nivel municipal y mucho menos por giro industrial. En muchos casos gran parte de los lodos generados en una PTAR son descargados en sistemas de alcantarillado, en cuerpos de agua o dispuestos en tiraderos a cielo abierto sin ningún tratamiento previo que permita tomar las medidas de protección adecuadas para evitar la contaminación del suelo, agua subterránea o la atracción de vectores (insectos, ratas, carroñeros, etc.), generando problemas de contaminación de los mantos freáticos y de salud pública.

No existe una cifra oficial reportada sobre la producción de lodos generados y son muy pocas las plantas que realizan algún proceso de estabilización, ya que generalmente, carecen de las instalaciones para llevar a cabo el tratamiento necesario y la disposición final adecuada a los lodos generados.

El agua congénita contiene grandes cantidades de material disuelto y en suspensión tales como sales y metales, además de aceites, grasas y otras sustancias orgánicas, que después de un tratamiento pueden generar diferentes subproductos, principalmente solidos suspendidos y lodos. El subproducto más importante de estos son los lodos tanto por su volumen, como por el tratamiento posterior que requieren, el volumen generado representa cerca del 20% del agua que se caracteriza y contienen la mayoría de los contaminantes del agua. Estos se producen principalmente en las etapas de tratamiento primario y tratamiento secundario del agua congénita. Para poder disponerlos, es necesario estabilizarlos y espesarlos para reducir la atracción de vectores y volumen.

Las únicas propuestas para la disposición final que se conocen van desde la incineración o la extracción de los hidrocarburos presentes antes de su disposición final, la recuperación de metales pesados, cantidades considerables de calcio y magnesio. Por lo cual en este trabajo se realizó una propuesta para su disposición final basada en las características del lodo, así como una descripción del origen, la problemática en el manejo, disposición y las oportunidades de aprovechamiento y disposición ya que los lodos deben disponerse de forma ambientalmente segura.

1 OBJETIVOS

1.1 General:

- Establecer una propuesta metodológica de tratamiento para la disposición final de los lodos generados durante el tren de tratamiento integral aplicado al agua congénita.

1.2 Específicos:

- Verificar las propiedades y características del lodo que se forma como subproducto durante los procesos fisicoquímicos empleados.
- Reducir el volumen de lodos generados mediante la utilización adecuada de las tecnologías de tratamiento de agua.
- Determinar las propiedades y características del lodo que se forma como subproducto en los procesos fisicoquímicos.
- Analizar y proponer la disposición final de los lodos generados después de realizar el tratamiento y caracterización.

2. ANTECEDENTES

2.1 Tipo de lodos

El término “lodos” se utiliza para designar a los subproductos sólidos generados en el tratamiento de aguas, dentro de una PTAR se pueden generar distintos tipos de lodos, las propiedades de cada uno varían de acuerdo con el tipo de planta y el método de tratamiento del que se produjeron. Dependiendo de su fuente, los lodos se conforman de materia fecal, fibras, limo, flóculos biológicos, desechos alimenticios, compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, entre ellos, metales pesados y trazas (Turovskiy, 2006).

En los tratamientos biológicos, parte de la materia orgánica es absorbida y convertida en biomasa, generalmente conocida como lodos biológicos, biosólidos o lodos secundarios. Aunque la generación de sólidos suele representar entre el 1% y 2% del volumen de agua tratado, su manejo es complicado y tiene un costo muy elevado el cual oscila entre el 20% y el 60% de los costos de operación totales de la planta de tratamiento.

Además de su importancia económica, la disposición final de los lodos es una operación compleja porque frecuentemente se realiza fuera de la planta de tratamiento de agua. Los residuales orgánicos del tratamiento primario y secundario constituyen la mayoría de los lodos. La producción de lodos en los procesos unitarios típicos dependerá del porcentaje de aportación industrial, basura molida, el uso de químicos, control del proceso, cargas pico y condiciones climatológicas.

2.1.1 Lodo Crudo

Es aquel que no ha sido tratado ni estabilizado, que puede extraerse de plantas de tratamiento de aguas residuales. Tiende a producir la acidificación de la digestión y produce olor (Torres, 2011).

2.1.2 Lodo primario

Es producido durante los procesos de tratamiento primario de las aguas residuales generalmente después del desarenado, son productos no disueltos de las aguas

residuales. El lodo que se obtiene del fondo del tanque primario de sedimentación también se llama lodo primario. La composición del lodo dependerá de las características del influente a la planta. El lodo primario contiene generalmente una gran cantidad de material orgánica, vegetales, frutas, papel, etc. La consistencia se caracteriza por ser un fluido denso con un porcentaje en agua que varía entre 93 % y 97 %. A diferencia de los lodos activados o químicos, los lodos primarios se deshidratan rápidamente de manera mecánica con pocos requerimientos de acondicionamiento (CONAGUA, 2011).

2.1.3 Lodo secundario

Los lodos secundarios se producen en los reactores biológicos y se sedimentan o separan del agua en los sedimentadores secundarios. Estos sedimentadores tienen en su base una tolva para almacenar y concentrar los lodos sedimentados. La extracción del lodo sedimentado se efectúa por carga hidráulica y por el accionamiento mecánico de las rastras que “barren” el fondo del tanque, empujando los lodos sedimentados a la tolva para su extracción (Limón, 2013).

En la figura 1 se presenta el diagrama de flujo de una PTAR con tratamiento primario y secundario.

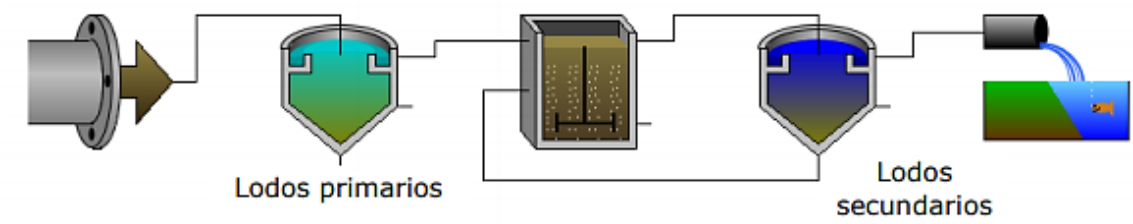


Figura 1. Diagrama de flujo de producción de lodos primarios y secundarios

2.1.4 Lodo activo

La eliminación de materia orgánica disuelta y los nutrientes de las aguas residuales tiene lugar durante el tratamiento biológico del agua. Normalmente se caracteriza por la interacción de distintos tipos de bacterias y microorganismos, que requieren oxígeno para vivir, crecer y multiplicarse y consumen materia orgánica. El lodo resultante se le conoce como lodo activo o lodo secundario. Normalmente este lodo

está en forma de flóculos que contienen biomasa viva y muerta además de partes minerales y orgánicas adsorbida y almacenada.

El comportamiento de sedimentación de los flóculos de los lodos activos es de gran importancia para el funcionamiento de la planta de tratamiento biológico. Los flóculos deben ser removidos, para separar la biomasa del agua limpia, y el volumen requerido de lodo activo puede ser bombeado de nuevo en el tanque de aireación (Lenntech, 2004).

Lodo activo de retorno proviene del tanque de aireación biológica al clarificador final. Los flóculos de lodo activo sedimentan al fondo y pueden separarse del agua limpia residual. La mayoría del lodo que se lleva de nuevo a tanque de aireación se llama lodo activo de retorno.

2.1.5 Lodo terciario

Tambien llamado químico o fisicoquímico, se produce a través de procesos de tratamiento posteriores que involucran la coagulación-floculación como tratamiento de agua empleando sales metálicas, principalmente de hierro y aluminio. Las plantas de tratamiento de aguas residuales ocasionalmente ocupan productos químicos para precipitar y remover sustancias difíciles de eliminar, y en algunos casos, para eliminar la cantidad de solidos suspendidos. Un uso típico es la remoción por precipitación de fósforo, que incluye el uso de químicos como cal, alumbre y licores de salmuera tales como cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico y policloruros de aluminio. Los químicos empleados provocan efectos secundarios en el pH o la alcalinidad, lo que implica además la adición de químicos alcalinos para ajustar dichos parámetros. Las plantas que aplican productos químicos a los efluentes secundarios cuentan con clarificadores secundarios y filtros terciarios para remover los precipitados químicos (Turovskiy, 2006).

Los productos químicos empleados en el tratamiento de agua incrementan considerablemente la generación de lodo. Por ello su producción dependerá de los químicos utilizados y las tasas de adición (CONAGUA, 2011).

2.1.6 Fango/lodo digerido (biosólido)

Tienen lugar en los procesos de digestión aeróbica. Tiene color negro y olor a tierra. Tiene una proporción de materia orgánica del orden de 45 a 60 % (Amador, 2015).

2.2 Tratamientos comunes de lodos

Los lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, por ejemplo, suelen utilizarse como fertilizante en uso directo, aunque el contenido en metales pesados suele limitar su aplicación.

Otra de las posibles soluciones es el compostaje mezclándolos con otros materiales con elevado contenido en carbono hasta llegar a una relación C/N aceptable. Sin embargo, la puesta en mercado de este material se ve entorpecida por entrar en clara competencia con el compost producido a partir de residuos sólidos urbanos y de residuos agropecuarios.

La tercera vía para su eliminación es la valorización energética, para lo cual es necesario secar el lodo y asimilarlo a un combustible derivado de residuos, siempre que su poder calorífico sea atractivo frente a otros combustibles.

Los lodos pueden ser reutilizados sin riesgos a la salud y al ambiente, demostrado que incrementan del 10 al 85% el rendimiento de los cultivos en relación con fertilizantes comunes, así, estos desechos podrían ser aprovechados después de ser sometidos a diversos procesos de estabilización, generando biosólidos que podrían aplicarse como fertilizante dependiendo de las características del suelo, el problema es la alta concentración bacteriana que presentan y en el caso de los lodos de agua congénita su alta concentración de sales, esto los vuelve residuos peligrosos creando la necesidad de enviarlos a confinamientos o incinerarlos, en vez de aprovecharse para mejorar el suelo.

Un hecho que aún no ha podido controlarse totalmente en países como México y que atenta contra las aplicaciones del biosólido, es la descarga de desechos industriales a la red domiciliaria urbana, mientras en países como Francia y Estados Unidos, la utilización de biosólidos es una práctica habitual, en donde las empresas encargadas del sistema de drenaje pagan a intermediarios para transportar el residuo hasta el campo del agricultor.

Las soluciones anteriores podrían aplicarse a ese tipo de lodos, sin embargo, el problema radica en que la composición real de los lodos generados en los tratamientos de agua congénita es aún desconocida, sus características varían en función del proceso que les da origen. Podemos predecir cuál es su composición si observamos las reacciones químicas que se llevan a cabo en los tratamientos y partiendo de la composición del agua congénita. Por otro lado, es necesario determinar cuáles son las características particulares de los lodos generados de agua congénita, ya que al ser residuos que no han sido tratados con anterioridad, es posible que pueda encontrarse un uso (Colomer, 2009).

Desde el punto de vista sustentable, existe una jerarquía en las alternativas que se toman en cuenta para el tratamiento o disposición de lodos. Los objetivos principales, en orden, son los siguientes:

- Reducción del volumen de lodos generados mediante la utilización adecuada de las tecnologías de tratamiento de agua.
- Mejoramiento de la calidad del lodo a través del correcto manejo de los efluentes industriales, con la finalidad de preservar su posible aplicación a suelos.
- Máximo reciclaje de los lodos producidos, aplicación de biosólidos en tierras cultivables, pastizales y suelos forestales.

2.3 Tratamiento, manejo y disposición de lodos generados

Los lodos producidos en los procesos fisicoquímicos generalmente contienen sales que no fueron removidas en los tratamientos. Antes de poder aprovechar o disponer los lodos, éstos deben ser estabilizados para reducir la atracción de vectores, los olores y los riesgos a la salud. Además, los lodos deben ser desaguados para reducir su volumen. El problema más grande para la disposición final de estos lodos es que no se sabe con exactitud su composición, podemos predecirla por los componentes del agua congénita y por los reactivos utilizados en los procesos que se apliquen, sin embargo, es necesario realizar caracterizaciones para determinarla.

2.3.1 Estabilización de lodos

La estabilización de lodos es un proceso que tiene las ventajas de reducir el volumen de éstos, facilitar el desaguado, reducir los organismos patógenos, olores

y atracción de vectores. Los cuatro métodos más comunes para estabilizar los lodos son:

- Digestión anaerobia
- Digestión aerobia
- Composteo
- Adición de cal

No obstante, las ventajas que trae la estabilización de lodos presentan varias dificultades, siendo la más importante, el costo de inversión y operación.

La digestión anaerobia es el proceso con mayores ventajas, sin embargo, su costo de construcción es más elevado, los digestores requieren una gran cantidad de equipos periféricos, requiere que los lodos sean calentados, el agua en el lodo contiene una elevada concentración de amoniaco y se desestabiliza si no se lleva un buen control de la operación.

La digestión aerobia se usa típicamente en plantas de tratamiento con capacidades menores a 220 L/s (Cimbritz, 2010). Este tipo de estabilización, aunque tiene un menor costo de construcción que la digestión anaerobia, presenta la desventaja de que el costo de operación es más elevado, ya que requiere suministro de aire para estabilizar los lodos.

El composteo se usa generalmente en los lodos que serán utilizados como mejoradores o acondicionadores de suelos. Este proceso requiere de mano de obra intensiva y puede generar olores. Además, puede incrementar la masa de biosólidos a disponer y transmitir los patógenos por medio del polvo que genera.

La estabilización alcalina con adición de cal presenta la ventaja de una inversión menos costosa y es más fácil de operar que los otros procesos. Sin embargo, este proceso tiene la gran desventaja de que los biosólidos producidos pueden regresar a su estado inestable si el pH cae después del tratamiento, lo que ocasiona el crecimiento de nuevos microorganismos. Otros problemas son los olores y el costo de la cal o material alcalino, que además incrementa la masa de los biosólidos a disponer.

2.3.2 Espesamiento de lodos

El lodo no tratado tiene un contenido típico del 97% al 99% de agua en peso, por ello son comunes los procesos de espesamiento, acondicionamiento y/o deshidratación en el tratamiento de lodos. Estos tienen como propósito mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento posteriores, reducir el volumen de almacenamiento y disminuir los costos de transporte.

El proceso consiste en remover agua de los lodos para tener un material que pueda ser utilizado o dispuesto en algún sitio. En este proceso se tienen dos productos: una pasta con características similares a un material sólido, y un sobrenadante con concentraciones elevadas de contaminantes.

Este proceso tiene grandes costos de inversión y de operación y mantenimiento ya que generalmente es necesario añadir polímero o algún material coagulante para lograr mejor aglutinación de las partículas y con ello incrementar la eficiencia del proceso (Barrios, 2009).

El manejo de la corriente de sobrenadante producido también es un problema, ya que ésta debe ser retornada al tren de tratamiento de agua para ser tratada. Esta corriente presenta altas concentraciones de sólidos, nitrógeno y fósforo. Las elevadas concentraciones pueden ocasionar problemas al proceso si no se cuenta con un tanque de homogenización y se retornan al tratamiento de forma dosificada.

El transporte de los lodos secos puede ser un problema en las plantas de tratamiento ya que, debido a su contenido de sólidos, se requieren bandas transportadoras o transportes de tornillo. El diseño de estos equipos debe hacerse de acuerdo con la densidad, temperatura y contenido de humedad del lodo.

Como ya se ha mencionado, el espesamiento se emplea principalmente en lodos primarios, fisicoquímicos y mixtos que decantan bien por gravedad. Los lodos biológicos o secundarios decantan lentamente. El espesamiento es un procedimiento que se emplea para aumentar la fracción sólida del lodo de desecho mediante la reducción de la fracción líquida del mismo. Se logra un buen espesamiento cuando el lodo está relativamente fresco, se mantiene a un mínimo la aportación de sólidos biológicos y el agua residual está relativamente fría. Si el

lodo que se va a extraer del tratamiento primario es del cinco al seis por ciento, es indispensable que las instalaciones para el transporte del lodo estén diseñadas para mover dichos sólidos. Problemas tales como la flotación del lodo, olores, lodo diluido y un efluente primario pobre condujeron al desarrollo de un tanque independiente para el espesado, en lugar de utilizar el tanque de sedimentación después de los tratamientos fisicoquímicos (CONAGUA, 2007).

2.3.3 Disposición de lodos

La disposición de los lodos es otro gran problema en las plantas de tratamiento ya que se requiere construir un almacén o llevarlos a disponer a algún sitio autorizado para esto utilizando una gran superficie de terreno. La selección del terreno adecuado es una tarea difícil que satisfaga los requerimientos de la NOM-083-SEMARNAT-2003. El terreno tiene un determinado tiempo de vida útil, después del cual se satura y se tiene que buscar otro sitio, ya que no siempre es factible ampliar el existente. Además, es necesario contar con los permisos ambientales correspondientes.

Un método utilizado para disponer de los lodos es el “Dedicated land disposal”. En este método, los lodos, al ser aplicados al sitio, son mezclados con la capa superficial de lodos o tierra, lo cual ayuda a secarlos. La ventaja de este método es que se utilizan tasas de aplicación de biosólidos mucho más altas que con otros métodos, lo cual reduce el área requerida. Además del problema del sitio de disposición, en la PTAR se requiere contar con un contenedor para almacenar los lodos. Este almacenamiento puede presentar varios problemas de seguridad ya que, a elevadas temperaturas, pueden auto calentarse y empezar a quemarse. Incluso, en determinadas circunstancias, las partículas o polvos de sólidos secos pueden causar explosiones. En la figura 2 se presentan los procesos más comunes para el tratamiento de lodos.

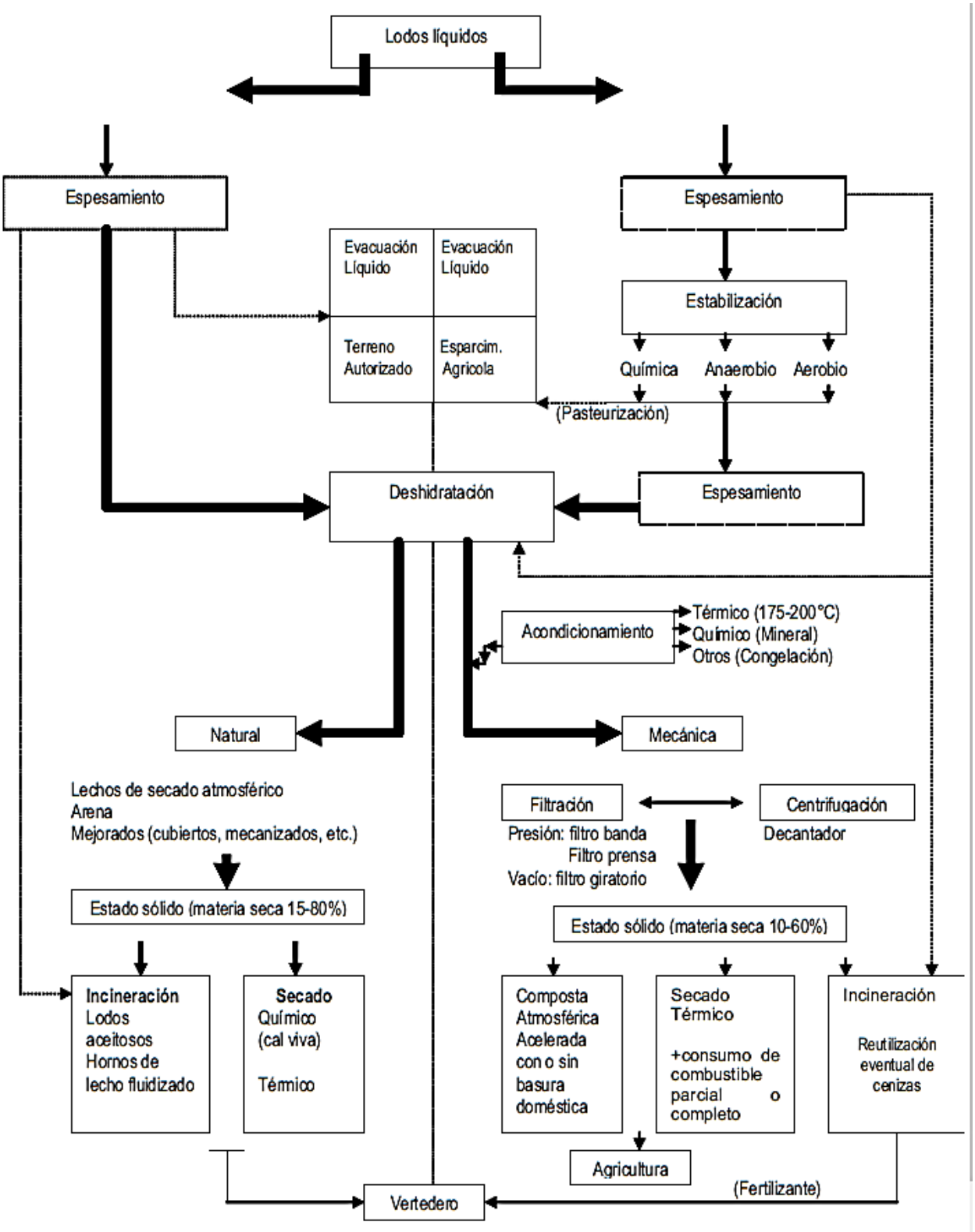


Figura 2. Líneas más comunes en el tratamiento de lodos (Dégremont, 1980).

2.3.4 Normatividad aplicable

Los lodos producidos en una planta de tratamiento deben cumplir con las siguientes Normas Oficiales Mexicanas:

NOM-004-SEMARNAT-2002

Esta norma referida a: Protección ambiental. - Lodos y biosólidos. - Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final, se especifican los siguientes criterios (tabla 1) con los que deberán cumplir los biosólidos para ser aprovechados: Los lodos deben someterse a un análisis previo a la determinación de su manejo. Este análisis sirve para verificar si es o no un residuo peligroso y consta de determinar sus características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad y biológico-infecciosas (CRETIB). Para poder cumplir con lo especificado en esta normatividad, los lodos deben ser tratados antes de disponerse.

- Los biosólidos se clasifican en excelentes o buenos de acuerdo con el contenido de metales pesados que se indica en la Tabla 1 y en clase A, B o C de acuerdo con su contenido de patógenos y parásitos indicado en la Tabla 2.
- El aprovechamiento que se les podrá dar a los biosólidos depende de su clasificación, como se indica en la Tabla 3.

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002

Contaminante (en forma total)	Excelentes, mg/kg base seca	Buenos, mg/kg base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1,200	3,000
Cobre	1,500	4,300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2,800	7,500

Tabla 2. Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en biosólidos de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002

Clase	Bacterias	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales, NMP/g base seca	*Salmonella spp*, NMP/g base seca	Huevos de helminto, huevos/g base seca
A	<1,000	<3	<1
B	<1,000	<3	<10
C	<2,000,000	<300	<35

Tabla 3. Aprovechamiento de biosólidos de acuerdo con su clasificación de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002

Tipo	Clase	Aprovechamiento
Excelente	A	Usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para clase B y C
Excelente o bueno	B	Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para clase C
Excelente o bueno	C	Usos forestales Mejoramiento de suelos Usos agrícolas

NOM-052-SEMARNAT-2005

Esta norma establece los parámetros que se deben tomar en cuenta para el proceso de clasificación de los residuos, brinda un listado de los posibles orígenes de lodos de tratamientos de diferentes industrias. Los biosólidos deben ser tratados para controlar la atracción de vectores. Se recomiendan varios procesos para lograr esto, como el reducir la masa de sólidos volátiles al menos en un 38% durante su tratamiento.

NOM-083-SEMARNAT-2003

En esta norma se establecen las especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de

manejo especial, se clasifican los sitios de disposición final de acuerdo con lo indicado en la Tabla 4.

Tabla 4. Categorías de sitios de disposición final de acuerdo con la NOM-083-SEMARNAT-2003

Tipo	Toneladas por día recibidas
A	Mayor a 100
B	50 hasta 100
C	10 y menor a 50
D	Menor a 10

En esta Norma se indican las siguientes características constructivas y operativas del sitio:

1. Debe contar con una barrera geológica natural o equivalente.
2. Debe garantizar la extracción, captación, conducción y control del biogás generado en el sitio.
3. Se debe construir un sistema de captación y extracción del lixiviado generado.
4. Debe contar con un drenaje pluvial.
5. Debe contar con área de emergencia para depositar los residuos en cualquier eventualidad, desastre natural o emergencia.
6. Debe alcanzar los niveles mínimos de compactación de la Tabla 5.
7. Se debe controlar la dispersión de materiales ligeros, fauna nociva e infiltración pluvial.
8. Se deben adoptar medidas para los residuos no admitidos. Los lodos deben ser previamente tratados o acondicionados antes de su disposición final.
9. El sitio debe contener obras complementarias como caminos, cerca perimetral, caseta de vigilancia, servicios básicos, franja de amortiguamiento.
10. Se debe contar con manual de operación, control de registro e informe mensual de actividades.
11. Se deben medir y controlar de impactos ambientales producidos.
12. La separación de residuos en el sitio no debe afectar el cumplimiento de estas especificaciones ni presentar riesgos para las personas.

Tabla 5. Requerimientos de compactación del sitio de disposición final de acuerdo con la NOM-083-SEMARNAT-2003

Sitio	Compactación de residuos, kg/m^3	Recepción de residuos sólidos, ton/d
A1	>700	>750
A2	>600	100-750
B	>500	50-100
C	>400	10-50

El lodo digerido se suele almacenar en lagunas excavadas en el suelo, lo cual requiere disponer de un terreno suficiente. En los sistemas de aplicación al suelo, el almacenamiento suele ser necesario para retener el lodo durante los periodos en los que no se puede aplicar al terreno debido a las condiciones climáticas o a las características de los cultivos. El lodo almacenado en lagunas aumenta su concentración y sufre un proceso de estabilización debido a la continua actividad de las bacterias anaerobias. Los tiempos de retención típicos varían entre 60 días a 20 °C y 120 días a 4 °C.

2.4 Agua congénita

El petróleo crudo contiene sales y agua emulsionada, las cuales deben ser removidas antes de su refinación. En este proceso se genera un efluente de agua residual llamado “agua congénita” es producida de la extracción del aceite (crudo) y gas proveniente de pozos. El agua de formación es agua marina o dulce que ha estado atrapada por millones de años con aceite y gas natural en una reserva geológica consistente de una formación de roca porosa sedimentada entre capas de roca impermeable en la corteza terrestre. Su composición depende del tipo de petróleo que se extrae y procesa, crudo ligero o crudo Maya (pesado), así como de las técnicas de extracción: ascenso por bombeo o por inyección de gases, inundación con vapor, y deshidratación con el uso de polímeros. Generalmente, las aguas congénitas tienen sales inorgánicas en altas concentraciones e hidrocarburos (Collins, 1975).

Tanto el agua dulce, como la salmuera, el agua de mar y algunos químicos de producción son en ocasiones inyectados en una reserva para mejorar tanto las tasas

de recuperación como la seguridad de la operación; estos químicos y aguas superficiales a veces penetran a la zona de producción y son recuperados con el aceite y gas durante la producción (Neff, 2011). Básicamente, se puede considerar al agua congénita actual como una mezcla de agua de formación con agua reinyectada.

Los riesgos ambientales que se presentan en el manejo y disposición de las aguas congénitas son: la eventual contaminación de acuíferos con el proceso de inyección a formaciones receptoras, la contaminación de aguas nacionales si no se cuenta con parámetros de limpieza, y la contaminación del suelo cuando se producen derrames accidentales en su transporte (UNESCO-WHO, 1998).

2.4.1 Características generales del agua congénita

Las aguas congénitas contienen sales disueltas o dispersas de las formaciones geológicas y rutas de migración en las cuales el agua ha residido por millones de años tales como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros; puede incluso contener algunos metales, una gran variedad de químicos orgánicos, principalmente hidrocarburos. Las grasas y aceites son los componentes que reciben mayor atención tanto en operaciones costeras como fuera de ellas, mientras que el contenido de sales (expresado como salinidad, conductividad o sólidos disueltos totales, SDT) es un parámetro de especial interés para operaciones en costa.

La concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al ambiente cuando su manejo y disposición, no son adecuados. Las características y propiedades físicas del agua congénita varían considerablemente dependiendo de la localización geográfica del pozo, la formación geológica con la cual el agua ha estado en contacto por miles de años, y del tipo de hidrocarburo que se está produciendo, así como la composición química de las fases oleosas y gaseosas en la reserva, y de los químicos añadidos durante el proceso. Estas propiedades y el volumen pueden variar incluso a través del ciclo de vida de la reserva. También varían de un punto a otro e incluso pueden cambiar con el tiempo en el mismo pozo. Como no hay dos aguas congénitas iguales, es necesario realizar estudios

específicos en cada región para establecer los riesgos ambientales de su descarga (Igunnu, E. T. & Chen, G. Z., 2012).

El volumen de agua congénita de pozos de aceite y gas no permanece constante con el tiempo. La proporción de agua respecto a la de aceite aumenta con la vida de un pozo convencional. Para este tipo de pozos, el porcentaje de agua producida es pequeño si el pozo es nuevo. Con el tiempo, el porcentaje de agua producida aumenta mientras que el porcentaje de producto disminuye (Tibbetts *et al*. 1992).

Además de sus componentes naturales, las aguas congénitas de los pozos de aceite también pueden contener agua fresca o marina (generalmente llamada “agua de inyección) introducida para mantener la presión en la reserva, además de diferentes sólidos y bacterias.

Salinidad e iones inorgánicos

El agua congénita contiene las mismas sales que el agua marina, siendo sodio y cloruro las más abundantes. Los iones inorgánicos más abundantes de alta salinidad son: sodio, cloruro, calcio, magnesio, potasio, sulfato, bromuro, bicarbonato y yoduro. La concentración de estos iones en el agua congénita y el agua salada es diferente, posiblemente contribuyendo a la toxicidad acuática del agua congénita (Pillard *et al*., 1996).

Las concentraciones de sulfatos y sulfuros suelen ser bajas, permitiendo al bario y otros elementos que forman compuestos insolubles estar presentes en solución y en altas concentraciones. El agua congénita de pozos de aceite o gas puede contener altas concentraciones de sulfuro y azufre elemental. El agua de mar de forma natural contiene una alta concentración de sulfatos (~2,712 mg/L), si es inyectada a un pozo para mejorar la recuperación de agua y aceite, y ésta se mezcla con el agua de formación, el bario y el calcio pueden precipitar e incrustarse en las tuberías y la concentración de bario disuelto en el agua congénita disminuye. (Stephenson *et al*., 1994).

El ion amonio puede estar presente en algunas aguas congénitas en alta concentración, posiblemente provocando una respuesta inhibitoria (tóxica) o

estimulatoria (eutrofización) en los microorganismos presentes (Anderson *et al.*, 2000).

Bacterias

Las bacterias, algas y hongos pueden estar presentes en el agua congénita o se pueden introducir durante el manejo del agua en la superficie, estos son generalmente controlados agregando biosidas o por filtración.

Los organismos encontrados en los lodos pueden ser de diferentes tipos, pero sólo los considerados parásitos representan un riesgo para la salud, estos pueden ser: helmintos, protozoarios, hongos, virus y bacterias.

Formadores de incrustación

Las incrustaciones pueden formarse cuando los iones súper saturados en agua reaccionan para formar precipitados y cuando las presiones y temperaturas disminuyen durante la producción. Las incrustaciones comúnmente incluyen: carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario y sulfatos de hierro. Éstas pueden tapar líneas, formar lodos aceitosos que deben ser removidos y formar emulsiones que suelen ser difíciles de romper (Cline, 1998).

Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos contenidos en el agua congénita son ácidos mono y di carboxílicos (-COOH) de hidrocarburos saturados (alifáticos) y aromáticos. Gran cantidad del COT en agua congénita consiste en una mezcla de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como el fórmico, acéticos, propanoico, butanoico, pentanoico y hexanoico. El ácido más abundante suele ser el fórmico o acético, y la abundancia normalmente decrece al aumentar el peso molecular. Pequeñas cantidades de ácidos aromáticos también pueden estar presentes en el agua congénita (Rabalais *et al.*, 1991)

Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son biosintetizados y biodegradados por bacterias, hongos y plantas, y representan nutrientes para el crecimiento de fitoplancton y zooplancton. Muchos aceites crudos, particularmente los que fueron

biodegradados en la formación, contienen concentraciones altas de naftalenos (ciclo alcanos o bencenos), que son ligeramente solubles en agua. Si el aceite crudo contiene una gran abundancia de naftalenos, algunos pueden estar también presentes en el agua asociada a éste. Los naftalenos y sus ácidos son de especial preocupación, ya que su acidez contribuye a la corrosión de las tuberías de operación y a la toxicidad del agua congénita (Thomas *et al.*, 2009).

Hidrocarburos del petróleo

Los hidrocarburos del petróleo, químicos orgánicos consistentes de carbono e hidrógeno, son las sustancias con mayor preocupación ambiental en el agua congénita. Los hidrocarburos del petróleo están clasificados en dos grupos: hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos; los hidrocarburos aromáticos son más solubles en agua que los hidrocarburos saturados del mismo peso molecular.

Existen separadores de agua y aceite, como los hidrociclones, que son muy eficientes en la remoción de gotas de aceite, pero no en la de los hidrocarburos disueltos, ácidos orgánicos, fenoles y metales del agua congénita. Como consecuencia, muchos de los hidrocarburos del petróleo descargados al océano en el agua congénita son hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular disueltos y pequeñas cantidades de hidrocarburos saturados. Como no existe un proceso de tratamiento 100% efectivo, el agua congénita tratada aún contiene aceite disperso con los hidrocarburos aromáticos y saturados menos solubles y de mayor peso molecular (Faksness *et al.*, 2004).

Metales

El agua congénita puede contener metales en formas disueltas o como micropartículas. El tipo, concentración y la especie química de metales de diferentes fuentes es variable, dependiendo de la edad y geología de la formación de la cual el aceite y gas son producidos (Collins, 1975) y la cantidad y composición inorgánica del agua de inyección utilizada en la reserva de hidrocarburo. Algunos metales de diferentes fuentes pueden estar presentes en aguas congénitas en mayores

concentraciones que aquellas en el agua marina natural. Los metales frecuentemente presentes incluyen: bario, hierro, manganeso, mercurio y zinc (Neff *et al.*, 1987), aunque también se pueden encontrar trazas de arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, molibdeno, níquel y vanadio.

Químicos de producción y acondicionamiento

Un gran número de aditivos de especialidad (químicos de acondicionamiento) son utilizados en el sistema de producción de un pozo para ayudar en la recuperación y el bombeo de hidrocarburos, para proteger al sistema de la corrosión, para facilitar la separación de aceite, gas y agua, y para prevenir la formación de hidratos de metano (hielo) en los sistemas de producción de gas. Estos incluyen biocidas, inhibidores de incrustación, rompedores de emulsión y químicos para el tratamiento de gas (como metanol y glicol). La mayoría de estos químicos son más solubles en aceite que en el agua congénita y se quedan en la fase oleosa. Otros son solubles en agua, se quedan en el agua congénita y se desechan con ésta. La concentración de la mayoría de los químicos de producción es baja en el agua congénita tratada.

Los problemas ambientales pueden aumentar si los químicos de tratamiento más tóxicos, como los biocidas y los inhibidores de corrosión, son utilizados con una frecuencia o concentración mayor a la necesaria.

2.4.2 Regulación en la descarga de agua congénita

Las agencias de regulación ambiental en los países que tienen una producción significativa de aceite y gas en sitios fuera de costa limitan la concentración de petróleo (normalmente medido como grasas y aceites totales), así como de sólidos y otros contaminantes, que pueden estar presentes en el agua congénita destinada a descarga en el océano. Los países han propuesto diferentes métodos estándar para la medición de grasas y aceites, entre otros contaminantes en agua congénita.

En México, el límite máximo permisible de hidrocarburos para la descarga de agua congénita en cuerpos receptores de agua dulce es de 15 mg/L y en aguas costeras y zonas marinas es de 40 mg/L. El límite máximo permisible de sólidos disueltos totales (SDT) para la descarga de agua congénita en cuerpos receptores de agua

dulce es de 500 mg/L y en aguas costeras es de 32,000 mg/L y su descarga debe ser a una distancia que sobrepase los 2 km mar adentro (NOM-143-SEMARNAT-2003).

2.4.3 Efectos del agua congénita

Los distintos constituyentes químicos encontrados en el agua congénita pueden representar una amenaza para la vida acuática cuando son descargados o utilizados para riego en los cultivos. Puede tener impactos potenciales de acuerdo con el lugar de descarga: si la descarga se realiza en corrientes pequeñas es posible que exista un mayor impacto que si es realizada en el océano gracias a la dilución que tiene lugar después de la descarga.

a) En las instalaciones de proceso: La presencia de sales puede dar lugar a la formación de incrustaciones, dependiendo de las condiciones en las que se encuentre el sistema, dando lugar a un efecto desfavorable y un aumento de los costos de operación y mantenimiento de los equipos. Por otra parte, la existencia de bacterias también puede ocasionar obstrucciones en los equipos y tuberías, además de la formación de emulsiones con sulfuro de hidrógeno, si éste se encuentra presente en el agua, que suelen ser difíciles de romper y tienen un efecto corrosivo.
b) En los cuerpos receptores: De acuerdo con las concentraciones y la toxicidad relativa de los químicos contenidos y la predicción de tasas de dispersión y biodegradabilidad o transformación en el agua receptora, es probable una exposición continua y crónica pueda causar cambios casi letales en poblaciones y comunidades, incluyendo la disminución de la diversidad genética, menor éxito reproductivo, menor crecimiento, problemas respiratorios, desórdenes de conducta y fisiológicos, entre otros.
c) En los pozos de reinyección: En México, la inyección de agua congénita ya sea al mismo pozo del que provino (reinyección), o a una formación receptora, es el procedimiento más común, ya que es el más económico, para la disposición de este producto. Para poder ser utilizada en el método de recuperación de yacimientos y así disminuir el consumo de agua de primer uso, requiere de un

tratamiento previo, ya que de no realizarse se pueden generar problemas de sedimentación, reducción de permeabilidad e incluso taponamiento de las formaciones (Mijaylova-Nacheva et al., 2006).

2.5 Tratamiento de agua congénita

El manejo del agua congénita es generalmente costoso, independientemente del costo por barril producido, debido a los grandes volúmenes de agua que deben ser extraídos a la superficie, separados del petróleo, tratados (usualmente), y después reinyectados o dispuestos como residuo.
Dentro de las opciones que se emplean en la industria para tratar el problema de la generación de agua congénita se incluyen tres, principalmente: minimización de agua, reutilización y recirculación.

La minimización incluye técnicas como aparatos bloqueadores mecánicos o un tipo especial de químicos que permiten al aceite entrar al equipo de extracción del pozo mientras se bloquea el flujo de agua. El segundo grupo de opciones, reutilización y recirculación incluye la inyección al subsuelo para estimular la producción de aceite, uso para riego, ganado o vida silvestre y ecosistemas, entre otros usos industriales. Los objetivos generales para el tratamiento del agua congénita son: remoción de aceite y grasa, sales, partículas suspendidas y arena, orgánicos solubles, gases disueltos y materiales radiactivos, desinfección y ablandamiento para remover dureza excesiva en el agua (Daniel, A. J., Langhus, B. G., Patel, C., 2005).

Las principales alternativas utilizadas hoy en día son la inyección al subsuelo, descarga a cuerpos receptores y la reutilización benéfica. Cuando es posible, la minimización de agua puede en muchos casos ahorrar dinero en las operaciones y resulta en una mayor protección al ambiente. Para el agua que es aún producida después de la minimización, se procede a la segunda alternativa, que es reutilizarla o reciclarla. Algunos tipos de agua no pueden ser reciclados y debe disponerse de ellos mediante inyección o descarga.

La combinación del tratamiento químico y mecánico es efectiva en la remoción de compuestos volátiles y aceites dispersos en el agua congénita, pero es ineficiente

en la remoción de compuestos orgánicos disueltos, iones y metales. Sin embargo, incluso con el proceso o el equipo más avanzado, la separación de agua y aceite no es 100% eficiente. En la figura 3 se muestra el perfil típico de producción en una reserva. La calidad del agua congénita es función en primera instancia de la eficiencia de los tratamientos existentes y la severidad de las regulaciones pertinentes.

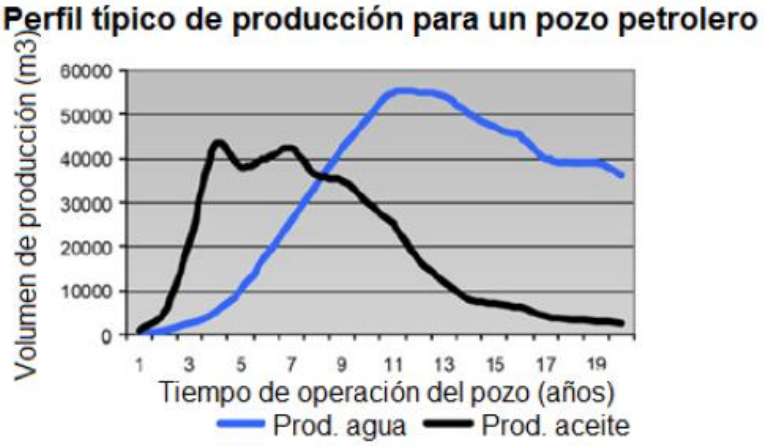


Figura 3. Perfil típico de producción en una reserva (Igunnu, E. T. & Chen, G. Z., 2012)

Opciones de reciclaje y reutilización del agua

En ocasiones el agua puede ser utilizada sin tratamiento, particularmente cuando el agua producida está muy limpia o el uso final no requiere una calidad muy alta. Algunos de los procesos de tratamiento más utilizados son: separación de hidrocarburo, oxidación del hierro, coagulación–floculación, filtración, desinfección y flotación. Dependiendo del uso o disposición que se piense dar al agua tratada, ésta debe cumplir con ciertos parámetros después del tratamiento.

Opciones para la disposición del agua

Idealmente, se podrá encontrar un enfoque sobre el manejo del agua congénita que sea efectivo en cuanto a costos utilizando la minimización, reciclaje o reutilización. El agua congénita que se pretende descargar en el océano se trata usualmente en la plataforma o en una instalación de tratamiento para alcanzar los límites regulatorios. Los objetivos del acondicionamiento del aceite, gas y agua en una

plataforma petrolera son la producción de aceite crudo estabilizado y gas que puedan ser transportados por medio de tuberías o tanques a instalaciones en costa para su aprovechamiento, y generar un agua congénita que alcance los requerimientos para su descarga (si es descargada en el océano) o que sea adecuada para su reinyección en la formación de producción u otra formación geológica (Bothamley, 2004).

Si el agua tratada se pretende disponer en cuerpos receptores de agua dulce, recircular para las tecnologías de recuperación mejorada, o para la reinyección en la formación geológica, la mayoría de las sales disueltas y metales también deben removerse. La remoción de sales no es necesaria si se pretende descargar al océano.

Tratamiento previo a la inyección

Es importante asegurarse que el agua que será inyectada sea compatible con las formaciones receptoras. Puede ser necesario tratar el agua para controlar sólidos excesivos, aceite disuelto, corrosión, reacciones y crecimiento de microbios. Los sólidos son normalmente tratados por sedimentación o filtración. Los aceites residuales en el agua no solo representan pérdidas en la producción, sino que también pueden contribuir a la obstrucción de tuberías o formaciones receptoras de la inyección. Muchos químicos de tratamiento se utilizan para romper emulsiones o para hacer al aceite disuelto más fácil de remover.

La corrosión puede ser producida por varios gases disueltos como el oxígeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno; para controlarlos se pueden utilizar absorbedores de oxígeno y otros químicos que minimizan los niveles de estos gases indeseables. Las bacterias, algas y hongos pueden estar presentes en el agua congénita o se pueden introducir durante el manejo del agua en la superficie, estos son generalmente controlados agregando biocidas o por filtración.

Recuperación mejorada

El proceso químico de recuperación mejorada de aceite es utilizado para incrementar la producción de hidrocarburo, en especial en campos de extracción maduros. El proceso consiste en la inyección de agentes químicos como tensoactivos, polímeros y álcalis que favorecen la recuperación (Green & Willhite, 1998).

2.6 Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de agua congénita

Los tratamientos fisicoquímicos cubren una serie de objetivos, de los cuales cabría destacar los siguientes:

a) Agua residual:

- Reducción de sólidos en suspensión y materia orgánica (DQO y DBO) como alternativa al tratamiento biológico.
- Laminado o estabilización de cargas contaminantes para controlar la entrada a los tratamientos biológicos.
- Reducción de contaminantes industriales no biodegradables (sobre todo metales pesados).
- Eliminación de fósforo.
- Espesamiento de lodos.

b) Agua potable:

- Eliminación de color, olor, turbidez, etc., de aguas de ríos y embalses.
- Eliminación de dureza para aguas potables o aguas de calderas.

Los procesos utilizados para el tratamiento de agua congénita se basan en la eliminación de los contaminantes hasta alcanzar los valores máximos permisibles de acuerdo con las normas y estándares nacionales o internacionales. El número de procesos existentes es muy amplio, no obstante, estos procesos se pueden agrupar de acuerdo con el tipo de fenómeno o principio en el cual basan su operación. Una clasificación amplia en la que se puede agrupar los procesos de tratamientos es aquella que está de acuerdo con el tipo de fenómeno asociado:

- Físico
- Químico
- Bioquímico
- Fisicoquímico
- Enzimático

Para el agua congénita los procesos fisicoquímicos son los más utilizados pues presentan una buena remoción de los contaminantes, requieren un tiempo de operación corto y son económicos. Los dos más utilizados son el de coagulación floculación y ablandamiento químico. (Ramírez, N. (2017); Matías, A. (2018)).

2.6.1 Prueba de jarras. Coagulación y floculación

En las áreas de tratamiento de agua residual, los procesos de coagulación y floculación pueden ser importantes. En plantas de tratamiento sobrecargadas, una manera de mitigar las operaciones subsecuentes es la práctica de un tratamiento primario mediante químicos que reduzcan los sólidos suspendidos y la carga orgánica, con clarificadores primarios. En esta instancia, el control sobre las dosis de coagulante y el mezclado inicial de acuerdo con el volumen de agua entrante son aspectos importantes (Parker *et al.*, 1971, 1983).

Los términos coagulación y floculación se utilizan indistintamente, la confusión proviene del hecho de que frecuentemente ambas operaciones se producen de manera simultánea. Se pueden definir de la siguiente manera:

Coagulación: desestabilización de un coloide producida por la eliminación de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, con la formación de núcleos microscópicos.

Floculación: Aglomeración de partículas desestabilizadas primero en micro flóculos, y más tarde en aglomerados voluminosos llamados flóculos.

En la figura 4 se muestra como los coagulantes cancelan las cargas eléctricas sobre la superficie del coloide permitiendo la aglomeración y la formación de flóculos. Estos flóculos inicialmente son pequeños, pero se juntan y forman aglomerados mayores capaces de sedimentar. Para favorecer la formación de aglomerados de

mayor tamaño se adicionan un grupo de productos denominados floculantes. Cuando se aproximan dos partículas semejantes, sus capas difusas interactúan y generan una fuerza de repulsión, cuyo potencial de repulsión está en función de la distancia que los separa y cae rápidamente con el incremento de iones de carga opuesta al de las partículas. Esto se consigue sólo con los iones del coagulante (Figura 5). Existe por otro lado, un potencial de atracción *Ea* entre las partículas llamadas fuerzas de Van der Waals, que dependen de los átomos que constituyen las partículas y de la densidad de estos últimos. Si la distancia que separa a las partículas es superior a "L" las partículas no se atraen. *E* es la energía que las mantiene separadas (Sedapal, E. D. P. Y. 2000).

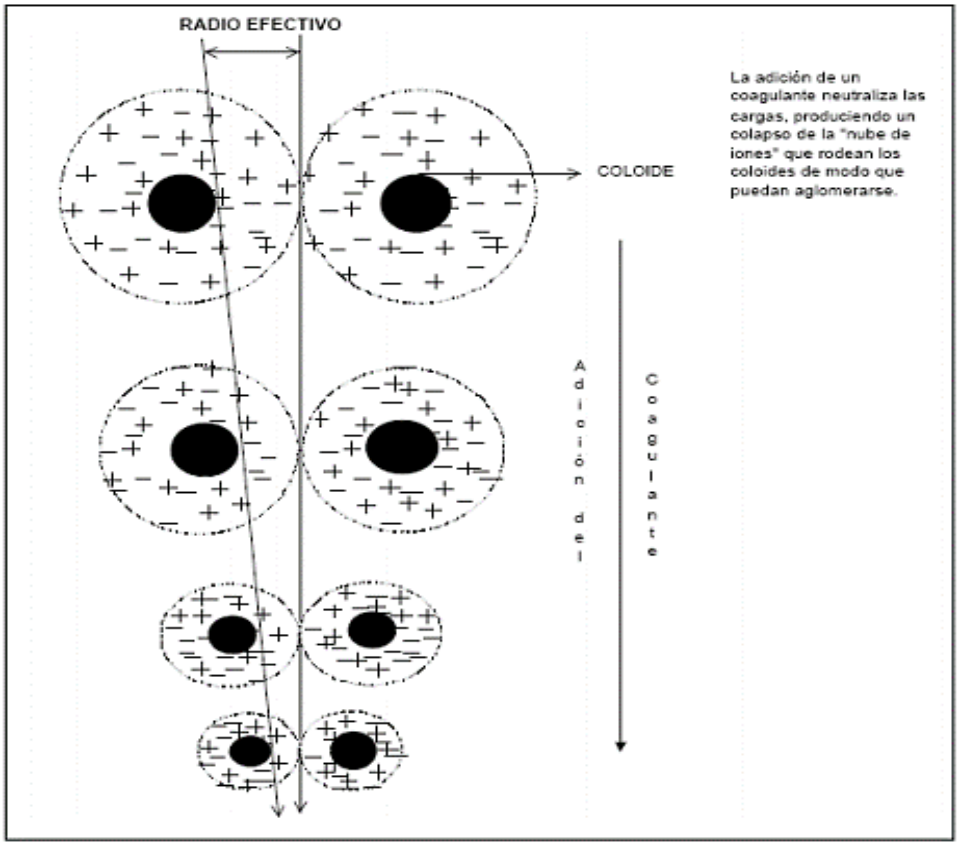


Figura 4. Desestabilización del coloide y compresión de la capa difusa

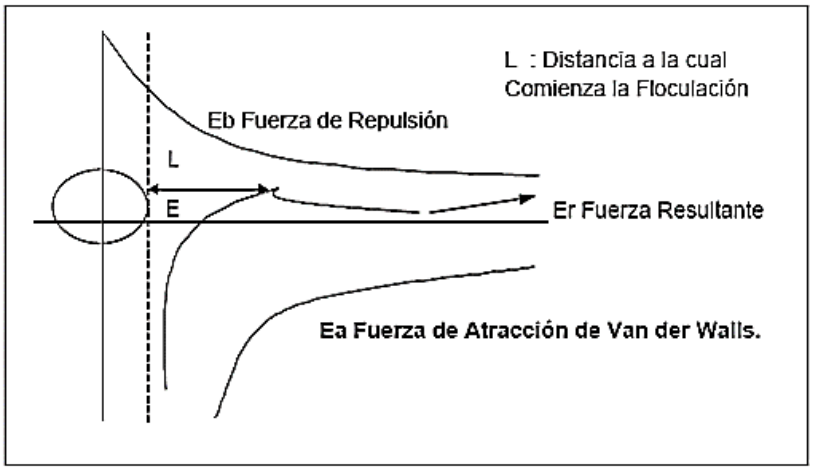


Figura 5. Fuerzas de atracción y repulsión

En la figura 6 se muestra el equipo para la realización del proceso coagulación-floculación; el cual consiste en seis vasos de precipitado con su correspondiente agitador mecánico, el equipo viene integrado con una serie de luces colocadas debajo de los vasos con el fin de poder apreciar la sedimentación de los lodos generados durante este tratamiento.

La precipitación del coloide implica por tanto dos etapas:

1) Desestabilización. Las teorías sobre el mecanismo de este fenómeno se basan en la química coloidal y de superficies.
2) Transporte de núcleos microscópicos para formar agregados densos. La teoría del transporte está basada en la mecánica de fluidos.

Figura 6. Equipo para realizar el proceso de Coagulación-Floculación

2.6.1.1 Coloides

Las especies coloidales halladas en aguas superficiales y residuales incluyen arcillas, sílice, hierro, metales pesados, color o sólidos orgánicos. La magnitud de la carga, ilustrada por la capa que en la figura 4 rodea al coloide, determina lo cerca que pueden aproximarse las partículas.

El potencial Z es una medida de esta fuerza de repulsión. Para coloides en fuentes de agua natural, con un pH entre 5 y 8, oscila entre -15 y -30 mV. Cuanto mayor es, en valor absoluto, mayor es la carga de la partícula. A medida que disminuye el potencial Z las partículas pueden aproximarse aumentando la posibilidad de una colisión. Los coagulantes proporcionan cargas de signo contrario para eliminar ese potencial. La coagulación se puede presentar a un potencial pequeño sin necesidad de neutralizarlo por completo. Si se añade demasiado coagulante las partículas se cargan ahora con el signo contrario y pueden volver a dispersarse (Sedapal, E. D. P. Y. 2000).

2.6.1.2 Mezclado del coagulante

Para complementar la adición del coagulante se requiere del mezclado para destruir la estabilidad del sistema coloidal. Para que las partículas se aglomeren deben chocar, y el mezclado promueve la colisión. Sin embargo, casi siempre es necesaria energía adicional de mezclado de gran intensidad que distribuya al coagulante y promueva colisiones rápidas es lo más efectivo. También son importantes en la coagulación la frecuencia y el número de colisiones entre las partículas. Así, en aguas de baja turbidez, puede requerirse la adición de sólidos para aumentar dichas colisiones.

2.6.1.3 Crecimiento de los flóculos

Una vez que se ha añadido el coagulante y se ha realizado la operación de coagulación se pasa a la formación de flóculos mayores. Puede ocurrir que el flóculo formado por la aglomeración de varios coloides no sea lo suficientemente grande como para asentarse con la rapidez deseada. Por ello es conveniente utilizar floculantes, estos reúnen partículas en una red, formando puentes de una superficie

a otra y enlazando las partículas individuales en aglomerados. La floculación es estimulada por un mezclado lento que junta poco a poco los flóculos. Una buena floculación favorece el manejo del lodo final para su desecación, filtrado, etc.

2.6.1.4 Influencia de las condiciones de mezclado

La agitación promovida en los procesos de coagulación y floculación es determinante para la efectividad en general. La neutralización de cargas requiere que se lleve a cabo un contacto entre las partículas de contaminante cargadas y las especies de coagulante resultantes de la hidrólisis. Para lograr esto, por lo general la agitación se realiza en dos etapas: una agitación rápida y posterior agitación lenta.

Agitación rápida

El propósito de la agitación rápida es promover la dispersión rápida y uniforme de los coagulantes añadidos al agua y crear las especies que neutralizarán las cargas. Si la dosis de coagulante no se añade en la etapa turbulenta, no se efectúa una mezcla adecuada y se aumenta la presencia de productos químicos en el agua. La agitación rápida es posiblemente la operación más importante en el proceso, pues es aquí donde ocurren las reacciones de desestabilización y se forman los primeros flóculos. La eficiencia del mezclado rápido es esencial y una de las operaciones unitarias más importantes del tratamiento de agua.

Agitación lenta

La agitación lenta es especialmente importante si se pretende realizar coagulación por barrido; tiene como propósito permitir el contacto entre los flóculos para que aumenten su tamaño, sin exceder la velocidad en que estos comienzan a romperse.

La frecuencia de las colisiones depende de propiedades del agua y de las partículas, así como del tipo de mezclado. Las propiedades de las partículas a remover incluyen la concentración, densidad y tamaño. Las condiciones de mezclado pueden variar dependiendo del tiempo de retención, condiciones de flujo e intensidad de mezclado.

2.6.2 Coagulación y floculación en agua congénita

En el caso del agua congénita, el proceso de coagulación y floculación se emplea principalmente para la separación de los sólidos suspendidos presentes en el agua que contribuyen a la turbiedad gracias a la aglomeración de sólidos, grasas, aceites y sales que le confieren una coloración verdosa o amarillenta y en ocasiones negra, muchas veces también debido a la concentración de sulfatos y sulfuros. Después de la clarificación, se espera que el agua presente un mejor aspecto por la reducción de la turbiedad. La dosis óptima de coagulante es esencial para el funcionamiento de los equipos de sedimentación, ya que mejora o dificulta los procesos posteriores, como sedimentación y filtración. (Andía-Cárdenas, Y., 2000).

2.6.2.1 Coagulante utilizado en el agua congénita

Existe un considerable interés en el desarrollo de coagulantes inorgánicos pre-polimerizados, basados tanto en aluminio como en hierro, para producir las especies de hidrólisis correctas. Son capaces de funcionar eficientemente en rangos amplios de pH y temperaturas del agua cruda. La pre-polimerización mejora efectivamente las interacciones de carga entre el coagulante y los coloides al retardar las reacciones de hidrólisis después de que es añadido al agua. Los coagulantes son menos sensibles a temperaturas bajas, requieren una menor dosis, producen menos residuos y dejan un menor remanente de cloruros o sulfatos, lo que resulta en una menor cantidad de sólidos disueltos totales; y producen una menor cantidad de residuos metálicos.

Uno de estos coagulantes es el policloruro de aluminio (PCA) elaborado con sales de aluminio polimerizadas es utilizado en un sinfín de procesos industriales sobre todo en el tratamiento de aguas producidas o aguas congénitas debido a los buenos resultados que brinda en la separación de hidrocarburos presentes y a la reducción de la turbiedad. Desestabiliza los microorganismos y las partículas coloidales, permitiendo que éstas se unan entre sí, formando flóculos de mayor tamaño, se puede utilizar a distintas condiciones de pH y tipos de mezclado (Cogollo-Flórez, 2011).

Es utilizado principalmente para remover color y materia coloidal en sistemas acuosos, plantas potabilizadoras, clarificación de efluentes industriales y como reemplazo de sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, cloruro férrico, sulfato férrico y otras sales inorgánicas convencionales no polimerizadas.

Es ampliamente usado como coagulante primario en sistemas de potabilización de aguas superficiales o profundas, tratamiento de agua residual industrial. Este producto se encuentra en solución acuosa y su rango de color va desde incoloro a ámbar y de apariencia clara a turbia.

2.6.3 Ablandamiento químico

La dureza del agua se reconoció originalmente por la capacidad que tiene el agua para precipitar el jabón, esto es, el agua requiere de grandes cantidades de jabón para producir espuma. Otra característica de suma importancia en la industria, reconocida posteriormente, es la producción de incrustaciones en los tubos de agua caliente, calentadores, boiler y algunas otras unidades en las que la temperatura del agua es alta. El problema de las incrustaciones no ha disminuido y es de consideración muy importante, principalmente en la industria, porque pueden obstruir las tuberías a tal grado que se produzcan explosiones o que se inutilicen las unidades de los procesos industriales, el resultando más económico es darles a las aguas un tratamiento de ablandamiento, que sustituir tuberías, equipo, etc.

La dureza en el agua es causada principalmente por la presencia de iones de calcio y magnesio. Algunos otros cationes divalentes también contribuyen a la dureza como son, estroncio, hierro y manganeso, pero en menor grado ya que generalmente están contenidos en pequeñas cantidades.

La dureza la adquiere el agua a su paso a través de las formaciones de roca que contienen los elementos que la producen. El poder solvente lo adquiere el agua, debido a las condiciones ácidas que se desarrollan a su paso por la capa de suelo, donde la acción de las bacterias genera CO_2, el cual existe en equilibrio con el ácido carbónico. En estas condiciones de pH bajo el agua ataca las rocas, particularmente a la calcita ($CaCO_3$), entrando los compuestos en solución. Según el grado de

dureza (mg/L) en la tabla 6 encontramos que las aguas se clasifican de la siguiente forma:

Tabla 6. Intervalos de dureza del agua en función de la concentración de $CaCO_3$

0 – 75 mg/L $CaCO_3$	agua blanda
75 – 150 mg/L $CaCO_3$	agua semi dura
150 – 300 mg/L $CaCO_3$	agua dura
más de 300 mg/L $CaCO_3$	agua muy dura

2.6.3.1 Dureza del agua

2.6.3.1.1 Dureza de Carbonatos

Dureza de carbonatos nombrada así por la presencia de bicarbonatos y carbonatos, es un tipo de dureza "temporal", debido a que sufre un ablandamiento parcial al momento de hervir las aguas, ya que los compuestos sufren precipitación por efecto de la temperatura.

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Reacción 1. Ablandamiento con calor del bicarbonato de calcio

2.6.3.1.2 Dureza de no Carbonatos

Es generada por la presencia de iones sulfatos y/o cloruros, los cuales permanecen en solución cuando el agua se calienta, sin embargo, también pueden ser removidos por un compuesto químico como el carbonato de calcio.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Reacción 2. Uso de carbonato de sodio para remoción de dureza

2.6.3.2 Principios del ablandamiento químico

El ablandamiento del agua es un proceso que quita la dureza, causada por la presencia de iones metálicos, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+}.

El ablandamiento rara vez es necesario para aguas de superficie (donde la dureza mayor 200 mg/L es poco común), pero es deseable para las aguas subterráneas (donde hay dureza de 1, 500 mg/L). El agua dura es aceptable para consumo humano, pero no es adecuada para uso industrial debido a los problemas de formación de incrustaciones. El ablandamiento cal carbonato y el intercambio de iones son dos de los métodos disponibles para ablandar el agua dura (Hernández, 2015).

2.6.3.2.1 Ablandamiento con cal/carbonato

En el proceso de ablandamiento de agua mediante cal-carbonato, o proceso de Clark-Porter, el Ca^{2+} se precipita como $CaCO_3$ y el Mg^{2+} como $Mg(OH)_2$, pero los demás constituyentes carbónicos también son afectados, siendo por esto importante la solubilidad de $CaCO_3$ y el $Mg(OH)_2$, la remoción de la dureza de los carbonatos se alcanza con el incremento del pH de tal forma que los compuestos disminuyen su solubilidad hasta precipitarse de manera espontánea, proceso al cual contribuye también el incremento de la temperatura

El procedimiento consiste en la adición de cal (CaO) que al agregarse al agua se hidrata formando $Ca(OH)_2$, ya como hidróxido de calcio es consumido por cualquier cantidad de dióxido de carbono presente en el agua para formar bicarbonato de calcio.

$$Ca(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Reacción 3. Reacción de dióxido de carbono con hidróxido de calcio

Con la reacción 3 el pH tiende a aumentar debido a que el CO_2 disuelto es promotor de acidez en el agua. El hidróxido de calcio continúa reaccionando con bicarbonato de calcio reduciéndolo a carbonato de calcio, el cual es poco soluble en el agua.

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

Reacción 4. Reacción de bicarbonato de calcio con hidróxido de calcio

Agregar hidróxido de calcio en exceso conociendo el valor estequiométrico previamente, favorece la reacción 4 generando con esto una mayor precipitación de carbonato de calcio. La adición de hidróxido de calcio ablanda parcialmente el agua

debido a que se están agregando más iones calcio los cuales forman más compuestos con los carbonatos y algunos de estos pueden permanecer en disolución.

En cuanto al magnesio, al agregar el hidróxido de calcio si éste se encuentra como bicarbonato se reduce a carbonato que a pesar de seguir siendo soluble promueve una reacción sucesiva con el hidróxido de calcio.

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$$

Reacción 5. Reducción de los bicarbonatos de magnesio a carbonatos

Al terminar la reacción 5 el carbonato de magnesio reacciona con el hidróxido de calcio para generar hidróxido de magnesio y carbonato de calcio, compuestos que son poco solubles en agua y que al precipitarse reducen la dureza.

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3$$

Reacción 6. Producción de hidróxido de magnesio y carbonato de calcio.

La adición de hidróxido de calcio promueve otras reacciones de compuestos que contienen magnesio formando su hidróxido que precipita, pero también sulfatos o cloruros de calcio que no precipitan, aumentando la dureza no carbonatada que puede ser removida con la adición de carbonato de sodio.

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4$$

Reacción 7. Producción de sulfato de calcio, dureza no carbonatada.

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Reacción 8. Producción de cloruro de calcio, dureza no carbonatada.

El carbonato de sodio es muy soluble en el agua siendo un promotor de la reducción de la dureza no carbonatada, como se muestra en las siguientes reacciones:

$$CaSO_4 + NaCO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + NaCO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

Reacción 9 y 10. Reacciones de reducción de la dureza no carbonatada.

Con objeto de acelerar la precipitación, se agregan el hidróxido de calcio y el carbonato de sodio en exceso para acortar los tiempos de sedimentación y remover los precipitados de forma más eficiente, el aumento de la temperatura decrece la solubilidad del $CaCO_3$ y del $Mg(OH)_2$ por lo que se usa el tratamiento en caliente.

2.6.3.3 Efecto de Ca^{2+} y Mg^{2+}

La dureza se refiere a la concentración total de iones alcalinotérreos que hay en el agua, siendo prácticamente igual a la concentración de los cationes de Mg^{+2} y Ca^{2+}, se expresa por el número equivalente de miligramos de $CaCO_3$ por litro. Un agua de dureza inferior a 60 mg de $CaCO_3$ por litro se considera blanda, si la dureza es superior a 270 mg $CaCO_3$/L el agua se considera dura, El agua dura reacciona con el jabón formando grumos insolubles donde R es un hidrocarburo de cadena larga.

$$\underset{cation}{Ca^{2+}} + \underset{jabón}{2RCO_2^-} \rightarrow \underset{precipitado}{Ca(RCO_2)_{2\,(S)}}$$

Reacción 11. *Reacción de un catión divalente con un ion carboxilato.*

El Mg^{+2} y Ca^{+2} pueden consumir una cantidad importante del jabón que se utiliza en limpieza, además el agua dura deja depósitos de sólidos y costras en las tuberías cuando se evapora. El agua dura no es perjudicial para la salud.

$$Ca(HCO_3)_{2\,(aq)} \xrightarrow{\Delta} CaCo_{3_{(S)}} + CO_2 + H_2O$$

Reacción 12. *Generación de carbonato de calcio como precipitado.*

La reacción anterior muestra cómo se forman los depósitos sólidos que obstruyen las tuberías de una caldera, debido a que el calor convierte los bicarbonatos en carbonatos por pérdida de CO_2.

2.6.3.3.1 Calcio

En el agua dulce el catión en mayor concentración es el calcio. Entre los minerales que contribuyen a las fuentes de este elemento está el yeso ($CaSO_4$ $2H_2O$), la

anhidrita ($CaSO_4$), la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), la calcita y la aragonita que son diferentes formas de minerales de $CaCO_3$.

El agua que contiene altos niveles de dióxido de carbono disuelve fácilmente el calcio de sus carbonatos minerales, cuando la reacción se invierte se pierde dióxido de carbono y se forman depósitos de carbonato de calcio (reacción 12). El dióxido de carbono que el agua puede disolver por equilibrio con el aire no es suficiente para explicar los niveles de calcio disueltos en aguas naturales, sobre todo en aguas subterráneas.

2.6.3.3.2 Magnesio

En soluciones acuosas el magnesio se presenta como $Mg^{2+}_{(aq)}$, $MgOH^{1+}{}_{(aq)}$, $Mg(OH)_{2\ (aq)}$ y $MgSO_4$, este último el sulfato de magnesio añade un sabor agrio al agua, presente principalmente en agua de mar con una solubilidad de 309 g/L a 10°C. El agua de mar presenta concentraciones de 1300 ppm siendo el catión con mayor concentración después del sodio, los ríos contienen aproximadamente 4 ppm de magnesio. El magnesio es un elemento poco reactivo, este reacciona con el vapor de agua y aumenta su reactividad con niveles altos de oxígeno.

$$Mg_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Mg(OH)_{2\,(aq)} + H_{2\,(g)}$$

Reacción 13. *Reacción de magnesio con vapor de agua.*

El magnesio no solo se encuentra en el agua de mar sino también en ríos, agua de lluvia siendo estas las formas naturales de distribuirse dentro del medio ambiente, el contenido de magnesio en el agua potable es bastante relativo ya que no generan efectos negativos en los seres humanos y en animales. El magnesio se encuentra presente en el agua debido a que hay gran cantidad de minerales que contienen este elemento, por ejemplo la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) y la magnesita ($MgCO_3$).

2.6.3.4 Compuestos usados como ablandadores

Por lo general, los sulfatos y bicarbonatos de calcio y magnesio son los responsables de la dureza. Sin embargo, todas las sales metálicas solubles

comunes, excepto las de sodio, potasio y amoniaco, aumentan la dureza. Esto explica por qué las pastillas de jabón son generalmente una sal de sodio o potasio de un ácido orgánico como el palmítico o el oleico. El jabón dentro de agua dura genera un intercambio iónico con sal de calcio. Un ablandador es aquel compuesto que logre eliminar los iones calcio y magnesio disueltos dentro del agua.

$oleato\ sódico$	$+$	$sulfato\ cálcico$	$\rightarrow$	$oleato\ cálcico$	$+$	$sulfato\ sódico$
jabón		Compuesto que aporta dureza al agua		Precipitado insoluble		Permanece disuelto en el agua

Reacción 14. *Intercambio iónico entre el compuesto generador de dureza y el jabón*

Los valores de solubilidad de la tabla 7 están determinados en agua pura y varían según las condiciones del medio, pero la relación de solubilidad se mantiene siendo en este caso el $NaHCO_3$ el más insoluble de los productos. El bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) es usado en la industria para la obtención de carbonato de sodio (Na_2CO_3). (Garcias, E; Uzcategui, E.; Gómez V., 2017).

$$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (rápida)$$

Reacción 15. *Descomposición del bicarbonato de sodio a* $T > 270°C$

Tabla 7. Solubilidad del agua a 10°C y 30°C

Sal	$\frac{g_{sal}}{100\ g_{H2O}}$ a 10°C	$\frac{g_{sal}}{100\ g_{H2O}}$ a 30°C
NaCl	35.8	36.3
NH_4Cl	33.3	41.4
NH_4HCO_3	15.8	27.0
$NaHCO_3$	8.15	11.1
$(NH_4)_2CO_3$	84	----
Na_2CO_3	12.5	40.5

2.6.3.4.1 Carbonato de sodio

El carbonato de sodio (Na_2CO_3) es un polvo granuloso blanco inodoro, presenta una solubilidad de 71 g/L a 0°C y 471 g/L a 32°C con un peso molecular de 105.99 g/mol. Es un compuesto higroscópico por lo que absorbe fácilmente la humedad del aire, sus soluciones son bases fuertes.

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2O + CO_2$$

Reacción 16. Descomposición térmica del Carbonato de Sodio

Es usado para la producción de fosfatos de sodio, fertilizantes, jabón, detergentes y tratamiento de aguas. La industria cloro-álcali produce primariamente tres sustancias: cloro, hidróxido de sodio y carbonato de sodio usando como materia prima el cloruro de sodio. La obtención del carbonato de sodio (Na_2CO_3) se realiza mediante el proceso Solvay, este proceso implica seis reacciones.

$$CaCO_3 + 2NaCl \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

Reacción 17. Reacción global para la generación de Na_2CO_3

El proceso comienza con la producción de CO_2 que se obtienen calentando la piedra caliza a 1000 – 1100°C Estas dos primeras reacciones tienen por objeto la preparación de la solución de NH_4HCO_3.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

Reacción 17.1 Obtención de Dióxido de carbono

$$2NH_3 + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2NH_4HCO_3$$

Reacción 17.2 Obtención de Bicarbonato de Amonio

Las siguientes dos reacciones son las centrales para el proceso de Solvay, donde el bicarbonato de sodio precipitado es escurrido, secado y calcinado a 200°C para

ser transformado en carbonato de sodio. (Garcias, E; Uzcategui, E.; Gómez V., 2017).

$$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (rápida)$$

Reacción 23. Descomposición del bicarbonato de sodio a $T > 270°C$

$$2NaCl + 2NH_4HCO_3 \rightarrow 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl$$

Reacción 24 Obtención de Bicarbonato de Sodio

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Reacción 25 Obtención de Carbonato de Sodio

El CaO (Cal viva) producido en la descomposición de la piedra caliza se transforma en $Ca(OH)_2$ (cal apagada), por adicción de agua, este hidróxido se hace reaccionar con NH_4Cl (Cloruro de Amonio) y así recuperar el amoniaco necesario para la reacción 25.2.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Reacción 26 Obtención de Hidroxido de Calcio

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

Reacción 27 Recuperación de Amoniaco

2.6.3.4.2 Hidróxido de calcio

El hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) también conocido como cal apagada o cal hidratada, se obtiene a partir de la piedra caliza mediante un proceso de calcinación que es llevado hasta 1000 – 1200°C la temperatura de descomposición de la piedra caliza, donde se obtiene Oxido de calcio o cal viva (CaO) y se favorece la reacción mediante el retiro de CO_2 (Reacción 25.1). Posteriormente con la cal viva obtenida es apagada con agua para formar así el hidróxido de calcio, que finalmente se seca y se muele. (Garcias, E; Uzcategui, E.; Gómez V., 2017).

2.7 Producción de lodos en los procesos fisicoquímicos de agua congénita

El tratamiento del agua congénita trae siempre como consecuencia la formación de lodos, subproductos indeseables difíciles de tratar y que implican un costo extra en su manejo y disposición. Los dos procesos fisicoquímicos que fueron utilizados para tratar el agua congénita son los de Prueba de Jarras (coagulación y floculación) y Ablandamiento químico (Cal-Soda), son tratamientos primarios, que generan lodos generalmente con un alto contenido de agua y que requieren aplicar un proceso de estabilización antes de poder ser aprovechados o desechados. La cantidad depende de la carga superficial o tiempo hidráulico de retención. En la sedimentación primaria con químicos se produce más lodo, producto de una mayor remoción y de la precipitación química de la materia coloidal.

2.7.1 Sólidos generados de los procesos fisicoquímicos

Las pruebas en el laboratorio controlan los procesos combinados de coagulación, floculación, ablandamiento químico y sedimentación y consisten en hacer determinaciones al agua congénita de conductividad, turbidez, color, alcalinidad, dureza total y de calcio, cloruros totales, ion sulfato, solidos suspendidos, demanda química de oxígeno y pH. Estas determinaciones se realizan con el agua congénita cruda y con el agua tratada después de los diferentes pasos del proceso de tratamiento. Los sólidos que conforman los lodos son los que se producen en la prueba de jarras y en el sedimentador del ablandamiento químico. El tratamiento por medio de coagulación-floculación es un tratamiento primario, que genera lodos generalmente con un alto contenido de agua y que requieren de pasos de estabilización antes de poder ser aprovechados o desechados, el proceso de ablandamiento químico también es un tratamiento primario que genera lodos más finos, pero con un contenido de agua alto.

El tratamiento de lodos que se pretenden utilizar como biosólidos o en rellenos sanitarios se puede clasificar en cuatro procesos principales (Oropeza, 2006):

a) Digestión anaerobia: formación de ácidos volátiles y metano.

b) Digestión aerobia: auto oxidación y reducción de material celular.
c) Tratamiento químico: acción bactericida, generalmente utilizando cal.
d) Incineración: combustión de materia orgánica y reducción de masa.

Si el producto obtenido es un residuo peligroso, se debe tratar de asegurar su estabilización mediante diferentes tratamientos (figura 7) y en caso de no ser posible, se confinarán en un lugar controlado.

2.7.2 Características de los lodos producidos en el proceso de coagulación y floculación

Se caracterizan por tener un mayor contenido de agua que otros lodos generados en otros tratamientos secundarios o terciarios, esto es gracias a la naturaleza del procedimiento de hidrólisis en la coagulación y floculación. Requieren un procedimiento de reducción de volumen o de secado antes de poder ser analizados y que se realice su disposición o tratamiento. En el caso particular del agua congénita, el proceso de coagulación y floculación se emplea principalmente para la separación de los sólidos suspendidos presentes en el agua y que contribuyen a la turbiedad gracias a la aglomeración de sólidos, grasas, aceites y sales generando lodos con una coloración verdosa o amarillenta y en ocasiones negra a los lodos producidos, muchas veces también debido a la concentración de sulfatos y sulfuros (Ramírez, 2017).

2.7.3 Características de los lodos producidos en el proceso de ablandamiento químico

El proceso de ablandamiento químico cal-soda se lleva a cabo tras un tratamiento de coagulación floculación, hay reacciones entre los agentes incrustantes del agua congénita con el hidróxido de calcio y el carbonato de sodio, la mezcla de reacción se agita con aire. El agua pasa, utilizando una bomba, hacía el sedimentador generando lodos en su mayoría de color blanco por los reactivos utilizados en este proceso (Martínez, 2019).

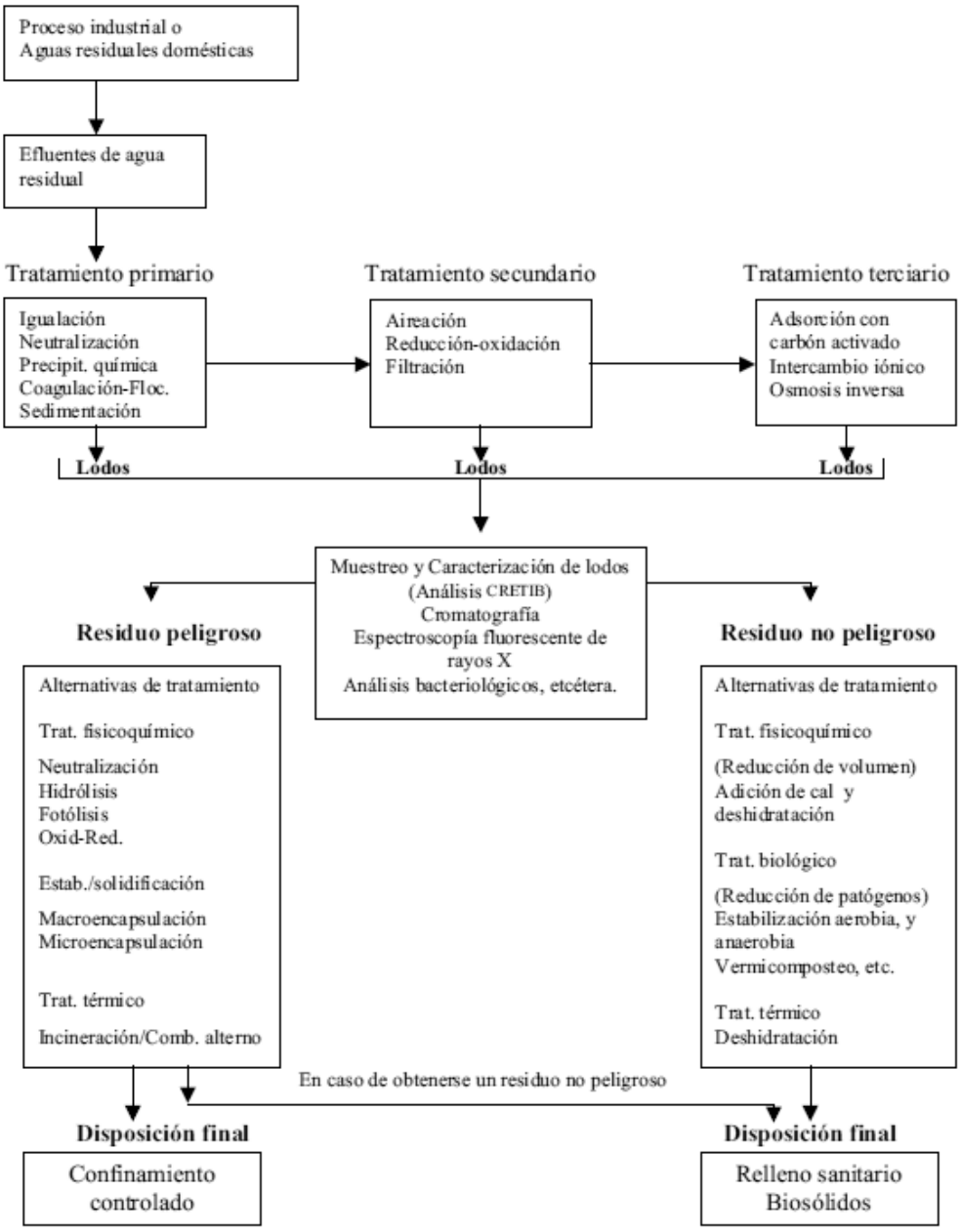


Figura 7. Alternativas planteadas para tratamiento y disposición de sólidos (Oropeza, 2006)

2.7.4 Volumen de lodos producidos

Los procesos fisicoquímicos para el tratamiento de agua congénita utilizan sedimentación primaria para remover los sólidos fácilmente sedimentables del agua cruda. El volumen de lodos producidos en la coagulación floculación representa

aproximadamente el 20% del agua que se trata mientras de que en el ablandamiento químico el volumen de lodos representa un 10%. La reducción del volumen de lodo es muy beneficiosa para los procesos de tratamiento subsecuentes tanto por la capacidad de tanques y equipos necesarios como por la cantidad de reactivos químicos necesarios. En escala industrial la reducción del volumen permite reducir tamaños de tuberías, bombas y tanques digestores.

2.7.5 Espesamiento de lodos de agua congénita

El espesado por gravedad resulta más efectivo en el tratamiento de lodo primario que en estos lodos fisicoquímicos, sólo es una parte del tratamiento y disposición de los lodos que se producen y deberá ser integrado al sistema global de tratamiento del agua congénita ya que por lo general estos residuos no son tratados adecuadamente, de tal manera que el funcionamiento, tanto del tratamiento líquido como de los sólidos sea optimizado y el costo total minimizado.

El espesamiento consiste en la remoción del agua del lodo para lograr una reducción en el volumen. El material resultante es aún fluido. Los lodos son espesados principalmente para disminuir los costos de capital y operación de los procesos subsecuentes, mediante la reducción del volumen. Dependiendo del proceso seleccionado, el espesamiento puede también proporcionar los siguientes beneficios: mezclado del lodo, igualación del gasto, almacenamiento, remoción de arena, lavado de gases y clarificación.

El espesamiento se logra en tanques de sedimentación; espesadores por gravedad, flotación y centrifugación; y en instalaciones misceláneas, tales como digestores anaerobios secundarios, tanques de elutriación y lagunas de lodos. (CONAGUA, 2007)

2.7.5.1 Espesamiento por gravedad

El lodo primario normalmente es más fácil de espesar por gravedad, se emplea a menudo en plantas para lodos primarios y en muchas plantas industriales para lodos químicos, ya sea con tanque de sedimentación primaria o dentro de un espesador por gravedad independiente. En comparación con lodos biológicos y fisicoquímicos,

el lodo primario puede ser espesado rápidamente mecánicamente con pocos requerimientos de acondicionamiento. Los materiales gruesos se espesan como suspensiones de partículas (no floculentas). Sin embargo, los lodos resultantes de la coagulación y floculación del agua congénita normalmente son suspensiones floculentas que se comportan muy distinto (Limón, 2013). La tabla 8 presenta las ventajas y desventajas de los espesadores por gravedad, comparados con otros tipos de espesadores.

Tabla 8. Ventajas y desventajas de los espesadores por gravedad

Ventajas	Desventajas
• Proporciona la mayor capacidad de almacenamiento de lodo. • Requiere el menor nivel de habilidad de operación. • Proporciona el menor costo de operación y mantenimiento (especialmente energía).	• Requiere mayor cantidad de terreno. • Contribuye a la producción de olores. • Para ciertos lodos - la separación sólidos/líquido puede ser errática. - puede producir un lodo muy delgado con el menor grado de concentración.

2.7.5.2 Espesamiento por aireación

Existen tres versiones diferentes de operación del espesador por flotación: flotación con aire disuelto, flotación al vacío y flotación con dispersión de aire. Ya que la más utilizada es la flotación con aire disuelto se utilizará esta para el espesamiento de lodo fisicoquímico.

En general este método es más efectivo que el de espesamiento por gravedad, cuando la gravedad específica de los sólidos que deben espesarse es cercana o menor que la del líquido del cual deben ser extraídos en virtud de su alta carga de

sólidos. Un espesador FAD (flotación por aire disuelto), ocupa por lo común, un tercio o menos del espacio que requiere un espesador por gravedad (Barrios, 2009).

En este proceso se introduce aire en una solución que se mantiene a una presión determinada. Cuando se despresuriza la solución, el aire disuelto se libera en forma de burbujas finamente dividas que arrastran el lodo hasta la superficie, en donde es recogido con un desnatador. Este proceso resulta muy efectivo en el tratamiento de cultivo biológico en suspensión, por ejemplo, para lodos activados, aunque tambien puede ser empleado para el tratamiento de otros lodos como en este caso serán los fisicoquímicos, esperando que los lodos se concentren ya sea en la superficie o en el fondo.

2.7.6 Secado de lodos

Sigue a las operaciones de los tratamientos fisicoquímicos y espesamiento ya sea por gravedad o por flotación después de determinar el volumen. En el tratamiento de lodos, el método de secado está determinado a menudo por la naturaleza de los lodos producidos. Mediante el secado de los lodos se consigue reducir el peso de los lodos. El secado se crea mediante la evaporación del agua que existe en los lodos.

El secado de los lodos es producido generalmente mediante procedimientos basados en contacto, convención o radiación. No es necesario el suministro de grandes cantidades de aire porque el calor suministrado por contacto entre el producto que se descarga y las paredes calientes es suficiente.
Casi siempre después del secado los lodos se incineran, si el lodo es incinerado, como es el caso de la mayoría de los lodos producidos por aguas residuales, el lodo crudo o el lodo biológico, es preciso extraer cuánta agua sea posible para reducir a un mínimo la cantidad de combustible empleado en la incineración. Los lodos fisicoquímicos de agua congénita no pueden ser incinerados de inmediato pues no se sabe si esta operación será la mejor para su disposición final debido al origen de los procesos fisicoquímicos (Conesa, 2014).

2.7.7 Porcentaje de humedad

Mediante el secado de los lodos en estufa se determina su humedad. La humedad o contenido de humedad es la relación, expresada como porcentaje, del peso de agua en una masa dada de lodo, al peso de las partículas sólidas. Se determina el peso de agua eliminada, secando el lodo húmedo hasta un peso constante en un horno o parrilla a 110 ± 5 °C*. El peso del lodo que permanece del secado en horno es usado como el peso de las partículas sólidas. La pérdida de peso debido al secado es considerada como el peso del agua (Conesa, 2014).

Sus objetivos principales son:

- Aumentar el contenido de materia seca
- Disminuir los costes de transporte por reducción de volumen
- Mejorar el manejo y transporte de los lodos
- Evitar olores
- Aumentar el poder calorífico por disminución de la humedad

2.8 Caracterización física

2.8.1.1 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos distintas disciplinas científicas y tecnológicas. Frente a otras técnicas analíticas, permite por un lodo establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia, y por otro analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de estas se procede a comparar tanto la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos (Rodríguez, 2017).

Se caracterizan por tener un mayor contenido de agua que otros lodos generados en otros tratamientos secundarios o terciarios, esto es gracias a la naturaleza del procedimiento de hidrólisis antes explicado. Requieren un procedimiento de

reducción de volumen o de secado antes de poder ser analizados y que se realice su disposición o tratamiento.

El contenido de metales se determina en un análisis de difracción de rayos X, lo que da una idea de las especies contenidas en los lodos, pero la cantidad exacta es difícil de definir. La difracción de rayos X se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado de un cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Maximov, 2008).

En el método de polvo cristalino o de Debye-Scherrer, el cristal a analizar es pulverizado de tal manera que forme un conjunto de microcristales en todas las posibles orientaciones de la red recíproca. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción, consistente en círculos, uno para cada reflexión. Aunque el método de rotación de cristal resulta en valores más exactos de la intensidad de las reflexiones, el método de polvo es a veces la única opción cuando el material a estudiar no forma monocristales de un tamaño suficiente para producir difracción detectable. Este método se usa mayoritariamente cuando no es necesario determinar la estructura; por ejemplo, en el análisis de minerales presentes en una muestra. La Difracción de Rayos X (DRX) es un método efectivo para identificar las fases presentes en polvos policristalinos desconocidos. El análisis se efectúa mediante la comparación de patrones de difracción recopilados de una muestra desconocida con los patrones de difracción de compuestos conocidos. El proceso automatizado se llama análisis de búsqueda/coincidencia (B/C) (Ramírez, 2017).

De acuerdo con el Listado 1 de la NOM-052-SEMARNAT-2005, bajo el rubro E4/02 los lodos del tratamiento de agua congénita se podrían considerar como un residuo con posibles riesgos crónicos, por lo que la principal alternativa para estos es el secado y posterior incineración. De no ser posible, debe considerarse su confinamiento controlado.

2.8.1.2 Espectroscopía atómica

Todas las técnicas atómicas tienen en común su gran sensibilidad y selectividad, al estar basadas en transiciones electrónicas en los átomos; que se producen de forma definida para cada átomo y siendo distinta de un átomo a otro. Esta característica posibilita la determinación multielemental en una sola medida y prácticamente sin interferencias, permite cuantificar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra dada.

Las técnicas espectroscópicas (interacción de átomos a analizar y los fotones de luz UV-Vis) se pueden clasificar en:

- Absorción
- Fluorescencia
- Emisión atómica

2.8.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2.5 μm a 25 μm, medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda, cm^{-1}). El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de número de onda (cm^{-1}) ante los valores de por ciento de transmitancia (%T) como se ejemplifica en la figura 8. La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción (Pérez, 2014).

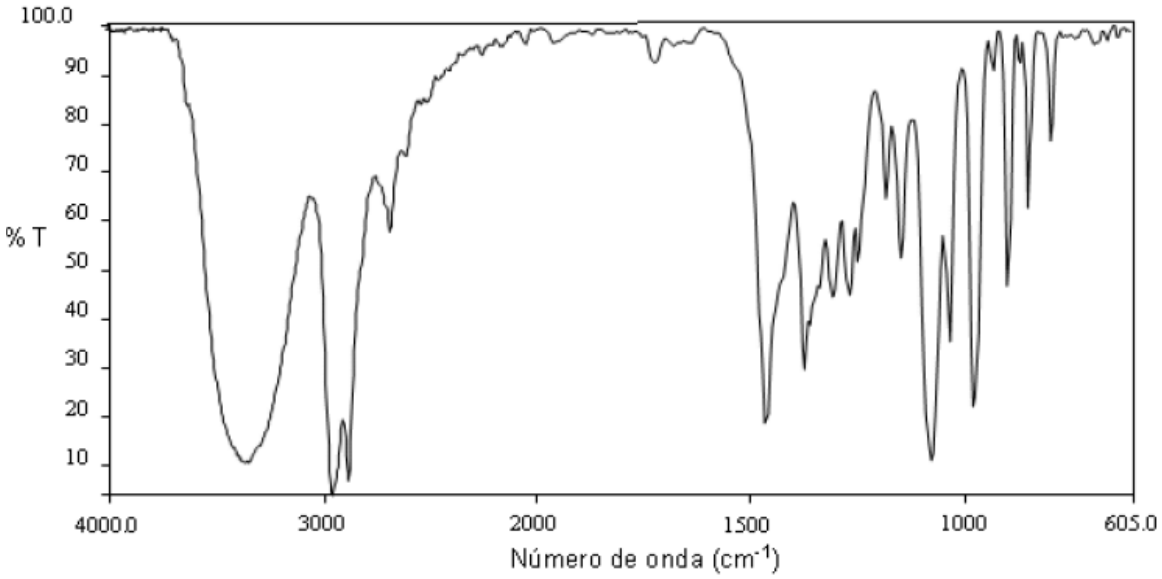


Figura 8. Ejemplo de espectro de infrarrojo.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, 4000-400 cm^{-1}) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma (Pérez, 2014).

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

Se espera que los espectros obtenidos en esta prueba sean parecidos a los encontrados en la literatura para óxidos de aluminio (figura 9) de las muestras de coagulación-floculación y para la calcita (figura 10) en el caso del ablandamiento químico.

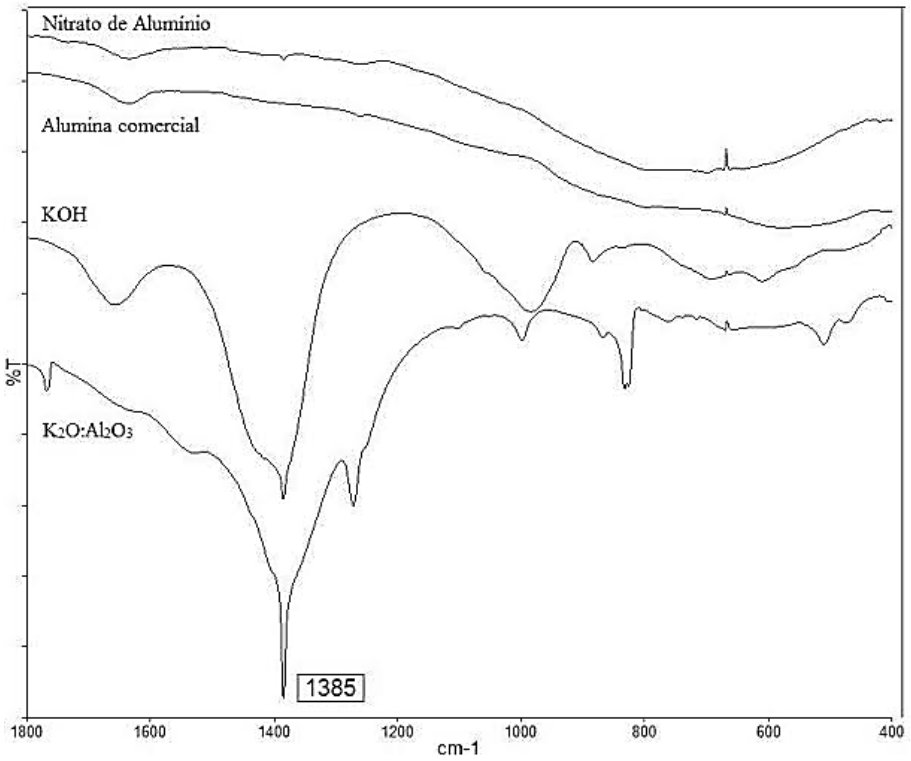


Figura 9. Espectro infrarrojo del óxido de aluminio comercial.

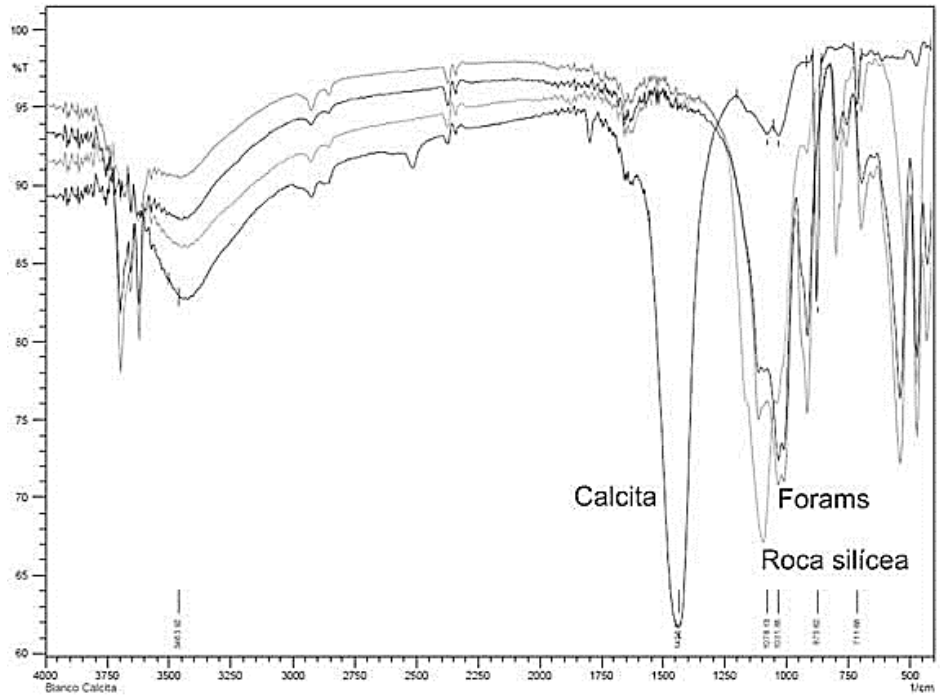


Figura 10. Espectro infrarrojo de la calcita.

2.8.1.3.1 Vibración molecular

Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo (figura 11). Las vibraciones suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: estiramiento y flexión. Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia de este sin modificar el eje ni el ángulo de enlace.

Figura 11. Vibraciones de estiramiento

Las vibraciones de flexión (figura 12), son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.

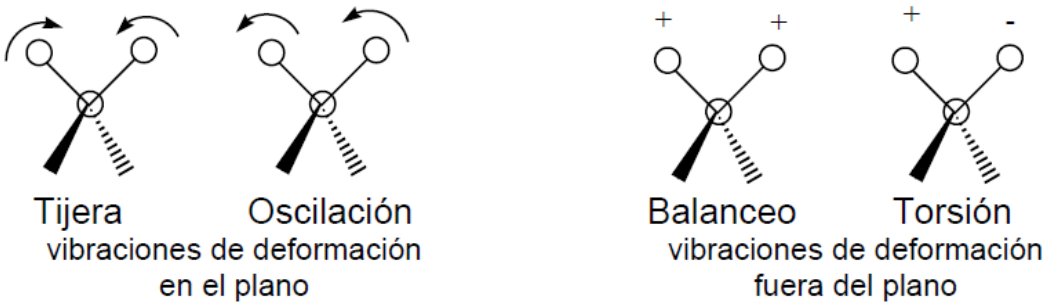


Figura 12. Vibraciones de flexión

2.8.1.3.2 Absorción de energía

Para que sea posible la absorción de la energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1}, es de especial utilidad

para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas. Las absorciones que aparecen en esta zona proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento. La zona situada a la derecha de 1400 cm^{-1}, es por lo general, compleja, debido a que en ella aparecen vibraciones de estiramiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

2.9 Caracterización química

2.9.1.1 Análisis elemental por OEA (CHNS/O)

La determinación de CHNS/O se lleva a cabo mediante de la oxidación completa e instantánea de la muestra, la cual convierte todas las sustancias orgánicas e inorgánicas en productos de combustión. El analizador CHNS/O encuentra utilidad en la determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de los compuestos orgánicos, basado en el principio del "método Dumas", que implica la oxidación completa e instantánea de la muestra por "combustión instantánea". Los gases que resultan de esta combustión pasan a través de un tubo de reducción y son arrastrados a una columna cromatográfica por un gas acarreador, donde son separados y detectados por un detector de conductividad térmica (TCD), el cual da una señal proporcional a la concentración de los componentes individuales de la mezcla. El resultado final es un porcentaje relativo de cada elemento (CHNS) presente en la muestra (Conesa, 2014).

Área de aplicación:

- Ambiental: contenido orgánico en muestras de suelos, sedimentos marinos y material filtrado del agua o de aire.

Si es que se quisiera incinerar los lodos como una disposición final, esta determinación sería muy útil para saber cuánta energía se obtiene al oxidarlos. Hacer una valorización energética para obtener energía a partir de este tratamiento térmico presenta las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas:

- Reducción del volumen de los residuos
- Recuperación de energía
- Obtención de un residuo más estable que el de partida, ya que se destruyen todo tipo de microorganismos y compuestos orgánicos tóxicos.

Desventajas:

- Posibles emisiones a la atmosfera que obligan a las plantas a instalar sistemas de limpieza de gases de emisión.

2.9.1.2 Método de Walkley y Black

La concentración de carbono orgánico total (COT) en agua congénita, va desde menos de 0.1 a más de 11000 mg/L y cambia mucho de un pozo a otro. El método analítico surgió en 1934 por Allan Walkley y Amstrong Black, se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe^{3+} y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato ferroso. Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbón orgánico total por lo que es necesario introducir un factor de corrección, el cual puede variar entre suelo y suelo. Después se determinará la cantidad de oxidante que no ha reaccionado y se podrá estimar así la cantidad que ha reaccionado con el carbono (Carreira, 2010).

Este método, adoptado masivamente por su simplicidad, ha sufrido a lo largo del tiempo innumerables modificaciones, principalmente orientadas a reducir el consumo de reactivos y a mejorar el punto final en la titulación, a las que también se sumaron las modificaciones operativas propias de cada laboratorio.

2.9.1.2.1 Carbono Orgánico

Estrictamente hablando, el “carbono total” del suelo procede de dos fuentes principales:

- Carbono orgánico (residuos de plantas, restos animales, humus, carbón, microorganismos).

- Carbono inorgánico, presente en forma de carbonatos y bicarbonatos.

Mediante la medida del contenido en carbono por oxidación húmeda se obtiene únicamente “carbono orgánico” correspondiente a formas húmicas y materia orgánica. El término “materia orgánica total” expresa el “carbono orgánico total” determinado por oxidación-reducción, pero corregido con un coeficiente que asume que la materia orgánica contiene ácidos húmicos con un 58% de carbono (100/58 = 1.724, factor de Van Bemmelen), por lo que el término “materia orgánica total” es una estimación que no puede utilizarse como índice. El término “carbono orgánico total” contiene todas las substancias resultantes de la humificación del C en el suelo (residuos microbianos, substancias húmicas) bajo la influencia de reacciones químicas y bioquímicas. Adicionalmente representa materia orgánica que no ha sido descompuesta completamente y que no ha podido separarse de la muestra tras el tamizado (Carreira, 2010).

Se utilizará esta técnica para determinar el contenido de carbono orgánico e inorgánico totales que pudiera haber en las diferentes muestras de lodo de agua congénita obtenidos de los procesos fisicoquímicos.

Procesos que se suceden en la oxidación: El carbono orgánico se oxida a CO_2 al reaccionar con el $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido. La reacción se acelera por el calentamiento. En el tubo queda como resto el cromo del dicromato que ha actuado oxidando el carbono a CO_2 y al oxidar se reduce a Cr^{+3}. Asimismo, en el tubo también queda el resto de $K_2Cr_2O_7$ que no ha reaccionado.

$$4\,(Cr^{+6} + 3\,e^- \longrightarrow Cr^{+3})$$
$$3\,(C^0 - 4\,e^- \longrightarrow C^{+4})$$
$$4\,Cr^{+6} + 3\,C \longrightarrow 4\,Cr^{+3} + 3C^{+4}$$
$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,C + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,K_2SO_4 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Procesos que se dan en la valoración: El dicromato que no ha reaccionado se valora con sal de Mohr (sulfato ferroso amónico $(SO_4)_2Fe\,(NH)_2\,6H_2O$).

$$Fe^{+2} + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow Fe^{+3} + Cr^{+3}$$

2.9.1.2.2 Interferencias químicas

Este tipo de método está sujeto a interferencias provocadas por algunos constituyentes del suelo siempre y cuando se encuentren en cantidades elevadas. La presencia significativa de iones cloruros o iones ferrosos sobreestimarían el CO mientras que los nitratos provocarían el efecto inverso dando valores bajos de CO.

La interferencia del cloruro es significativa sólo en suelos salinos, dado que consume dicromato con una relación estequiométrica de 4:1 (Cl:C). Esta puede corregirse mediante un lavado del suelo previo al análisis o incorporando Ag_2SO_4 en el ácido sulfúrico en una concentración cercana al 1% para provocar la precipitación del Cl como AgCl. Sin embargo, en el primer tratamiento se pierden algunos compuestos orgánicos solubles y en el segundo puede ocurrir la precipitación de cromato de plata o la descomposición del dicromato por efecto de la plata. En cuanto al nitrato la interferencia es significativa sólo con concentraciones que exceden el 5 % del contenido de carbono. Y con respecto al ión ferroso, éste puede eliminarse fácilmente con el secado del suelo al aire (Carreira, 2010).

Por otro lado, la presencia de calcio en los suelos podría neutralizar la acidez del medio, disminuyendo su potencial redox, sin embargo, para algunos suelos con contenidos de carbonatos de hasta el 50% p/p, los resultados no fueron afectados notablemente.

Grado de molienda

Es muy probable que el contenido de materiales finos, principalmente arcillas silicatadas, como vermiculita y montmorillonita, y materiales alofánicos afecten el nivel de oxidación del C debido a la formación de microagregados estables que protegen la MO. La mayoría de los autores recomiendan un grado de molienda del suelo tal que pase por un tamiz de 0.5 mm para asegurar una mayor recuperación del CO y evitar errores de submuestreo, por lo cual este aspecto debería estar bien definido en el protocolo del ensayo.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se detallan los pasos metodológicos seguidos para cumplir con los objetivos planteados. Para el desarrollo experimental se realizaron diferentes etapas previas para obtener los diferentes tipos de lodos que fueron utilizados para el presente proyecto, las técnicas analíticas que son utilizadas para la determinación de los diferentes parámetros que se realizan para la caracterización del agua congénita no son consideradas para esta metodología excepto la de sólidos suspendidos totales y sólidos disueltos totales que se verán más adelante, las etapas fueron las siguientes:

1. Pretratamiento del agua mediante coagulación-floculación
2. Tratamiento por ablandamiento químico
3. Tratamiento de los lodos generados de los diferentes tratamientos
4. Caracterización de los lodos generados

3.1 Tratamiento de coagulación floculación

Con base a estudios previamente realizados se sugiere utilizar el Policloruro de Aluminio (PCA) como coagulante para tratar agua congénita con una dosis de 1.5 mL al 10%V; debido a que presenta una mejor remoción en los parámetros de mayor interés como turbiedad, sólidos totales, DQO y sulfatos, además no presenta una gran variación en el pH o salinidad de la muestra. En la tabla 9 se presentan las características fisicoquímicas del PCA.

Tabla 9. Características del coagulante PCA disponible

Parámetro	*PCA*
Nombre comercial	Poli + Cat 40
Formula empírica	$Al_2(OH)_nCl_{3-n}$
Alúmina (Al_2O_3), %m	13 – 15
Densidad, g/mL	1.220
Basicidad, %	40

3.1.1 Descripción del proceso de Prueba de jarras. Coagulación y floculación

El procedimiento que se realizó para la prueba de coagulación-floculación se describe a continuación. En la figura 13 se muestra el equipo utilizado para este proceso.

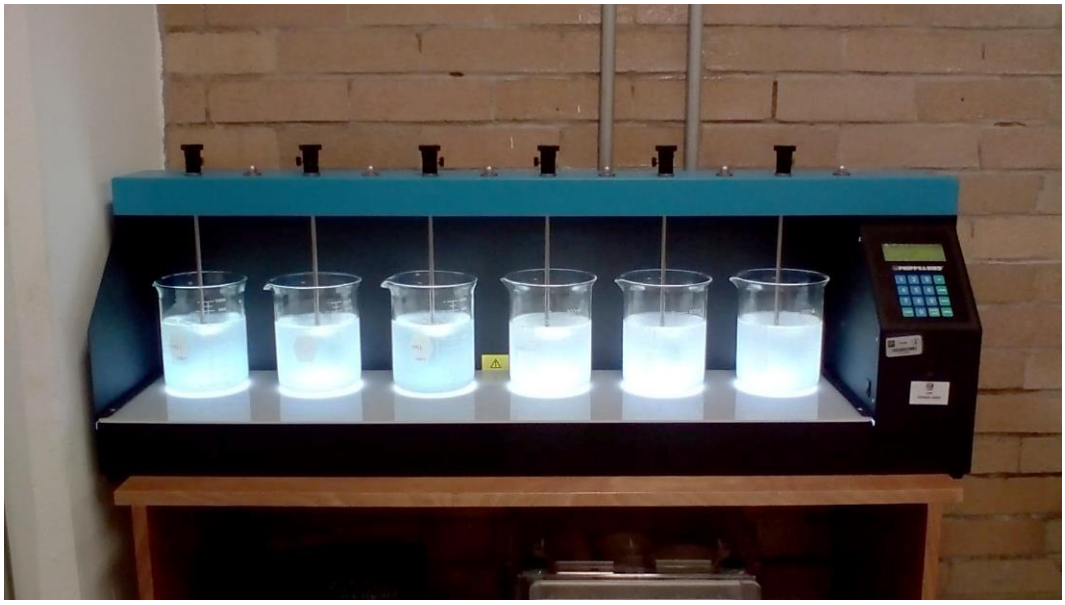


Figura 13. Equipo de prueba de jarras para realizar el proceso de Coagulación-Floculación

1. Llenar cada vaso con 700 mL de agua congénita, previamente llevada a temperatura ambiente.
2. Agregar 1.5 mL de Policloruro de Aluminio (PCA) al 25 % V/V; tratar de añadir consecutivamente a cada vaso.
3. Accionar el equipo, la muestra pasa por una agitación rápida (150 RPM por 3 minutos) y una lenta (25 RPM por 25 minutos).
4. Dejar sedimentar por un periodo de dos horas.
5. Decantar el agua tratada y, en caso de postergar su análisis, conservarla en contenedores de vidrio a 4°C; en caso contrario iniciar la caracterización de las muestras, determinando pH, conductividad, alcalinidad y dureza, de ser posible.

6. El volumen de lodos producidos se deja sedimentar para su posterior disposición.
7. Desmontar las aspas de los agitadores, lavar bien (se aconseja lijarlas después). Apagar el equipo.

3.2 Tratamiento de ablandamiento químico

3.2.1 Descripción del proceso de ablandamiento químico

Para el tratamiento de ablandamiento químico se realizaron dos procesos, el primer proceso fue en un sistema tipo Batch (figura 14), el cual consta de tres tanques con capacidad máxima de 4 L cada uno, la función de cada tanque es la siguiente:

- Tanque 1: Reactor químico, en el que se lleva a cabo la reacción de los agentes incrustantes con el hidróxido de calcio y el carbonato de sodio, la agitación se da con aire. El agua pasa, utilizando una bomba, hacía el sedimentador.
- Tanque 2: Sedimentador, donde se deja reposar la mezcla por 2 horas, se toma el sobrenadante para llevarlo al tercer tanque por medio de otra bomba.
- Tanque 3: Filtro, conformado por una equivalente a dos litros, con arena gruesa, el tanque cuenta con un orificio en la parte inferior en la que, por medio de una manguera de hule, se recibe el agua congénita tratada para su análisis.

Figura 14. Equipo para realizar el proceso de ablandamiento químico continuo en Batch

El segundo tratamiento fue en un sistema continuo, diseñado a nivel laboratorio (figura 15) el cual consta de lo siguiente:

- Tanque de distribución de agua congénita con capacidad de 10 L; TA-001.
- Reactor Químico, con capacidad máxima de 7 L; R-001.
- Tanque Sedimentador, con capacidad máxima para procesar 4 L; TA-002.
- Tanque receptor-recirculador de lodos, con capacidad de 2 L; TA-003.
- Filtro de arena y carbón activado, con capacidad máxima de 1 L; F-001.
- Tanque receptor de agua ablandada, con capacidad de 5 L; TA-004.
- 2 bombas Peristálticas MASTERFLEX® L/S con un rango de bombeo desde 0.0006 mL/min hasta 3400 mL/min; P-001 y P-002.
- 3 válvulas de control de flujo, normalmente cerradas; VA-001, VA-002 y VA-003.

El sistema de conexión entre equipos se utilizó manguera de silicón con tubing del no. 14; necesario para que el cabezal de la bomba pueda bombear el líquido. Está diseñado para procesar 7 litros de agua congénita cada 12 horas, tras un pre-tratamiento de floculación-coagulación, el tanque TA-001 alimenta al reactor, en el cual, por cada litro de agua alimentada se agregan 7.013 gramos de carbonato de sodio (Na_2CO_3), y 4.681 gramos de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), la mezcla de reacción se agita con aire durante 45 minutos para después activar la bomba P-001 alimentando al tanque sedimentador donde se deja sedimentar por 45 minutos, la cantidad de lodos generada se obtiene abriendo la válvula VA-002 para pasar al tanque TA-003 con su correspondiente disposición; una vez sedimentada se deja pasar el agua al filtro F-001 abriendo la válvula VA-003, el agua tratada finalmente pasa al tanque TA-004 para su análisis correspondiente. En la figura 16, se muestra el montaje del sistema en el laboratorio.

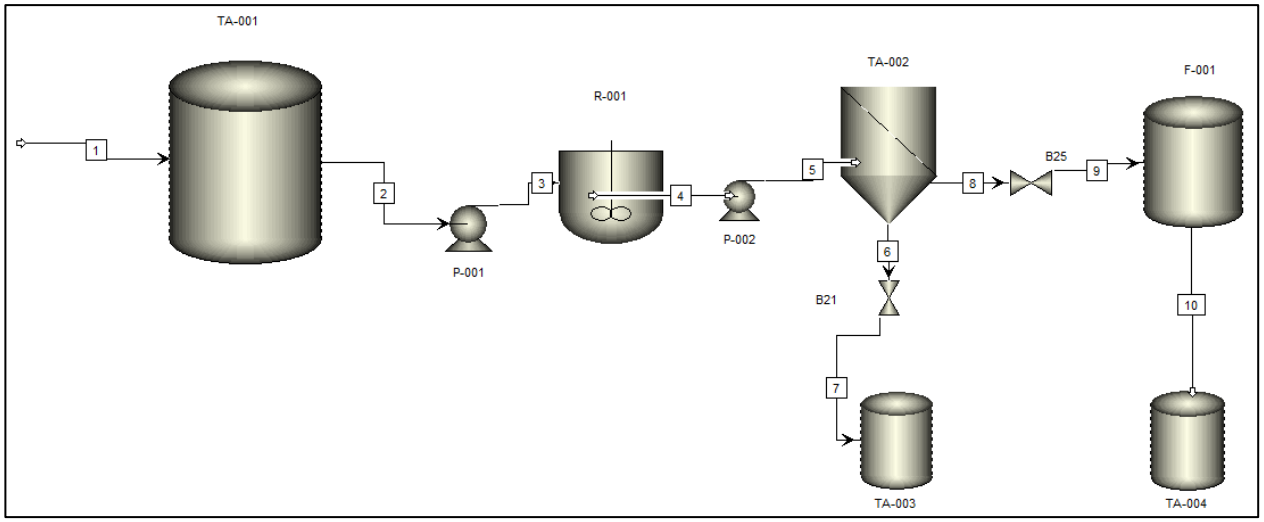


Figura 15. Diagrama de flujo de proceso propuesto para la disminución de dureza en agua congénita.

Figura 16. Equipo para realizar el proceso de Ablandamiento químico continuo

Figura 17. Equipos utilizados para los procesos fisicoquímicos de tratamiento de agua congénita: prueba de jarras para coagulación- floculación, ablandamiento químico Batch y ablandamiento químico continuo.

3.3 Tratamiento de lodos generados

En la primera parte se presentan los tratamientos y caracterizaciones fisicoquímicas que generan lodos húmedos después de realizar los tratamientos. La segunda parte viene después del secado donde se denotan puntualmente las pruebas que se efectuaron en los lodos, la mayoría de estas son con los lodos triturados. En la tercera parte se propone la disposición final de los lodos que se producen para recomendar algún destino apropiado o algún uso que pudiera darse para este tipo de residuo.

Para los lodos generados del agua congénita, lo más importante es analizar el balance energético de estos durante los procesos fisicoquímicos realizados. Para ello en primer lugar, es necesario reducir su volumen con algún tipo de espesamiento y después será necesario determinar la humedad para calcular la energía invertida en el proceso de secado del lodo.

Se calcula el poder calorífico superior (PCS) de la muestra utilizando el equipo de análisis elemental. Con el dato de la humedad y del PCS se puede realizar el balance energético con el objeto de analizar la rentabilidad energética y económica del proceso de valorización de cada lodo. Para conocer la composición real de los lodos generados, se realizaron diferentes caracterizaciones tales como espectroscopía de Infrarrojo (IR), difracción de rayos X y espectroscopía atómica, se implementó la técnica de Walkley y Black para determinar el contenido de carbono orgánico total y verificar las composiciones dadas en el análisis elemental.

El procedimiento operativo recomendado para los lodos procedentes de los distintos procesos sería el representado en el diagrama de la figura 18.

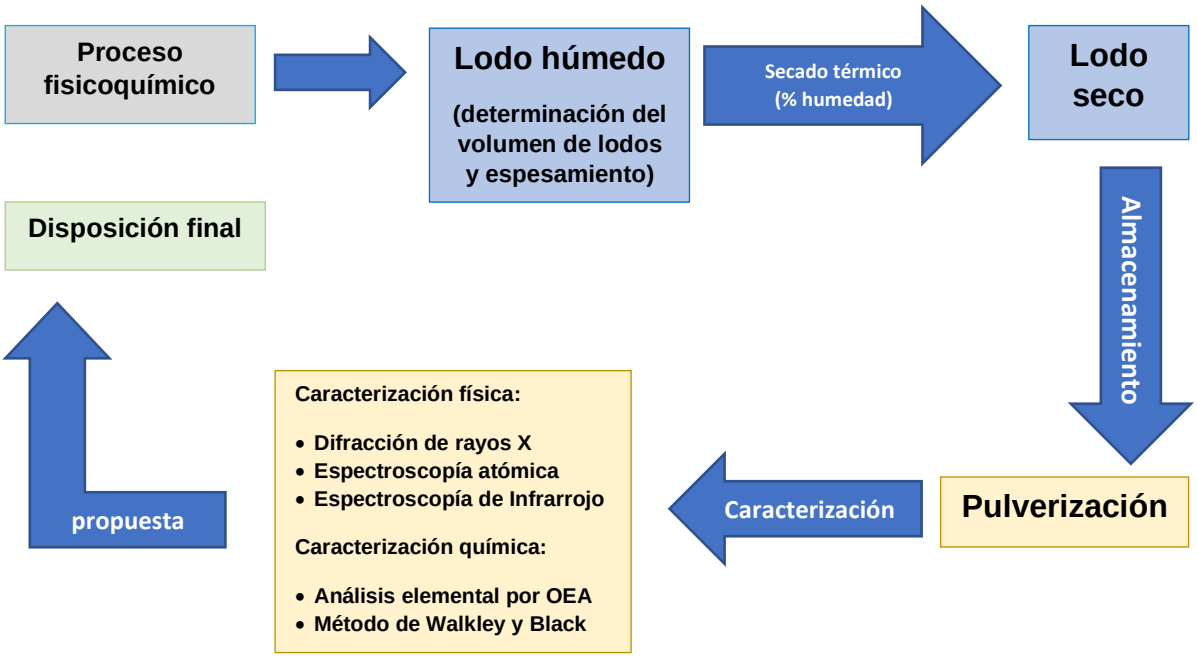


Figura 18. Representación gráfica del procedimiento recomendado para los lodos procedentes de los procesos fisicoquímicos.

3.3.1 Determinación del volumen de lodos producidos

En ambos procesos fisicoquímicos se sugiere que, al término de la operación de los equipos (figura 17), el agua tratada se deje reposar por un periodo de dos horas para que por medio de un espesamiento por gravedad se retire el volumen de agua en exceso y asi se pueda registrar el volumen de lodos producidos, de esta forma el agua puede caracterizada posteriormente.

3.3.2 Espesamiento de lodos

El lodo normalmente es más fácil de espesar por gravedad, ya sea con un tanque de sedimentación primaria, conos Imhoff o dentro de un espesador por gravedad independiente. Con un espesamiento utilizando aire se puede reducir el tiempo que tardan en sedimentar los lodos que se obtienen de la coagulación y floculación y obtener un menor volumen ya que al aplicar aire se rompe la estructura de los flóculos formados haciéndose más pequeños y asi se concentran fácilmente en el

fondo de los conos recipientes. El objetivo de los espesadores es separar las dos fases (sólido y agua) de forma efectiva, aumentando las concentraciones de sólidos, de manera que los volúmenes sean menores.

3.3.3 Secado de lodos y porcentaje de humedad

El agua contenida en los lodos no está adherida a los sólidos que lo componen, por lo cual una gran parte se elimina por sedimentación. La determinación del porcentaje de humedad va de la mano con el secado de lodos pues se calcula prácticamente en el mismo tratamiento, los datos obtenidos durante el secado son de utilidad para calcular la humedad presente en los lodos.

De los diferentes métodos de determinación de humedad, el más barato, rápido y ampliamente utilizado es el método indirecto por volatilización, el cual se basa en la separación del agua por secado en estufa a temperaturas superiores a 100°C (NMX-AA-034-SCFI-2015). Se determina la pérdida de peso de la muestra al someterla a calentamiento en la parrilla a una temperatura de 105°C, esta pérdida de peso es el correspondiente al agua congénita presente en los lodos

La eliminación de agua debe realizarse antes de una posible digestión, composteo o relleno sanitario ya que disminuye la capacidad de tanques y de equipos necesarios, la cantidad de reactivos químicos necesarios para el acondicionamiento del lodo y la cantidad de calor necesario para calentar los digestores y la cantidad de combustible auxiliar necesario para el secado o incineración, o para ambos. Tambien se obtiene una buena calidad microbiológica (desinfectado) y producto sin olores.

El secado de lodos puede realizarse en parrillas a una temperatura mayor a 100°C para que el agua en exceso se evapore o tambien se puede adaptar la metodología de la técnica para sólidos suspendidos totales y sólidos disueltos totales que se aplica en el agua congénita, la cual quedaría de la siguiente manera:

Equipo

- Estufa eléctrica, para operar de 103°C a 105°C
- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

- Mufla eléctrica para operar a 500°C ± 50°C

Materiales

- Cápsulas de evaporación adecuadas al volumen de la muestra
- Desecador, provisto con un desecante que contenga un indicador colorido de humedad
- Pinzas para crisol
- Guantes para protección al calor

Preparación de cápsulas de porcelana

1. Preparar el número suficiente de cápsulas que se vayan a utilizar de acuerdo con el volumen de lodo a secar.
2. Las cápsulas se introducen a la mufla a una temperatura de 550°C ± 50°C, durante 20 min como mínimo. Después de este tiempo transferirlas a la estufa a 103°C - 105°C aproximadamente 20 min.
3. Sacar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador.
4. Pesar las cápsulas y registrar los datos de cada una.
5. Repetir el ciclo hasta alcanzar el peso constante, el cual se obtendrá hasta que no haya una variación en el peso mayor a 0,5 mg. Registrar como peso M0.

Procedimiento

1. Tomar una cantidad de muestra de lodo que no sobrepase la capacidad de la cápsula de porcelana, generalmente 100 mL de muestra es un volumen adecuado.
2. Transferir la muestra a la cápsula de porcelana que previamente ha sido puesta a peso constante y pesar. Registrar como peso M1.
3. Llevar a sequedad la muestra en la estufa a 103°C-105°C.
4. Enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y determinar su peso hasta alcanzar peso constante. Registrar como peso M2.

3.4 Caracterización de lodos generados de los procesos fisicoquímicos de agua congénita

3.4.1 Caracterización física

3.4.1.1 Difracción de rayos X de polvos

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

Para realizar esta caracterización se enviaron las muestras a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM para lo cual se utilizó un Difractómetro de rayos X modelo D8 Advance Davinvi mostrado en la figura 19.

Figura 19: Difractómetro de rayos X modelo D8 Advance Davinvi.

Esta técnica abarca una amplia gama de materiales (minerales, rocas, sedimentos, suelos, partículas atmosféricas, residuos, metales, aleaciones, plásticos, materiales de construcción, productos químicos, productos farmacéuticos, cerámicas, pigmentos, etc.)

3.4.1.2 Espectroscopía atómica

De la gran diversidad de técnicas analíticas, son las espectroscópicas las que mayor auge han tenido recientemente ante la necesidad de buscar metodologías que permitan estudiar adecuadamente sólidos y biosólidos y que sean amigables con el ambiente. Por esto es necesario revisar dentro de las actuales técnicas espectroscópicas usadas cual sería la técnica más adecuada.

La caracterización al igual que la de rayos X se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM, la muestra se analizó empleando un equipo de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado (figura 20), generado por microondas (MP-AES) marca MPES 4200 Agilent PT-USAI-FQ-EA-003. La muestra fue digerida en horno de microondas marca CEM, modelo MDS 2000, empleando ácido nítrico (HNO_3). Para la calibración se emplea un estándar certificado marca High-Purity Standards Cat ICP-200.7.

Figura 20: Espectrofotómetro de absorción atómica SpectraAA 220 marca Varian

3.4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia infrarroja cercana o espectroscopia NIR (por sus siglas en ingles near-infrared) es un método espectrofotométrico que trata con las interacciones de radiación de infrarrojo cercano con la muestra. Se basa en la absorción de radiación electromagnética de longitudes de onda en el rango de 780-2500 nm. La absorción de radiación infrarroja depende sobre el cambio neto en el momento dipolar de la molécula como consecuencia de su movimiento vibracional. Cuando las vibraciones son acompañadas por un cambio en el momento dipolar y cuando la frecuencia de las vibraciones iguala la frecuencia de radiación infrarroja sucede una transferencia de energía neta desde la fuente de radiación a la molécula. Esto resulta en un cambio en amplitud de la vibración molecular. Esto es, la vibración absorbe la radiación infrarroja y la molécula es excitada a niveles energéticos superiores. Esta transmisión de energía puede ser medida como una relación de energía (reflectancia, absorción o transmitancia), contra la longitud de onda (Kulkarni *et al*, 2014).

3.4.2 Caracterización química

3.4.2.1 Análisis elemental por OEA (CHNS/O)

La determinación de CHNS/O se lleva a cabo mediante de la oxidación completa e instantánea de la muestra, la cual convierte todas las sustancias orgánicas e inorgánicas en productos de combustión. El analizador CHNS/O encuentra utilidad en la determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de los compuestos orgánicos, basado en el principio del "método Dumas", que implica la oxidación completa e instantánea de la muestra por "combustión instantánea".

Los gases que resultan de esta combustión pasan a través de un tubo de reducción y son arrastrados a una columna cromatográfica por un gas acarreador, donde son separados y detectados por un detector de conductividad térmica (TCD), el cual da una señal proporcional a la concentración de los componentes individuales de la

mezcla. El resultado final es un porcentaje relativo de cada elemento (CHNS) presente en la muestra.

Área de aplicación:

- Ambiental: contenido orgánico en muestras de suelos, sedimentos marinos y material filtrado del agua o de aire.

Si es que se quisiera incinerar los lodos como una disposición final, esta determinación sería muy útil para saber cuánta energía se obtiene al oxidarlos. Hacer una valorización energética para obtener energía a partir de este tratamiento térmico presenta las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas:

- Reducción del volumen de los residuos
- Recuperación de energía
- Obtención de un residuo más estable que el de partida, ya que se destruyen todo tipo de microorganismos y compuestos orgánicos tóxicos.

Desventajas:

- Posibles emisiones a la atmosfera que obligan a las plantas a instalar sistemas de limpieza de gases de emisión.

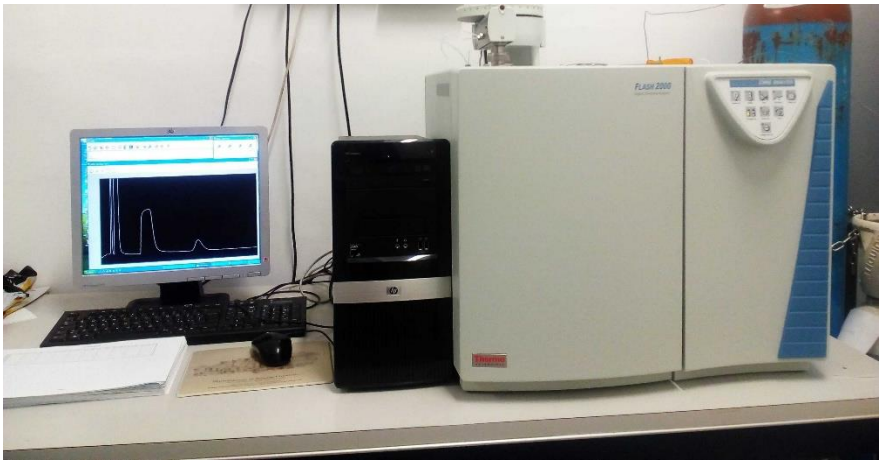


Figura 21: Equipo Thermo Scientific FLASH 2000 Series

El poder calorífico de un combustible se define como la energía liberada por unidad de peso por combustión con oxígeno. Utilizando un analizador de CHNS/O FLASH

2000 (figura 21), se introdujo una muestra de cada uno de los lodos secos y se obtuvo el poder calorífico y análisis elemental. El reactor alcanza los 1800 °C, temperatura a la que las sustancias tanto orgánicas como inorgánicas se convierten en gases elementales que, tras posterior reducción, se separan en una columna cromatográfica y se transfieren a un detector de conductividad térmica. La determinación de oxígeno se obtiene mediante un reactor de pirólisis; las determinaciones de azufre son posibles gracias a un detector fotométrico de llama (FPD). Los resultados de GHV (Valor de calor bruto) y NHV (valor neto de calor) evaluados en energía/masa de combustible que arroja el análisis nos indican una combustión para los valores positivos y una pirolisis para los valores negativos.

El GHV es el valor de calentamiento más alto o poder calorífico superior (PCS), se define como la cantidad de calor liberado por una cantidad específica (inicialmente a 25 °C) una vez que se quema y los productos han vuelto a una temperatura de 25 °C, en este valor se incluye el calor de condensación del hidrógeno (alrededor de 5%) y del agua contenida en el lodo seco después de la combustión por lo que hay que restarlo, obteniéndose el poder calorífico inferior (PCI) que es el dato que interesa desde el punto de vista práctico.

El NHV es el valor de calentamiento más bajo o poder calorífico inferior (PCI) es el calor de la combustión que no aprovecha la energía de condensación del agua y devolviendo la temperatura de los productos de combustión a 150°C (Figura 15). El PCS aprovecha esta energía y, por tanto, con la misma cantidad de combustible, se genera más calor.

El calor de cambio de estado es la energía requerida por una sustancia para cambiar de fase, de sólido a líquido (calor de fusión) o de líquido a gaseoso (calor de vaporización). Al cambiar de gaseoso a líquido y de líquido a sólido se libera la misma cantidad de energía. La mayoría de los combustibles usuales son compuestos de carbono e hidrógeno, que al arder se combinan con el oxígeno formando dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) respectivamente.

3.4.2.2 Método de Walkley y Black

La determinación de materia orgánica se evalúa a través del contenido de carbono orgánico con el método de Walkley y Black, es comúnmente usado en análisis del suelo, pero también puede ser aplicada para los lodos secos para determinar los compuestos carbonados en diferentes estados de degradación y síntesis, provenientes de restos vegetales y animales y de la propia biota que en ella se desarrolla, los lodos de agua congénita de cualquier proceso utilizado tiene cierto porcentaje de hidrocarburos, los lodos producidos del ablandamiento contienen carbonatos que están en exceso. Cuando se aplica este método, se deben tener en cuenta las características tanto de los lodos como de los suelos y la calidad de la materia orgánica analizada, sin embargo, también se suman aspectos metodológicos que inciden marcadamente en la dispersión de los resultados analíticos.

Los mecanismos complejos por los cuales la MO se relaciona con la fracción mineral siguen siendo aún hoy poco conocidos, sin embargo, no quedan dudas sobre el marcado efecto que ejerce sobre las propiedades fisicoquímicas. Es sabido que a mayor contenido de MO mayor será su reserva de nutrientes, el intercambio catiónico, el almacenamiento de agua útil, la aireación, la capacidad de degradar contaminantes y demás características que definen su calidad y su nivel de productividad. Por otra parte, la MO es un gran reservorio de C de alta residencia. Éstas son razones más que suficiente para que su evaluación siga siendo una rutina básica en los laboratorios y se continúe prestando interés sobre el desarrollo de las técnicas para su análisis.

Este método se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe^{3+} y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato ferroso. Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbón orgánico total por lo que es

necesario introducir un factor de corrección, el cual puede variar. En los suelos de México se recomienda utilizar el factor 1.298 (1/0.77) (Carreira, 2005).

Metodología para la técnica de Walkley y Black

Reactivos

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico.

1. Dicromato de potasio 0.166 M o 1N. Disolver 48.82 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua destilada aforar a 1000 mL en un matraz volumétrico.
2. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) al 98%. Su concentración no debe ser menor de 96 % ya que dentro del rango del 90 al 99% existe un incremento casi lineal de recuperación del CO del 1% por cada % de incremento en la concentración del ácido.
3. Fluoruro de sodio (NaF)
4. Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4). El agregar de H_3PO_4 o NaF antes de la valoración mejora notablemente la definición del punto final al eliminar los iones férricos del sistema.
5. Indicador de difenilamina en disolución sulfúrica ($C_{12}H_{11}N$). Disolver 0.5 g de difenilamina en 20 mL de agua y añadir 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.
6. Sulfato ferroso 1.0 M. Disolver 278 g de $FeSO_4*7H_2O$ en agua a la que previamente se le añadieron 80 mL de H_2SO_4 concentrado, enfriar y diluir a un litro. Esta solución debe ser valorada con $K_2Cr_2O_7$ 1 N antes de realizar la determinación dado que este compuesto reduce notablemente su potencial reductor en presencia del oxígeno atmosférico.

Material

- Matraces Erlenmeyer de 500 mL.
- Bureta para $K_2Cr_2O_7$ (50 mL).
- Bureta para $FeSO_4*7H_2O$ (50 mL).
- Pipeta volumétrica (10 mL).
- Probeta de vidrio (25 mL).

Procedimiento

1. Pesar 0.5 g de lodo seco molido (si se presupone un contenido bajo, pesar cerca de 1 g) y colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Procesar un blanco con reactivos por triplicado.
2. Adicionar exactamente 10 mL de dicromato de potasio 1 N girando el matraz cuidadosamente para que entre en contacto con todo el lodo.
3. En una campana de extracción, agregar cuidadosamente con una bureta 20 mL de H_2SO_4 concentrado a la suspensión muy lentamente y con cuidado ya que se produce efervescencia al comenzar la reacción de oxidación de la materia orgánica, girar nuevamente el matraz y agitar de esa forma durante un minuto.
4. Dejar reposar durante 30 minutos los matraces Erlenmeyer sobre un trapo grande o sobre una mesa de madera, evitando las mesas de acero o cemento ya que los matraces se calientan.
5. Añadir 200 mL de agua tipo 2.
6. Añadir 5 mL de H_3PO_4 concentrado.
7. Adicionar de 5 a 10 gotas del indicador de difenilamina y ½ cucharada de NaF. El contenido del matraz adquiere un color café oscuro.
8. Valorar con la disolución de sulfato ferroso gota a gota. El color vira de café oscuro hasta un punto final verde esmeralda, pasando por marrón, verde oscuro y distintas tonalidades de azul.

Reacciones involucradas (estado de oxidación inicial del C):

Normalmente la representación de la oxidación del carbono mediante una ecuación redox considera al C de la materia orgánica en un estado de oxidación inicial igual a “cero”.

$$2\,Cr_2\,O_7^{2-} + 3\,C^0 + 16\,H^+ \rightarrow 4\,Cr^{3+} + 3\,CO_2 + 8\,H_2O$$

También el H constitutivo de la MO (materia orgánica) puede reaccionar aumentando el consumo de dicromato. Sin embargo, este consumo disminuye notablemente en las cadenas alifáticas de alto PM y en los compuestos cíclicos.

$$Cr_2\,O_7^{2-} + 6\,H^0 + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Por otra parte, ocurre una reacción de descomposición de los radicales oxigenados con desprendimiento de anhídrido carbónico, que se suma al generado en la oxidación del CO.

$$R - COOH \rightarrow RH + CO_2$$

Aldrich y col. (1945) sugirieren una compensación de los efectos del H y O orgánicos, por lo que se asume que, cada átomo de carbono es oxidado desde un estado de oxidación 0 a un nivel +4, reflejando de esta manera todo el intercambio de electrones en la reacción. Por lo tanto, y a los fines prácticos, el equivalente redox del CO puede considerase igual a 3 (Peso Atómico / 4)

Potencial redox

La concentración de dicromato empleada (1N) asegura una intensidad oxidativa constante, siempre y cuando la muestra no consuma más del 80% del dicromato añadido. En cuanto al potencial redox del sistema éste se encuentra fuertemente asociado a la concentración de H_2SO_4 y a la temperatura de reacción. El empleo de calefacción externa permite lograr valores más altos de recuperación del C, pero puede producir una descomposición térmica del dicromato catalizada por el propio Cr^{3+}, dando en algunos casos valores sobrestimados. La relación ácido-dicromato, resulta ser la óptima para alcanzar temperaturas cercanas a los 120-140 ºC sin necesidad de calefaccionar. Sin embargo, el nivel de oxidación dependerá no sólo de la temperatura máxima alcanzada, sino también de la persistencia del calor generado. En la tasa de pérdida de calor juega un papel fundamental la arquitectura del recipiente de reacción, debido a la superficie expuesta para el intercambio de calor, asociada a las características del medio aislante que lo envuelve, el cual se define básicamente por su coeficiente de conductividad térmica. Para un mismo volumen de reactivos se incrementa en aproximadamente un 2% el nivel de recuperación del carbono oxidado cuando se reduce a la mitad el tamaño de los Erlenmeyer. Por otra parte, también observa que la oxidación se incrementa con el aumento de temperatura ambiente en el orden del 1% por cada 5ºC dentro del rango de 15 a 30ºC.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y los análisis de las caracterizaciones que se llevaron a cabo de acuerdo con la metodología propuesta y las discusiones para explicar los mismos.

Primero, se muestra el tratamiento de los lodos húmedos después de realizar los procesos fisicoquímicos al agua congénita, esto con el fin de conocer las características que son de interés. Seguidamente se hace la caracterización de los lodos secos, es decir, cuando ya son un biosólido para poder ser analizados y que se realice su tratamiento o disposición final. Para facilitar el análisis se divide en caracterizaciones físicas y luego las químicas.

Los lodos generados de estos tratamientos fisicoquímicos presentan varios problemas debido a su naturaleza y al tratamiento que requieren antes de poder disponerlos. Aunque el tratamiento de los lodos es costoso, si éste es el adecuado, se pueden obtener varios beneficios tanto económicos como para la población en general, aún hace falta avanzar más en este terreno para sacar todos los beneficios posibles. Se recomienda desde el punto de vista ambiental la utilización de los lodos como enmienda orgánica en agricultura una vez que se han compostado. De no resultar plausible esta propuesta, se tendría que recurrir al almacenamiento controlado de este residuo.

4.1 Tratamiento de lodos

4.1.1 Determinación del volumen de lodos producidos

Los lodos generados en los procesos fisicoquímicos se pusieron en conos Imhoff para medir el volumen generado. En la figura 22 se observa el color y la consistencia de los lodos producidos después de la prueba de jarras, el color puede variar dependiendo del bidón de agua tratada y del tiempo que haya estado almacenada la muestra de agua, los colores de los lodos pueden ir desde gris oscuro, marrón, verde e incluso amarillos. Este tipo de lodos entran en la clasificación de lodo de tratamiento químico pues el lodo de precipitación con sales metálicas generalmente

es de color oscuro, por presencia de aluminio o hierro, son gelatinosos y tienen mal olor, pero no tan ofensivo como los lodos primarios.

En la figura 23 se observan los lodos producidos en el proceso de ablandamiento químico, como ya se ha mencionado estos lodos son generados al tratar el agua que se generó del tratamiento de coagulación floculación, debido a los reactivos utilizados para este proceso los lodos siempre son de color blanco y su consistencia es más fina por lo cual sedimentan más rápido que los generados en la prueba de jarras, casi siempre su volumen es menor.

Figura 22. Lodos producidos del proceso fisicoquímico de coagulación y floculación

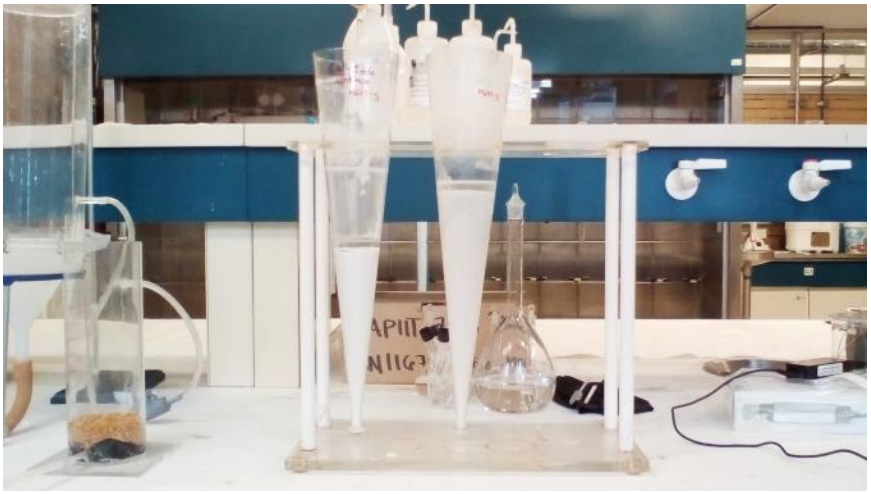


Figura 23. Lodos producidos del proceso fisicoquímico de ablandamiento químico

En la tabla 10 se muestra la cantidad de volumen de lodos producidos en ambos procesos, se utiliza “CF” para hacer referencia a los lodos producidos de la prueba de jarras (Coagulación-Floculación) y “CS” para los producidos por ablandamiento químico (Cal-Soda).

Tabla 10. Volumen de lodos generados después de los tratamientos fisicoquímicos

Volumen de lodos generados después de los procesos fisicoquímicos				
Muestra	**Tratamiento**	**Volumen de agua tratada (L)**	**Volumen de lodos generados (L)**	**tiempo de sedimentación (h)**
M671-3	CF	4.2	0.86	2
M671-4	CF	4.2	0.90	2
M671-5	CF	4.2	0.43	2
		4.2	1.04	2
		4.2	0.35	2
		4.2	0.4	2
		10	0.4	2
	CS Batch	4	0.25	2
	CS Continuo	7	0.25	0.67
M671-6	CF	8.4	0.93	120
		8.4	1.8	120
	CS Continuo	7	0.3	2
M821-7	CF	5.4	1.4	192
		8.4	1.6	2
	CS	10	0.31	2
		6	0.23	2
M821-8	CF	10	1.8	2
	CS	7.3	0.105	2

Al observar la cantidad de volumen de lodos generados en 2 horas, se observa que los lodos producidos en la coagulación floculación representan aproximadamente el 20% del agua que se trata mientras de que en el ablandamiento químico el volumen de lodos representa un 10%.

También se observó que si los lodos generados por la coagulación-floculación se dejan sedimentando por más tiempo que el sugerido, el volumen va disminuyendo y se genera más agua en la superficie de los conos, por lo cual para la siguiente muestra M671-6 se observó la variación del volumen por un periodo de 8 días, así pues, el volumen de lodos que se obtuvo fue mucho menor que el que se obtiene al apartar los lodos en solo dos horas como se indica después de realizar el proceso fisicoquímico, se registraron nuevamente los valores durante cada día, observando la variación del volumen para las muestras M671-5, M671-6 y M821-7 ya que tenían diferente valor de volumen de lodo producido, en la tabla 11 se presenta la cantidad de volumen registrado, se observa que a partir del día 5 (120 horas) ya no existe variación en el volumen.

Tabla 11. Volumen de lodos variando el tiempo de sedimentación.

Variación del volumen de lodos producidos										
Muestra	Volumen de agua congénita tratada (l)	Volumen de lodos en litros variando el tiempo								
		2 h (l)	24 h (l)	48 h (l)	72 h (l)	96 h (l)	120 h (l)	144 h (l)	168 h (l)	192 h (l)
M671-5	7	0.95	0.8	0.79	0.75	0.73	0.7	0.7	0.7	0.7
M671-6	8.4	1.8	1.5	1.45	1.2	1	0.93	0.93	0.93	0.93
M821-7	5.4	3.3	2.5	2	1.75	1.57	1.4	1.4	1.4	1.4

4.1.2 Espesamiento de lodos

Se utilizó el espesamiento aplicando aire, de esta forma que consiguió una reducción del volumen de aproximadamente un 30 – 80 %. Como el tiempo de sedimentación por gravedad en los conos Imhoff requiere de 5 días para que se obtenga el máximo volumen lodo, se propone espesarlos para obtener una reducción del volumen de al menos la mitad, el espesamiento tiene lugar en el tanque de almacenamiento de los lodos. El lodo es comprimido en la base del

tanque mediante gravedad, después utilizando un difusor y una bomba para pecera se procede a hacer el espesamiento, sin embargo, el flujo obtenido por la bomba es muy poco (30 l/h), por lo cual se propuso utilizar un rotámetro para utilizar el aire del laboratorio y controlar el flujo, asi después del espesamiento en la parte superior se produce una capa de agua que se extrae.

Dado que tanto la aireación como la sedimentación ocurren en el mismo tanque, el lodo no tiene que ser regresado a los conos Imhoff más que para registrar el volumen obtenido. En condiciones normales de operación se pensó en utilizar un ciclo de 4 horas como lo indica el proceso de aireación extendida y sedimentación intermitente (IDEA). Cada ciclo se divide en 3 fases, cada una de las cuales dura 2h, 1h y 1h, respectivamente: 1) aireación, 2) sedimentación y 3) decantación.

Una vez que los lodos se han sedimentado, se desecha el agua en exceso, el ciclo de sedimentación para este tipo de lodos no puede lograrse en una hora, por lo cual se observa en que tiempo se obtiene la mitad de los lodos generados variando el flujo de aire.

El lodo obtenido de coagulación-floculación puede sedimentar cuando se le adhieren burbujas de aire generado bajo condiciones anaerobias, al realizar el espesamiento se observó que el mejor flujo para espesar el lodo es de 20 ft^3/h (566 l/h) ya que se redujo a la mitad el volumen de lodos obtenidos inmediatamente después del proceso fisicoquímico, es decir, dejando sedimentar por 2 horas como está indicado y proceder al espesamiento, al usar flujos mayores a este aproximándose a casi 30 ft^3/h (849.5 l/h) el flujo se vuelve difícil de controlar debido a que el aire que se suministra al laboratorio está variando, lo que ocasiona que los lodos se proyecten en el recipiente y el volumen obtenido es el mismo. La mayor parte del espesamiento se realizó en la campana de extracción.

En la figura 24 se observa el equipo utilizado para el espesamiento de los lodos obtenidos de coagulación floculación para la muestra M821-7, mientras que en la tabla 12 se registraron los valores de diferentes flujos de aire y volumen de lodo obtenido.

Figura 24. Equipo completo utilizado para espesamiento de lodos.

Tabla 12. Volumen de lodos de la muestra M821-7 utilizando espesamiento con diferentes flujos de aire.

Espesamiento de lodos utilizando aireación			
Flujo de aire (l/h)	**Volumen antes de espesamiento (l)**	**Volumen después del espesamiento (l)**	**tiempo de sedimentación (h)**
30	1.3	1	24
113.26	1	0.8	24
169.9	1	0.6	48
226.53	1	0.8	24
283.16	1	0.8	24
283.16	1	0.7	48
283.16	1.6	1.2	24
566.33	1.6	0.8	48
849.5	1.6	0.8	48

4.1.3 Secado de lodos

Para secar las muestras de lodos M671-3, M671-4 y M671-5, se realizó solo el espesamiento por gravedad, una vez que se dejaron sedimentar los lodos para determinar el volumen después de los tratamientos fisicoquímicos (2 horas), se guardaron en frascos (figura 25) para su secado por convección utilizando una parrilla a 105°C, tratando de evaporar la mayor parte del agua y posteriormente filtrar cuando el lodo aún estaba caliente pues estaba más espeso, el papel filtro con el lodo se secó en una mufla y por último, una vez que las distintas muestras estuvieron secas se trituraron en mortero hasta alcanzar una granulometría de 10-20 mm aproximadamente (figura 26). Finalmente, el lodo seco obtenido se almacenó en tubos para realizar las caracterizaciones establecidas.

Figura 25. Almacenamiento de lodos en frascos para ser secados.

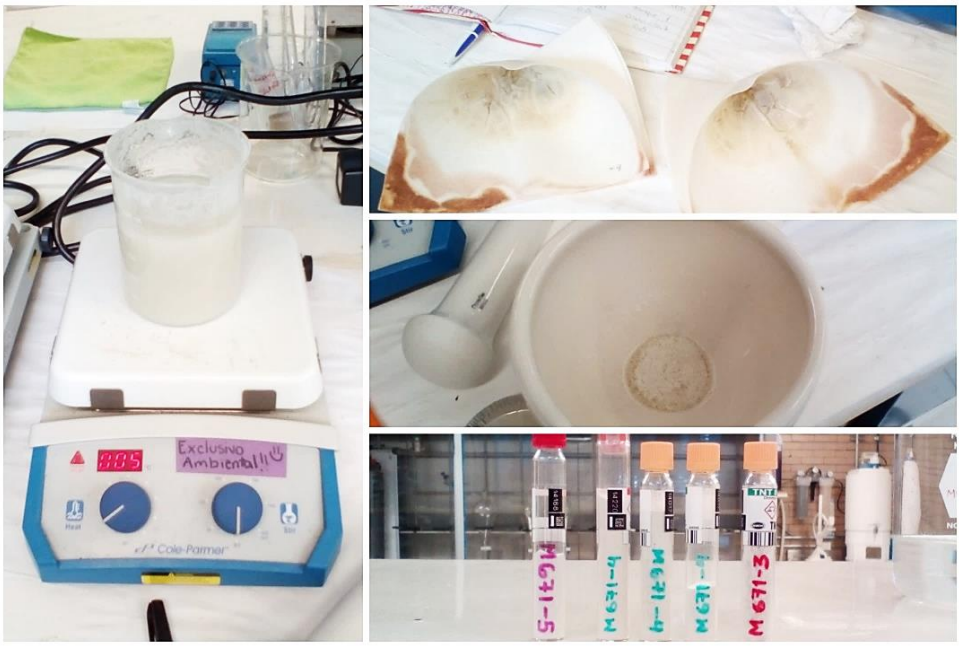


Figura 26. Lodos M671-3, M671-4 y M671-5 secados a 105°C en parrilla y almacenados en tubos de vidrio.

El método anterior de secado proporcionó un valor aproximado de la cantidad de lodos secos, sin embargo, existen perdidas de lodo al trasvasar de los frascos al vaso y del vaso al papel filtro, por lo cual para los posteriores análisis se redujo aún más el volumen y cantidad de agua presente los lodos utilizando la técnica de "Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos disueltos totales (SDT)" que se utiliza en el agua congénita, de esta manera se obtuvieron resultados más precisos y que hubo menos perdida de lodos.

Esta técnica hace uso de cápsulas de evaporación que se deben llevar a peso constante, para esto primero se calcinan en una mufla a una temperatura de 550°C ± 50°C y después se baja la temperatura a 103°C, con ayuda de un desecador se comienzan a pesar hasta alcanzar el peso constante. Asi una vez teniendo las cápsulas a peso constante se puede determinar el peso real de lodos secos obtenidos agregando al igual que con el agua congénita 100 ml de lodos húmedos en las cápsulas, se dejan en una parrilla a 105°C hasta que el agua contenida en los lodos se haya evaporado totalmente, esta técnica puede llevar más de un día.

Una vez obtenidos los lodos secos, se enfrían en un desecador hasta temperatura ambiente y se determina su peso. Posteriormente se trituran en un mortero y se almacenan en tubos con tapa y se etiquetan para posteriores caracterizaciones (figura 27). Mediante el uso de esta técnica se consigue una mayor cantidad de lodos secos.

Figura 27. Lodos M671-5, M821-7 y M821-8 secados utilizando la técnica de "Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos disueltos totales (SDT)" y almacenados en tubos de vidrio.

En general mediante el secado de los lodos se consigue reducir el peso de estos mediante la evaporación del agua congénita existente. No es necesario el suministro de grandes cantidades de aire porque el calor suministrado por contacto entre el producto que se descarga y las paredes calientes es suficiente. Para elegir el método más adecuado hay que tener en cuenta las siguientes condiciones:

- Adherencia segura
- Compatibilidad medio ambiental
- Flexibilidad del método de secado en relación con las cantidades variables de lodo

Debido al alto nivel de inversión y los costes operacionales de las plantas de secado, este proceso solo se aplica en el caso de grandes plantas de tratamiento de aguas residuales. Una mayor reducción de lodos es necesaria para comenzar a caracterizarlos. La deshidratación puede producirse de manera natural (mediante camas secas, secado solar), durante un largo periodo de tiempo. Mas rápidamente, aunque en más pequeñas cantidades (y también más costoso) son las máquinas de proceso como las prensas (filtros de prensa) y centrifugación. Para una buena deshidratación, el tamaño y firmeza de los aglomerados del lodo son un factor importante. La opción del proceso más apropiado de deshidratación es importante la consideración las condiciones limitantes como: cantidad, estructura del lodo, disposición, regulaciones, disponibilidad, personal, etc.

4.1.4 Determinación del porcentaje de humedad

La determinación del porcentaje de humedad se llevó a cabo al mismo tiempo que se realizó el secado de lodos.

En la tabla 13 se muestran los resultados de los lodos para las muestras M671-3, M671-4 y M671-5 secados a 105°C utilizando una parrilla.

Tabla 13. Peso y porcentaje de humedad de los lodos M671-3, M671-4 y M671-5 secados a 105°C en parrilla.

Muestra de agua congénita	Peso lodo húmedo (g)	peso lodo seco (g)	% Humedad
M671-3	833.74	6.82	99.18
M671-4	872.52	2.08	99.76
M671-5	414.93	1.45	99.65

En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica SST y SDT para las muestras de lodos M671-5, M821-7 y M821-8.

Tabla 14. Peso y porcentaje de humedad de los lodos M671-5, M821-7 y M821-8 secados utilizando la técnica SST y SDT

Muestra	# Cápsula	M0: Peso de la cápsula (g)	M1: Peso de la cápsula con lodos húmedos (g)	M2: Peso de la cápsula con lodos secos (g)	Peso real de lodos secos (g)	% Humedad
M671-5 CF	14	78.45	179.31	83.07	4.62	95.25
	18	111.86	213.65	117.06	5.20	95.60
	19	108.15	210.21	113.57	5.42	95.66
M821-7 CS	21	80.47	188.17	102.70	22.23	84.54
	22	79.61	189.02	102.23	22.62	85.88
	23	76.52	184.84	95.50	18.98	88.41
M821-7 CF	125	80.30	179.55	84.85	4.55	93.69
	130	81.97	181.58	86.56	4.59	94.02
	133	74.84	175.11	79.49	4.65	94.63
	135	76.51	175.82	81.06	4.55	93.75
	136	79.61	179.65	84.25	4.64	94.40
	G1	395.70	769.00	675.00	279.30	93.73
M821-8 CF	39	79.99	180.36	83.36	3.37	96.00
	40	79.89	177.27	83.18	3.29	93.06
	45	108.35	209.09	111.74	3.39	96.35
	109	78.38	178.58	82.14	3.76	95.44
	110	79.72	179.94	83.45	3.73	95.49
	111	78.45	179.33	82.18	3.73	96.17
	112	84.02	184.62	87.73	3.71	95.90
	113	78.49	179.41	82.30	3.81	96.12
	114	80.13	108.74	81.24	1.11	24.00
M821-8 CS	128	78.80	187.75	105.23	26.42	81.61

Para calcular el porcentaje de humedad con esta técnica se utiliza la ecuación:

$$\%\, Humedad = (M1 - M2) - \frac{100}{M1 - M0}$$

Donde:

M0 es el peso de la cápsula, en g

M1 es el peso de la cápsula con lodo húmedo antes de secar, en g

M2 es el peso de la cápsula con lodo seco después de secar, en g

La técnica de solidos suspendidos totales y solidos disueltos totales es la más recomendada por la cantidad de lodo generado, los lodos que son más húmedos son los obtenidos del proceso de coagulación-floculación y aun después del secado se hidratan fácilmente.

4.2 Caracterización de lodos generados de los procesos fisicoquímicos de agua congénita

4.2.1 Caracterización física

4.2.1.1 Difracción de rayos X de polvos

Para la identificación cualitativa de la composición mineralógica de los lodos en fase sólida se utilizó la difracción de rayos X de polvos, fue de gran utilidad para saber que sales se encuentran contenidas en cada muestra ya que hasta ese momento eran desconocidas o solo se podían predecir que sales podrían contener de acuerdo con las reacciones que ocurren en los procesos y los reactivos utilizados.

En las siguientes figuras se pueden observar los difractogramas obtenidos de esta caracterización donde se utiliza “CF” para hacer referencia a los lodos producidos de la prueba de jarras (Coagulación-Floculación) y “CS” para los producidos por ablandamiento químico (Cal-Soda).

Los primeros 4 difractogramas corresponden a los lodos que fueron secados en parrilla y los cuatro siguientes a los lodos secados con la técnica de “Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos disueltos totales (SDT)”.

La caracterización de los lodos por la técnica de rayos X de polvos fue de utilidad en la determinación de sustancias de su fase cristalina, como sabemos los lodos son ricos en sales por la naturaleza del agua congénita, estas son removidas en ambos procesos fisicoquímicos, pero también se pueden formar nuevas por la adición del policloruro de aluminio utilizado como coagulante y por las reacciones que se llevan a cabo en el ablandamiento.

El primer difractograma obtenido que se muestra en la figura 28 corresponde a la muestra de lodos M671-3 que son lodos obtenidos por coagulación-floculación, se observó la presencia mayoritaria de señales de carbonato de calcio ($CaCO_3$) en la forma mineral de calcita indicado con los picos de color azul marino mostrando una mayor altura, tambien el difractograma denotó la presencia de cloruro de sodio (NaCl) en forma de halita en una menor cantidad indicado con los picos de color rojo

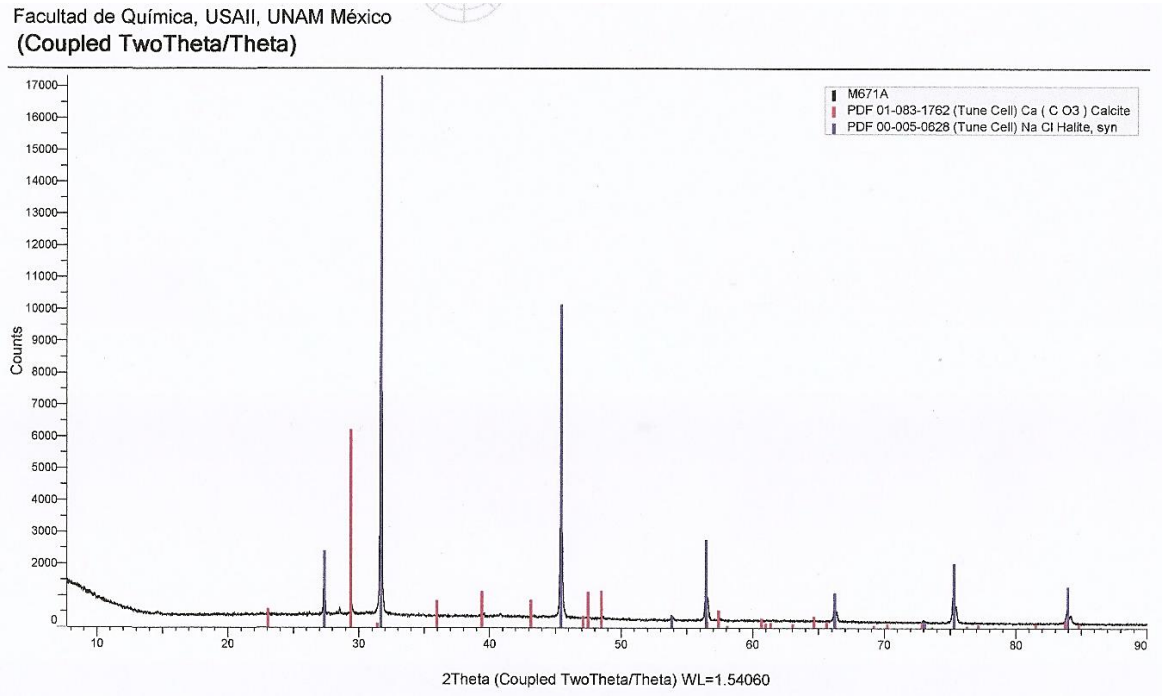


Figura 28. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-3 CF

El difractograma de la figura 29 corresponde a la muestra M671-4, estos lodos tambien fueron obtenidos de coagulación-floculación, este difractograma denotó únicamente la presencia mayoritaria de señales de cloruro de sodio (NaCl) en forma

de halita que es la forma natural de la sal, es un mineral muy común y bien conocido, se encuentra en masas sólidas y como solución disuelta en los océanos y en los lagos de sal, está indicado con picos de color rojo. Tambien hay sulfuros (S) en forma mineral denotados con color azul, están constituidos por el enlace entre el azufre y elementos metálicos, tales como el cobre, hierro, plomo, y zinc, entre otros. Estos metales pudieron ser mejor identificados con la técnica de espectroscopía atómica. No obstante, tambien se observaron señales atribuibles al carbonato de calcio ($CaCO_3$) siendo este el de menor valor.

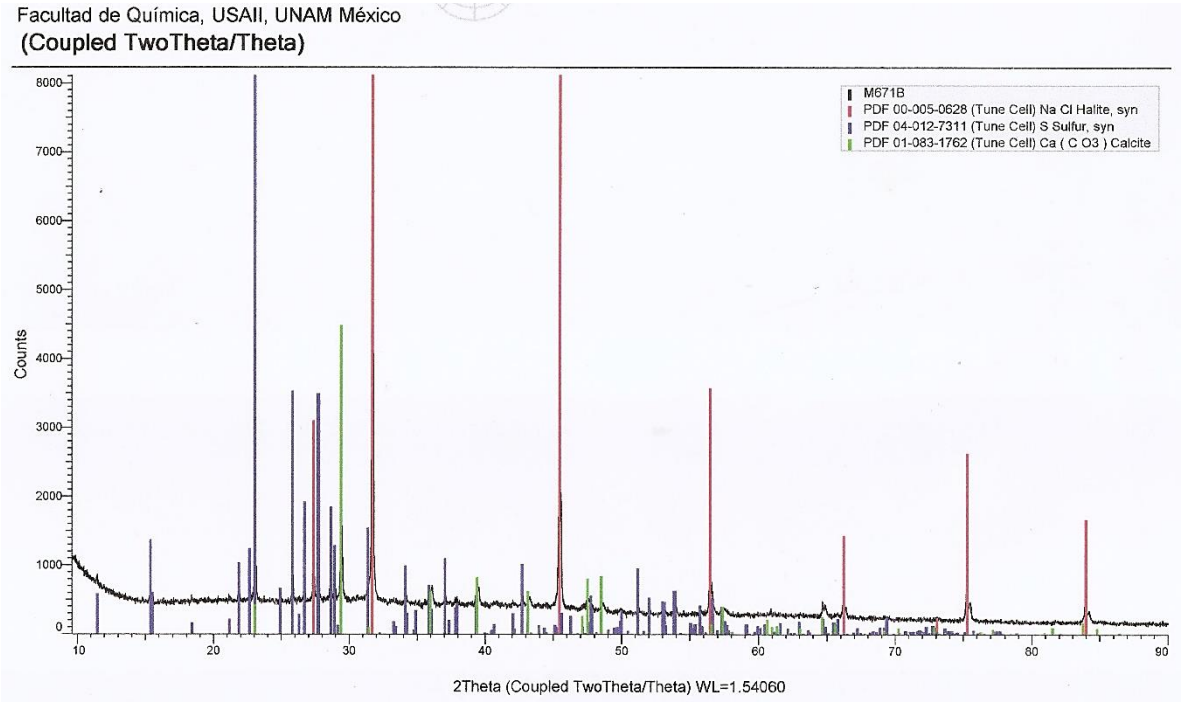


Figura 29. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-4 CF

La figura 30 corresponde al difractograma de la muestra de lodos M671-5 obtenidos del proceso de coagulación-floculación, siendo esta la última de las muestras en ser secadas en parrilla, se encontraron más compuestos en comparación con las demás muestras como la bassanita que es un mineral compuesto de sulfato de calcio semihidratado ($CaSO_4.1/2H_2O$) indicado por los picos encontrados de color rosa, esto podría indicarnos que el sulfato de calcio de esta muestra no fue removido en su totalidad durante el tratamiento primario, esta sustancia se presenta en la naturaleza bajo las siguientes formas: yeso (sulfato cálcico di hidratado)

$CaSO_4.2H_2O$, bassanita (sulfato cálcico semihidratado) $CaSO_4.1/2H_2O$ y anhidrita (sulfato cálcico anhidro) $CaSO_4$. El yeso y anhidrita suelen estar asociados ya que la nhidrita es el sulfato cálcico más común, mientras que el yeso es el más importante desde el punto de vista comercial. La bassanita es una variedad intermedia que se produce durante la transformación de anhidrita en yeso.

Se encuentran también la presencia de óxido de calcio (CaO) y alumina (Al_2O_3) en los picos azules, un compuesto inorgánico que contiene calcio y oxígeno en formas iónicas. Debido a que la corteza terrestre es rica en piedra caliza y calcita, y en los océanos y playas son abundantes las conchas marinas (materias primas para la producción de óxido de calcio). La alúmina que es el óxido de aluminio que se representa a través de la fórmula Al_2O_3 se encuentra en el medio ambiente en forma de corindón (mineral) y también en otro mineral de consistencia dura denominado esmeril.

Hay también de señales de “ye'elimita” ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$) en los picos color café, un mineral de la clase de los minerales sulfatos, y dentro de esta pertenece al llamado “grupo de la sodalita”, es un sulfato anhidro de calcio con aniones adicionales de aluminato. Se descompone rápidamente en agua, dando ettringita e hidróxido de aluminio este mineral junto con el $Ca_4Al_6(SO_4)\ O_{12}$ pudieron haberse formado por el uso del policloruro de aluminio utilizado en la coagulación-floculación ya que la reacción de hidrólisis del PCA se da por etapas y dependiendo de las condiciones del proceso, forma productos intermedios como dímeros, complejos polihidróxido y partículas y agregados en la forma original del PCA.

En mayor cantidad para esta muestra hay cloruro de sodio (NaCl) en forma de halita indicado por los picos color rojo y tambien sulfuro de aluminio indicado por los picos de color amarillo, es una sal sensible a la humedad y se hidroliza para dar hidróxidos y óxidos hidratados de aluminio, esta sal es la que le da el color característico a los lodos producidos por la coagulación-floculación.

Por ultimo para esta muestra se encontraron señales de nordstrandita en los picos de color verde, es una de las formas minerales del hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, esta sal pudo haberse formado también por el policloruro de aluminio.

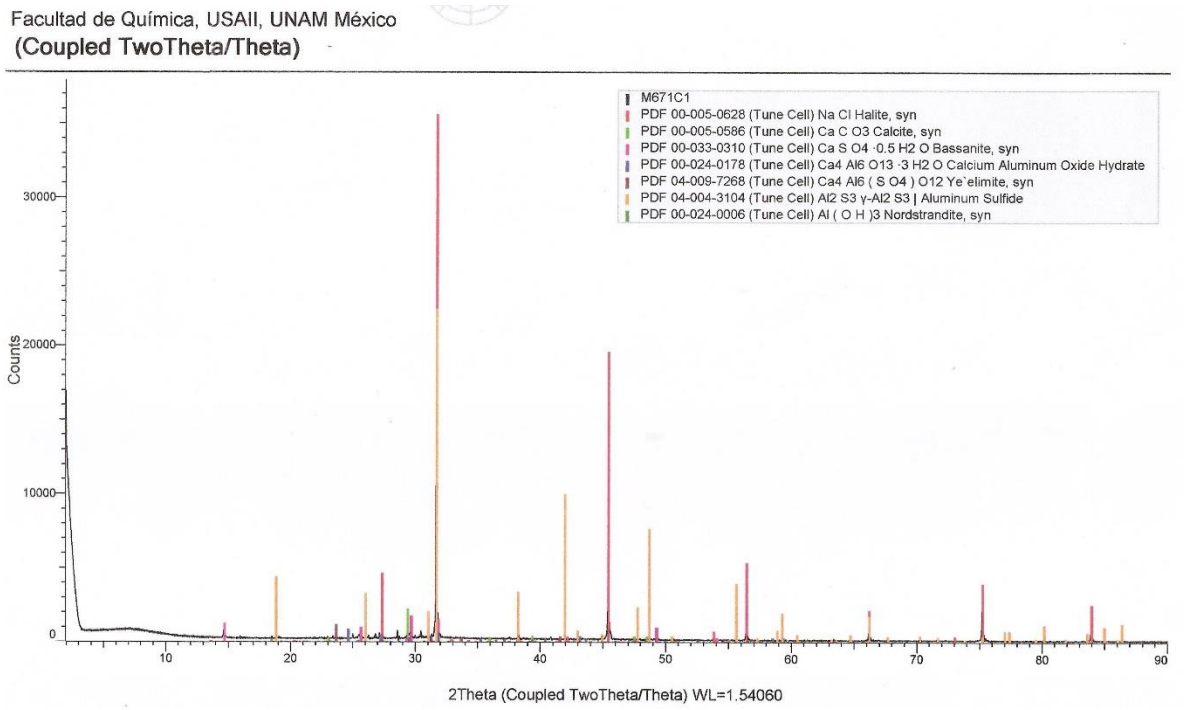


Figura 30. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-5 CF

El difractograma de la figura 31 tambien corresponde a la muestra M671-5 pero para la primera muestra de lodos generados por el ablandamiento químico, las sales presentes en mayor cantidad muestran señales correspondientes a carbonato de calcio ($CaCO_3$) indicado por los picos de color rojo y al cloruro de sodio (NaCl) indicado por los picos de azul.

No obstante, tambien se observaron pequeñas señales de óxido de silicio (SiO_2) en su forma mineral de cuarzo indicado por los picos de color verde, un compuesto que consiste en una parte de silicio y dos partes de oxígeno también es uno de los minerales más conocidos en la Tierra. Está presente básicamente en todos los ambientes minerales y es el componente importante de muchas rocas, es el mineral más abundante que se encuentra en la superficie de la Tierra y sus propiedades únicas lo convierten en una de las sustancias naturales más útiles.

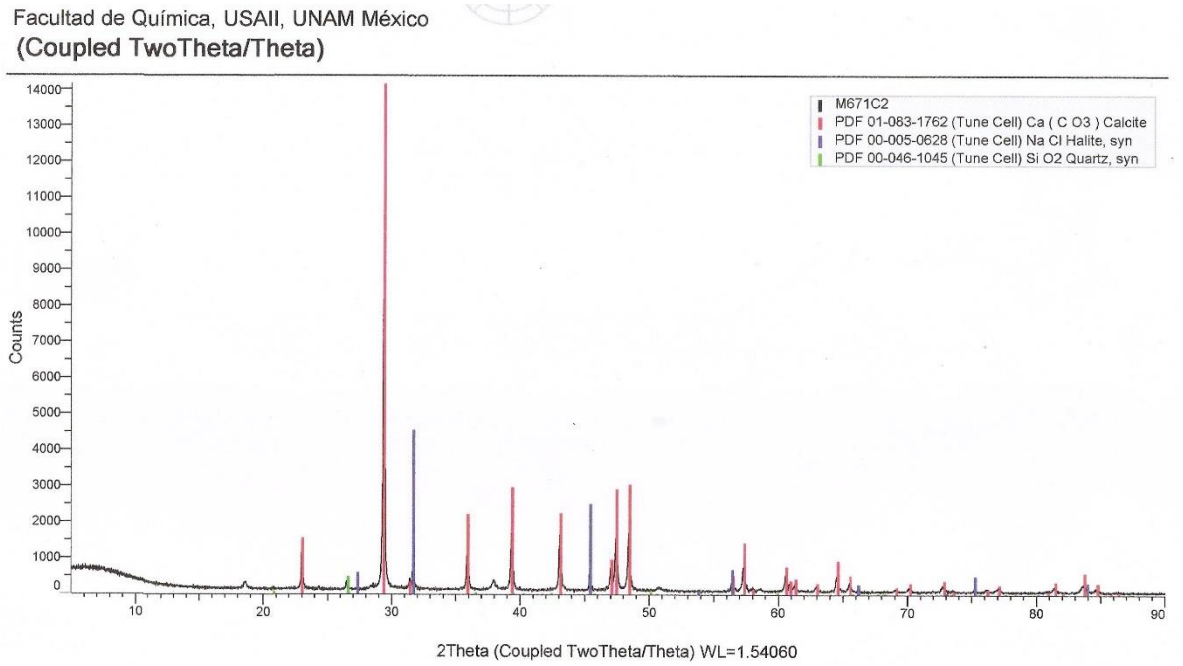


Figura 31. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M671-5 CS

El difractograma de la figura 32 corresponde a la muestra M821-7 CF obtenida del proceso de coagulación-floculación, es la primera muestra de lodos obtenida del secado con la técnica de “Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos disueltos totales (SDT)”, en ella se encontró en mayor cantidad la presencia de señales correspondientes al cloruro de sodio (NaCl) en forma de halita, indicado por los picos de color rojo asi como de cloruro de potasio (KCl) en forma mineral de silvita, que no había sido encontrado en las muestras anteriores y tampoco se encontró en las posteriores, la silvita es un mineral de importancia económica y se extrae ampliamente, es la forma más importante de potasa o compuestos que contienen potasio y tiene muchos usos industriales, uno de ellos es en los fertilizantes pues forma un ingrediente importante, es usada en el reciclaje de aluminio, la galvanoplastia de metales y los fluidos de perforación de petróleo. Es muy similar a la halita, pero tiene un sabor más amargo y una mayor solubilidad. A veces se forma como un mineral accesorio contrastante para especímenes de halita de color profundo.

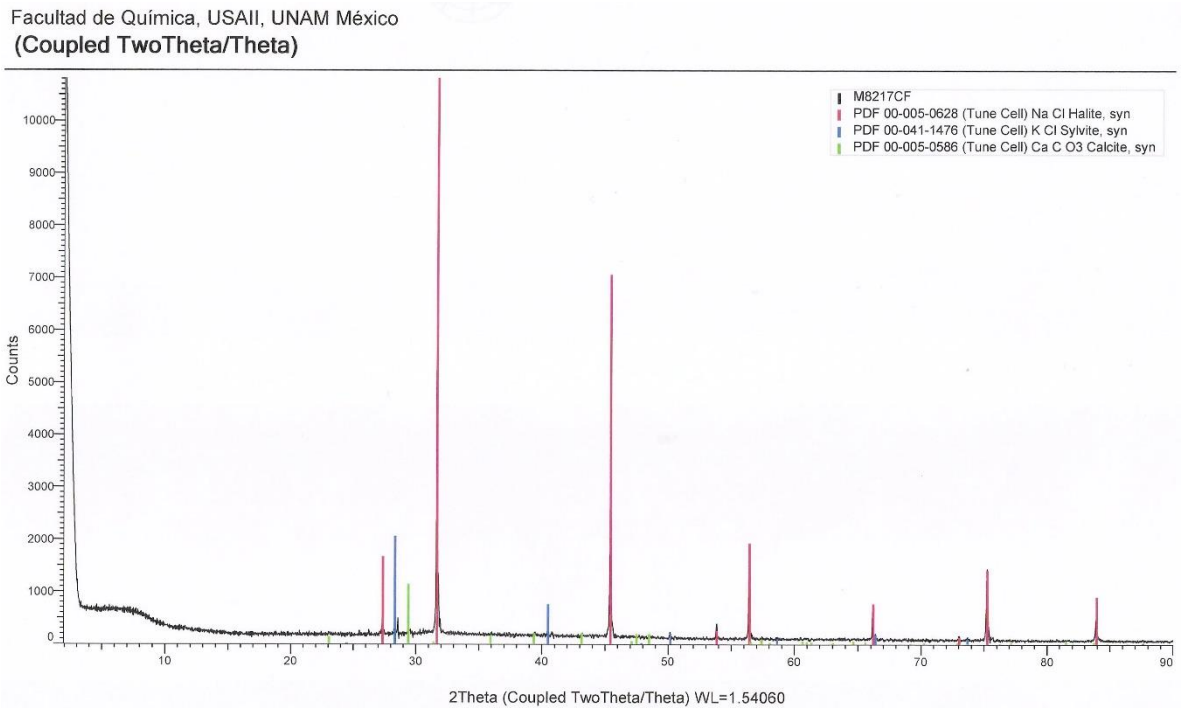


Figura 32. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-7 CF

En la figura 33 se muestra el difractograma de la muestra de lodos M821-7 CS, se observó la presencia mayoritaria de carbonatos de calcio ($CaCO_3$) y de magnesio ($MgCO_3$) indicados por los picos de color rojo. Tambien se observaron en menor cantidad, señales de cloruro de sodio (NaCl) en forma de halita, indicado por los picos de color azul.

A diferencia de la muestra M671-5 CS estos lodos muestran carbonato de magnesio, pudo haberse formado por la reacción entre el hidróxido de calcio agregado durante el ablandamiento químico si es que el agua congénita contenía magnesio que se encontraba como bicarbonato y se redujo. Sin embargo este no reaccionó completamente con el hidróxido de calcio para generar hidróxido de magnesio $Mg(OH_2)$.

La figura 35 muestra el difractograma de la última muestra de lodos en ser analizada que corresponde a la M821-8 CS, es muy similar al de esta muestra mostrando también señales de carbonatos de calcio ($CaCO_3$) y magnesio ($MgCO_3$), hay ausencia de cloruro de sodio (NaCl).

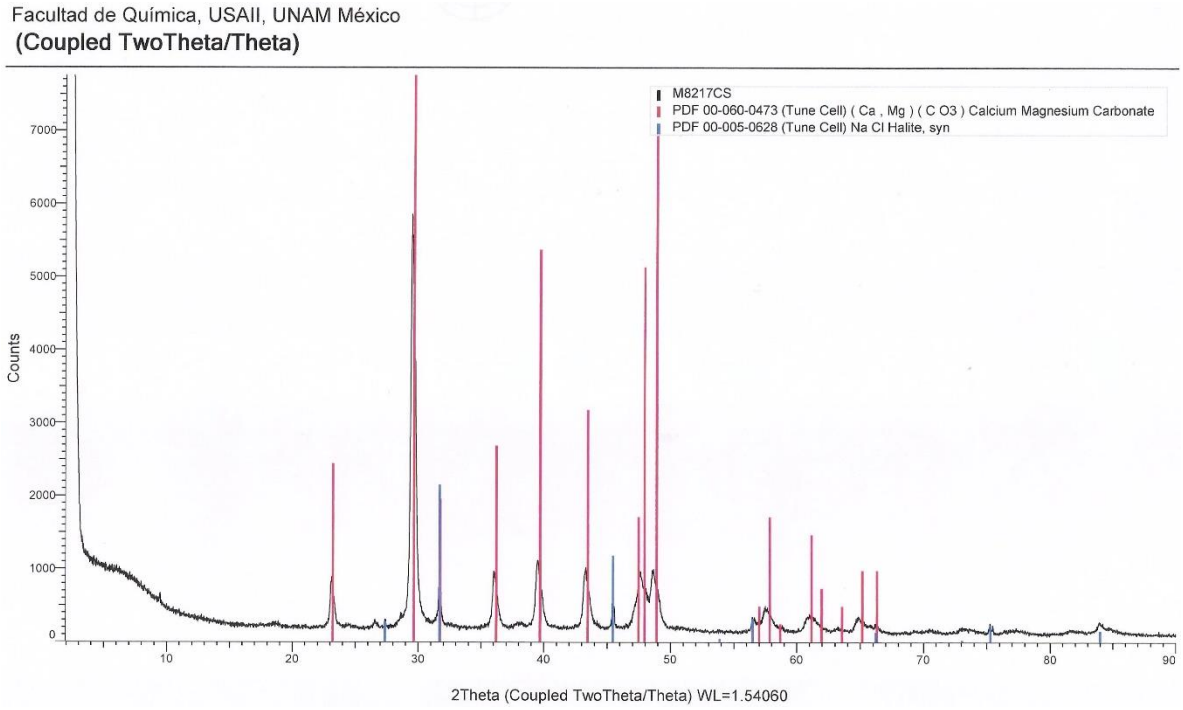


Figura 33. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-7 CS

La figura 34 muestra el difractograma de la muestra de lodos M821-8 CF obtenidos de la coagulación-floculación, al igual que la muestra M821-7 CF predomina la señal de cloruro de sodio en los picos de color rojo y hay presencia de carbonato de calcio ($CaCO_3$) en los picos de color azul.

No obstante, esta muestra presenta señales de óxido de silicio (SiO_2) en muy pequeñas cantidades indicado por los picos de color verde.

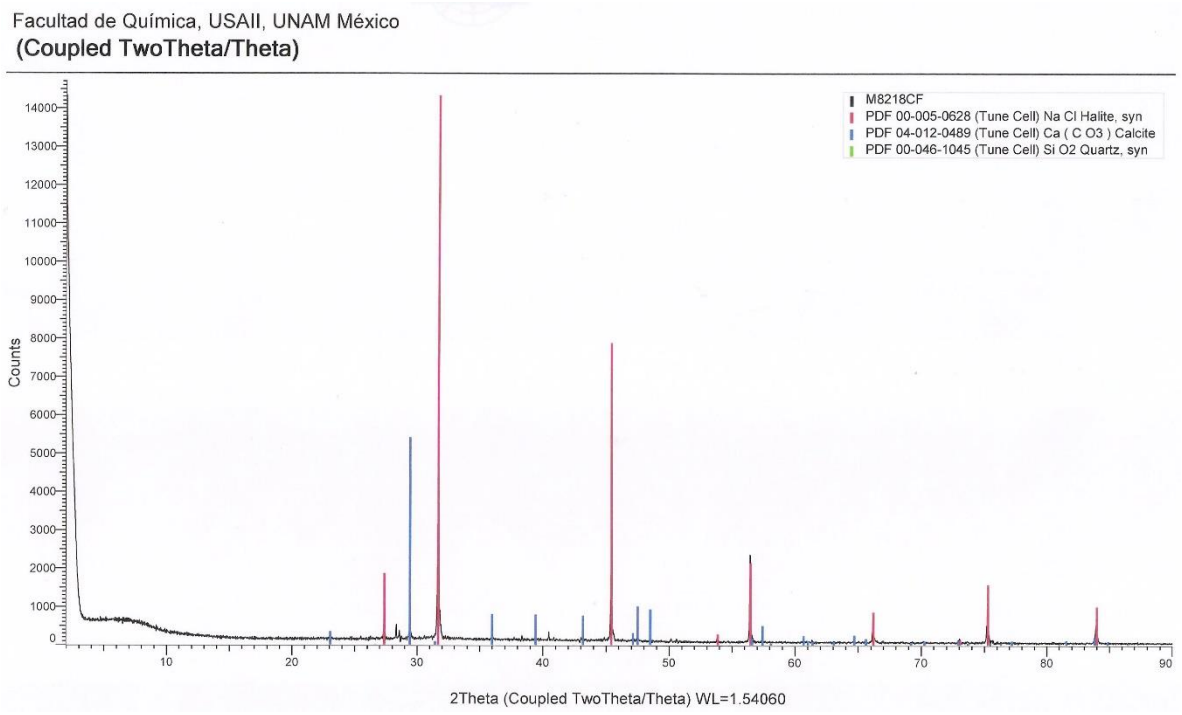


Figura 34. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-8 CF

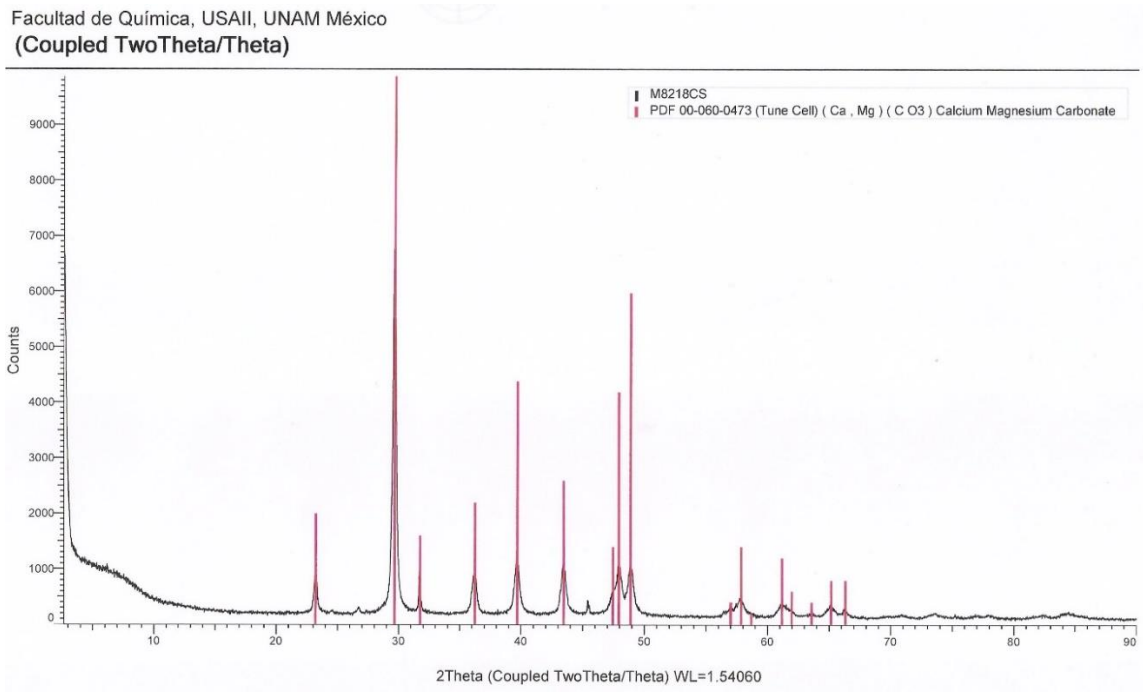


Figura 35. Difractograma correspondiente a los lodos de la muestra M821-8 CS

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos decir que los lodos que se generan al tratar el agua congénita son inorgánicos debido a la presencia de materia mineral en suspensión, metales pesados, nutrientes, aniones y cationes.
En las muestras analizadas se encontraron diversas sales minerales propias del agua congénita que fluye a través del pozo, una vez separada el agua del crudo se verifica que contenga cierta concentración de sal además de bicarbonatos, sulfatos, calcio, magnesio y restos orgánicos. La mayoría de estas sales encontradas fueron removidas durante el tratamiento primario de coagulación-floculación.

En el análisis de los lodos se encuentran principalmente cloruro de sodio y carbonatos de calcio en su forma mineral de calcita que es uno de los minerales más comunes. Existe una gran variedad de formas y colores, y constituye una porción importante de muchas de las rocas de la tierra.

Las muestras de lodos provenientes del ablandamiento químico presentan además la presencia de carbonato de magnesio y carbonato de calcio, con lo cual se verifica que las reacciones del ablandamiento se cumplen y eliminan los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} contenidos en el agua congénita de acuerdo con las reacciones que se llevan a cabo entre los reactivos utilizados en este proceso fisicoquímico (hidróxido de calcio y carbonato de sodio) disminuyendo así la dureza.
La disposición de los lodos generados del ablandamiento químico puede consistir en la recuperación de la cal. De los lodos que contengan menor cantidad de magnesio, el $CaCO_3$ precipitado se puede convertir en CaO por calcinación desprendiendo CO_2. La disposición de estos lodos de acuerdo con la literatura generalmente se realiza en lagunas, este método constituye la técnica más económica. Aunque no se consideró para este trabajo, los procesos de Hoover y Lykken-Estabrook generan una recuperación efectiva. En el proceso de Hoover se realizan dos etapas, primero agregando cal suficiente para precipitar los iones Ca^{2+} recuperando este sólido para calcinarlo y en la segunda etapa se agrega una nueva cantidad de cal para precipitar los iones de Mg^{2+} pero este precipitado se desecha.
En la tabla 15 se presentan de manera resumida los compuestos encontrados en cada muestra de lodos.

Tabla 15. Compuestos encontrados en las diferentes muestras de lodos mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos.

Difracción de rayos X		
Muestra	**Tratamiento**	**Compuestos encontrados**
M671-3	CF	$CaCO_3$, NaCl
M671-4		$CaCO_3$, NaCl, S
M671-5		NaCl, $CaCO_3$, ($CaSO_4$-1/2H_2O), ($Ca_4Al_6O_{13}.3H_2O$), ($Ca_4Al_6(SO_4)\ O_{12}$), (Al_2S_3γ-Al_2S_3), $Al(OH)_3$
M671-5	CS	$CaCO_3$, NaCl, SiO_2
M821-7	CF	$CaCO_3$, NaCl, KCl
M821-7	CS	$CaCO_3$, NaCl, $MgCO_3$
M821-8	CF	$CaCO_3$, NaCl, SiO_2
M821-8	CS	$CaCO_3$, $MgCO_3$

Aproximadamente entre el 50 y 70 por ciento de los lodos se utilizan para mejorar la calidad de la tierra o como fertilizante, el resto se almacena o no se utiliza, por lo cual una propuesta innovadora con este tipo de lodos sería utilizarlos para elaborar ladrillos híbridos ya que como nos deja ver esta caracterización son ricos en sales, si se mezclan con tierra en distintas proporciones, se podrían fabricar. Cada vez más plantas de tratamiento y normas más estrictas incitan a buscar formas más inteligentes de reciclar los biosólidos. Teniendo en cuenta que se fabrican billones de ladrillos al año y que la tierra que se necesita para fabricarlos es considerablemente grande esta podría ser una buena disposición final disminuyendo tambien el consumo de energía de las industrias de construcción. Los ladrillos de biosólidos pueden resultar seguros, duraderos y, en cierta manera, energéticamente eficientes.

4.2.1.2 Espectroscopía atómica

Se consideró realizar la espectrometría de absorción atómica para determinar la concentración de elementos metálicos determinados en una muestra en una sola medida y prácticamente sin interferencias, presentes en los lodos.

Los metales de interés son los que indica la NOM-004-SEMARNAT-2002 ya que indica los límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos, además de estos metales se incluyeron selenio y aluminio, este último debido al origen de los lodos, ya que el coagulante utilizado es una sal de aluminio. Los resultados obtenidos de cada muestra se encuentran en la tabla 16.

Tabla 16. Concentración de metales para las muestras M671-3, M671-4 y M671-5

Espectroscopía atómica de metales										
Muestra	Tratamiento	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Zn mg/kg	Se mg/kg	Al mg/kg
M671-3	CF	-	69.73	16.91	13.8	-	9.95	2675.49	70.7	311872.49
M671-4		-	56.62	20.71	11.98	-	7.19	2112.87	67.72	283071.28
M671-5		-	19.16	4.64	12.35	-	6.15	2801.09	61.38	95352.96
M671-5	CS	-	-	4.77	-	2.39	6.36	13556.87	78.63	4482.67

Al comparar los resultados de las concentraciones de metales obtenidas con las que indica la NOM-004-SEMARNAT-2002, se encuentra que los lodos se encuentran en el rango de excelentes de acuerdo con la concentración de los contaminantes en mg/kg base seca, no poseen cadmio en su composición por lo cual los lodos podrían ser utilizados para biometanización, usos forestales, mejoramiento de suelos y usos agrícolas, no hay mercurio para los provenientes de coagulación-floculación y para los de cal-soda no hay cromo ni plomo.

La mayoría de las concentraciones encontradas en los lodos las podemos ubicar entre límites permisibles excelentes, encontrando una excepción en los lodos de cal-soda que rebasa el límite permisible de Zinc con un valor elevado de 13556.87 mg/kg. Los lodos podrían mejorar las características del suelo, tales como la textura y la capacidad de absorción de agua, se pueden utilizar en terrenos agrícolas,

bosques, campos de pastoreo, o en terrenos alterados que necesitan recuperación. Proveerían de algunos micronutrientes esenciales como níquel, zinc y cobre sirviendo también como una alternativa o sustituto al menos parcial de los costosos fertilizantes químicos, ya que no contienen cadmio no presentan riesgos de intoxicación a las plantas, animales y personas. Pueden ser usados para acelerar la restauración ecológica de terrenos afectados por incendios forestales y para rellenar huecos formados por bancos de materiales, acelerando su restauración paisajística y permitiendo su uso posterior. El terreno deberá tener un PH mayor a 6.5 para controlar la solubilidad de los metales. La disposición en un relleno tiene el problema del transporte de biosólidos y el pago de derechos.

4.2.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Se usó este método para predecir los grupos funcionales presentes en los lodos y componentes orgánicos e inorgánicos tales como arcillas, materia orgánica y carbonato de calcio que interactúan con la radiación electromagnética y producen señales características de absorción en espectros de reflectancia que pueden ser usadas para identificar propiedades de los lodos. Sobre todo, para estimar los enlaces de sales y algunos otros grupos funcionales de contaminantes que pudieron haberse formado por la adición del policloruro de aluminio al agua congénita, así como carbonatos e hidróxidos resultantes del ablandamiento químico. Esta técnica fue aplicada antes que la difracción de rayos X y la espectrometría de absorción atómica.

En las figuras 36 a 39 se muestran los espectros que se generaron después de realizar esta técnica, dado que todos espectros de lodos de coagulación-floculación fueron similares se presentan los de lodos secados en parrilla y los lodos secados con la técnica de “Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos disueltos totales (SDT)” ya que presentan ligeras diferencias. De igual forma los espectros obtenidos de lodos producidos por ablandamiento químico (Cal-Soda) son similares por lo cual se muestran los de lodos secados por ambos métodos. Los espectros de las demás muestras se encuentran en los anexos de este trabajo.

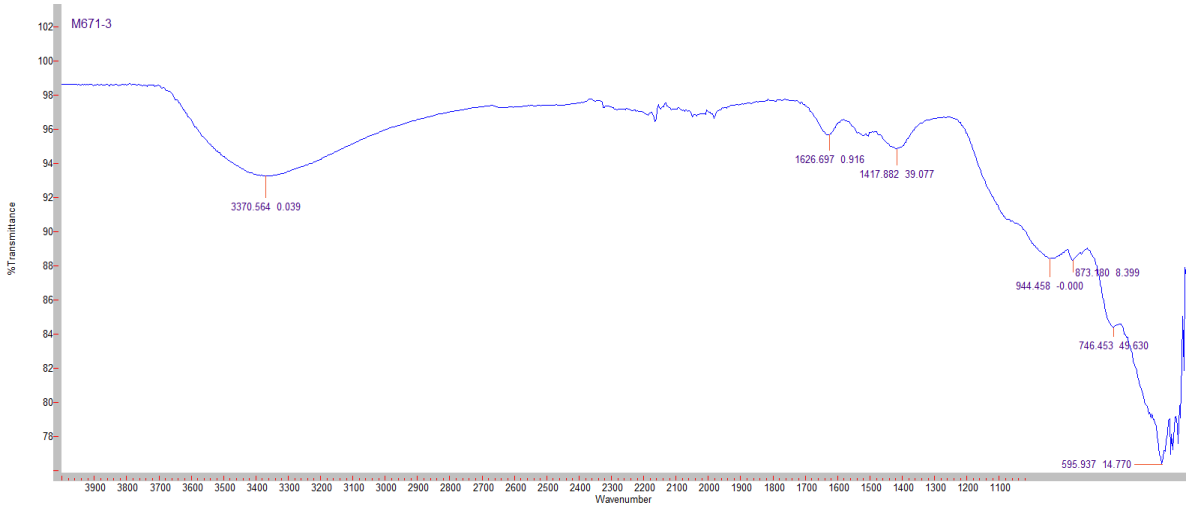


Figura 36. Espectro IR de la muestra M671-3 CF secada en parrilla

Figura 37. Espectro IR de la muestra M671-5 CS secada en parrilla

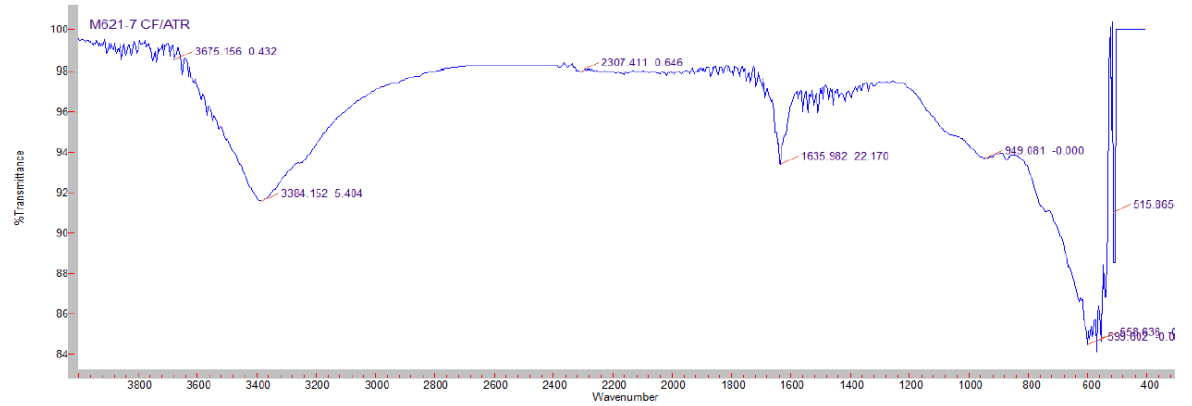


Figura 38. Espectro IR de la muestra M821-7 CF secada utilizando la técnica SST y SDT.

Figura 39. Espectro IR de la muestra M821-7 CS secada utilizando la técnica SST y SDT.

Los espectros FTIR para los lodos generados del proceso de coagulación-floculación de las figuras 36 y 38 son muy similares a lo encontrado en la literatura para el policloruro de aluminio y óxidos de aluminio. Abarcando valores que van desde los 3360.12 cm^{-1} a los 3392.695 cm^{-1} correspondientes a los OH del grupo hidroxi y de 1626.697 cm^{-1} a 1635.982 cm^{-1} correspondientes a la interacción Al-O. Se cree algunas bandas en los espectros no sean bien definidas debido al secado de la muestra y la posible presencia de humedad, esto sobre todo en los lodos que fueron secados inicialmente en parrilla.

Los espectros FTIR de los lodos producidos por el ablandamiento químico también son similares a lo encontrado en la literatura, los valores de las bandas van desde los 1396.453 cm^{-1} a los 1405.503 cm^{-1} y de 871.889 cm^{-1} a 872,366 cm^{-1} estos valores corresponden al grupo funcional C=O presente en los carbonatos de la muestra como pueden ser el carbonato de calcio y magnesio. La banda pequeña observada que tiene el valor de 3692,481 cm^{-1}, podría corresponder a la presencia de OH, provenientes del hidróxido de calcio en la muestra.

En la tabla 17 se resume y agrupa el número de onda y los grupos funcionales que se encontraron en todas las muestras analizadas, como en la mayoría de las caracterizaciones, se utiliza “CF” para hacer referencia a los lodos producidos de la prueba de jarras (Coagulación-Floculación) y “CS” para los producidos por ablandamiento químico (Cal-Soda).

Tabla 17. Grupos funcionales encontrados en los lodos por IR

Espectroscopía de Infrarrojo			
Muestra	**Tratamiento**	**Número de onda (cm^{-1})**	**Grupo funcional**
M671-3	CF	3370.564	OH
		1626.697	Al-O
M671-4	CF	3392.695	OH
		1635.411	Al-O
M671-5	CF	3360.12	OH
		1634.631	Al-O
M671-5	CS	3692.481	OH
		1405.503	C=O
		872.366	C=O
	CF	3381.702	OH
		1635.683	Al-O
M821-7	CF	3384.152	OH
		1635.982	Al-O
	CS	3692.481	OH
		1396.478	C=O
		871.892	C=O
M821-8	CF	3384.084	OH
		1635.977	Al-O
	CS	3692.481	OH
		1396.453	C=O
		871.889	C=O

4.2.2 Caracterización química

4.2.2.1 Análisis elemental por OEA (CHNS/O)

Una vez obtenido los lodos secos y triturados de los procesos de coagulación-floculación y ablandamiento químico se hace la valoración energética anteriormente descrita, para hacer esta valoración se realizó la determinación del poder calorífico y el análisis elemental de ambos tipos de lodos, el objetivo último de estos procesos, desde el punto de vista químico, es romper las cadenas moleculares existentes en los lodos y así eliminar la toxicidad y recuperar la energía contenida en los enlaces.

En la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental y del poder calorífico para las muestras M671-3, M671-4, M671-5 (se utiliza A, B y C por ser de diferentes bidones) para coagulación-floculación y M671-5 (A y B) para ablandamiento químico.

Tabla 18. Resultados del análisis elemental de lodos obtenidos de los tratamientos coagulación-floculación y ablandamiento químico.

Poder calorífico y análisis elemental por OEA (CHNS/O)										
Muestra	**Tratamiento**	**% N**	**% C**	**% H**	**% S**	**GHV (Kcal/Kg)**	**NHV (Kcal/Kg)**	**% O**	**GHV (Kcal/Kg)**	**NHV (Kcal/Kg)**
M671-3	CF	0.00	1.05	2.41	0.00	914.42	790.82	18.23	-783.75	-783.75
M671-4		0.00	1.47	2.66	0.00	1035.68	899.23	19.23	-826.89	-826.89
M671-5 A		0.00	1.51	2.30	0.00	914.16	796.28	15.09	-648.75	-648.75
M671-5 B		0.00	0.39	1.58	0.00	574.58	493.63	11.48	-	-
M671-5 C		0.00	0.35	1.54	0.00	560.02	480.8	10.49	-	-
M671-5 A	CS continuo	0.00	9.45	0.53	0.00	957.05	929.86	26.65	-	-
M671-5 B		0.00	9.49	0.51	0.00	954.75	928.36	27.07	-	-
M821-7	CF	2.1	1.5	1.6	0.00	669	588.2	13.3	-	-
M821-7	CS	2.1	10.3	0.4	0.00	974.1	954.5	27.6	-	-
M821-8	CF	1.9	1.6	1.5	0.00	644.9	568.2	13.2	-	-
M821-8	CS	1.7	10.9	0.4	0	1028.8	1009.1	30.7	-	-

En las gráficas de las figuras 40 y 41 se presenta un comparativo entre los distintos lodos a los que se les determinó el poder calorífico, tomando en cuenta solo el

inferior PCI (NHV) en kcal/kg que es el dato que interesa desde el punto de vista práctico, es importante destacar que el poder calorífico aprovechable de un residuo tiende a disminuir con el grado de humedad, en este caso los lodos se analizaron secos.

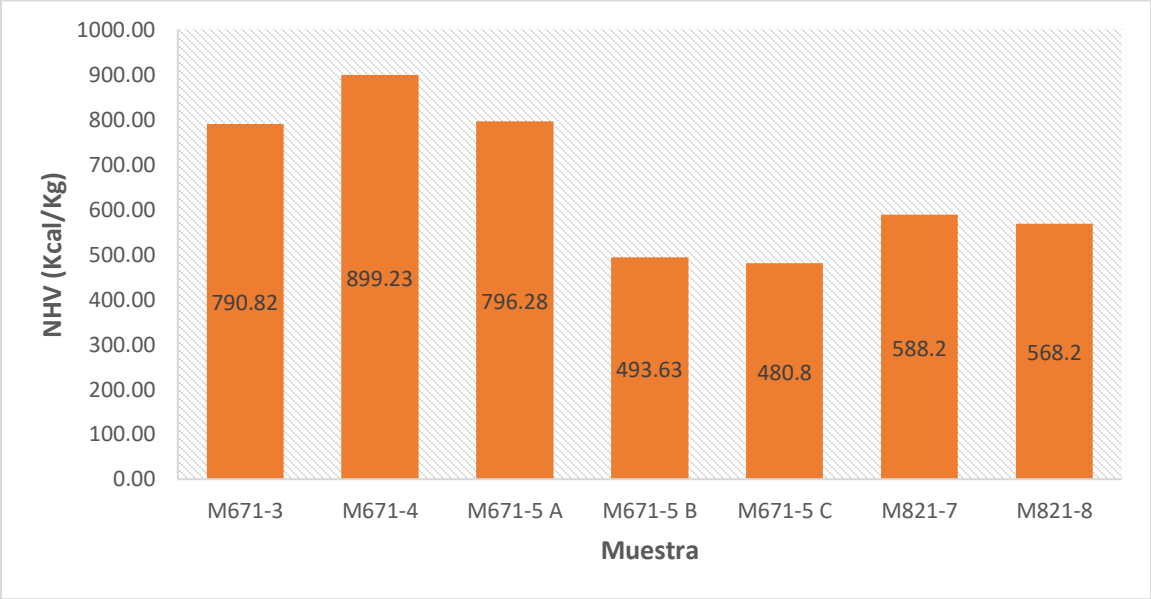


Figura 40. Gráfica comparativa del NHV medio de lodos provenientes de coagulación-floculación

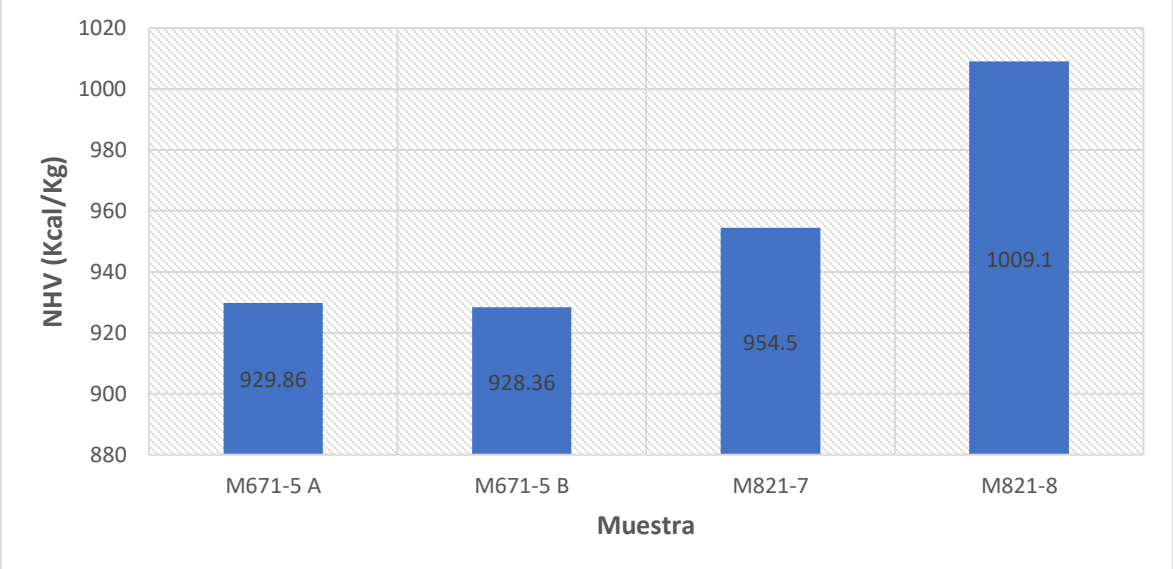


Figura 41. Gráfica comparativa del NHV medio de lodos provenientes del ablandamiento químico

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis elemental, las muestras de lodos contienen valores muy pequeños de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre, esto quiere decir que los lodos no tienen gran cantidad de hidrocarburos, pero si, en cantidades de sales provenientes del agua congénita como nos lo mostraron los diagramas de difracción de rayos X.

Los datos obtenidos de PCI corroboran este dato, pues de los lodos que fueron analizados, ninguno presenta valores lo suficientemente altos como para que su valorización energética por incineración sea viable, debido a la humedad que contienen al salir de los procesos de coagulación-floculación y ablandamiento químico aún después de ser secados su transporte encarecería mucho el proceso, el proceso de combustión supone una oxidación rápida con desprendimiento de calor sin embargo no es una alternativa. Para que se produzca la combustión de un residuo es necesario que presente los elementos que son capaces de combinarse con el oxígeno con desprendimiento de calor, que son el carbono, el hidrogeno o el azufre principalmente (ver Tabla 18). También es necesario que se produzca la mezcla intima de los gases producidos con el aire y que en algún momento se produzca ignición.

Ambos tipos de lodos no se podrían aprovechar por medio de una digestión anaerobia donde se obtiene biogás como subproducto. La digestión anaerobia es un proceso de estabilización, en el cual se lleva a cabo la destrucción de la materia orgánica e inorgánica en ausencia de oxígeno. El poder calorífico del biogás varía dependiendo del contenido de metano, siendo el poder calorífico de éste de 35,800 kJ/m3 (Metcalf & Eddy, 2003). Aunque el contenido de hidrógeno afecta el poder calorífico del biogás, el metano es el componente principal del combustible. El poder calorífico alto del biogás varía entre 18,600 y 26,100 kJ/m3, con un promedio de 23,800 kJ/m3. Este poder calorífico corresponde al calor liberado durante la combustión, medido con calorímetro. Las eficiencias de los motores normalmente se basan en el poder calorífico inferior, que es el poder calorífico del gas cuando no se ha condensado el vapor de agua producido por la combustión. Como comparación, un biogás que contiene 70% de metano tiene un poder calorífico inferior de 23,800 kJ/m3 y un poder calorífico alto de 26,200 kJ/m3. La eficiencia

global de conversión de la energía química del biogás en energía eléctrica producida es normalmente 38-39%.

Los resultados obtenidos pueden ser comparados con otro tipo de lodos y fangos que, si pueden ser incinerados como los provenientes de una estación depuradora de aguas residuales EDAR urbanas, EDAR de una industria papelera, EDAR urbanas, EDAR de una industria de curtidos, EDAR de una industria textil, todos ellos presentan valores aceptables para su incineración ya que se sitúan en torno a 2000-3000 kcal/kg, para realizar esta comparación se tomó el valor más alto de los dos tipos de lodos. La comparación se muestra en la tabla 19.

En cuanto a los fangos de EDAR, su calidad como combustible depende de su origen o los procesos a los que se hayan sometido. A parte de la calidad del residuo como combustible, se deben conocer algunas otras propiedades, como son la presencia de productos tóxicos, metales pesados, sales disueltas y otros elementos con características de inflamabilidad, reactividad, toxicidad o cualidades cancerígenas, mutágenos, etc. Esto puede verse más claro con la difracción de rayos X y la espectroscopía de absorción atómica.

Tabla 19. Comparación del PCI de distintos lodos.

Comparación del PCI de distintos lodos	
Procedencia	**PCI (kcal/kg)**
lodos de agua congénita (coagulación-floculación)	**899.23**
lodos de agua congénita (ablandamiento químico)	**1009.1**
lodos EDAR de una industria cervecera	1116.26
lodos EDAR de una industria láctea	1532.62
lodos EDAR urbanas	2424.61
lodos de aguas residuales (EDAR) urbanas	2978.34
lodos EDAR de una industria de curtidos	3484.62
lodos EDAR de una industria papelera	3541.17
lodos orgánicos	3599.46
fango EDAR primario	5200

4.2.2.2 Método de Walkley y Black

Como se ha mencionado, este método fue utilizado para observar las mayores variaciones en el porcentaje de recuperación del carbono orgánico corroborando los resultados del análisis elemental. La oxidación del carbono orgánico del lodo consiste en llevar a cabo una digestión ácida con dicromato potásico durante 30 minutos (figura 42). Esta reacción será lo suficientemente isotérmica como para conseguir que el carbono orgánico se degrade. Es importante ya que la materia carbonosa puede enlazarse con los metales presentes en los lodos y limitar su biodisponibilidad, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe3+ y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato ferroso (figura 43). Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbón orgánico total por lo que es necesario introducir un factor de corrección, el cual puede variar entre los dos tipos de lodos analizados. De acuerdo con la literatura se recomienda utilizar el factor 1.298 (1/0.77). La determinación del carbono orgánico requirió que los lodos se secaran y almacenaran para reducir la actividad biológica y que el mismo se volviera a hidratar. Las técnicas de cuantificación son técnicas destructivas en las que la destrucción de la materia orgánica se realiza de forma química o por calor a elevadas temperaturas. Todas las formas carbonosas son convertidas a CO_2, el cual es medido de forma indirecta.

Figura 42. Lodos con ácido y dicromato antes de la valoración.

Al valorar con la solución de sulfato de hierro utilizando como indicador difenilamina el color vira del café o verde oscuro a verde intenso, pasando por marrón y distintas tonalidades de azul. En la figura 43 se observa el cambio de color.

Figura 43. Lodos después de la valoración con sulfato ferroso amónico.

Para calcular el contenido de carbono orgánico e inorgánico total con esta técnica, a partir de un gramo de lodos secos se utiliza la ecuación:

$$\textbf{Carbono Orgánico}\ (\%) = \frac{(B - M) \times N \times 0.003 \times 1.3 \times 100}{Pm}$$

$$\textbf{Materia Orgánica}\ (\%) = \%\ \text{carbono orgánico}\ \times 1.724$$

Donde:

B = Volumen de solución ferrosa consumidos en el blanco (mL)

M = Volumen de solución ferrosa consumidos en la muestra (mL)

N = Normalidad de la solución ferrosa (0.4202 m_{eq}/mL)

0.003 = peso equivalente del carbón (g/m_{eq})

1.3 = Factor de la eficiencia en la reacción de oxidación del carbono orgánico

Pm = Peso de la muestra (g)

1.724 = factor de relación de contenido de carbono en la materia orgánica

En la tabla 20 se presentan los resultados obtenidos con esta técnica para las distintas muestras de lodos obtenidas de los diferentes procesos. Para realizar esta caracterización los materiales deben ser de grado analítico para así obtener los

resultados óptimos, se debe hacer primero con un blanco que contenga agua destilada y posteriormente realizar por triplicado cada muestra a analizar pesando 0.5g de lodo seco.

Tabla 20. Resultados de la caracterización de lodos por el Método de Walkley y Black

Método de Walkley y Black				
Muestra	**Tratamiento**	**mL de FeSO4**	**% CO**	**% MO**
Blanco		21.8		
M671-3	CF	5.7	2.64	4.55
		5.5	2.67	4.61
		5.5	2.67	4.61
M671-4	CF	6.8	2.46	4.24
		6.4	2.52	4.35
		7.1	2.41	4.15
M671-5	CF	7.9	2.28	3.93
		8	2.26	3.90
		8	2.26	3.90
M671-5	CF	5.1	2.74	4.72
		5.5	2.67	4.61
		5.8	2.62	4.52
M671-5	CS	17.5	0.70	1.21
		17.5	0.70	1.21
		17.6	0.69	1.19
M821-7	CF	3.5	3.00	5.17
		3.7	2.97	5.11
		3.5	3.00	5.17
M821-7	CS	17.6	0.69	1.19
		17.8	0.66	1.13
		17.8	0.66	1.13
M821-8	CF	3.1	3.06	5.28
		3.2	3.05	5.25
		3.2	3.05	5.25
M821-8	CS	9.6	2.00	3.45
		9.5	2.02	3.48
		9.5	2.02	3.48

La finalidad de esta caracterización fue corroborar los datos obtenidos del análisis elemental por OEA (CHNS/O) respecto al carbono y materia orgánicos que pudiera estar presente en los lodos, la técnica podría modificarse para usar menos reactivos y evitar accidentes.

Los resultados de este método dieron valores cercanos al porcentaje de carbono obtenido en el PCI el cual no pasa del 2% en los lodos de coagulación floculación y de 10% en los lodos de ablandamiento químico, por lo cual se puede decir que no toda la materia orgánica está constituida solamente por carbono orgánico. En el caso de las muestras más gruesas de lodos producidos por la prueba de coagulación-floculación se comprueba que hay valores bajos de materia orgánica ya que al añadir el ácido y luego el indicador de difenilamina el color ya era cercano al azul y pasó a color verde requiriendo un volumen pequeño de solución de sulfato de hierro, esto no ocurrió con los lodos de la prueba de ablandamiento químico continuo, los colores de estos lodos fueron más parecidos al blanco. Los compuestos orgánicos en cantidades traza generalmente se ligan a partículas del suelo si es que los lodos se disponen a mejoradores de suelo o monorrelleno como por ejemplo en la agricultura, el suelo amortigua los efectos tóxicos potenciales y no representan un riesgo si se consideran los criterios de aplicación.

CONCLUSIONES

- Se propuso una metodología para el tratamiento y disposición final de lodos generados durante el tren de tratamiento integral aplicado al agua congénita, debido a que en trabajos experimentales pasados de ambos tratamientos fisicoquímicos estos residuos no eran tratados o no se tenía mucha información para poder hacerlo.
- Se verificaron algunas de las propiedades y características del lodo que se forma como subproducto durante los procesos de fisicoquímicos.
- Se logró reducir a solo 2 días el volumen de lodos generados aplicando un espesamiento con aire variando los flujos de aire suministrado, a diferencia del espesamiento por gravedad requiere de 5 días.
- Se obtuvo el PCI de los lodos de ambos procesos fisicoquímicos con una humedad alrededor del 10% que es la humedad máxima permitida en los hornos de incineración para una posible disposición final, sin embargo con los datos obtenidos del análisis elemental, los lodos presentan valores muy bajos en CHONS como para que su valorización energética por incineración sea viable, esto encarecería el proceso, asi pues, la incineración de estos biosólidos para una posible recuperación de energía no es una alternativa para la disposición final, debe considerarse su confinamiento controlado.
- Se determinó la presencia de metales pesados y sustancias tóxicas cumpliendo así con la NOM-004-SEMARNAT-2002.
- Los sólidos de acuerdo con las características obtenidas pueden ser reciclados a través de la aplicación a un terreno, la selección de este debe satisfacer los requerimientos de la NOM-083-SEMARNAT-2003, se deberán tratar como residuos peligrosos dependiendo el tipo de terreno y sus características.
- Ya que los lodos son ricos en sales una propuesta es emplearlos para hacer ladrillos, se ven igual que los de arcilla horneada, huelen a lo mismo y tienen propiedades físicas y mecánicas similares, reciclar la acumulación de residuos biosólidos y convertirlos en ladrillos podría ahorrar espacio y energía además de reducir emisiones de carbono, siempre y cuando se haga de manera local.
- Los lodos más que residuos, deben considerarse un recurso de valor.

RECOMENDACIONES

- La metodología propuesta puede ser modificada en el futuro cambiando el orden y aportando más información para obtener mejores resultados según convenga.
- Dentro del tren de tratamiento podría considerarse seguir caracterizando el agua congénita obtenida después del espesamiento de lodos para que esta no sea llevada a residuos.
- Para el secado de lodos es preferible utilizar cápsulas de 500 ml en lugar de las de 100 ml, de esta manera el secado es más rápido, reduciendo el tiempo para así realizar las caracterizaciones posteriores. El transporte de los lodos secos puede ser un problema en las plantas de tratamiento ya que, debido al contenido de sólidos, se requieren bandas transportadoras o transportes de tornillo.
- Para observar la variación en la remoción de sales, metales y contaminantes se propone realizar primero el tratamiento de ablandamiento químico y después el de coagulación-floculación, debido a que se produce una menor cantidad de lodos en este proceso, no requieren espesamiento por flotación, no se hidratan fácilmente después del secado, son fáciles de triturar y almacenar, se remueven grandes cantidades de zinc y poseen una mayor cantidad de carbono en su composición, y sales que contiene el agua congénita. La coagulación-floculación puede emplearse después para remover los metales y las sales en exceso.
- Realizar la determinación del contenido de cenizas, el cálculo del porcentaje de cenizas en la incineración de un lodo es importante para conocer las cantidades de inquemados que se pueden generar y prever así su gestión por lo que el peso final se reduciría alrededor de un 65-85% con respecto a la muestra seca y alrededor de un 85-90% con respecto a la muestra húmeda inicial.

REFERENCIAS

- Abonza, D. (2018). *Aprovechamiento de los biosólidos derivados de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) con la mayor producción de lodos en México, como una propuesta para su destino en distritos de riego.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Anderson, M.R., Rivkin, R.B., Warren, P. (2000) The influence of produced water on natural populations of marine bacteria. Proceedings of the 27th annual toxicity workshop. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences, 2331 (pp. 91–98).
- Amador, A., Veliz, E., & Bataller, M. (2015). Tratamiento de lodos, generalidades y aplicaciones. Revista CENIC Ciencias Químicas, 46, 16-25.
- Andia, Y., SEDAPAL (2000). Tratamiento de agua coagulación floculación. SEDAPAL. *Evaluación de plantas y desarrollo tecnológico.*
- Barrios, J. A. (2009). Curso sobre manejo y aprovechamiento de lodos provenientes de plantas de tratamiento. *Aspectos generales del manejo de lodos*. (59-93). Recuperado el 26 de febrero de 2019 de la base de datos de La Academia de Ingeniería.
- Brendehaug, J., Johnsen, S., Bryne, K.H., Gjose, A.L., Eide, T.H. (1992), Toxicity Testing and Chemical Characterization of Produced Water: A Preliminary Study. En: Ray, J.P., Englehart, F.R. (Eds.), Produced Water, Plenum Press, New York, NY.
- Brissio, P. A. (2005). *Evaluación preliminar del estado de contaminación en suelos de la provincia del Neuquén donde se efectúan actividades de explotación hidrocarburífera.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional del Comahue.
- Calcita mineral, Minería en línea (25 de mayo, 2019). Recuperado de https://mineriaenlinea.com/rocas_y_minerales/calcita/
- Carreira, D. (2005). Carbono oxidable: una forma de medir la materia orgánica del suelo. Tecnologías en análisis de suelo. Cap IV (1), 91-102. Ed Marbán L y Ratto S E. Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo.
- Carreira, D. (2010). *Carbono Orgánico (Método de WALKLEY & BLACK)*. 1-4. Recuperado el 13 de noviembre de 2018 de la base de datos de Argentina.gob.ar

- Cimbritz, M., Christensson, M., & Dahl, C. P. (2010). Separation of biomass from moving bed biofilm reactors (MBBRs). Proceedings of the Water Environment Federation, 2010(7), 212-233.
- Cline, J.T. (1998) Treatment and Discharge of Produced Water for Deep Offshore Disposal, presented at the API Produced Water Management Technical Forum and Exhibition, Lafayette, LA. (pp. 17-18).
- Collins A.G (1975) Geochemistry of oilfield Waters*. Elsevier*, New York, (pp. 496).
- Colomer, F. J., Carlos, M., Gallardo, A., Bovea, M. D., & Herrera, L. (2009). Valorización de lodos digeridos de depuradora. Balance energético. IX Congreso Nacional del Medio Ambiente, pp. 1–11. Badajoz.
- Comisión Nacional del Agua. (2007). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento, *Guía para el manejo, tratamiento y disposición de lodos residuales de plantas de tratamiento municipales.* Recuperado el 21 de junio de 2018 de la base de datos de CONAGUA.
- Comisión Nacional del Agua. (2011). Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación diciembre 2011. México, D.F.: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Comisión Nacional del Agua. (2012). Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento Edición 2012. México, D.F.: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Comité Normalizado de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios (2014). Sistemas de tratamiento de Aguas Residuales en Instalaciones PEMEX - Exploración y Producción. Recuperado de http://www.pemex.com/procura/procedimientos-de-contratacion/normas-
- Conesa, J.A. (2014). Lodos de depuración. Secado térmico y valorización energética.UA. Recuperado el 14 de marzo de 2019 de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/36058/1/Secado_valorizacion_lodos_RUA.pdf
- Crites, R,; Tchobanoglous G. (2000). *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones.* Santa Fe de Bogotá: McGraw-Hill.

- Cuevas-González, B. G.*†, Salgado-Valdés, A., Luna-Hernández, F. Y Díaz-García, A. (2016). *Deshidratación y estabilización de lodos en biodigestor solar.* Revista del Desarrollo Urbano y Sustentable. 2(2), 1-11. Recuperado el 1 de abril de 2019 https://www.ecorfan.org
- Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.
- Directiva 91/692/CEE del Consejo, de 23 de diciembre de 1991, sobre la normalización y la racionalización de los informes relativos a la aplicación de determinadas directivas referentes al medio ambiente.
- Elias Castells X. (2013). Secado y aprovechamiento energético de fangos de EDAR. TECNOAQUA.
- Garcias, E; Uzcategui, E.; Gómez V. (2017). Producción de hidróxido de sodio (NaOH) por el método decaustificación con cal apagada y carbonato de sodio. Escuela de Ingeniería Química. Mérida.
- Green, D.W., Willhite, G.P. (1998). Enhanced oil recovery. Society of Petroleum Engineers Textbook Series, Vol. 6.
- Gregorio, E. (2016). *Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Halita mineral, Minería en línea (1 de julio, 2019). Recuperado de https://mineriaenlinea.com/rocas_y_minerales/calcita/
- Hernández S. (2015). Comparación de tratamientos empleados para la eliminar la dureza del agua. Z. I. L. P. A.
- Igunnu, E. T., Chen G. Z. (2012) Produced water treatment technologies. International Journal of Low-Carbon Technologies, 9 (pp. 157-177).
- Juan A. Conesa (2014) Lodos de depuración. Secado térmico y valorización energética. Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig, España.
- Laboratorio 103-F2, USIP. (2017). Manual de Técnicas Analíticas. Ciudad de México.

- Lilly Shen, Dong-ke Zhang (2005) Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production Fuel, 84 (7-8) pp. 809-815
- Limón, J.G. (2013). Los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales, ¿problema o recurso?
- Luna, J. H. (2019). *Guía para la disposición final de residuos peligrosos que se generan durante la caracterización de petróleo y agua congénita*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mantilla, G. (2016). SEMARNAT. IMTA. Alternativas en el manejo integral de lodos en Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. Recuperado el 4 de abril de 2019 de http://www.aneas.com.mx/convencion2016/doc/Presentacion/06_Alternativas_en_PTARS/06_Alternativas_en_PTARS.pdf
- Martínez, U. (2019). *Tren de tratamiento fisicoquímico para la remoción de compuestos incrustantes contenidos en agua congénita.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Matías, A. (2018). *Remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+} contenidas en aguas congénitas utilizando un proceso de ablandamiento químico.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Maximov, S. (2008). *Análisis calorimétrico y de difracción de rayos x de aleaciones base cobre, obtenidas por aleado mecánico.* Tesis de licenciatura. Universidad de Chile, Facultad De Ciencias Físicas Y Matemáticas.
- Metcalf & Eddy. (2003). Wastewater Engineering Treatment and Reuse (4 ed.). Nueva York, Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill.
- Mijaylova-Nacheva, P., Birkle, P., Ramírez-Camperos, E., Sandoval-Yoval, L., (2006). Tratamiento de aguas de la desalación del petróleo para su aprovechamiento en inyección al subsuelo. Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua.
- Navarro, J. R. (2008). *Tratamiento de aguas congénitas de extracción de pozos mediante ferrato de potasio. Planta de dos Bocas, Tabasco*. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Neef, J., Lee, K. and DeBlois, E. M. (2011) Produced Water: Overview of composition, fates and effects. En: Lee, K. and Neff, J. (Eds.) Produced Water. Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. Springer, New York, NY, (pp. 3).
- NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de Agua- Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de Prueba.
- NMX-AA-034-SCFI-2015 Análisis De Agua - Determinación De Sólidos Y Sales Disueltas En Aguas Naturales, Residuales Y Residuales Tratadas - Método De Prueba.
- Núñez, J.J. (2009). Manejo y aprovechamiento de lodos provenientes de plantas de tratamiento. Normativa aplicable. Recuperado el 5 de febrero de 2019 de la base de datos de CONAGUA.
- Ochera, L.; Permuy, D. (2003) Lodos industriales a pequeña escala: mejoras en su gestión, haciendo uso de un proceso de secado térmico de los fangos, Residuos: Revista técnica 75, pp. 36-41
- Orellana, X. O. (2015). Uso de los lodos, producto del tratamiento de aguas residuales, para la fabricación de ladrillos.
- Oropeza-García, N. (2006). Lodos residuales: estabilización y manejo. Caos conciencia 1: 51-58.
- Ortega, Y. (2016). *Proceso de electrocoagulación aplicado al tratamiento de agua tipo congénita.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- PAPIIT (2017). Evaluación de un tren de tratamiento, a escala laboratorio, como una alternativa para el reúso o aprovechamiento de agua residual tipo congénita proveniente de pozos por recuperación mejorada de crudo. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica. Reporte. Ciudad de México, México, 37 pp.
- Pérez, J.; J. Soler; G. Arango; E. Meneses y O. Ruíz. (2014). "Espectroscopía NIR como Técnica Exploratoria Rápida para Detección de Amarillamiento en Hojas de Crisantemo (Dendranthema grandiflora var. Zembla)", Rev.Fac.Nal.Agr.Medellín, 67(1).

- Pillard, D.A., Tietge, J.E., Evans, J.M. (1996) Estimating the acute toxicity of produced waters to marine organisms using predictive toxicity models. En: Reed, M., Johnsen, S. (Eds.) Produced water 2. Environmental issues and mitigation technologies. Plenum Press, New York, (pp 49–60).
- Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales-EDAR (PNLD)-(2001-2006) según RESOLUCIÓN de 14 de junio de 2001, de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 1 de junio de 2001, por el que se aprueba el Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales 2001-2006.
- Rabalais, N.N., McKee, B.A., Reed, D.J., Means, J.C. (1991) Fate and effects of nearshore discharges of OCS produced waters. Vol. 1: executive summary. Vol. 2: Technical Report. Vol. 3. Appendices. OCS Studies MMS 91-004, MMS 91-005, and MMS 91-006. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Regional Office, New Orleans, LA.
- Ramírez, N. A. (2017). *Tratamiento de agua congénita mediante procesos de coagulación y floculación para la remoción de sales inorgánicas.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ramírez, M.C., Larrubia, M.A., Herrera, M.C., Guerrero-Pérez, M.O., Malpartida, I., Alemany, L.J., Palacios, C. (2007). Valorización energética de biosólidos: algunos aspectos económicos y ambientales en la EDAR Guadalhorce (Málaga) Residuos: Revista técnica 98, pp. 60-67
- Rodríguez, A. G. (2017). *Caracterización fisicoquímica y fotocatalítica del Bi_2O_3 modificado en superficie con nanopartículas metálicas de Au.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Sanz, F. (2018). *Eficiencia energética en plantas depuradoras de aguas residuales urbanas: valorización de lodos por incineración*. Trabajo fin de grado. Universidad Politécnica de Cartagena.
- Sedapal, E. D. P. Y. (2000). Desarrollo Tecnológico. Tratamiento De Agua: Coagulación Floculación, Lima.
- SEMARNAT (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002. Que establece las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes

para su aprovechamiento y disposición final. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 15 de agosto de 2003.

- SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 20 de octubre de 2004.
- SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-143-SEMARNAT-2003, Que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 3 de marzo de 2005.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morril, T. C. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, New Jersey.
- Stephenson, M.T., Ayers, R.C., Bickford, L.J., Caudle, D.D., Cline, J.T., Cranmer, G., Duff, A., Garland, E., Herenius, T.A., Jacobs, R.P.W.M., Inglesfield, C., Norris, G., Petersen, J.D., Read, A.D. (1994) North Sea produced water: fate and effects in the marine environment. Report No. 2.62/204. E&P Forum, London, UK, (pp. 48).
- Suárez, R. (2004). *Procedimiento para efectuar el dictamen de un sistema de clarificación de agua en una planta química.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México
- Thomas, K.V., Langford, K., Petersen, K., Smith, A.J., Tollefsen, K.E. (2009) Effect-directed identification of naphthenic acids as important in vitro xeno-estrogens and anti-estrogens in North Sea offshore produced water discharges. Environmental Science and Technology, 43 (pp. 8066–8071).
- TibbettsI. T. BuchananL. J. GawelR. Large. (1992). A Comprehensive Determination of Produced Water Composition, P. J. C. Part of the Environmental Science Research book series (ESRH, volume 46).

- Torres, J. A., Benavides, A., Ramírez, H., Robledo, V., González, J. A., & Díaz, V. (2011). Aplicación de lodo industrial crudo en la producción de Lilium sp. en invernadero. Terra Latinoamericana, 29(4), 467-476.
- Treatment, L. W. (2004). Water Treatment, Published by Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands.
- Turovskiy, I. S., & Mathai, P. K. (2006). Wastewater sludge processing. John Wiley & Sons.
- UNESCO-WHO (1998) International Glossary of Hydrology, Geneva, 12, (pp. 343).
- Veil, J.A., Puder, M.G., Elcock, D., Redweik, R.J. (2004) A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. Report to the U.S. Dept. of Energy, National Energy Technology Laboratory. Argonne National Laboratory, Washington, DC.
- Veses, O. (2010), Análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en sedimentos, Master Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente Programa oficial de Posgrado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente.
- Villalobos, E. (1995). *Recuperación de lodos de una planta de acetileno*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Zagal, E; Sadzawka, A. (2007). Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos. Universidad de Concepción Facultad de Agronomía Chillán.

ANEXOS

1. Espectros IR

En las siguientes figuras se pueden observar los resultados de la caracterización de lodos de coagulación-floculación y de ablandamiento químico por el método de espectroscopía de infrarrojo. Los espectros son similares a los reportados en el capítulo de resultados.

Figura 44. Espectro IR de la muestra M671-4 CF

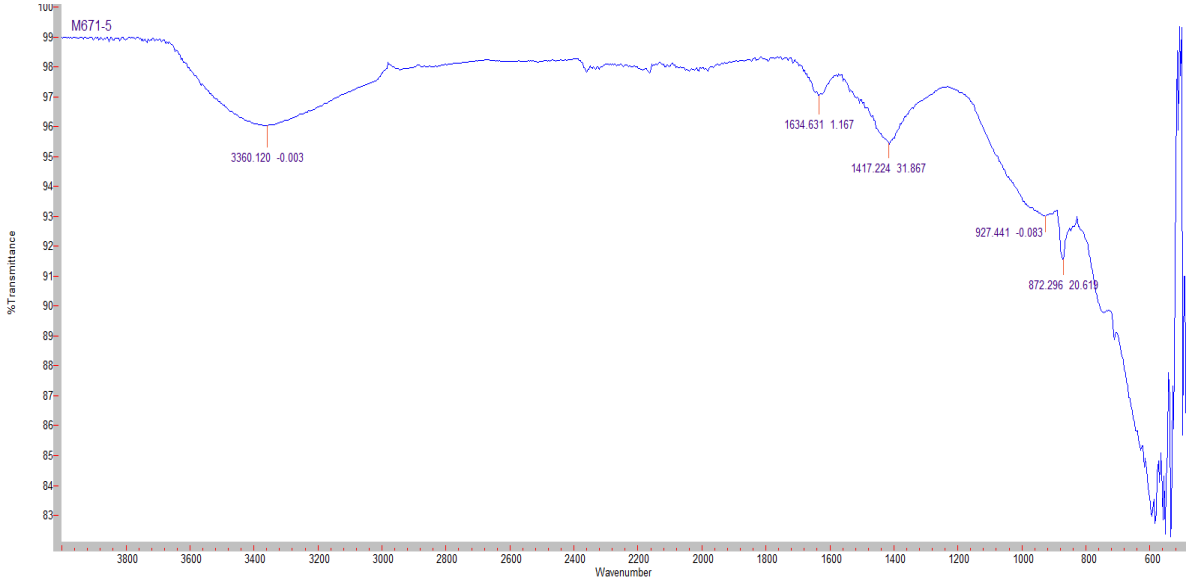


Figura 45. Espectro IR de la muestra M671-5 CF secada en parrilla.

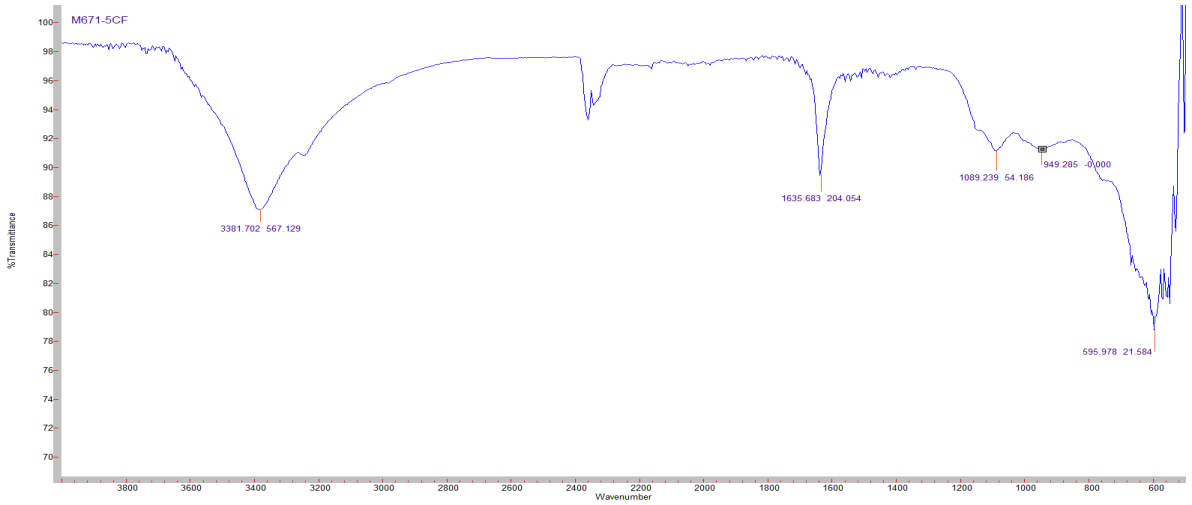


Figura 46. Espectro IR de la muestra M671-5 CF secada utilizando la técnica SST y SDT.

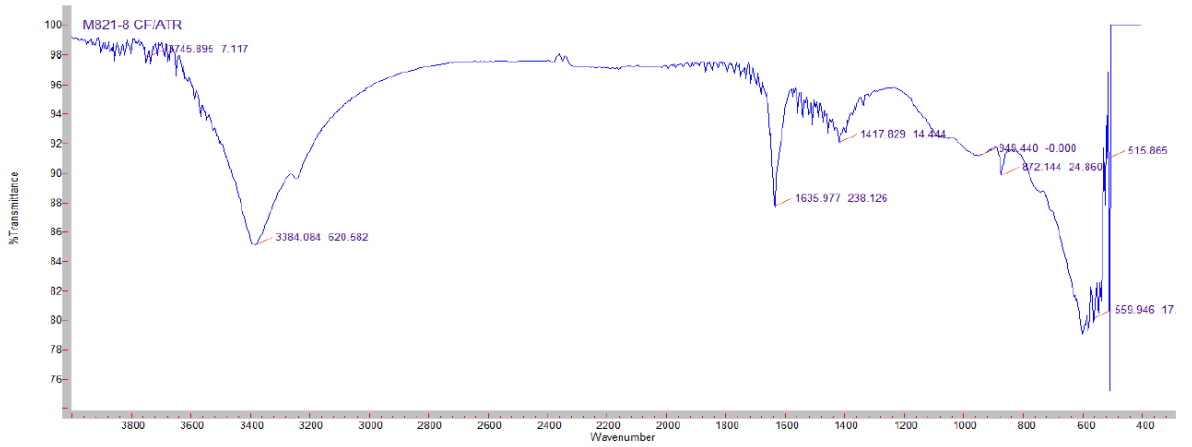


Figura 47. Espectro IR de la muestra M821-8 CF

Figura 48. Espectro IR de la muestra M821-8 CS

2. Tabla 21. Caracterización y composición de lodos

Parámetros	*Lodos primarios*	*Lodos secundarios (mezcla)*	*Lodos digeridos*
pH	5.5-6.5	6.5-7.5	6.8-7-6
Contenido de agua (%)	92-96	97.5-98	94-97
SSV (%SS)	70-80	80-90	55-65
Grasas (%SS)	12-14	3-5	4-12
Proteínas (%SS)	4-14	20-30	10-20
Carbohidratos (%SS)	8-10	6-8	5-8
Nitrógeno (%SS)	2-5	1-6	3-7
Fósforo (%SS)	0.5-1.5	1.5-2.5	0.5-1.5
Bacterias patógenas (NMP/100ml)	10^3-10^5	100-1000	10-100
Metales pesados (%SS) (Zn, Cu, Pb)	0.2-2	0.2-2	0.2-2

Fuente: Hernández M. A, 1992.
SSV: Sólidos Suspendidos Volátiles, NMP: Número Más Probable, SS: Sólidos Suspendidos.

3. Factor de conversión de C oxidable a C orgánico

En su trabajo publicado en 1934, Walkley y Black, encuentran que, para los veinte suelos ensayados, el porcentaje de C recuperado promediaba el 77 %, proponiendo el uso de un factor de 1.3 para expresar los resultados en porcentaje de carbono orgánico. Trabajos posteriores confirman en general ese valor medio, pero teniendo en cuenta que él mismo involucra una gran variabilidad en los valores individuales según los tipos de suelos (Tabla 21: D. Carreira, 2005).

4. Tabla 22. Factor de recuperación de C. Comparación del resultado de C obtenido por el método Walkley y Black vs un método de referencia para determinar el C orgánico total COT

Sd sin dato

Nd no definido

% C (Rango analizado)	% recuperación del CO		Factor Recup	Suelo	Ubicación Uso-Clima	Cita Bibliográfica
	Min-Máx	Promedio				
0.15 - 53.6	57-92	84	1.19	arenosos y arcillosos	Rothamsted cultivo	Bremner &Jenkinson 1960
Sd	23-99	78	1.28	Varios nd	USA	Allison 1960
1..9 - 3..3	78-87	83.5	1.20	Molisoles	Región pampeana húmeda	Richter et al 1973
0.6 - 7.0	53-66	60	1.67	Calcáreos	Nd	Davies 1974
0..9 - 6..9	73-81	75.5	1.32	Entisoles (Fluvents)	Bosque húmedo	Bornemisza et al 1979
5.8 - 25.0	69-81	74	1.34	Inceptisoles Andosoloes	Bosque tropical húmedo	
1..3 - 8.7	72-77	75	1.33	Ultisoles (Udults-Ustults)		
0.8 - 4.8	Sd	64.5	1.55	Udoles-Ustoles entisoles	S SE Bs As	Miglierina et al 1986
0.2-4.6	Sd	65	1.53	Molisoles entisoles	BsA	Miglierina et al 1988
0..5 - 5.4	Sd	84	1.19	Varios Nd	Israel	Ben-Dor & Banin, 1989
Sd	81-99	90	1.11	Molisoles (ustoles)	Bs As Región semiárida	Galantini et al 1994
2.4 - 9.6	97-106	99	1.01	Oxisoles	Australia	Wang et al 1996
	40-91	59	1.69	Ultisoles	Bosque Eucalyptus	
0.6 - 2.1	92-105	100.4	1.00	Alfisoles	Nigeria	Olayinka et al 1998
Sd	Sd	74	1.35	Alfisoles (udalfs)	Illinois USA cultivos	Hussain & Olson 2000
Sd	Sd	78	1.28	Alfisoles (Ustalf)	Australia	Chan et al 2000
Sd	Sd	61	1.63	Molisoles (udoles)	Rusia Past. y cultivos	Mikhailova et al 2003