

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

Dra. Patricia Silvia Satti

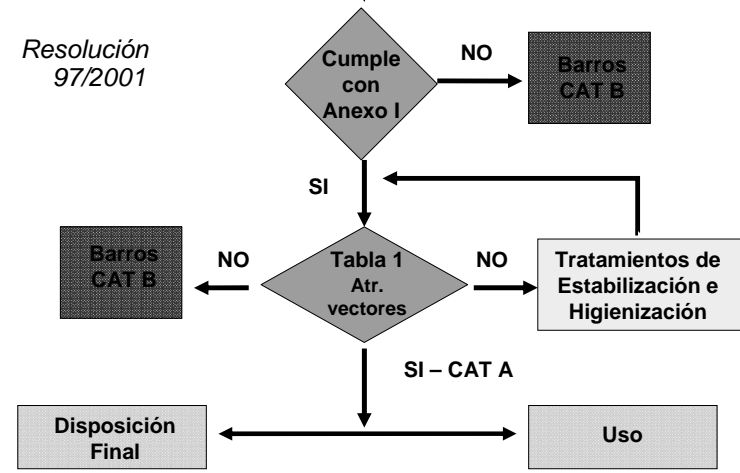
Profesora Química Univ. Nacional Comahue y Univ. Nacional de Río Negro
Grupo de Suelos-CRUB (UNComahue)

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



Barros generados en plantas de tratamiento de elfuentes

Resolución
97/2001



Uso
Beneficial use

Disposición Final
Disposal

Tratamientos previos a uso o disposición final

Espesamiento y deshidratación

Para reducción de volumen (costos de operación y transporte; eficiencia tratamientos posteriores)

Estabilización

La mayor parte de los usos y disposición final requieren algún grado de estabilización, para reducción de sólidos volátiles y olores (atracción de vectores) y patógenos.

Espesamiento y deshidratación

Reducción de volumen

- Mínimo 4% de sólidos
- Espesamiento con productos químicos que facilitan floculación (cal, cloruro de Fe, sulfato de Al, polímeros)
- Secado al aire: evaporación y drenaje en playas de secado sobre cama de arena (45-90% ST; plantas chicas)
- Sistemas mecánicos: filtros de vacío (12-22% ST), filtros prensa de banda (20-32% ST), centrifugas (25-35% ST), prensas de membrana (35-45%)



El Bolsón

PLAYAS DE SECADO



Bariloche



FILTROS DE BANDA

Tratamientos de deshidratación en EEUU al año 2004

DESHIDRATACION	De 1320 plantas encuestadas (%)
Filtros prensa de banda	49
Playas de secado	30
Centrífuga	11
Filtros prensa de placas	4
Filtros de vacío	2
Prensa de tornillo	1
Otros	3

A National Biosolids Regulation, Quality, End Use & Disposal Survey- 2007
www.nebiosolids.org

Estabilización (e higienización)

Reducción de sólidos volátiles, olores, y patógenos para uso beneficioso o disposición

- Estabilización alcalina
- Digestión aeróbica
- Digestión anaeróbica
- Secado térmico y peletizado
- Compostaje

Estabilización alcalina

- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{calor}$
- pH > 12 durante 2 horas (USEPA-503)
- Cal viva, cal hidratada, cemento Portland o tecnologías registradas (ej. N-Viro)
- Dosificación: 20-30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Desventajas: emisión de olores (NH_3); más masa de lodos; no aplicar a suelos neutros a alcalinos
- Ventajas: bajo capital inicial; operación sencilla; lodos más espesos o secos; enmienda suelos ácidos

Digestión anaeróbica

- En tanques cerrados, bacterias facultativas que producen ácidos (acético y propiónico) seguido de bacterias anaeróbicas a metano (CH_4).

BIOGÁS

- No conviene después de lodos activados (digeridos)

Si bien originalmente se diseñó para lodos y estiércoles, la producción de biogás a partir de lodos es poco eficiente (material parcialmente digerido)

Codigestión o Cofermentación
(energy crops, ROU)

Las bacterias anaeróbicas no atacan lignina, no puede usarse material leñoso

- Ideales para lodos a gran escala: “huevos” de concreto o metal, caros, se justifican en plantas grandes (Ej. Madrid)



- El líquido remanente es malo para volver a la planta (olores, alta DBO). El digerido (lodo muy húmedo) suele usarse como enmienda, en general, compostado previamente (solo o en mezcla con material más rico en C disponible)

Digestión aeróbica

- En tanques abiertos o cerrados con aireación: reducción de SV a CO₂, agua y nutrientes por bacterias aeróbicas
- Ventajas respecto a digestión anaeróbica: bajo capital inicial; operación sencilla; menos olor; no explosivo; mayor reducción de grasas e hidrocarburos; > valor fertilizante; efectivo para plantas chicas
- Desventajas: mayor costo energético (aireación, no produce energía propia); poco eficiente a < 15°C; menor remoción SV; no es económico para plantas grandes

*Alta retención de lodos en la planta funciona en parte como digestión aeróbica
Digestión aeróbica termofílica (aireación, > 55°C, 10 días) aumenta eficiencia*

Secado térmico y peletización

- Generalmente lodos activados + deshidratación + altas temperaturas (cámaras o tambores rotativos; lechos fluidizados).
- Ventajas: Producto seco (92-95% ST), mejora manejo, reduce costos transporte, sin restricciones de uso en agricultura (Clase A)
- Desventajas: costo energía; lodos 1rios olor objetable; mojados pueden atraer vectores o rebrotes de patógenos.

Ideales para ciudades grandes alejadas de tierras agrícolas (NY, Boston) o escasa tierra agrícola (UE)

Milorganite® (Milwaukee, EEUU desde 1920). Temperaturas de 85°C

(video en www.milorganite.com)



En Kult® Solar Dryer (Alemania) usan energía solar

(www.huber.de)



Compostaje

Proceso biológico que requiere material estructurante para asegurar aerobiosis y genera un producto que se puede usar en agricultura como enmienda o abono.

La digestión anaeróbica y el compostaje son los métodos más recomendados y establecidos por ley en la Unión Europea

Otros tratamientos que reducen patógenos: rayos β o γ, pasteurización



Tratamientos de estabilización en 4880 plantas en EEUU al año 2004

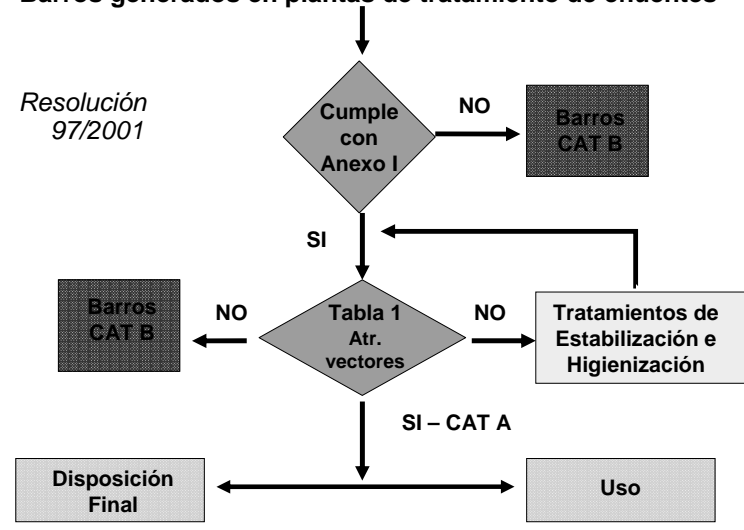
ESTABILIZACION	%
Digestión aeróbica	45
Digestión anaeróbica	21
Tratamiento alcalino	18
Largo plazo (lagunas)	10
Compostaje	4
Secado térmico	1
Otros	1

← Mayoritariamente en combinación con compostaje

A National Biosolids Regulation, Quality, End Use & Disposal Survey- 2007
www.nebiosolids.org

Barros generados en plantas de tratamiento de efluentes

Resolución 97/2001



Formas de uso y disposición

Uso beneficioso
Beneficial use

Disposición
Disposal

...una vez deshidratado/espesado y estabilizado:



- Disposición superficial
- Relleno sanitario
- Incineración

Disposición

Disposición superficial (surface disposal, landfarming o tratamiento en suelo)

- Tratamiento biológico en suelo
diferencia principal con el composteo
(si bien en recuperación suelos de
dosis altas)

**Para la EPA si se superan
los requerimientos de N del
cultivo es landfarming**

- Normas internacionales exigen manejo que asegure degradación de materia orgánica e inmovilización de compuestos o elementos, contención de contaminación y monitoreos continuos de agua subterránea
(según la EPA es más caro que composteo)

**En Argentina parece
ser demasiado fácil**

Por ejemplo, la Resol. 97/2001 exige para landfarming:

- Estabilización; reducción de SV > 40% y deflexión de O_2 disuelto < 10% en promedio
- Análisis de elementos pesados (Cd, Co, Cr^T, Cr⁶, Hg, Ni, Ag, Pb y Va) según niveles guía de calidad de suelos para uso agrícola.

Llama la atención, por ejemplo, que con tanto terreno frágil cercano a la ciudad de BsAs (napa freática elevada permanente o temporal), se utilice tanto landfarming

Santa Fe, NM, EEUU

Aprox. 70.000 hab.

40 ha-Tanques almacenamiento
invierno: 8000 m³ total



**Zonas áridas y
semiáridas**



Disposición

Relleno sanitario

- Junto con los RSU o en monorellenos.
- Las normas regulan la construcción de celdas especiales y análisis de lixiviados.
- En el caso de la EPA, la norma 503 regula monorellenos y la 258 regula disposición en rellenos de RSU.
- En nuestro caso: Ley de Residuos Peligrosos (Ley Nac. 24.051/1992), Resol. Secr. Medio Ambiente (Res. 97/2001)

La Resol. 97/2001 excluye los residuos peligrosos según: compuestos peligrosos; punto de inflamación < 60°C: características de origen (barros de tratamiento de explosivos, de biocidas, oleosos, etc.) y características de peligrosidad (sust. combustión espontánea, tóxicas, corrosivas, etc.)

Para los lodos que regula, la Resol. 97/2001 exige para relleno:

- Lo de estabilización: reducción de SV > 40% y deflexión de O₂ disuelto < 10% en promedio
- Valores límites en el lodo (sulfuros, cianuros, líquidos libres, pH y sólidos totales)
- Valores límites en el **lixiviado** elementos pesados, contaminantes orgánicos incluyendo PCBs, herbicidas y pesticidas, HAP, etc.)

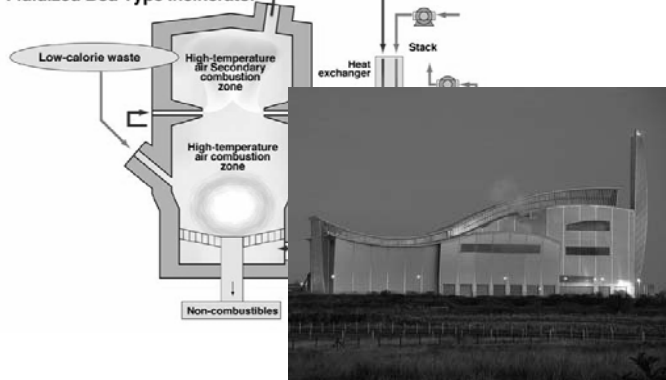
Disposición

Incineración

- Máxima reducción de masa y volumen (cenizas, 20% volumen inicial)
- Sin límites climáticos o estacionales
- Alto costo de capital y mantenimiento
- Mayor eficiencia con lodos 1rios (> SV y < agua que 2rios)
- Muchas plantas cubren gran parte de sus requerimientos de energía
- Riguroso control de emisiones



Concept for Practical Use of Fluidized Bed Type Incinerator



El número de instalaciones se estabiliza o decrece por costos y rechazo social

Uso beneficioso

Los lodos cloacales que se pueden usar en agricultura (cumplen con determinados requerimientos de estabilización y contenido de contaminantes) se llaman "biosólidos"

Otras definiciones: 1) más amplia "lodos cloacales que pueden ser reciclados de manera beneficiosa" (no necesariamente en agricultura, incluso lodos contaminados)

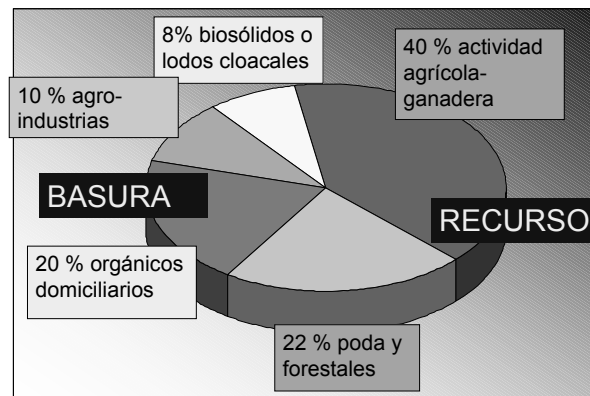
2) Norma mexicana "lodos que han sido sometidos a procesos de estabilización y que por su contenido de materia orgánica, nutrientes y características adquiridas después de su estabilización, puedan ser susceptibles de aprovechamiento (NOM-004-SEMARNAT-2002).

- **TIPO A.1:** Biosólidos. No superan ninguno de los valores-límite de las Tablas 1, 2, y 3 del nivel A de la Tabla N° 3 del ANEXO III.
- **TIPO A.2:** Biosólidos. No superan ninguno de los valores-límite de las Tablas 1, 2 y 3 del nivel B de Tabla N° 3 del ANEXO III.
- **TIPO A.3:** No superan ninguno de los valores-límite de las Tablas Nos. 1, 4 y 5 del ANEXO III.
- **TIPO A.4:** No superan ninguno de los valores-límite de las Tablas Nos. 1 y 6 del ANEXO III.
- **TIPO A.5:** No superan ninguno de los valores-límite de las Tablas Nos. 1, 4, y 5 del ANEXO III y cumplen con los requerimientos vigentes para su destrucción.

¿Por qué reciclamos lodos y otros residuos orgánicos?

Residuos orgánicos: ¿basura o recurso productivo?

ESTIMACIONES DE RESIDUOS ORGANICOS EN LA UNION EUROPEA

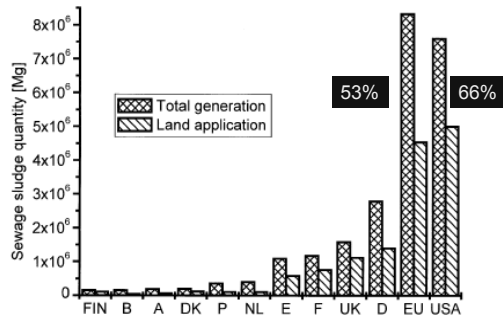


Lodo producido por habitante

(kg m.s./hab/año)

España, EEUU, Francia, Suecia:	15-23
Lagunas	6-9
Sedimentación 1ria	18-20
Lodos activ. convencional	22-26
Lodos activ. aireac. extendida	16-24

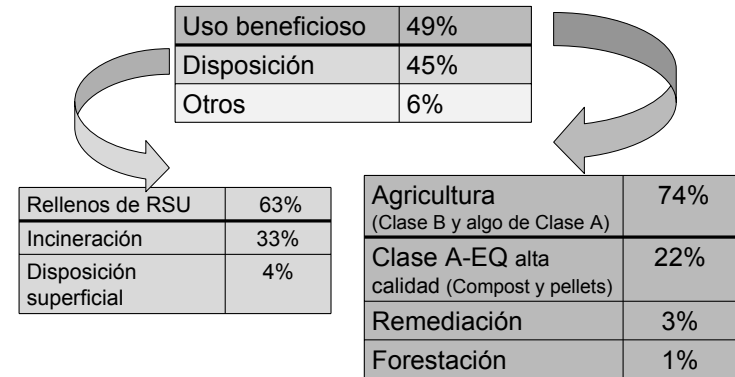
Estimaciones de producción y uso de biosólidos (lodos cloacales) en la Unión Europea y en EEUU al 2005



Düring & Gáth (2002). J. Plant Nutr. Soil Sci. 165: 544-556

Uso y disposición de biosólidos en EEUU en el año 2004

Producción total: 7,2 millones de toneladas-EEUU



A National Biosolids Regulation, Quality, End Use & Disposal Survey- 2007
www.nbiosolids.org

¿Se puede utilizar cualquier tipo de residuo orgánico?

NO, HAY LIMITACIONES

Limitaciones en base a lodos cloacales (biosólidos)

- ✓ Metales pesados
- ✓ Patógenos
- ✓ Atracción de vectores
- ✓ Exceso de N
- ✓ Exceso de P
- ✓ Orgánicos traza

➤ Elementos traza (metales pesados, elementos potencialmente tóxicos o PTEs):

Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Hg, Se, Mo y As

concentración máxima y carga máxima

➤ Reducción de patógenos y atracción de vectores: límites de indicadores de patógenos (y determinados tratamientos en el caso de la USEPA*)

*EPA 40 CFR Parte 503 (1993) = EPA o USEPA 503

Bases de las regulaciones

- No contaminación

Ej. Holanda para metales pesados.

- Principio de precautoriedad

Ej. UE para metales pesados (niveles muy exigentes 'por si acaso').

- Mejor tecnología disponible (BAT ó Best Available Technology).

Ej. USEPA para reducción de patógenos

- Estimaciones de riesgo

Ej. USEPA para elementos pesados y orgánicos traza. Incluye análisis: posibles contaminantes, 14 vías de exposición y valores máximos de riesgo.

Límites de metales pesados en biosólidos

METALES PESADOS	USEPA (1995)				UNION EUROPEA (1986)		
	Conc. Máx. (mg kg ⁻¹)	Carga Máx. (kg ha ⁻¹)	EQ-Alta Calidad (mg kg ⁻¹)	Carga Máx. (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	Conc. Máx. biosólidos (mg kg ⁻¹)	Conc. Máx. suelos (mg kg ⁻¹)	Carga Máx. (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)
As	75	41	41	2,0	--	--	--
Cd	85	39	39	1,9	20-40	1-3	0,15
Cu	4300	1500	1500	75	1000-1750	50-140	12
Pb	840	300	300	15	750-1200	50-300	15
Hg	57	17	17	0,85	16-25	1-1,5	0,1
Mo	75	18	18	0,90	--	--	--
Ni	420	420	420	21	300-400	30-75	3
Se	100	100	100	5,0	--	--	--
Zn	7500	2800	2800	140	2500-4000	150-300	30

Cr eliminado en USA y regulado por los países en UE (~ 1000 mg/kg)

Controversias por el sistema de estimación y límites de la USEPA para metales pesados:

- Efecto "bomba de tiempo" vs. hipótesis de protección en la matriz orgánica de los biosólidos

- Interacciones entre elementos: Ej. reducción de la toxicidad en animales de Zn-Cu; Cu- Zn, Cd, Fe, Mo, SO₄²⁻; Cd/Zn = 100.

- Cambio del pH del suelo: aumento disponibilidad de Zn, Cd, Ni, Mn, Cu, Co en suelos ácidos, y Mo y Se en suelos alcalinos (Pb y Cr son poco móviles).

- Generalización de los límites establecidos. Ej. carga máxima para Ni usando diferentes cultivos: 2,5 a 38.310 kg Ni/ha. Valor regulado: 420 kg Ni/ha (PT₅₀ del maíz).

Algunas procedencias de elementos traza o PTE

Procedencia	PTE
Aleaciones	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn, Cu
Revestimientos metálicos	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn, Cu
Pesticidas	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn, Cu
Pinturas y pigmentos	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn, Cu
Pilas y baterías	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn, Cu
Plásticos	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn, Cu
Semiconductores, electrónica	Cd, As, Cr, Pb, Hg, Se, Mo, Ni, Zn Cu

Riesgo y efectos de los elementos traza

ELEMENTO	RIESGO	EFFECTOS EN SERES HUMANOS
CADMIO	MÁXIMO RIESGO. Alta vida media en humanos (20 años), alta distribución. Fácil absorción por vegetación	Daños renales irreversibles. Apparentemente no carcinogénico.
ARSENICO	Poco absorbido por vegetación aún a altas concentraciones en el suelo.	Debilidad, postración, dolor muscular, alteraciones de piel y mucosas (cáncer?)
CROMO	Poco absorbido por vegetación Toxicidad forma hexa >> trivalente.	Daños en hígado y riñones. Cáncer vías respiratorias (inhalación)
PLOMO	Poco absorbido por vegetación	Daños neurológicos (agudos en niños), renales y anemia.
MERCURIO	Absorbido por vegetación.	Daños neurológicos, gastritis, diarrea.
SELENIO	Absorbido por vegetación Toxicidad en rumiantes.	Caries, erupciones, artritis crónica, edemas, deformaciones de dedos.
MOLIBDENO	Absorbido por vegetación Alta toxicidad en rumiantes.	Rápidamente excretado. Altamente tóxico en animales de experimentación
NIQUEL	Absorbido por vegetación	Náuseas, vómitos y diarrea. Dermatitis, asma, conjuntivitis. Carcinogénico.
ZINC	Absorbido por vegetación Alta toxicidad en rumiantes.	Toxicidad variable, gralmente baja. Náuseas, vómitos y diarreas.
COBRE	Absorbido por vegetación Alta toxicidad en rumiantes.	Daños sistema nervioso y riñones. Mucho cáncer en fundiciones de Cu.

Micronutrientes esenciales para vegetación

B, Cl, Fe, Mn, **Mo, Zn, Cu, Ni**

Los metales pesados en animales tienden a acumularse en hígado y riñones (y a veces intestinos), pero no en músculos. Máximo riesgo en poblaciones que consumen vísceras. Alto riesgo en niños que "comen" tierra.

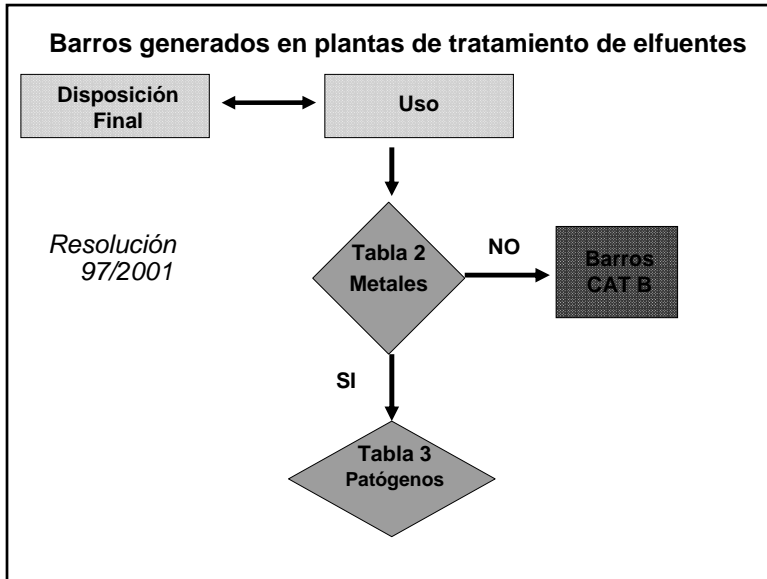
Necesidad de pretratamiento industrial

...aunque no todos dependen del pretratamiento industrial

Calidad de compost según elementos traza (regulaciones Austria, Dinamarca, Alemania, Holanda y Suiza)

CALIDAD DE COMPOST	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
Muy alta calidad	< 1	< 70	< 30	< 100	< 100	< 200
Alta calidad	1-2,5	70-150	30-60	100-150	100-200	200-400
De calidad con presencia de contaminantes	2,6-4	151-200	61-100	151-500	201-400	401-1000
Baja calidad	> 4	> 200	>100	> 500	> 400	< 1000
Compost verdes ⁽¹⁾	2,7	21	27,6	57	108	194

(1) Promedio 30 muestras de diferentes países de la UE (Genevini et al. 1997. CS&U 5:31-39)



Exigencias de la Resolución 97/2001

- Metales y PCBs
- Valores límites en barros

Límites de metales pesados en biosólidos

Resolución 97 / 2001	
	Conc. Máx. (mg kg ⁻¹ base materia seca)
As	75
Cd	20 - 40
Zn	2500 - 4000
Cu	1000 - 1750
Cr total	1000 - 1500
Hg	16 - 25
Ni	300 - 400
Pb	750 - 1200

Digestión para evaluación de EPT

- La muestra seca y molida, se digiere con ácido nítrico y ácido perclórico.
- En el digerido se pueden determinar las concentraciones de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Se y Zn.
- Deben usarse solamente reactivos de grado analítico o grado para trazas.
- Solo se puede utilizar agua de calidad que cumpla con los requisitos de dados por ASTM D1193 (1999) Tipo I o ISO 3696 (1987) Grado 1 : CE máxima 0,06 – 0,1 µS/cm (0,006 – 0,01 mS/m)).

Digestión para evaluación de EPT

- Pesar alrededor de 1 g (exactitud 0,01g) de muestra seca a $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $< 0,5$ mm de lodo en tubos de digestión
- Incluir 1 blanco, y 1 muestra de referencia con cantidades conocidas de los analitos a determinar
- Agregar HNO_3 100% (3.1) y agitar manualmente el matraz para homogenizar la muestra.
- Colocar tapones de teflón con los refrigerantes.
- Digerir a 60°C durante toda una noche. Mezclar bien.

Digestión para evaluación de EPT

- Digerir a 120°C durante 1 hora. Enfriar, mezclar y remover los refrigerantes.
- Calentar a 140°C hasta que quede un volumen de alrededor de 5 mL.
- Enfriar a menos de 60°C .
- Agregar cuidadosamente 5 mL de HClO_4 70%, colocar nuevamente los refrigerantes y digerir a 220°C durante 30 min.

Digestión para evaluación de EPT

OBS: El período de predigestión, el uso de refrigerantes y el aumento progresivo del poder oxidante, combinando ácidos y temperaturas, evita formación de compuesto volátiles de As y Se.

OBS 2: La digestión con ácido perclórico implica riesgo de explosión. Debe trabajarse en campanas de extracción adecuadas.

- Enfriar y lavar los refrigerantes y las paredes de los tubos con agua.
- Filtrar con papel resistente a ácidos y llevar a volumen.

Digestión para evaluación de EPT

- Una alternativa aceptada es la digestión en horno de microondas.
- Se debe contar con un Sistema de digestión de microondas con las siguientes características:
 - potencia de 574 W programable en ± 10 W,
 - monitoreo y control de la presión o la temperatura,
 - cámara bien ventilada y resistente a la corrosión,
 - componentes eléctricos y electrónicos protegidos contra la corrosión,
 - vasos de digestión recubiertos de Teflón PFA, de 120 mL de capacidad y capaces de resistir altas presiones
 - plato giratorio de velocidad mínima de 3 rpm.