

Concentración total y biodisponibilidad de plomo en lodos residuales provenientes de una ptar urbano-municipal del estado de Guanajuato

María González, José Segoviano y José García

M. González, J. Segoviano y J. García
Instituto Tecnológico Superior de Irapuato , Carretera Irapuato-Silao km 12.5, C.P. 36821, Irapuato, Guanajuato.
refugio.gonzalez@itesi.edu.mx.

M. Ramos., V.Aguilera., (eds.).Ciencias Naturales y Exactas, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2014.

Abstract

In this paper a study of the total concentration and bioavailability of lead in urban municipal sewage sludge is shown. The sludge samples analyzed were collected from a wastewater treatment plant (WWTP) in the state of Guanajuato. In order to determine the total concentration and bioavailability of heavy metals in the sludge samples, analytical methods of the atomic absorption spectroscopy and BCR (European Community Reference) sequential extraction were used respectively. Based on the total concentration of heavy metals was found that the sludge samples did not meet with the maximum permissible limits of the lead containing according to the provisions of Official Standard NOM-004-SEMARNAT-2002 exceeded these limits by approximately 32-35 % , classified as hazardous waste. According to the results of the BCR sequential extraction, the lead distribution was set as 24 % for reducible and interchangeable fraction which are more available and easier to remove. While the oxidizable fraction occupies 30% and the residual fraction 45% being the most stable and bit available.

10 Introducción

Los lodos residuales son sólidos con un contenido variable de humedad, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización (NOM-004-SEMARNAT, 2002). Además son una fuente de nutrientes para los cultivos, sin embargo, pueden contener altos niveles de metales pesados y/o patógenos que pueden causar problemas de salud. Las SEMARNAT en México se encargan de monitorear y dictaminar si estos materiales están dentro de los límites permisibles para ser utilizados con fines benéficos, y así minimizar los riesgos de salud y ambientales.

La Manipulación y eliminación de los lodos se ha convertido en un problema universal, ya que contienen cantidades significativas de metales pesados (Fang et al., 2012, Ren et al., 2012 y Aziz et al., 2011). El lodo contaminado puede tener efectos tóxicos directos sobre los ecosistemas acuáticos a través de la bioacumulación de contaminantes tóxicos en la cadena alimenticia, que pueden causar un riesgo indirecto para los seres humanos (Nzihou y Stanmore, 2013). La concentración y la biodisponibilidad de metales pesados son los factores limitante para la disposición y utilización de los lodos.

El conocimiento de la distribución de los metales pesados en los lodos es importante para entender su biodisponibilidad. La distribución de estos metales entre fracciones intercambiable, óxidable, orgánica y residual se puede evaluar usando un análisis de extracción secuencial (Rodríguez et al., 2007), el cual está basado en la solubilización secuencial de los metales, utilizando reactivos químicos que van incrementando su capacidad de extracción en cada etapa sucesiva del fraccionamiento (Keller y Vedy, 1994). Se han reportado un gran número de métodos de extracción secuencial, muchos de los cuales son variantes del procedimiento de Tessier (Tessier, 1976).

Para armonizar los diferentes esquemas de extracción secuencial la Comunidad Europea de Referencia (BCR por sus siglas en inglés) propuso un protocolo de extracción en tres etapas sucesivas (Whalley y Grant, 1994).

En base a lo antes planteado el objetivo de este trabajo se centra en la determinación de la concentración total de plomo, así como su distribución en las diferentes fracciones, con el fin de determinar su biodisponibilidad y el uso apropiado sin afectar el medio ambiente.

10.1 Materiales y métodos

Muestreo

Las muestras de lodo fueron recolectadas de una PTAR del estado de Guanajuato. Se tomaron muestras en tres diferentes puntos: la primera inmediatamente después de salir de los filtros prensa, la segunda en los lechos de secado con un periodo de 8 días de secado y la tercera de la pila de lodos secos con alrededor de 9 meses de secado. Las muestras de aproximadamente 4kg fueron colocadas en bolsas de polietileno y almacenadas en hieleras para su traslado al laboratorio. Para la homogeneización de las muestras compuestas, se empleó el método del cuarteo establecido en la NOM-004-SEMARNAT-2002. Estas se identificaron como: 1, 2 y 3 de acuerdo al orden cronológico en que fueron tomadas.

Contenido de humedad

Aproximadamente 60 g de cada una de las muestras compuestas fueron colocados en una estufa a 105 °C hasta alcanzar peso constante. El contenido de humedad resultó de calcular las diferencias entre los pesos de la muestra húmeda y seca, de acuerdo a la Ecuación 1.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{W_{inicial} - W_{final}}{W_{inicial}} \times 100 \quad (10)$$

Donde $W_{inicial}$ corresponde al peso de la muestra humedad y W_{final} es el peso de la muestra seca.

Secado y cribado

Una vez que las muestras han sido homogeneizadas, estas son secadas en una estufa a temperatura constante de 105 °C por 72 h. Las muestras secas se pulverizan en un mortero y se criban en una malla 12 para obtener muestras con partículas < 1.7 mm, las cuales son almacenadas en bolsas de polietileno a temperatura ambiente hasta su análisis.

Determinación del contenido total de metales pesados

La determinación del contenido total de metales pesados se llevó a cabo por medio de una digestión ácida. Inicialmente se tomaron 0.5 g de muestra seca y tamizada y se colocaron en un tubo de ensayo, se adicionaron 5 ml de ácido nítrico concentrado (J.T Baker grado analítico), el tubo de ensayo fue colocado en un termo-reactor C 9800 de HANNA Instruments para tubos de ensayo donde se mantuvo a alta temperatura por 2 h, posteriormente se adicionaron 5 ml de peróxido de hidrógeno al 30% (J.T Baker grado analítico) y se dejó por 1 h más en el termo-reactor, terminado el tiempo de digestión se deja enfriar los tubos, se filtra el contenido con la ayuda de un filtro Whatman No.40 y finalmente se cuantifica el contenido de los metales pesados, por espectrometría de absorción atómica utilizando un espectrómetro de absorción atómica de flama (EAAF) Perkin Elmer modelo AAnalyst 100.

Determinación de la biodisponibilidad de plomo por extracción secuencial

Para determinar la biodisponibilidad de plomo, se utilizó el método de extracción secuencial de BCR, que distingue tres fracciones en orden descendente de acuerdo a su disponibilidad. El método se resume en la Tabla.

Tabla 10 Fracciones del método de extracción secuencial de la BCR

| No. | Fracción | Reactivo | Mol/L | Tiempo/°T |
|-----|----------------|-----------------------------------------|----------|-------------------|
| 1 | Intercambiable | HCH ₂ COOH | 0.11 | 16h/°Ta |
| 2 | Reducible | NH ₂ OH.HCl/HNO ₃ | 0.1 | |
| | | H ₂ O ₂ | 30%(W/V) | 16h/°Ta 1h/°Ta |
| 3 | Oxidizable | H ₂ O ₂ | 30%(W/V) | 1h/85°C |
| | | CH ₃ COONa | 1 | 16h/°Ta |

Ta Temperatura ambiente

Fracción intercambiable: 1 g de muestra, se colocó en un tubo de centrífuga con 15.2 ml de ácido acético 0.11 M. La muestra se agitó (agitador horizontal modelo TTR-200) durante 16 h a temperatura ambiente. El extracto se separó del residuo sólido por medio de centrifugación. El líquido decantado se filtró utilizando papel Whatman No. 40 y se almacenó a 4 °C en un recipiente de polietileno, hasta su análisis por EAAF. El residuo sólido que permanece en el tubo de centrífuga fue lavado con agua destilada y centrifugado para remover el agua de lavado.

Fracción reducible: al residuo limpio de la etapa anterior, se añadió la segunda solución de extracción, que consiste en 15,2 ml de hidrocloreuro de hidroxilamina (JT Baker, calidad analítica) a 0,5 M (pH 2 con ácido nítrico concentrado) y se agitó durante 16 horas. La separación de la solución de extracción y el lavado del residuo se realizaron como se describe en la fracción intercambiable.

En esta fracción, el líquido obtenido por decantación se filtró de nuevo a través de papel Whatman N° 40 y se almacenó a 4 °C en un recipiente de polietileno para un posterior análisis por EAAF.

Fracción oxidizable: al residuo de la etapa anterior, se le añadieron 10 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (JT Baker) y se colocó una tapa, posteriormente se digirió durante 1 hora a temperatura ambiente y luego se llevó una digestión adicional calentando a 85 °C en un baño de agua durante 1 hora más. El tapón del tubo de centrífuga se retiró y el contenido del tubo se redujo por evaporación hasta un volumen de aproximadamente 1 ml. Después se añadió la tercera solución de extracción que consistió de 19 ml de acetato de amonio (JT Baker) a 1,0 M (pH 2 con ácido nítrico concentrado) y se agitó durante 16 horas. La separación de la solución de extracción y el lavado del residuo, se desarrollaron en la misma manera que la fracción intercambiable. De manera similar a la fracción anterior, el líquido obtenido por decantación se filtró de nuevo a través de papel Whatman N° 40 y se almacenó a 4 °C en un recipiente de polietileno para un posterior análisis por EAAF.

El residuo sólido de la tercera etapa del proceso de extracción fue secado a temperatura ambiente y utilizado para determinar la fracción residual por el método de digestión ácida utilizado para la determinación del contenido total de metales pesados descrito anteriormente.

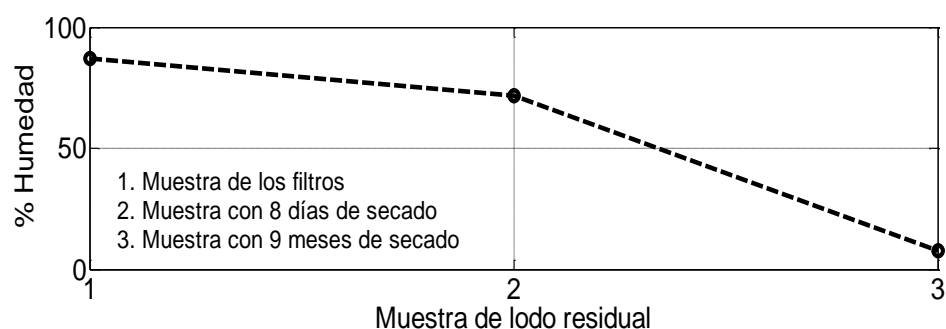
10.2 Resultados y discusión

Contenido de humedad

Las muestras se componen de un alto contenido de agua, que debe ser eliminado por deshidratación para manipular más adecuadamente los lodos y reducir significativamente su volumen. En la Figura se muestra el porcentaje de contenido de humedad en cada una de las muestras tomadas.

En esta figura se puede observar como el contenido de humedad disminuye en gran medida, desde la salida de los lodos de filtros hasta la eliminación final.

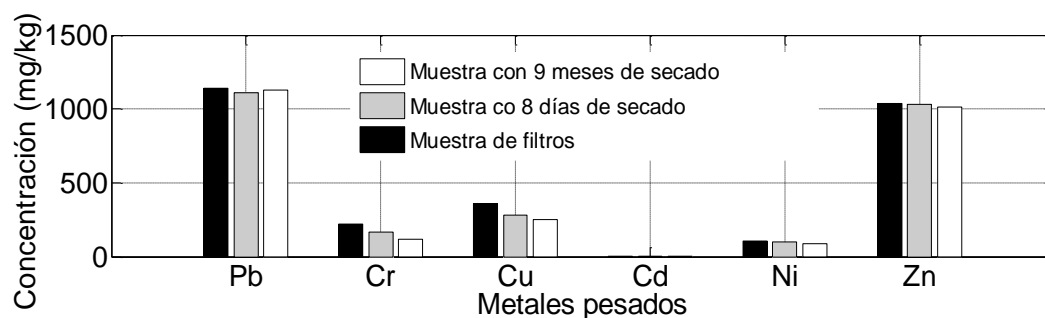
Grafico 10 Porcentaje de humedad contenido en las muestras de lodo residual



Determinación del contenido total de metales pesados

Los resultados del contenido total de metales pesados en los lodos residuales para cada una de las tres muestras analizadas se presentan en la Figura 2 y en las Tablas 2, 3 y 4.

Grafico 10.1 Porcentaje de concentración total de metales pesados en los lodos residuales



La grafica muestra que los metales con las concentraciones más altas en las muestras de lodos son el plomo y el zinc, sin embargo, este último elemento no representa un riesgo potencial para la salud o el medio ambiente, a diferencia de plomo.

Table 10.1 Promedio de la concentración total de metales pesados en las muestras de lodos comparado con los límites superior e inferior establecidos en la NOM-004-SEMARNAT-2002: Muestra colectada de los filtros.

| Metal | Muestra colectada de los filtros | Excelente (mg/kg, base seca) | Buenos(mg/kg, base seca) |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | Concentración (mg/kg, base seca) Media \pm S, n=3 | NOM-004-SEMARNAT-2002 | |
| Pb | 1139.37 \pm 14.97 | 300 | 840 |
| Cr | 218.27 \pm 2.20 | 1200 | 3000 |
| Cu | 362.05 \pm 8.76 | 1500 | 4300 |
| Cd | 4.81 \pm 0.32 | 39 | 85 |
| Ni | 105.21 \pm 3.81 | 420 | 420 |
| Zn | 1039.03 \pm 13.72 | 2800 | 7500 |

Tabla 10.2 Promedio de la concentración total de metales pesados en las muestras de lodos comparado con los límites superior e inferior establecidos en la NOM-004-SEMARNAT-2002: Muestra colectada de pila a 8 días de secado

| Metal | Muestra 8 días de secado | Excelente (mg/kg, base seca) | Buenos(mg/kg, base seca) |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | Concentración (mg/kg, base seca) Media \pm S, n=3 | NOM-004-SEMARNAT-2002 | |
| Pb | 1109.36 \pm 35.48 | 300 | 840 |
| Cr | 166.46 \pm 5.88 | 1200 | 3000 |
| Cu | 282.68 \pm 8.14 | 1500 | 4300 |
| Cd | 4.62 \pm 0.26 | 39 | 85 |
| Ni | 94.57 \pm 3.27 | 420 | 420 |
| Zn | 1033.15 \pm 21.47 | 2800 | 7500 |

S: Desviación estándar poblacional

NOM-004-SEMARNAT-2002. Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final

Tabla 10.3 Promedio de la concentración total de metales pesados en las muestras de lodos comparado con los límites superior e inferior establecidos en la NOM-004-SEMARNAT-2002: Muestra colectada de pila a 9 meses de secado

| Metal | Muestra 9 meses de secado | Excelente (mg/kg, base seca) | Buenos(mg/kg, base seca) |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | Concentración (mg/kg, base seca) Media \pm S, n=3 | NOM-004-SEMARNAT-2002 | |
| Pb | 1126.38 \pm 2.08 | 300 | 840 |
| Cr | 119.79 \pm 0.81 | 1200 | 3000 |
| Cu | 248.74 \pm 2.02 | 1500 | 4300 |
| Cd | 4.88 \pm 0.19 | 39 | 85 |
| Ni | 88.32 \pm 10.29 | 420 | 420 |
| Zn | 1012.29 \pm 11.74 | 2800 | 7500 |

S: Desviación estándar poblacional

NOM-004-SEMARNAT-2002. Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

Los datos de las tablas 2, 3 y 4 muestran que las concentraciones de Cr, Cu, Cd, Ni y Zn son muy inferiores a los límites mínimos establecidos en la NOM-004-SEMARNAT-2002, mientras que la concentración de Pb está fuera del límite máximo permitido por aproximadamente 32-35%.

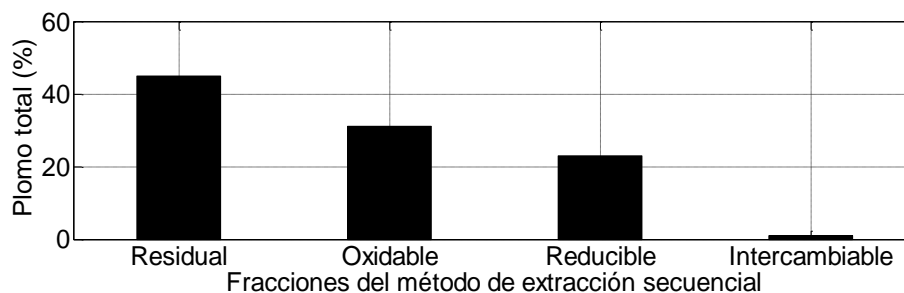
Al no cumplir con las especificaciones de la NOM-004-SEMARNAT-2002 con respecto a los " límites máximos permisibles de metales pesados en biosólidos ", se establece en el punto 4.3 de la misma norma que estos lodos no se puede usar y basada en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (artículo 6), donde se establecen los procedimientos para determinar si un residuo es peligroso, se define en la Sección 6.3.1 que los lodos y biosólidos están regulados por la NOM-004-SEMARNAT -2002. Por lo tanto, y de conformidad con lo dispuesto en las dos normas oficiales mexicanas mencionadas anteriormente, estos lodos se clasifican como residuos peligrosos.

Basándonos en los resultados obtenidos en las tablas anteriores, se decidió trabajar sólo con una muestra de lodos para determinar la biodisponibilidad del plomo, ya que el total de los metales pesados es muy similar para cada una de las tres muestras. En este caso, la muestra de lodos seleccionada fue la muestra de 8 días de secado.

Determinación de la biodisponibilidad de plomo por extracción secuencial

En el gráfico se presentan las concentraciones promedio de plomo en la muestra de lodo y su distribución en las tres fracciones determinadas por el método de la BCR y la fracción residual.

Gráfico 10.1 Distribución de plomo en las fracciones del lodo, en base al método de la BCR



Esta figura muestra que la fracción intercambiable y reducibles, que son los más disponibles en la muestra, ocupan alrededor del 24% del plomo total en la muestra de lodo, mientras que la fracción oxidable ocupa 31% del total y la fracción residual, que es la más estable y menos disponible, ocupa el 45% del plomo total.

10.3 Conclusiones

La concentración total de Cd, Cr, Cu, Ni y Zn determinadas en las muestras de lodos no rebasan los límites establecidos por la normatividad mexicana que se especifica en la NOM-004-SEMARNAT-2002, mientras que el Pb excede estos límites en un 33% aproximadamente.

Es importante señalar que el excesivo contenido de plomo en estas muestras se debe a las actividades de alfarería y cerámica que se desarrollan como parte importante de la actividad económica en la ciudad de donde fueron tomadas.

Las concentraciones del Pb en las fracciones obtenidas por el procedimiento de extracción secuencial, muestran que los valores más altos corresponden a las formas químicas más estables, como son la fracción oxidable y la fracción residual, indicando con ello una muy baja biodisponibilidad del metal.

En base a los resultados del contenido de plomo en las muestras de lodos y de conformidad con lo dispuesto en la NOM-052-SEMARNAT-2005, se puede afirmar que estos lodos, quedan clasificados como residuos peligrosos lo que limita su uso y aprovechamiento, por lo anterior se recomienda proponer una técnica de extracción de plomo, con el fin de aprovechar sus propiedades como biofertilizantes en diversos cultivos.

10.4 Referencias

Azeez, A. M., Meier, D. y Odermatt, J. (2011). Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from European and African biomasses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 90, 81–92.

Fang, L., Yuan, N., Wu, Y. y Zhao, X. (2012). Sun Evolution of heavy metals leachability and speciation in residues of sewage sludge treated by microwave assisted pyrolysis, *Appl. Mech. Mater.*, 833–837.

Keller C. and Vedy J. C. (1994). Distribution of cadmium and copper fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.*, 2.

Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, *Protección Ambiental.- Lodos y Biosólidos.- Especificaciones y Límites Máximos Permisibles de Contaminantes para su Aprovechamiento y Disposición Final*, 2002.

Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, *Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos, Estudio, Muestreo y Análisis*, México, 2002.

Nzihou, A., Stanmore, B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—A brief review . *J. Hazard. Mater.*, 256, 56–66

Ren, B. Liang, M. Liu, X. Xu, M. (2012). Effects of pyrolysis temperature, time and leaf litter and powder coal ash addition on sludge-derived adsorbents for nitrogen oxide. *Bioresour. Technol.*, 125, 300–304

Rodríguez R. A., Echegara y M., Castro, R. (2007). Distribución química de plomo, cromo y cadmio en lodos cloacales y sus cenizas, *Facultad de Ingeniería, Instituto de Ingeniería Química, Universidad Nacional de San Juan, Argentina*, 2, 31-38.

Tessier A., Campbell P. G. and Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem*, 51, 844-851.

Whalley C. and Grant, A. (1994). Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment, *Analytica Chimica Acta.*, 1, 287-295.