

## ESPECIACIÓN QUÍMICA DE METALES PESADOS EN SUELOS INCUBADOS CON LODOS RESIDUALES PROVENIENTES DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

### HEAVY METALS SPECIATION IN SOILS TREATED WITH SEWAGE SLUDGES

*Adriana Forero Hernández\** y *María Inés Ballesteros González\*\**

Recibido: 19/10/04 – Aceptado: 10/12/04

#### RESUMEN

Con el objeto de evaluar el destino de los metales pesados en los suelos agrícolas, provenientes de los lodos de las aguas residuales de plantas de tratamiento, se determinó la especiación química en los suelos después de 9 semanas de aplicación, para lo cual se realizaron ensayos de incubación utilizando una dosis de 2,5% de lodo p/p equivalente a 81,5 Ton lodo/ha de suelo. Las unidades experimentales consistieron en materos con una mezcla suelo-lodo que se mantuvieron entre 17 y 25 °C, humedad a capacidad de campo, dispuestos en invernadero con un diseño estadístico completamente aleatorizado con cuatro réplicas y siete tratamientos.

Se encontró que los niveles de concentración total en el lodo de Cd, Cu, Mn, Pb y Zn fueron muy inferiores a los establecidos por la normatividad del Environmental Protection Agency (EPA) para su utilización en suelos.

Además, el contenido de carbono orgánico, nitrógeno y fósforo disponible estuvo en el intervalo normal reportado para fertilizantes orgánicos.

La adición de lodo al suelo produjo un incremento significativo de la fracción de Cd enlazada a materia orgánica comparada con las fracciones intercambiable y unida a óxidos de hierro-manganeso, el Cu presentó mayor afinidad por la fracción de óxidos de hierro-manganeso, el Pb mostró una fracción enlazada a materia orgánica la cual estaba ausente en el suelo testigo, el Zn tuvo una mayor proporción en la fracción asociada a óxidos de hierro-manganeso y el Mn en comparación con los otros metales fue el que presentó la mayor fracción intercambiable.

**Palabras clave:** Especiación química, metales pesados, lodos, suelo.

\* Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.  
Correo electrónico: adrianafohe@yahoo.com

\*\* Química, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

## ABSTRACT

The chemical speciation in soils that had been treated with sewage sludge was determined to find out what had occurred to the heavy metals present. This was done nine weeks after sludge application. An incubation assay was realized using 2.5% w/w sludge level, this is equivalent to 81.5 ton of sludge per hectare. Pots filled with sludge-soil mixture were placed in a greenhouse at temperature between 17 and 25 °C, humidity at field capacity distributed in accordance with a random experimental design with four replicates and seven treatments.

It was found that the concentration of Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn was lower than the limits established by the Environmental Protection Agency (EPA) for soil usage. Also, the organic carbon content, the available nitrogen and phosphorus were in the normal concentration range reported for organic fertilizers.

The sludge addition to the soil gave significant increase of the fraction of Cd bounded to organic material as compared with the exchangeable fraction and the fraction bounded to iron-manganese oxides. Copper showed more affinity for the fraction of iron-manganese oxides. Lead gave a fraction bounded to organic material which was absent in the witness samples. Zinc had a bigger proportion in the fraction associated with iron manganese oxides. Manganese as compared with the other metals showed the biggest unchangeable fraction.

**Key words:** Chemical speciation, heavy metal, sewage sludge, soil.

## INTRODUCCIÓN

La planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de El Salitre, ubicada en el noroccidente de Bogotá, produce alrededor de 140 toneladas de lodos diariamente, cantidad que implica un inconveniente para su disposición final. Una de las opciones es esparcir los lodos en terrenos agrícolas, ya que reciclan nutrientes por contener alta cantidad de materia orgánica, nutrientes importantes para las plantas como nitrógeno y fósforo y, además, mejoran las propiedades físicas del suelo; sin embargo, el lodo tiende a concentrar trazas de metales pesados debido a su procedencia y a los procesos físico-químicos que intervienen en el tratamiento de las aguas residuales. Por tanto, la principal preocupación es la presencia de contaminantes como metales pesados persistentes en el lodo y su comportamiento en el sistema suelo-planta.

Se debe tener en cuenta que un aporte de lodos al suelo, de forma continua y reiterada durante largos periodos de tiempo, favorece la acumulación de metales en el mismo, por lo que podría alcanzar unos niveles de contaminación suficientemente elevados, por tanto es necesario realizar el control o monitoreo de los suelos tratados. Una de las opciones en estudios de contaminación ambiental es realizar extracciones secuenciales selectivas para conocer la disponibilidad y forma química contaminante del elemento tóxico. Esto en el caso de los lodos permite la elección del tratamiento más adecuado para evitar la movilización de metales pesados y la alteración del equilibrio suelo-planta.

Teniendo en cuenta la potencialidad del efecto de los metales pesados, y la utilización y reciclaje de nutrientes, este trabajo se planteó con el propósito de evaluar la especiación química de los metales pesados Cd, Cu, Mn, Pb y Zn luego de la incubación de un suelo de fertilidad baja con lodos provenientes de la PTAR El Salitre.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Lodos

Fueron recolectados en la PTAR, donde se tomaron muestras en diferentes puntos de la banda transportadora; se realizaron 3 muestreos con intervalos de 15 días y se homogeneizó la muestra. La adecuación del lodo se hizo por tratamiento térmico en el secador directo de la planta piloto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia. Se utilizó un secador de bandejas, en donde el lodo fue esparcido uniformemente sobre la bandeja de aluminio con una profundidad de  $10 \pm 5$  mm, entrando en contacto directo con aire caliente a una temperatura de  $57^\circ\text{C}$ , con flujo tangencial y con una velocidad del aire de  $120 \text{ pie}^3/\text{min}$ ; la recirculación del aire fue del 25%. Posteriormente, tanto el lodo tratado térmicamente, como el secado al aire a temperatura ambiente, fueron molidos y tamizados por malla de 2 mm.

### Suelo

Se recolectó en la zona de Mondoñedo en el departamento de Cundinamarca y pertenece a la serie Cabrera-Cogua (3). Se utilizó una muestra representativa, empleando varias muestras individuales con pendiente similar, las cuales se recolectaron retirando la capa superficial y a una profundidad

de 0 a 25 cm. Las muestras se secaron en el invernadero a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 semanas, luego se tamizaron por malla 4 mm (4).

### Caracterización físico-química de lodo y suelo

Cada determinación física y química se hizo por triplicado, de acuerdo con la metodología descrita en el manual de métodos analíticos del IGAC (4).

### Ensayo de incubación

Se realizó en el invernadero del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia (temperatura entre  $17$  y  $25^\circ\text{C}$ ). Se pesaron 1,7 kg de suelo y se mezclaron con una dosis de lodo de 2,5% p/p equivalente a 81,5 ton lodo/ha suelo. Después de mezclados en seco el suelo y el lodo, se adicionó agua desmineralizada hasta alcanzar la humedad a capacidad de campo del suelo, la que se mantuvo durante todo el ensayo por 9 semanas. Los materos se organizaron al azar y se hicieron 4 réplicas por tratamiento. Los tratamientos fueron los siguientes:

#### 1. Suelo testigo

2. Suelo fertilizado (control): se empleó una fertilización química con SPT como fuente de fósforo,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$  para aumentar el pH a 6,9 y brindar calcio y magnesio, urea como fuente de nitrógeno y KCl para equilibrar potasio.

3. Suelo encalado: según requerimiento de cal para llevar el suelo a un pH de 6,5 se utilizó  $\text{CaCO}_3$  equivalente a 6,4 ton/ha suelo.

#### 4. Suelo más el lodo sin tratar.

5. Suelo encalado más el lodo sin tratar.
6. Suelo más el lodo tratado térmicamente.
7. Suelo encalado más el lodo tratado térmicamente.

Las propiedades determinadas en el suelo después del ensayo de incubación fueron:

*pH en relación 1:1 suelo:* agua, a cada uno de los tratamientos del ensayo de incubación.

*Extracción secuencial de metales pesados:* se empleo la metodología de Tessier (1) modificada por Salomons et al. (2) y se determinaron las siguientes fracciones:

*Fracción intercambiable:* se pesaron 10,0 g de suelo incubado con lodo y se añadieron 20,0 ml de acetato de sodio 1,0 M, pH 8,2 agitando continuamente durante 20 minutos. Se separó el sobrenadante (fracción intercambiable) por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos y se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica el contenido de cada uno de los metales.

*Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso:* el residuo de la fracción anterior se trató con 10,0 ml de clorhidrato de hidroxilamina, 0,04M en ácido acético al 25%, pH 2,3 a  $92 \pm 5$  °C con agitación ocasional durante 6 horas, separándose el sobrenadante como en la fracción intercambiable.

*Fracción enlazada a materia orgánica:* al residuo de la fracción anterior se agregaron 3 ml de HNO<sub>3</sub> 0,02N y 5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (pH ajustado a 2 con HNO<sub>3</sub>). La mezcla se colocó en un baño termosta-

tado a  $92 \pm 5$  °C durante 4 horas con agitación ocasional. Luego, se trató nuevamente con 3 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% durante 3 horas a  $92 \pm 5$  °C con agitación ocasional. Después de enfriarse se adicionaron 5,0 ml de acetato de amonio 3,2 M en HNO<sub>3</sub> 20%. Se diluyó la mezcla a 25,0 ml con agua destilada y desmineralizada. Se agitó durante 30 minutos y se separó por centrifugación como en la primera fracción.

Después de cada separación el residuo se lavó con 10 ml de agua desmineralizada con el fin de arrastrar el reactivo remanente, este sobrenadante se descartó.

Los metales pesados se cuantificaron por espectroscopia de absorción atómica de llama en un equipo Analyst 300 Atomic Absorption Spectrometer Perkin Elmer (Tabla 1).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización físico-química del lodo

El lodo presentó un pH cercano a la neutralidad debido al tratamiento de estabilización química al que es sometido en la PTAR de El Salitre, puesto que se le adiciona cal con el fin de retardar la degradación de material orgánico para prevenir olores desagradables (Tabla 2).

El alto porcentaje de carbono orgánico presente en los lodos de depuración supone una ventaja, ya que por su procedencia y composición homogénea son considerados como una fuente de materia orgánica para los suelos; se encontró que el lodo tratado térmicamente presenta un menor porcentaje de carbono debido a la adecuación térmica, puesto que al aumentar la

**Tabla 1.** Parámetros utilizados en la determinación por Absorción Atómica

<b>Fracción intercambiable</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Sensibilidad	0,0355	0,0192	0,168	0,024	0,122
Límite de detección (mg metal/L)	0,0158	0,078	0,014	0,012	0,013
Límite de cuantificación (mg metal/L)	0,0473	0,23	0,042	0,036	0,039
<b>Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Sensibilidad	0,0513	0,021	0,111	0,037	0,039
Límite de detección (mg metal/L)	0,0123	0,048	0,012	0,015	0,013
Límite de cuantificación (mg metal/L)	0,0368	0,144	0,036	0,044	0,040
<b>Fracción enlazada a materia orgánica</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Sensibilidad	0,0419	0,025	0,256	0,026	0,13
Límite de detección (mg metal/L)	0,0170	0,016	0,010	0,078	0,014
Límite de cuantificación (mg metal/L)	0,0512	0,048	0,030	0,23	0,043

**Tabla 2.** Caracterización físico-química del lodo\*

<b>Propiedad</b>	<b>Lodo sin tratar</b>	<b>Lodo tratado térmicamente</b>
% humedad	22,9	8,8
pH (relación 1:1 lodo:agua)	7,05 ± 0,05	7,14 ± 0,09
% carbono orgánico (% CO)	18,7 ± 1,2	13,4 ± 1,8
CIC (cmol+/kg)	46,5 ± 2,3	37,9 ± 2,0
% N	3,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2
C/N	5,2	4,5
Fósforo (mg P/kg)	2600 ± 102,3	

\* Cada valor corresponde al promedio de tres réplicas ± límite de confianza con  $\alpha 0,05$ , peso seco del lodo.

temperatura una parte de la muestra se descompone.

#### **Contenido de metales pesados totales en el lodo**

Al comparar en la Tabla 3 los valores de la concentración máxima permitida para metales pesados, se observa que los lodos

de la PTAR de El Salitre se encuentran muy por debajo de los límites que establece la norma 503 de la Environmental Protection Agency (EPA). Esto implica que el lodo es apto para la aplicación en suelos de acuerdo con la normatividad, por lo que su utilización como fertilizante estaría justificada. Sin embargo, no se debe olvidar que un aporte de lodos al suelo de

**Tabla 3.** Concentración de metales pesados totales encontrada en el lodo PTAR El Salitre y niveles permitidos en la Unión Europea (UE) y en Estados Unidos de América (EUA). Tomado de Alloway, 1995

Metal	Concentración metales pesados totales determinados en lodo PTAR El Salitre (mg metal/kg lodo seco)	Concentración máxima permitida (mg metal/kg lodo seco)	
		UE	EUA
Cadmio	1,50	20 - 40	85
Cobre	31,6	1000 - 1750	4300
Plomo	83,7	750 - 1200	840
Zinc	576,9	2500 - 4000	7500
Manganeso	78,3	*	*

\* El manganeso no es considerado en esta norma, sin embargo en la literatura (Alloway, 1995) se encuentra que el valor máximo reportado para lodos es 3900 mg/kg y el mínimo 60 mg/kg suelo.

forma continua puede favorecer la acumulación de metales pesados, por lo que sería necesario realizar controles periódicos a los suelos tratados con lodos.

### Caracterización físico-química del suelo

El suelo se caracterizó por presentar un valor de pH ácido (menor a 5,5), con una acidez intercambiable de 0,39 cmol H<sup>+</sup>/kg de suelo correspondiente sólo a iones hidronio puesto que no se detectó aluminio intercambiable. La acidez total fue de 5,2 cmol<sup>+</sup>/kg de suelo, valor que es común para suelos con bajo contenido de materia orgánica (ver Tabla 4).

El valor de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 8,5 cmol<sup>+</sup>/kg es considerado como bajo, lo que es normal para suelos poco arcillosos y con bajo contenido de materia orgánica, puesto que éstos son los principales responsables de la CIC.

La capacidad de intercambio efectiva resultó intermedia, sin embargo la cantidad de calcio es muy baja, el magnesio presentó un porcentaje de saturación intermedio y por tanto la relación Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> fue baja, lo que ocasionará un desbalance de estos cationes en el suelo.

### Ensayo de incubación

Como variables de respuesta en el suelo se consideraron las diferentes fracciones extraídas de los metales Cd, Cu, Mn, Pb y Zn después de incubarlo con lodo. Los resultados expresados como porcentaje para cada una de las fracciones correspondientes a la extracción secuencial propuesta se muestran en la Gráfica 1.

La fracción considerada como residual se refiere a la fracción total menos la suma de las fracciones extraídas. El contenido total de cada uno de los metales después de la incubación se determinó por la suma del contenido total del suelo más el lodo, determinados en la caracterización inicial.

**Tabla 4.** Propiedades físico-químicas del suelo

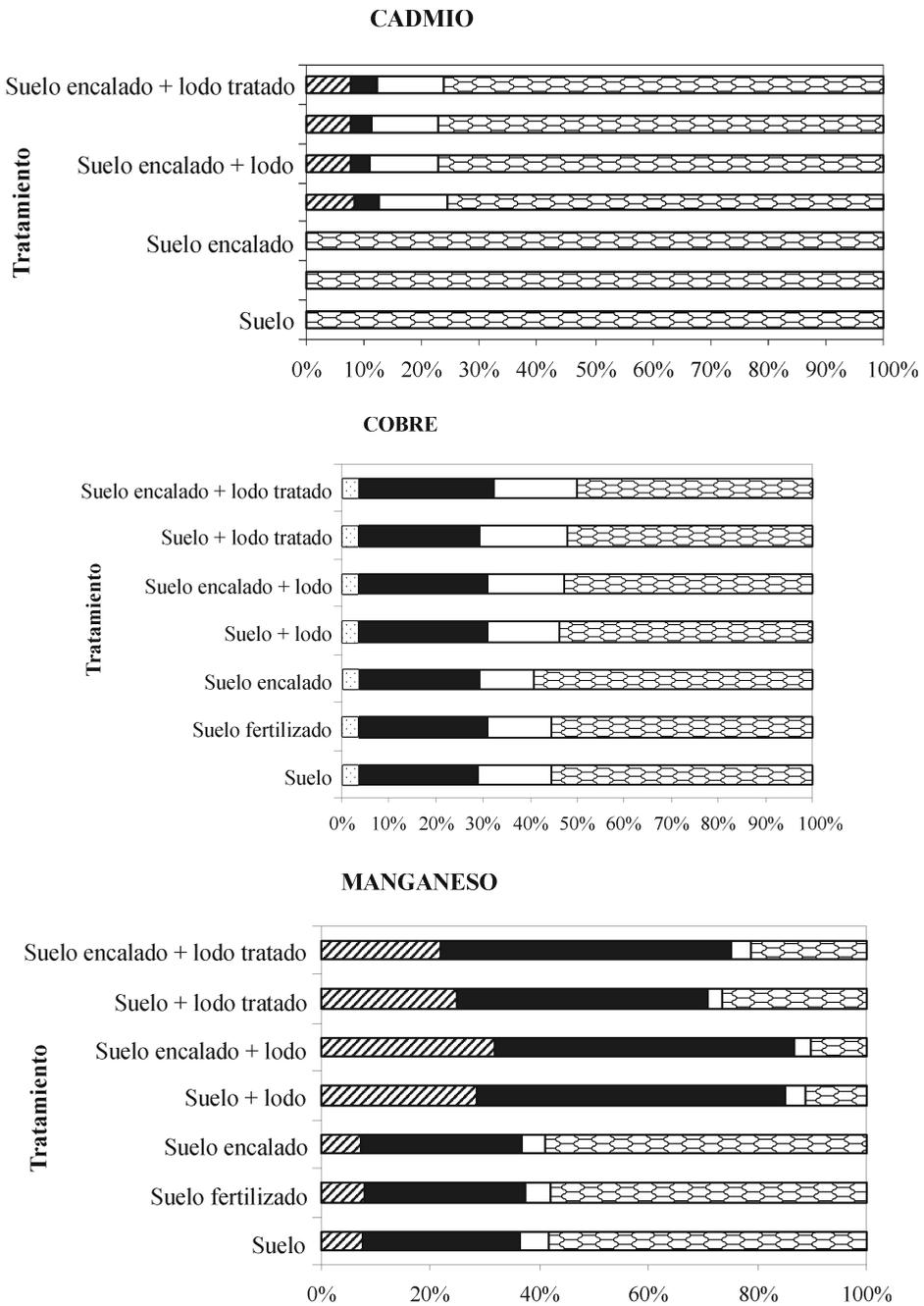
Propiedad		Valor
Textura		Franco
% humedad capilar		20,8
pH	Relación suelo:agua 1:1	5,27
Acidez total cmol <sup>+</sup> /kg		5,20
Acidez intercambiable cmol <sup>+</sup> /kg		0,39
CIC cmol <sup>+</sup> /kg		8,50
Bases intercambiables	Calcio cmol <sup>+</sup> /kg	0,53
	Magnesio cmol <sup>+</sup> /kg	1,07
	Potasio cmol <sup>+</sup> /kg	0,12
	Sodio cmol <sup>+</sup> /kg	0,18
% saturación de bases		22,3
Capacidad de intercambio efectiva cmol <sup>+</sup> /kg		3,50
% carbono orgánico		1,16
% nitrógeno		0,104
C/N		11,6
Fósforo disponible ppm P		9,30
Metales pesados totales (mg/kg suelo)	Cadmio	0,13 ± 0,02
	Cobre	26,2 ± 1,02
	Manganeso	102,4 ± 2,00
	Plomo	1,44 ± 0,28
	Zinc	21,5 ± 1,38

El Cd tanto en el suelo testigo, como en fertilizado y en el suelo encalado se encontró sólo en la fracción residual, lo que sugiere el predominio de formas insolubles. De igual forma, el contenido total determinado es normal para suelos que no presentan contaminación.

Para los tratamientos donde se adicionó lodo, la fracción de Cd enlazada a materia orgánica se encontró en un mayor porcentaje (14%) comparada con la fracción unida a óxidos de hierro y manganeso (4%), esto explicaría la alta capacidad

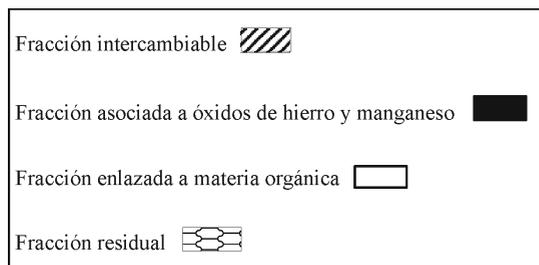
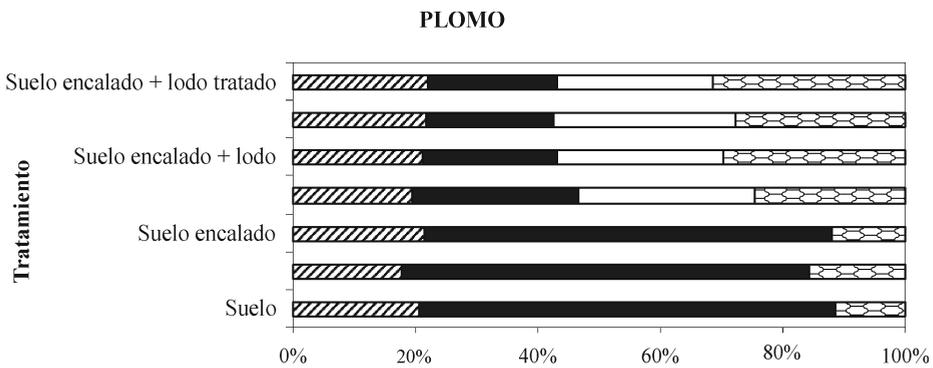
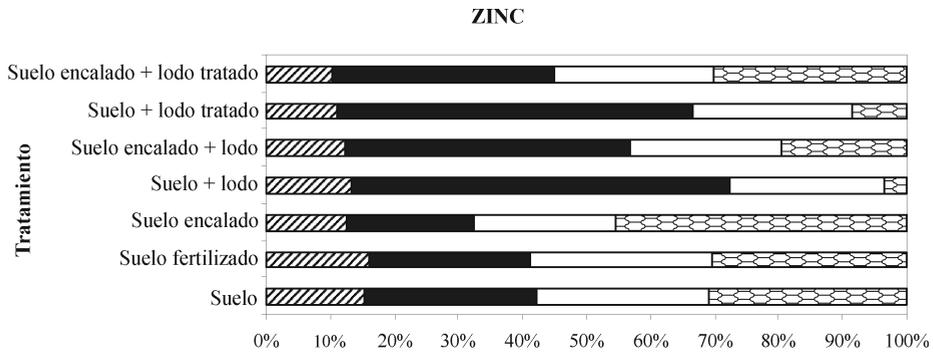
de formación de complejos que poseen grupos característicos de la materia orgánica como fenol y carboxilos.

La cantidad de Cu en el suelo testigo fue de 26,2 mg/kg valor que se considera como normal (5), puesto que en suelos un nivel normal puede fluctuar entre 20 y 30 mg/kg originado principalmente por el material parental. El Cu mostró cierta afinidad por los óxidos de hierro y manganeso presentando un porcentaje del 31%. Este metal puede precipitar rápidamente como sulfuro, carbonato e hidróxido, lo



Gráfica 1. Especiación química de los metales pesados.

Continuación Gráfica 1



que indica que el elemento es característicamente inmóvil.

El **Mn**, tanto en el tratamiento testigo como en el suelo fertilizado y en el suelo encalado estuvo presente principalmente

en la fracción residual (58%), lo que sugiere la presencia de óxidos de manganeso cristalinos. En el suelo con adición de lodo la fracción unida a óxidos de hierro y manganeso tomó la mayor importancia (56%), y la fracción intercambiable

biable aumentó significativamente con respecto al suelo testigo.

El bajo contenido total de **Pb** en el suelo testigo (1,44 mg/kg) se puede atribuir a un origen natural; las concentraciones de plomo en suelos no contaminados fluctúan entre 30 y 100 ppm (7).

Tanto en el suelo testigo como en el fertilizado y en el encalado, el plomo se encontró asociado, unido principalmente a óxidos de hierro y manganeso (67%) y no hubo presencia en la fracción enlazada a la materia orgánica, quizá debido en gran parte al bajo contenido de carbono orgánico en el suelo testigo. Al adicionar lodo se notó que la fracción enlazada a materia orgánica fue del 30%.

En el suelo encalado la fracción residual de **Zn** fue alta: 55%, mientras que en el suelo con adición del lodo sin tratar fue 4%; esto se debe posiblemente a la materia orgánica que posee el lodo y a la tendencia que tiene el Zn para formar complejos organometálicos lo que puede facilitar su solubilidad, disponibilidad y dispersión del elemento.

### Efecto de la incubación con lodo

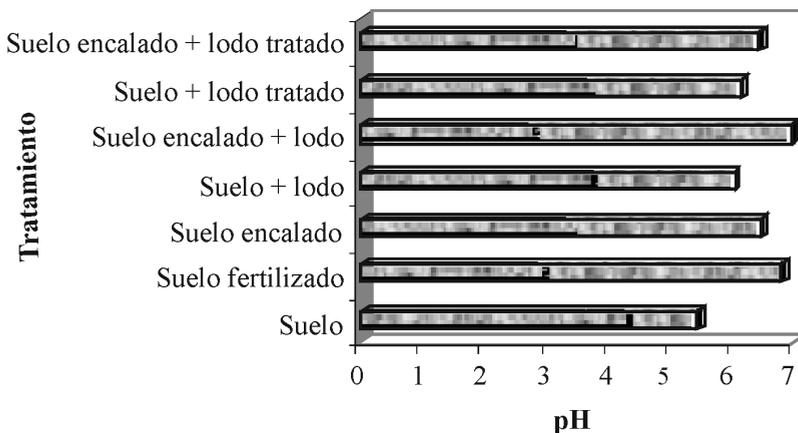
Para medir el efecto del encalado se determinaron los pH en el suelo luego del ensayo de incubación; estos resultados se muestran en la Gáfica 2.

Al comparar estadísticamente los tratamientos se encontró que el pH del suelo testigo fue significativamente menor en relación con los demás tratamientos. La adición de lodo sin tratar no presentó diferencia significativa con respecto al lodo tratado térmicamente; sólo el suelo encalado más el lodo sin tratar mostró un valor de pH significativamente más alto. El suelo encalado y el encalado más lodo tratado térmicamente no presentaron diferencias significativas entre sí.

### CONCLUSIONES

La fracción de Cd enlazado a la materia orgánica fue significativamente mayor que las fracciones intercambiable y unida a óxidos de hierro y manganeso.

El Cu intercambiable y el Cu unido a óxidos de hierro y manganeso no presen-



Gráfica 2. Efecto de los tratamientos en el pH del suelo.

taron diferencia significativa entre el suelo testigo y el incubado con lodo.

El Pb presentó la fracción enlazada a la materia orgánica en el tratamiento donde se adicionó lodo al suelo; en el suelo testigo esta fracción estaba ausente.

El Zn se encontró en mayor proporción en la fracción enlazada a la materia orgánica.

La adición de lodo al suelo disminuyó significativamente el plomo de la fracción unida a óxidos de hierro y manganeso, mientras que en el zinc fue en la fracción residual.

El lodo aportó al suelo una cantidad alta de Mn en forma intercambiable.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Tessier, A.; Campbell, P.; Bison, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-850.
2. Salomons, G.; Fostner, U.; Wittman, G. (1979). Metal pollution in the aquatic environment. Springer: Alemania, pp. 202-260.
3. Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC). (1980). Estudio de clasificación de los suelos de la cuenca alta del Río Bogotá para fines agrícolas. Bogotá.
4. Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC). (1990). Manual de métodos analíticos del laboratorio de suelos. Bogotá, pp. 76-98.
5. Baker, D. (1984). Copper. Heavy metals in soils. 2 ed. Blackie Academic & Professional: Londres.
6. Smith, K.; Paterson, J. (1984). Manganese and Cobalto. Heavy Metals in soils. 2 ed. Blackie Academic & Professional: Londres.
7. Alloway, B. (1995). Soil processes and behaviour of metals. Heavy metals in soils. 2 ed. Blackie Academic & Professional: Londres, pp. 11-37.
8. Chlopecka, A. et al. (1995). Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Environ. Qual.* **25**, 69-79.
9. Hue N. V. (1995). Sewage Sludge. Soil amendments and environmental Quality. CRC Press, pp. 200-238.
10. McBride, M. et al. (1997). Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science.* **162** (7): 487-499.
11. Richards, B.; Pevery, J.; Steenhuis, T.; Liebowitz, B. (1997). Effect of processing mode elements in dewatered sludge products. *J. Environ. Qual.* **26**, 782-788.
12. Theodoratos, P.; Mourou, A.; Xenidis, A.; Paspaliaris I. (2000). The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *Journal of Hazardous Materials.* Atenas-Grecia. **77**, 177-191.