

Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales

Hendrina García¹, Maziad El Zauahre¹, Héctor Morán², Yudith Acosta¹,
Alexa Senior¹ y Nola Fernández³

¹ Laboratorio de Investigación y Servicios Ambientales "Dr. Humberto Fernández Morán (LISA). La Universidad del Zulia. Núcleo Punto Fijo. Punto Fijo, Estado Falcón, Venezuela. E-mail: hgarcia404@hotmail.com. ² Laboratorio de Análisis Químico. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Núcleo Los Perozos. Santa Ana de Coro, Estado Falcón, Venezuela. ³ Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. La Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela.

Resumen

Uno de los factores que más ha restringido el uso agrícola de lodos residuales es su contenido en metales pesados. En este sentido, se llevó a cabo el análisis de muestras compuestas de lodos residuales provenientes del Tratamiento de Aguas Servidas correspondientes a dos periodos diferentes de muestreo, con el objeto de evaluar el contenido de metales pesados a través de diferentes técnicas de digestión. En base a ello, se determinó la concentración de metales (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) en las diferentes muestras de lodos secos mediante digestiones abiertas (en plancha de calentamiento) y cerradas (en bombas tipo Parr) empleando, para ambos casos, cinco soluciones ácidas digestoras distintas (HNO₃ concentrado, HNO₃-HCl, HNO₃-H₂SO₄, HNO₃-HClO₄ y HNO₃-H₂O₂). El análisis de varianza aplicado a las concentraciones determinadas, indicó diferencias significativas a un $p \leq 0,05$ no sólo entre las técnicas sino también entre las soluciones digestoras. Las concentraciones más altas de los metales estudiados se obtuvieron a través de la técnica de digestión cerrada. Al comparar los valores obtenidos, en el caso de los metales considerados potencialmente tóxicos, con respecto a las concentraciones límites establecidas por las normas de la Comunidad Europea y la Agencia de Protección Ambiental Norteamericana (EPA), se observó que las mismas no superan tales valores reglamentarios por lo que se infiere que es posible su utilización con fines agrícolas, sin que probablemente contaminen los suelos debido a su bajo contenido de metales pesados.

Palabras clave: Lodos residuales, metales pesados, digestión abierta, digestión cerrada.

* Este artículo fue presentado en la VI Jornadas de Investigación y Postgrado.

Comparative Analysis of two Techniques of Digestion for the Determination of Heavy Metals in Sewage Sludge

Abstract

One of the most restricting factors for the agricultural use of sludge is its content of heavy metals. In this sense, the analysis of samples composed of originating sewage sludge from the Treatment of Served Water corresponding to two different periods from sampling was carried out, in order to evaluate the heavy metal content through different techniques of digestion. The metal concentration was determined (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn) in the different dry mud samples by means of open digestions (in heating plate) and closed (in pumps Parr type) using, for both cases, five different digesting acid solutions (HNO₃ concentrated, HNO₃- HCl, HNO₃- H₂SO₄, HNO₃- HClO₄ and HNO₃- H₂O₂). The analysis of variance applied to the determined concentrations, indicated significant differences to $p \leq 0.05$ not only between the techniques but also between the digesting solutions. The highest concentrations of the metals studied were obtained through the technique of closed digestion. When comparing the obtained values, in the case of metals considered potentially toxic, with the concentrations limit established by standards of the European Community and the American Environmental Protection Agency (EPA), it was observed that these do not surpass such prescribed values so that it is inferred that its use with agricultural purposes is possible, without probable soil pollution due to its low heavy metals content.

Key words: Sewage sludge, heavy metals, open digestion, closed digestion.

Introducción

Biosólido o lodo residual es la denominación genérica que recibe el subproducto generado por los sistemas de tratamiento de aguas residuales (SANEPAR, 1997). Este es un material heterogéneo cuya composición depende del tipo de tratamiento usado para purificar el agua residual y de las fuentes que los generan: domésticas e industriales (Jordão y Pessoa, 1995). Una de las formas más sustentables de disposición de los lodos residuales es su aplicación sobre el suelo, lo cual constituye un método practicado desde hace muchos años y representa una de las alternativas más atractivas ante la dificultad de obtener terrenos suficientes para hacer rellenos sanitarios, las objeciones ambientales que existen para su disposición en el mar y los altos costos que requiere la incineración (Romero, 2000). La aplicación de biosólidos es usada frecuentemente como una fuente de materia orgánica en los suelos con fines agrícolas y representa una alternativa menos cos-

tosa que su incineración o uso como relleno de terrenos bajos (Sims y Kline, 1991; Degremont, 1979). Los lodos de las aguas residuales tienen un origen orgánico, contienen muchos macronutrientes esenciales para la vida vegetal, como: el nitrógeno, el fósforo, el potasio, calcio, magnesio y azufre (Martín, 2004) y además contienen cuando menos trazas de nutrientes menores o micronutrientes, que se consideran más o menos indispensables para el crecimiento de las plantas como el boro, el cobre, el hierro, el manganeso y el zinc. De hecho, algunas veces se encuentran estos elementos en concentraciones tales que pueden ser perjudiciales (Herman, 1990).

Uno de los factores que más ha restringido el uso agrícola de los lodos es su contenido en metales pesados. De este modo, muchos autores han encontrado un incremento del contenido de metales pesados en el suelo tras la aplicación de estos productos (Sposito *et al.*, 1982; Valdares *et al.*, 1983; Chang *et al.*, 1984; Sauerbeck, 1993; Canet *et al.*, 1996; Canet *et al.*, 1997). Los lodos residuales tienden a

mostrar una gran variabilidad en su composición dependiendo de la estación y el tipo de sistema de depuración, así como también de la cantidad y variedad de plantas industriales que contribuyen en la producción de aguas residuales. Sin embargo, una característica común es el alto contenido de metales pesados más o menos acompañados con la fracción orgánica, lo cual puede representar un riesgo para la salud humana (Gessa, 1991). Algunos metales pesados presentes en los lodos residuales no son necesarios para la nutrición vegetal y son tóxicos para animales y humanos en concentraciones definidas, ejemplo de ello pueden considerarse el arsénico, cadmio, plomo y mercurio (Elliot y Dempsey, 1991). Por lo cual, cada aplicación de lodo como abono debe estar precedida de un análisis de laboratorio y ensayos bajo condiciones restringidas, lo que requiere: la realización de experimentos a pequeña escala y la implementación de tecnologías analíticas adecuadas, cuyos procedimientos estén previamente estandarizados y formalizados. Los metales totales incluyen todos los metales combinados orgánica o inorgánicamente, tanto disueltos como en partículas y se pueden determinar de forma satisfactoria utilizando técnicas de digestión. Las técnicas de digestión se llevan a cabo con el objeto de reducir la interferencia de la materia orgánica y convertir el metal asociado a las partículas en una forma (normalmente el metal libre) cuya concentración pueda determinarse por espectrometría de absorción atómica o espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (APHA *et al.*, 1992; Perkin-Elmer, 1982). El medio ácido para la digestión de lodos es proporcionado por diversas soluciones ácidas, por ejemplo, el ácido nítrico concentrado (HNO_3) digiere la mayoría de las muestras en forma adecuada. Sin embargo, algunas muestras pueden requerir la adición de otros ácidos tales como ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido perclórico (HClO_4) para una digestión completa (APHA *et al.*, 1992). La selección de la técnica de digestión (abierta o cerrada), así como el empleo de una u otra solución ácida en la determinación del contenido total de metales, pareciera quedar a criterio del investigador. Son numerosos los estudios sobre la aplicación de lodos con fines agrícolas en los que se verifica la selección y utilización indistinta de las soluciones ácidas en la determinación del contenido de metales totales en lodos residuales. Así, Pinamonti *et al.* (1999), Canet *et al.* (1998) y Chicón (1998) en estudios sobre el efecto de diferentes enmiendas orgánicas en las propiedades del suelo, determinaron el contenido total de metales pesados del suelo tras digestión mediante reflujo en agua regia (3:1 HNO_3 -HCl)

y posterior análisis mediante espectrometría de absorción atómica. Moreno *et al.*, (1997) determinaron el contenido de metales pesados en un suelo enmendado previa digestión de las muestras con una solución de ácido nítrico-ácido perclórico (1:1). Este tipo de solución digestora es propuesta por McBride *et al.* (2000) y por Ayuso *et al.* (1996) en estudios similares. De igual manera, la solución compuesta por ácido nítrico-peróxido de hidrógeno (HNO_3 - H_2O_2) ha sido propuesta por algunos investigadores para la determinación del contenido de metales en ciertos cultivos provenientes de suelos enmendados con lodos residuales municipales (Espinoza *et al.*, 1998 y Brallier *et al.*, 1996). Por otra parte, se ha observado como la utilización de técnicas de digestión diferentes puede dar lugar a variaciones significativas en la concentración de metales pesados presentes en lodos residuales provenientes de una misma planta de tratamiento, tal es el caso de El Zauhre (2003) quien empleó la digestión cerrada en bombas tipo Parr con una solución 3:1 de HNO_3 -HCl para evaluar el contenido de metales pesados en lodos residuales provenientes de una planta de tratamiento de aguas servidas, obteniendo concentraciones diferentes a las encontradas por Acosta (2003) en el mismo tipo de matriz empleando una solución de HNO_3 - HClO_4 en condiciones de digestión abierta.

Considerando que la determinación de la concentración total de metales pesados es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura de un lodo que pudiera ser dispuesto en suelos con fines agrícolas (García y Dorronsoro, 2000), y tomando en cuenta que las técnicas de digestión así como las soluciones ácidas empleadas para tal fin parecieran quedar a discrecionalidad del investigador, se contempló como objetivo primordial del presente trabajo de investigación, comparar dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales, empleando en cada caso cinco soluciones ácidas diferentes.

Materiales y Métodos

a. Lodos residuales

Se emplearon lodos residuales procedentes de los lechos de secado de la Planta de Tratamiento de Aguas Servidas del Centro de Refinación Paraguaná de PDVSA, localizada entre la Comunidad Cardón y Punta Cardón, municipio Carirubana del estado Falcón. Dos muestras sencillas de lodos residuales, fueron recolectadas al azar en cada lecho de secado, se mezclaron para dar lugar a muestras compuestas, este procedimiento se llevó a cabo

en los lechos de secado activos (4 lechos). Las muestras obtenidas se mezclaron en un lecho experimental de 3 m de largo por 3 m de ancho y 0,8 m de profundidad, dispuesto en el Núcleo LUZ Punto Fijo, luego de un período de estabilización fueron homogeneizadas y tamizadas a través de una malla de 2 mm de diámetro y posteriormente pulverizadas en un mortero. De esta muestra compuesta se tomaron tres sub-muestras, que fueron sometidas a los respectivos análisis por triplicado.

b. Determinación de metales pesados

El contenido total de los metales pesados potencialmente tóxicos: Cd, Cu, Cr, Pb, Ni y Zn, fue determinado por espectrometría de absorción atómica por llama (APHA *et al.*, 1992) empleando un espectrofotómetro marca Varian Spectra AA-20 Plus, previo sometimiento de la muestra a los procesos de digestión abierta y cerrada resumidos en la Tabla 1.

Las soluciones ácidas digestoras empleadas tanto para la digestión abierta como para la digestión cerrada fueron designadas como tratamientos de la siguiente manera:

T1 = Ácido nítrico (HNO₃) concentrado

T2 = Ácido nítrico (HNO₃) / ácido clorhídrico (HCl) 3:1

T3 = Ácido nítrico (HNO₃) / ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3:1

T4 = Ácido nítrico (HNO₃) / ácido perclórico (HClO₄) 1:1

T5 = Ácido nítrico (HNO₃) / peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 1:1.

Se realizó un análisis de varianza simple (ANOVA), para evaluar si los grupos de digestión (abierta y cerrada), así como los tratamientos (T1, T2, T3, T4 y T5), difieren significativamente entre sí en cuanto a sus medias, para lo cual se aplicó específicamente la Prueba Duncan de Rangos Múltiples, con un nivel de confianza de 95% y un nivel de significancia del 5%. El programa estadístico empleado fue el Infoestat/Profesional versión 1,1 (1999).

Resultados y Discusión

1. Cadmio (Cd).

En la Tabla 2, se presentan los valores promedio correspondientes a la concentración del metal Cd en cada uno de los tratamientos aplicados con técnicas de digestión abierta y cerrada. Las mayores concentraciones se obtuvieron empleando la técnica de digestión cerrada. Se observaron diferencias significativas ($p \leq 0,05$) que se evidencian no sólo entre las técnicas de digestión sino también entre las cinco soluciones ácidas empleadas (tratamientos). En el caso de la digestión abierta, la mayor concentración se obtuvo a partir de T4 (HNO₃-HClO₄), presentando una media de $3,42 \pm 0,38$ mg/kg. El análisis de varianza, para las digestiones abiertas, mostró diferencias significativas entre las soluciones ácidas digestoras, excepto entre T3 y T1 (HNO₃-H₂SO₄ y HNO₃ concentrado). En la digestión cerrada, se observaron las mayores concentraciones de Cd, cuyos valores más altos se obtuvieron en T4 (HNO₃-HClO₄) con un promedio de $6,80 \pm 0,46$ mg/kg y en T3 con $6,58 \pm 0,52$ mg/kg, valores que no presentaron diferencias significativas entre ellos; sin embargo, se observaron diferencias significativas con respecto al resto de los tratamientos (T1, T2 y T5).

Concentraciones similares a la máxima determinada con T4 en esta investigación ($6,80 \pm 0,46$ mg/kg), fueron obtenidas por Ayuso *et al.* (1996) empleando la misma solución ácida digestora (HNO₃-HClO₄), estos investigadores cuando evaluaron el uso agrícola de lodos residuales, obtuvieron una concentración de Cd de 7 mg/kg en un lodo residual procedente de una planta de tratamiento de la región de Murcia en España. De igual forma, García *et al.* (1991) al evaluar el contenido en diversas fracciones de metales pesados, durante el compostaje de la fracción orgánica de un residuo sólido urbano, obtuvieron una con-

Tabla 1. Resumen de las técnicas de digestión empleadas en la determinación de metales pesados en lodos residuales procedentes de lechos secado.

Digestión	Procedimiento	Referencia
Abierta en Plancha de Calentamiento	10 g de muestra + 50 mL de H ₂ O destilada + 3 mL de la solución ácida digestora (ebullición lenta hasta un volumen mínimo). 2 mL de la solución ácida + 20 mL de H ₂ O destilada (calentamiento hasta completar la digestión)	APHA et al (1992)
Cerrada en Reactor de Alta Presión (Bombas Tipo Parr)	0.5 g de muestra + 2 mL de la solución ácida digestora + 3 mL de H ₂ O destilada. a 105°C durante 4 horas	Bernas (1968)

Tabla 2. Valores de las medias y la desviación estándar correspondientes a la concentración de Cadmio ($n = 18$).

Digestión	Ácido	Medias \pm s (mg/kg)	Valores máximos y mínimos
A	T5	1,66 \pm 0,30 A	2,00 – 0,99
A	T3	2,32 \pm 0,24 B	2,49 – 1,99
A	T1	2,51 \pm 0,27 B	2,98 – 1,99
A	T2	2,95 \pm 0,27 C	3,49 – 2,48
A	T4	3,42 \pm 0,38 D	3,98 – 1,99
C	T5	5,64 \pm 0,43 E	6,35 – 5,30
C	T1	5,66 \pm 0,52 E	7,22 – 5,35
C	T2	5,85 \pm 0,46 E	6,36 – 5,29
C	T3	6,58 \pm 0,52 F	7,26 – 5,41
C	T4	6,80 \pm 0,46 F	7,25 – 6,27

Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

concentración de Cd de 6 mg/kg empleando $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ como ácido digestor.

Todo lo antes expuesto es de gran importancia para el uso de estos biosólidos con fines agrícolas, ya que el cadmio es un metal muy peligroso desde el punto de vista ambiental, debido a que las plantas tienden a absorberlo eficazmente y concentrarlo en sus tejidos y al ser consumido por animales o por el hombre, se acumula en los riñones, el hígado, los órganos reproductores y los huesos (Codina y Pérez, 1993). Este elemento es considerado uno de los metales con mayor potencial contaminante para los suelos tratados con lodos, debido a su elevada movilidad y asimilabilidad para las plantas (Alloway y Jackson, 1991). Debido a ello, se han establecido a nivel internacional concentraciones máximas permisibles de metales potencialmente tóxicos (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn) presentes en lodos residuales a ser aplicados en suelos con fines agrícolas.

2. Cobre (Cu).

En la Tabla 3 se puede observar que la mayor concentración de Cu en las digestiones abiertas se obtuvo en T3 ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$), con una media de $158,31 \pm 8,58$ mg/kg, ($p \leq 0,05$) respecto a los tratamientos T1, T2, T4 y T5. En la digestión cerrada, la concentración máxima se obtuvo en T1 (HNO_3 concentrado) con un promedio de $226,01 \pm 26,02$ mg/kg y la concentración mínima, de $141,81 \pm 13,55$ mg/kg se obtuvo empleando T3 ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$), tratamiento que permitió obtener el valor más alto en la determinación de Cu por digestión abierta.

Algunos autores como Illera *et al.* (1999), coinciden en que es factible la utilización de soluciones compuestas por tres ácidos fuertes, como por ejemplo una mezcla com-

puesta de $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$, para llevar a cabo una digestión más completa de muestras de biosólidos, sin embargo, en ningún momento especifican el tipo de digestión propuesta para tal fin

La determinación precisa de Cu en lodos residuales que puedan ser aplicados como enmiendas en suelos cultivados es muy importante, considerando que este micronutriente es fundamental para las plantas, ya que forma parte de algunas enzimas y citocromos que participan en el proceso de la fotosíntesis y la respiración. Así como también, su deficiencia puede dar lugar a una baja tasa de síntesis de proteínas y, en algunos casos, provoca clorosis en los tejidos foliares (Villego *et al.*, 1987).

3. Cromo (Cr).

En la Tabla 4 se observa que la mayor concentración detectable en el grupo de las digestiones abiertas fue de $32,02 \pm 2,64$ mg/kg a partir de T3 y de $31,59 \pm 4,13$ mg/kg con T2, valores que se diferenciaron significativamente del resto de los tratamientos. Por otra parte, la concentración más alta en las digestiones cerradas cuyo valor promedio fue de $72,81 \pm 4,21$ mg/kg se obtuvo empleando T4, evidenciándose diferencias significativas entre este valor y el resto de los tratamientos.

La determinación del Cr es un aspecto importante considerando que existen indicios de que este metal pesado al ser adicionado en dosis bajas puede estimular el crecimiento y desarrollo de ciertos cultivos. Sin embargo, de ser adicionado en altas concentraciones, puede revertir su efecto positivo, generando toda una serie de síntomas característicos de una toxicidad crónica, tales como inhibición del crecimiento, clorosis, entre otros (Bollard, 1983).

Tabla 3. Valores de las medias y la desviación estándar correspondientes a la concentración de Cu (n=18).

Digestión	Ácido	Medias \pm s (mg/kg)	Valores máximos y mínimos
A	T5	3,80 \pm 0,55 A	4,98 – 2,73
A	T2	114,64 \pm 11,89 B	150,76 – 94,36
A	T1	122,92 \pm 16,18 B	146,69 – 90,69
A	T4	124,29 \pm 15,87 B	136,53 – 69,51
C	T3	141,81 \pm 13,55 C	160,24 – 121,60
A	T3	158,31 \pm 8,58 D	174,11 – 145,46
C	T5	165,00 \pm 9,13 D	184,38 – 143,58
C	T4	178,40 \pm 9,12 E	201,63 – 166,58
C	T2	181,94 \pm 17,88 E	234,00 – 161,38
C	T1	226,01 \pm 26,02 F	289,65 – 182,13

Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

Tabla 4. Valores de las medias y la desviación estándar correspondientes a la concentración de Cr(n=18).

Digestión	Ácido	Medias \pm s (mg/kg)	Valores máximos y mínimos
A	T5	3,61 \pm 0,44 A	4,63 – 2,93
A	T4	21,43 \pm 4,22 B	27,80 – 8,94
A	T1	26,74 \pm 5,69 B	38,16 – 20,51
C	T1	31,58 \pm 2,88 C	36,29 – 25,36
A	T2	31,59 \pm 4,13 C	38,48 – 25,87
A	T3	32,02 \pm 2,64 C	36,23 – 26,61
C	T5	51,35 \pm 16,42 D	107,15 – 35,08
C	T2	60,22 \pm 11,22 E	93,49 – 48,35
C	T3	63,96 \pm 10,17 E	77,00 – 43,04
C	T4	72,81 \pm 4,21 F	78,97 – 65,60

Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

Algunos investigadores recomiendan la utilización de la solución $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ en los procesos de digestión de diversos desechos orgánicos, principalmente en el caso de lodos residuales (McBride *et al.*, 1997). Una concentración de Cr de 366 mg/kg, fue obtenida por García *et al.* (1991) empleando la solución $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ como ácido digestor. Esta concentración es comparativamente mayor a la concentración máxima reportada en esta investigación ($72,81 \pm 4,21$ mg/kg) utilizando el mismo tipo de solución ácida digestora.

4. Níquel (Ni).

La Tabla 5 muestra que en las digestiones abiertas, se distingue que la mayor concentración fue detectada a par-

tir de T3 con un promedio $15,53 \pm 1,27$ mg/kg. En este caso, no se evidenciaron diferencias significativas entre T3, T1 y T4, pero si de estos con respecto a T2 y T5. Por su parte, el mayor contenido de Ni total que fue detectado mediante digestión cerrada a partir de T2, presentó una media de $76,46 \pm 16,42$ mg/kg, tratamiento que se diferenció significativamente del resto de las soluciones digestoras (T4, T3, T1 y T5).

La utilización de técnicas y soluciones digestoras eficientes para la determinación de Ni en muestras de biosólidos es fundamental, ya que se ha comprobado que concentraciones muy elevadas de este elemento puede dar lugar a una reducción significativa en la producción de materia seca en ciertos tipos de cultivos, así como también pue-

Tabla 5. Valores de las medias y la desviación estándar correspondientes a la concentración de Ni (n = 18)

Digestión	Ácido	Medias \pm s (mg/kg)	Valores máximos y mínimos
A	T5	7,28 \pm 2,15 A	11,18 – 4,52
A	T2	10,89 \pm 1,69 A	14,55 – 7,92
A	T4	14,20 \pm 1,85 B	16,31 – 7,25
A	T1	14,69 \pm 1,93 B	18,68 – 11,92
A	T3	15,53 \pm 1,27 B	17,39 – 13,51
C	T5	53,86 \pm 5,12 C	66,88 – 44,87
C	T1	55,78 \pm 9,06 C	80,12 – 44,91
C	T3	57,34 \pm 10,38 C	79,32 – 44,03
C	T4	58,41 \pm 14,06 C	102,17 – 46,89
C	T2	76,46 \pm 16,42 D	123,48 – 55,22

Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

de generar evidentes síntomas de fitotoxicidad tales como clorosis, menor tamaño de hojas, entre otras (Walter *et al.*, 1993).

La comparación entre soluciones ácidas digestoras ha sido aplicada por algunos investigadores como una forma de poder seleccionar la más efectiva para determinar concentraciones aproximadamente representativas de los elementos objeto de estudio. Así, McBride *et al.* (1997) al comparar la digestión con HNO₃ concentrado y la digestión empleando HNO₃-HClO₄ demostraron que una solución es tan efectiva como la otra para oxidar la materia orgánica. Esta capacidad digestora comparativamente similar, es transferible a los resultados obtenidos con las soluciones ácidas en esta investigación (T1 y T4), ya que entre las mismas no se verificaron diferencias estadísticamente significativas, aunque T2 en condiciones cerradas fue el que arrojó la mayor concentración.

5. Plomo (Pb).

De la totalidad de los valores que se muestran en la Tabla 6, los obtenidos mediante digestión cerrada se caracterizan por ser más elevados en comparación con los determinados por digestión abierta. La mayor concentración obtenida dentro del grupo de las digestiones abiertas tuvo una media de 60,63 \pm 1,44 mg/kg a partir de T4 y el mismo no se diferenció significativamente de los valores obtenidos con los tratamientos restantes. Por su parte, en las digestiones cerradas, se observó una gran variabilidad a nivel intragrupal y en este caso T4 fue el que permitió extraer la concentración más alta de Pb (304,29 \pm 9,93 mg/kg).

La solución HNO₃-HClO₄ correspondiente al T4 en esta investigación, al extraer la mayor concentración del metal en discusión, permite corroborar lo planteado por McBride *et al.* (1997) quienes sugieren que esta solución ácida es muy efectiva para la determinación de metales pesados como Cu, Zn, Cd, Cr, Ni y Pb, debido a que tiende a desintegrar adecuadamente las interferencias provocadas por la materia orgánica de difícil oxidación. Además de lo planteado, se evidenció diferencias significativas entre las dos técnicas de digestión utilizadas, por lo que puede considerarse la técnica de digestión cerrada como la más eficiente para la digestión y posterior determinación de Pb.

6. Zinc (Zn).

Los resultados presentados en la Tabla 7 indican que en las digestiones abiertas la mayor concentración de este elemento fue determinada a partir de T5 con un valor promedio de 2942,72 \pm 838,05 mg/kg y el cual se diferenció significativamente no sólo del resto de los tratamientos en condición abierta, sino también de los aplicados en condición cerrada. De hecho, esta ha sido una de las pocas excepciones en que la concentración más alta se ha determinado por digestión abierta. Por su parte, en las digestiones cerradas, no se evidenciaron diferencias significativas entre T3, T2 y T5, pero sí de estos con respecto a los tratamientos restantes, es decir, de T1 y T4.

Espinoza *et al.* (1998) recomiendan la digestión con HNO₃-H₂O₂, no sólo para la determinación de Zn y otros elementos en matrices como los lodos residuales, sino también la sugieren ideal para análisis en muestras de suelo, tejidos vegetales e incluso a nivel del fruto y el concentrado de jugo. De hecho, este tipo de solución ácida se encuentra en-

Tabla 6. Valores de las medias y la desviación estándar correspondientes a la concentración de Pb(n=18).

Digestión	Ácido	Medias \pm s (mg/kg)	Valores máximos y mínimos
A	T5	50,57 \pm 0,12 A	55,61 – 45,52
A	T3	54,43 \pm 0,91 A	60,14 – 48,62
A	T2	58,87 \pm 1,30 A	64,51 – 53,22
A	T1	60,57 \pm 1,15 A	66,37 – 54,76
A	T4	60,63 \pm 1,44 A	65,88 – 54,97
C	T2	263,42 \pm 30,37 C	314,45 – 221,87
C	T1	285,87 \pm 25,81 D	332,41 – 230,88
C	T4	304,29 \pm 9,93 E	328,03 – 291,83

Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

Tabla 7. Valores de las medias y la desviación estándar correspondientes a la concentración de Zn (n=18).

Digestión	Ácido	Medias \pm s (mg/kg)	Valores máximos y mínimos
A	T2	1039,61 \pm 81,64 A	1191,13 – 874,09
A	T1	1104,72 \pm 174,18 A	1387,54 – 780,20
A	T4	1131,49 \pm 143,56 A	1250,44 – 610,69
A	T3	1190,21 \pm 113,70 A	1457,55 – 1062,24
C	T3	1345,07 \pm 111,38 B	1757,71 – 1246,46
C	T2	1363,26 \pm 61,94 B	1525,38 – 1276,29
C	T5	1382,30 \pm 51,75 B	1460,63 – 1305,64
C	T1	1408,47 \pm 107,07 C	1675,70 – 1221,86
C	T4	1474,79 \pm 110,65 C	1730,69 – 1335,91
A	T5	2942,72 \pm 838,05 D	4511,32 – 1532,77

Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

tre los métodos formalizados dispuestos por la USEPA (1982) para la digestión de diversas matrices orgánicas.

El Zn es un micronutriente esencial para las plantas, por lo tanto la evaluación de su contenido en lodos que serán utilizados con fines agrícolas es de gran importancia considerando que su deficiencia puede dar lugar a la formación de hojas y tallos pequeños y en concentraciones excesivas puede tornarse tóxico para las plantas (Villego *et al.*, 1989).

En la Tabla 8 se puede observar que las concentraciones máximas de metales potencialmente tóxicos determinadas al aplicar dos técnicas de digestión (abierta y cerrada) y cinco soluciones ácidas diferentes para cada caso, no sobrepasan los valores máximos permisibles establecidos por la Comunidad Europea (EC Directive 86/278, 1986) considerados aceptables para su aplicación en suelos con fines agrícolas. En el caso de las concentraciones límite reguladas por la Agencia de Protección Ambiental norteamericana (USEPA, 1993) se puede observar que solo para el Pb (digestión cerrada) y el Zn (digestión abierta) determinados en esta investigación superan ligeramente los valores establecidos por este ente internacional. Cabe resaltar que para este trabajo se han tomado como referencia los valores límites establecidos por entes ambientales internacionales debido a que en Venezuela actualmente no se dispone de normativas que regulen el uso agrícola de este tipo de enmiendas. Tomando en cuenta esto sería importante para un potencial uso de estos biosólidos en suelos cultivables considerar la posibilidad de regirse por la norma de la CE ya que en la región y en el país los suelos no han sido contaminados por el uso de enmiendas orgánicas ricas en metales pesados, como es el caso de varios países europeos y los Estados Unidos. Para lo cual, sería recomendable llevar a cabo estudios a nivel de campo que garanticen el uso seguro de este tipo de sustrato orgánico.

americana (USEPA, 1993) se puede observar que solo para el Pb (digestión cerrada) y el Zn (digestión abierta) determinados en esta investigación superan ligeramente los valores establecidos por este ente internacional. Cabe resaltar que para este trabajo se han tomado como referencia los valores límites establecidos por entes ambientales internacionales debido a que en Venezuela actualmente no se dispone de normativas que regulen el uso agrícola de este tipo de enmiendas. Tomando en cuenta esto sería importante para un potencial uso de estos biosólidos en suelos cultivables considerar la posibilidad de regirse por la norma de la CE ya que en la región y en el país los suelos no han sido contaminados por el uso de enmiendas orgánicas ricas en metales pesados, como es el caso de varios países europeos y los Estados Unidos. Para lo cual, sería recomendable llevar a cabo estudios a nivel de campo que garanticen el uso seguro de este tipo de sustrato orgánico.

Tabla 8. Comparación de las concentraciones de metales pesados presentes en los lodos residuales objeto de estudio (mg/kg) con los valores máximos permisibles establecidos en las normas internacionales para su aplicación en suelos agrícolas (Adaptado de Sauerbeck, 1993)

Metal	Digestión Abierta	Digestión Cerrada	CE	EPA
Cd	3,42 ± 0,38	6,80 ± 0,46	22 - 40	39
Cu	158,31 ± 8,58	226,01 ± 26,02	1000 - 1750	1500
Cr	32,02 ± 2,64	72,81 ± 4,21	1000 - 1500	1200
Ni	15,53 ± 1,27	76,46 ± 16,42	300 - 400	420
Pb	60,63 ± 1,44	304,29 ± 9,93	750 - 1200	300
Zn	2942,72 ± 838,05	1474,79 ± 110,65	2500-4000	2800

Conclusiones

Se evidenciaron diferencias significativas en la concentración de metales pesados tanto a nivel de las técnicas de digestión empleadas como a nivel de las soluciones ácidas empleadas en cada caso. Las concentraciones más altas de los metales analizados, se obtuvieron empleando principalmente al utilizar la técnica de digestión cerrada en reactores de alta presión (Bombas tipo Parr). Por lo que la digestión cerrada puede considerarse una alternativa más ventajosa en comparación con la técnica de digestión abierta, en el sentido de que es más rápida, implica menor consumo de energía y de reactivos, genera mínima contaminación de las muestras y de la atmósfera del laboratorio.

Por otra parte, se presume cierta especificidad entre la solución digestora utilizada y el metal analizado. En este sentido, para las digestiones cerradas la mayor concentración de Cd, Cr y Pb se determinó empleando la solución HNO₃-HClO₄; mientras que la solución HNO₃-HCl, resultó adecuada para determinar Ni y el HNO₃ concentrado para la determinación de Cu. Finalmente, la solución HNO₃-H₂O₂ puede considerarse adecuada sólo para la determinación del Zn mediante digestión abierta.

La concentración promedio de metales pesados en los lodos residuales de la planta de tratamiento de aguas servidas del CRP- Cardón, es inferior a los niveles máximos establecidos por la normativa de la Comunidad Europea. Tomando en cuenta esto posiblemente se puede aplicar este tipo de enmiendas orgánicas con fines agrícolas sin que cause efectos indeseables. En el caso de la normativa norteamericana (EPA), sólo el Zn y el Pb superan levemente la concentración reglamentaria.

Referencias Bibliográficas

- ACOSTA, Y.; PAOLINI, J.; FLORES, S.; BENZO, Z.; EL ZAUHRE, M.; TOYO, L.; SENIOR, A. (2003). Evaluación de Metales Pesados en Tres Residuos Orgánicos de Diferente Naturaleza. **Multiciencias**. 3: 51-60.
- ALLOWAY, B. J.; JACKSON, J. P. (1991). The Behavior of Heavy Metals in Sewage Sludge-Amended Soil. **Total Environ.** (100): 151-176.
- APHA, AWWA, WEF. (1992). **Standard methods for examination of water and wastewater**. 18th. Ed. American Public Health. Assoc. Washington, D.C.
- AYUSO, M.; PASCUAL, J.; A., GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T. (1996). Evaluation of Urban Wastes for Agricultural Use. **Soil Sci. Plant Nutri.** (42): 105-111.
- BERNAS, B. (1968). A New Method for Decomposition and Comprehensive Analysis of Silicates by Atomic Absorption Spectrometry. **Anal. Chem.** (40): 1682.
- BOLLARD, E. (1983) Involvement of unusual elements in plant growth and nutrition. En: Lauchli y R. Bielecki (Eds). Encyclopedia of plant physiology new series **Inorganic Plant Nutrition** (pp.697-744). Springer – Verlag, Berlin.
- BRALLIER, S.; HARRISON, R. B.; HENRY, C.; DONGSEN, X. (1996). Liming Effects on Availability of Cd, Cu, Ni And Zn in a Soil Amended with Sewage Sludge 16 Years Previously. **Water, Air and Soil Pollution.** (86): 195-206.
- CANET, R.; POMARES, F.; ESTELA, M.; TARAZONA, F. (1998). Efecto de Diferentes Enmiendas Orgánicas en las Propiedades del Suelo de un Huerto de Cítricos. **Agroquímica**. (XLIII): 41-49.
- CANET, R.; POMARES, F.; TARAZONA, F.; ESTELA, M. (1997). Chemical Extractability and Availability of Heavy Metals after Seven Years Application of Organic Wastes to a Citrus Soil. **Soil Use and Management.** (13): 117.
- CANET, R.; POMARES, F.; ESTELA, M.; TARAZONA, F. (1996). Efecto de los Lodos de Depuradora en la Producción de Hortalizas y las Propiedades Químicas Del Suelo. **Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.** (11): 83.

- CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; WARNEKE, J. E.; GRGUREVICH, E. (1984). Sequential Extraction of Soil Heavy Metals following a Sludge Application. **J. Environ. Qual.** (13): 33.
- CHICÓN, L. (1998). Especiación de metales pesados en lodos de aguas residuales de origen urbano y aplicación de lodos digeridos como mejoradores de suelos. Disponible en: <http://usuarios.lycos.es/ambiental/lodos.html>. (Consulta: 2003, marzo 9).
- CODINA, J. C.; PÉREZ, A. (1993). Los Metales Pesados como Poluentes Tóxicos. **Environ. Contam. Toxicol.** (25): 250-254.
- DEGREMONT (1979): **Manual Técnico del Agua**. 4ta. Edición. Edit. Artes Gráficas, S.A. Barcelona, España, p.429-435.
- EEC: Council Directive 126/1986 on the protection of the environment and in particular of the soil when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC, Off. J. of the Eur. Comm. N° L186/6-12, 4/7/1986.
- EL ZUAHRE, M. (2003). Evaluación de los lodos residuales aerobios y su utilización con fines agrícolas. Trabajo especial de grado para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental. La Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela. 82p.
- ELLIOT, H. A.; DEMPSEY, B. A. (1991). Agronomic Effects of Land Application of Water Treatment Sludge. **Journal AWWA**. 126-131.
- ESPIÑOZA, L. A.; McNEAL, B. L.; NGUYEN, J. H. (1998). Nutrient and Metals Trends as a Result of Biosolids Application to a South Florida Citrus Grove. **Soil Crop Sci. Soc. Florida Proc.** (57): 39-50.
- GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; COSTA, F.; AYUSO, M. (1991): Compostaje de la Fracción Orgánica de un Residuo Sólido Urbano. Evolución de su Contenido en diversas Fracciones de Metales Pesados. **Suelo y Planta**. 1-13.
- GARCÍA, I.; DORRONSORO, C. (2000). Contaminación por metales pesados. (Documento en línea). Disponible: <http://edafología.ugr.es/Conta/tema15/introd.htm>. (Consulta: 2003, abril 14)
- GESSA, C. (1991): Rischi di inquinamento del suolo da metalli pesanti veicolati da fanghi e compost. En: Senesi N. e Milano. T.M.: **Reciclo di biomasse di rifiuto e di scarto e fertilizzazione organica del suolo**. Patro Ed. Bologna.
- HERMAN, E. (1990): **Manual de Tratamiento de Aguas Negras**. 4ta. Edición. Edit. Limusa. México, D.F., p 130-141.
- ILLERA, V.; WALTER, I.; CUEVAS, G.; CALA, V. (1999). Biosolid and Municipal Solid Waste Effects on Physical and Chemical Properties of a Degraded Soil. **Agrochemical**. XLIII. (3-4): 179-186.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. (1995). Tratamento de esgotos domésticos. Río de Janeiro, RJ.
- MARTÍN, A. (2004). Diccionario terminológico de contaminación ambiental. Ediciones Universidad de Navarra S.A. – EUNSA, p 29. Disponible en: <http://site.ebrary.com/lib/bibliotecaerbiluz/> (Consulta: 2003, octubre 5).
- McBRIDE, M. B.; BRIAN K., R.; TAMMO, S.; RUSSO, J. J.; SAUVÉ, S. (1997). Mobility and Solubility of Toxic Metals and Nutrients in Soil Fifteen Years After Sludge Application. **Soil Science**. 162 (7): 487-500.
- MORENO, J. L.; GARCIA, C.; HERNÁNDEZ, T.; Ayuso, M. (1997). Application of Compost Sewage Sludge Contaminated with Heavy Metals to an Agricultural Soil. Effect on Lettuce Growth. **Soil Sci. Plant Nutr.** 43(3): 565-573.
- PERKIN-ELMER (1982). **Manual de Métodos de Análisis por Absorción Atómica con Llama**.
- PINAMONTI, F.; NICOLINI, G.; DALPIA, A.; STRINGARI, G.; ZORZI, G. (1999). Compost Use in Viticulture: Effect on Heavy Metal Levels in Soil and Plants. **Commun. Soil Sci. Plant. Anal.** 30 (9 y 10): 1531-1549.
- ROMERO, J. A. (2000): **Tratamiento de Aguas Residuales. Teoría y Principios de Diseño** 1ª ed. Escuela Colombiana de Ingeniería Santafé de Bogotá. pp. 1198.
- SANEPAR. Companhia de Saneamento do Paraná (1997). **Manual Técnico para Utilização Agrícola do Lodo de Esgoto no Paraná**. Curitiba, BR.
- SAUERBECK, D. R. (1993). Plant Element and Soil Properties Governing Uptake and Availability of Heavy Metal Derived from Sewage Sludge. **Water, Air and Soil Pollution**. (227): 57-58.
- SIMS, J. T.; KLINE, J. S. (1991). Chemical Fractionation and Plant Uptake of Heavy Metal in Soil Amended with Composted Sewage Sludge. **J. Environ. Qual.** 20: 387.
- SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, C. (1982). Trace Metal Chemistry in Arid – Zone Field Soils Amended With Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn and Pb in Solid Phases. **Soil Sci. Soc. Am. J.** (46): 260-264.
- US Environmental Protection Agency. (1982). **Test methods for evaluating solid waste**. 2nd ed. Office of Solid Waste and Energy Response, USEPA. Washington, DC.
- US Environmental Protection Agency. (1993). **Standards for the use or disposal of sewage sludge**. Federal Register 58:210.
- VALDARES J.M.A.S; GAL M.; MINGELGRIN, U.; PAGE, A. L. (1983). Some Heavy Metal in Soils Treated with Sewage Sludge. Their Effects on Yield and their Uptake by Plants. **J. Environ. Qual.** 12, 49.
- VILLEE, C.; SOLOMON, E.; DAVIS, W. (1987): **El Fascinante Mundo de la Biología**. Tomo I. Editorial McGraw-Hill Interamericana. México. 388 p.
- WALTER, I.; MIRALLES R.; BIGERIEGO, M. (1993). Efecto de un Compost de Lodo Residual sobre el Rendimiento y Contenido de Cd y Ni en Diversos Cultivos. **Suelo y Planta**: 675-684.