

EFFECTO DEL USO DEL LODO GENERADO EN EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS NEGRAS EN LA ACUMULACIÓN DE FE, MN, NI, ZN, CU E CR EN MAÍZ (*ZEA MAYS*, L.)

S. de Alcantara⁽¹⁾, *D. Vidal Pérez*⁽²⁾, *N. do A. Menegheli*⁽²⁾, *G.M. da Silva*⁽¹⁾; *M.R.A. de Almeida*; *R.C. Boeira*⁽³⁾.

⁽¹⁾*Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Brigadeiro Trompovsky, s/n, Ilha do Fundão, RJ, CEP 21 949-900, Brasil. FAX- 55-21-25627262, sarai@iq.ufrj.br;* ⁽²⁾*Embrapa- Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, RJ. CEP 22 460-000Brasil* ⁽³⁾ *Embrapa Meio- Ambiente, C.P. 69, Jaguariúna, SP, CEP 13820-000, Brasil.*

Resumen

Entre las distintas posibilidades de uso del lodo generado en el tratamiento de las aguas negras, aquella destinada a la agricultura es una de las más aceptables, pues, este material es sumamente rico en sustancias orgánicas y minerales. Con esta característica el lodo podrá ser utilizado para condicionar el suelo y/o como adobo. Todavía, él presenta, en su composición, algunos metales tóxicos. El uso de este material como adobo podría ocasionar alteraciones en las formas y concentraciones de estos metales, tanto en la fase sólida cuanto en la fase líquida del suelo, con consecuencias poco conocidas para nuestras condiciones. Estudios previos evidenciaron la necesidad de obtención de informaciones sobre las formas físico-químicas de varios elementos químicos (especiación) con la finalidad de evaluar su potencial de movilidad, biodisponibilidad y los procesos de transferencia. La complejidad de las posibles reacciones en el suelo restringe los estudios sobre distribución de las especies metálicas, en la fase sólida, en general, a procesos analíticos operacionalmente definidos, siendo, normalmente, usadas técnicas de extracción secuencial. Entretanto, como la metodología es demasiado demorada, es necesaria la busca de extractores más sencillos que puedan ser relacionados, no solamente con el comportamiento del elemento investigado, pero, también, con su biodisponibilidad. En este trabajo se propuso estudiar el impacto ocasionado por el uso agrícola del lodo del tratamiento de las aguas negras, de origen doméstica/industrial, en las concentraciones y evolución de las formas químicas de los elementos Fe, Mn, Zn, Cu, Cr y Ni, determinados por un proceso de extracción secuencial y por los dos extractores simples más usados en Brasil (DTPA y Mehlich 1), buscando correlacionarlos entre sí y con la acumulación de estos elementos en los granos del maíz.

Palabras Clave: DTPA, Mehlich 1, extracción secuencial

Introducción

En las últimas décadas, con el objetivo de disminuir la polución de ríos y mares, se empezó el tratamiento de las aguas negras obteniendo, como resultado de este proceso, un lodo riquísimo en materia orgánica y sustancias minerales, conocido como biosólido, que necesita de una adecuada disposición final. Entre las diversas alternativas existentes para este uso, aquella destinada para la agricultura se presenta como una de las más convenientes, pues, como este lodo es rico en minerales y sustancias orgánicas su uso para condicionar el suelo y/o como adobo es ampliamente recomendada. Todavía, dependiendo de su origen, el lodo podrá contener metales tóxicos⁽¹⁾. En algunos países de Europa y América del Norte, el uso agrícola del lodo es bastante difundido, mientras tanto, la contaminación del suelo por metales tóxicos tienen generado preocupaciones. Por eso, diversos países establecieron límites máximos para la presencia de los metales en el lodo y para la tasa de aplicación del mismo en el suelo^(2,3).

Igual preocupación ocurre en Brasil, pero, son escasas las informaciones sobre la dinámica de especies metálicas en suelos donde el lodo generado de las aguas negras es aplicado⁽¹⁾. El lodo proveniente del tratamiento de las aguas negras predominantemente doméstico presenta bajas concentraciones de Cd, Cu, Mo, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe y Cr. Todavía, cuando ha predominancia de

efluentes industriales en las aguas negras, el lodo obtenido podrá presentar concentraciones de estos metales arriba de la faja permitida y, consecuentemente, prohibidos para el uso en la agricultura ⁽⁴⁾.

Desde 1998, en un experimento hecho en la ciudad de Jaguariúna (Provincia de São Paulo, Brasil) se observó incrementos en las concentraciones “totales” de Cu, Zn, Cr, Mo, Ni, Pb y Cd, en la camada superficial (0-20 cm) de un suelo relacionadas al uso, como adobo, de distintas fuentes y dosis de lodo ⁽⁵⁾. Este hecho resalta la habilidad del extractor utilizado (agua regia) en el control del potencial de contaminación del suelo por metales tóxicos, corroborando otros trabajos ^(6,7). Basado en este trabajo previo, fue evidenciada la necesidad de obtener informaciones respecto a las formas físico-químicas de los elementos (especiación) estudiados con la finalidad de conocer su movilidad, biodisponibilidad y sus procesos de transferencia.

Los tipos de ligación, en la fase sólida, están relacionados con la intensidad de liberación del metal para la fase líquida, tanto cuanto su remobilización ^(8,9,10). La complejidad de las posibles reacciones, en el suelo, restringe, entonces, las investigaciones sobre la distribución de las especies metálicas, en la fase sólida, en general, a procesos analíticos conocidos y definidos, aplicándose, normalmente, las técnicas de extracción secuencial ^(11,12). Todavía, estos procesos de fraccionamiento son demasiado lentos y sujetos a varios problemas ^(12,13). El uso de un extractor único para estimar la biodisponibilidad de un elemento químico específico, en el suelo, es común en estudios de fertilidad del suelo y ha sido, también, aplicados a estudios de contaminación ⁽¹⁴⁾. Mientras tanto, a pesar de su simplicidad, es difícil ubicar una sustancia que sea efectiva en la extracción selectiva de las fracciones más biodisponibles de un determinado metal. De esta manera, estudios que relacionen los dos procesos son fundamentales para cambiar el operacional (extracción simple) científicamente sostenible (extracción secuencial) ⁽¹⁵⁾.

Pues, el objetivo de este trabajo es estudiar el impacto ocasionado por el uso agrícola del lodo del tratamiento de las aguas negras, de origen doméstica / industrial, en las concentraciones y evolución de las formas químicas de los elementos Fe, Mn, Zn, Ni, Cu y Cd, determinados por un proceso de extracción secuencial y por los dos extractores simples más usados en Brasil (DPTA y Mehlich 1), buscando correlacionarlos entre sí y con la acumulación de estos elementos en los granos del maíz.

Métodos experimentales

1- Experimento en el área agrícola de Jaguariúna

El proyecto, iniciado en 1998, fue desarrollado en área experimental del Centro Nacional de Investigación de Medio Ambiente, ubicada en la ciudad de Jaguariúna, São Paulo (latitud 22°sur, longitud 47°W. y altitud de 570 m), en Latosuelo Rojo "Distroférico" (con textura argilosa). El planeamiento experimental utilizado en esta parte del trabajo fue la factorial (2 X 6) en bloques casuales con 3 réplicas. Los bloques tenían las dimensiones 20 m x 10 m. Dos distintos tipos de lodo fueron usados: uno con características domésticas (de la ciudad de Franca, interior de São Paulo) y otro con características industriales (de la región de Barueri, área metropolitana de São Paulo). Los dos materiales fueron donados por SABESP, en la forma adecuada para la aplicación agrícola. En la tabla 1 es posible ver algunos datos químicos de estos residuos.

Tabla 1. Algunos resultados médios de las características químicas de los compuestos de lodo utilizados

Determinaciones	Unidad	Barueri 2003/4	Franca 2003/4
Ca	g/kg	16	9.32
Mg	g/kg	3.41	1.71
Al	g/kg	15.7	32.5
Mn	g/kg	0.179	14.8
Fe	g/kg	18.7	29.4
Zn	g/kg	1.88	0.391
Cu	mg/kg	313	55.9
Cr	mg/kg	499	87.8
Co	mg/kg	10.2	9.69
Ni	mg/kg	255	53.6
Cd	mg/kg	9.92	4.24
Pb	mg/kg	124	25
pH		6.4	6.7
Carbono	g/kg	194.9	135.7
Nitrogeno	g/kg	42	26.1

Se hicieron 6 tipos de aplicaciones diferentes:

- 1 - Testimonio absoluto – sin cualquier tipo de aplicación;
- 2 - Testimonio convencional – con uso de fertilizante NPK, basada en el análisis del suelo;
- 3 a 6 - Lodo del tratamiento de las aguas negras- la aplicación fue hecha basada en la concentración de Nitrógeno presente en el lodo y manteniendo la relación presente en el testimonio convencional (1N, 2N, 4N, 8N).

En todos los tratamientos con el lodo se corrigió el potasio (con KCl). La corrección de la acidez del suelo fue hecha basada en las curvas de neutralización de cada célula de plantío y corregida siempre que el pH estaba debajo de 5,5.

Terminada la etapa de preparo del suelo se hizo la plantación del maíz, planta normalmente cultivada en la región del trabajo experimental. El muestreo del suelo (0-20 cm) se hizo en Noviembre de 2003, inicio del nuevo plantío de la cultura de maíz, y en la cosecha (Abril 2004) se obtuvo las muestras de los granos.

2- Extracción Secuencial de los metales tóxicos

La metodología de extracción secuencial usada fue la descrita por Wasserman et al.⁽¹⁶⁾. Las formas “disponibles” de los metales investigados, en el suelo, fueron obtenidas en extracción con solución de Mehlich 1 ($\text{HCl } 0,05\text{mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$) e DPTA (pH 7,3)⁽¹⁷⁾, y las determinaciones analíticas de Fe (238,204nm), Mn (257,610 nm), Zn (213,856 nm), Cu (324,754 nm) y Cr (205,500 nm) fueron realizadas por Espectrometría de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, PE OPTIMS 3000). La extracción de estos metales en los granos de maíz fue basada en la digestión húmeda en bloque digestor, con $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ⁽¹⁸⁾ y la determinación analítica fue, también, hecha en ICP-OES, pero, de esta vez, con nebulizador ultrasonico.

Resultados y discusión

Independiente del origen del lodo, con relación al suelo, los resultados del fraccionamiento obtenidos están de acuerdo con el comportamiento químico de los elementos estudiados^(19,20).

Todavía, como el lodo generado en Barueri es el que presenta más grande potencial de contaminación ambiental, en función de las concentraciones más altas de metales (Tabla 1), las discusiones sobre el fraccionamiento químico serán basadas en sus resultados. El Mn, a pesar de estar distribuido en las 5 fases, presenta una tendencia clara para concentrarse en Fase 5 > Fase 2 > Fase 1 (Tabla 2). Entretanto, por el uso Del lodo, el mayor incremento é observado en la Fase 2, como se esperaba, pues esta es la fracción asociada a los óxidos de Fe/Mn. El Fe tiene, geoquímicamente, tendencia a la formación de óxidos. Considerando que el suelo elegido para este experimento es, ya, rico en este óxido, se esperaba que la fase 5, y, en menor grado, las fases 2 y 4, tuviesen mayor tendencia para concentrar este elemento, y esto es observado en la tabla 2. Todavía, es necesario observar que solamente en las fases 1, 2 y 3 ocurren un incremento claro, aunque, en termos porcentuales, insignificante, respecto a la concentración total de Fe. A pesar de la grande afinidad que el Cu tiene por la materia orgánica (capacidad de formación de complejos), lo que es confirmado por su mayor concentración en la fase 3 (débilmente ligada a la materia orgánica), el elemento puede, también, formar, con facilidad, complejos con carbonatos y, también, con óxidos de Fe/Mn, justificando el aumento, respectivo, de su concentración en la fase 1 (principalmente) y 2 cuando se aumenta la dosis de aplicación del lodo en el suelo. El Zn tiene su concentración aumentada con el incremento de las dosis de aplicación del lodo solamente en las fases donde el metal se encuentra más disponible (fases 1 y 2). El Cr presenta una tendencia de acumulación en las fases 4 y 5. Todavía, con la aplicación de lodo, las fases más disponibles (Fases 1 y 3) tienden a presentar mayor importancia. Un hecho similar ocurre con el Ni, pero, en este caso, la fase 2, pasa, también, a ser importante cuando se trabaja con las dosis más elevadas del lodo (arriba 2N). Tabla 2. Resultados de la extracción secuencial (en porcentual en relación al total extraído) para las muestras colectadas en Noviembre de 2003

Fase	Abs	NPK	1N	2N	4N	8N
Mn						
1	22.93	18.78	15.39	22.06	21.33	17.56
2	23.63	18.03	27.63	25.56	30.14	35.61
3	7.54	5.27	5.89	5.86	5.87	7.15
4	0.87	0.98	0.61	1.65	1.30	1.10
5	45.03	56.93	50.48	44.87	41.36	38.57
Fe						
1	0.93	0.54	0.59	1.28	1.70	2.33
2	1.68	1.49	1.81	2.40	3.23	4.43
3	1.30	0.97	1.10	1.40	1.67	2.42
4	2.04	1.92	1.34	1.52	2.94	2.18
5	94.05	95.08	95.17	93.40	90.45	88.64
Zn						
1	8.32	2.46	35.25	46.73	56.30	63.34
2	11.65	1.96	13.78	12.65	13.28	15.20
3	0.00	0.00	7.98	7.40	7.18	7.31
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	80.02	95.58	42.99	33.22	23.24	14.15
Cu						
1	8.78	5.66	10.48	22.61	28.20	34.81
2	0.00	0.00	2.53	3.06	3.75	5.38
3	44.10	25.85	59.92	56.83	53.93	51.07
4	14.34	9.81	10.68	6.38	5.68	4.15
5	32.78	58.68	16.39	11.12	8.44	4.59
Cr						
1	0.00	0.00	3.99	8.74	12.48	11.69
2	0.00	0.00	1.74	1.16	2.04	2.64
3	7.26	5.34	13.80	18.48	27.41	35.67
4	11.96	11.04	12.53	11.35	15.19	16.75
5	80.78	83.62	67.95	60.27	42.88	33.24
Ni						
1	0.00	0.00	0.00	18.01	25.64	31.44
2	0.00	0.00	0.00	11.43	13.56	18.42
3	0.00	0.00	0.00	15.24	13.36	18.96
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	100.00	100.00	100.00	55.31	47.45	31.17

Extractores débilmente ácidos, como Mehlich 1, tienen la capacidad de extraer metales de las fases ligadas a CO_3^{2-} / S^{2-} , óxidos de Mn / Fe y de complejos orgánicos^(12,16). Observando las correlaciones individuales de este extractor con las 5 fases del proceso de extracción secuencial usado (tabla 3) se ve que la mayoría de los elementos determinados, excepto el Mn, presentan una correlación muy significativa ($> 0,80$) con la fase 1, 2 y 3, corroborando las afirmaciones de Morrow et al.⁽¹⁶⁾.

Tabla 3. Coeficientes de correlación simples (r) entre las concentraciones de Fe, Mn, Zn, Cu, Cr e Ni determinadas en las 5 fases de la extracción secuencial y por los extractores DTPA e Mehlich 1

	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Grano
Mn							
Mehlich	0.35 ns	0.19 ns	0.32 ns	0.21 ns	-0.85 **	-0.05 ns	0.16 ns
DTPA	0.33 ns	0.82 **	0.68 *	0.62 *	-0.54 ns	0.63 *	0.77 **
Grano	0.53 ns	0.92 **	0.63 *	0.77 **	-0.30 ns	0.85 **	====
Fe							
Mehlich	0.91 **	0.92 **	0.91 **	0.61 *	-0.34 ns	-0.03 ns	0.86 **
DTPA	0.90 **	0.86 **	0.96 **	0.73 **	-0.34 ns	-0.01 ns	0.85 **
Grano	0.77 **	0.82 **	0.78 **	0.51 ns	-0.17 ns	0.12 ns	====
Zn							
Mehlich	0.99 **	0.96 **	0.83 **	ND	-0.08 ns	0.89 **	0.92 **
DTPA	0.99 **	0.96 **	0.82 **	ND	-0.07 ns	0.89 **	0.91 **
Grano	0.89 **	0.89 **	0.87 **	ND	-0.18 ns	0.76 **	====
Cu							
Mehlich	1.00 **	0.99 **	0.98 **	0.86 **	-0.10 ns	0.99 **	0.55 ns
DTPA	1.00 **	0.99 **	0.98 **	0.86 **	-0.11 ns	1.00 **	0.55 ns
Grano	0.53 ns	0.50 ns	0.59 *	0.46 ns	-0.17 ns	0.56 *	====
Cr							
Mehlich	0.91 **	0.97 **	0.95 **	0.88 **	-0.11 ns	0.89 **	-0.20 ns
DTPA	0.54 ns	0.46 ns	0.66 *	0.73 **	-0.17 ns	0.57 *	-0.17 ns
Grano	-0.30 ns	-0.07 ns	-0.27 ns	-0.30 ns	-0.31 ns	-0.38 ns	====
Ni							
Mehlich	0.98 **	0.98 **	0.94 **	ND	0.00 ns	0.93 **	0.96 **
DTPA	0.97 **	0.97 **	0.93 **	ND	0.00 ns	0.92 **	0.98 **
Grano	0.90 **	0.91 **	0.88 **	ND	-0.02 ns	0.86 **	====

¹ ND significa no determinado.

ns representa estadísticamente no significativo; * significativo a $P < 0,05$; ** significativo a $P < 0,01$.

Con relación al DPTA, este extractor actúa, principalmente, formando complejos. Observando la correlación individual con las fases extraídas (tabla 3), se nota que, excepto el Cr, todos los otros elementos extraídos presentaron una correlación significativa con una de las 3 fases consideradas “más disponibles” (Fases 1, 2 o 3).

Sobre los granos, la acumulación de Mn, Fe, Zn, Cu, y Ni siempre presenta una correlación significativa con, por lo menos, una de las 3 fases “más disponibles”.

Conclusiones

La distribución de los elementos Fe, Mn, Cr, Cu, Zn y Ni entre las 5 fases estudiadas está de acuerdo con los datos ubicados en la literatura y, en general, las fases menos disponibles (fases 4 y 5) fueron porcentualmente predominantes. Las fases ligadas a la CCC / carbonato (fase 1) y a la fracción orgánica (fase 3), principalmente, han ganado una mayor expresión de acuerdo con el aumento de la aplicación del lodo.

La acumulación en los granos de Mn, Fe, Zn, Cu y Ni estuvo relacionada al incremento de las concentraciones de esos metales en las fases más disponibles (Fases 1, 2 y 3).

El hecho de la extracción simple con Mehlich 1 y DPTA estar, en general, significativamente, asociada también a las fases 1, 2 y 3, demuestra que los 2 extractores pueden representar el “pool” más disponible del suelo para transporte y absorción.

Agradecimientos

A CNPq y FAPERJ por las becas de investigación de los alumnos y a CNPq, FAPERJ e FUJB por el apoyo financiero.

Referencias bibliográficas

1. Bettiol, W. & Camargo, O. “A. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto”. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente. 312 p. (2000).
2. EUROPA. http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge_disposal2a.pdf. Download in 04/15/2005 at 10:52.
3. USEPA “Standards for the use and disposal of sewage sludge”. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part 503). Washington, EPA (1996).
4. Silveira, M.L.A.; Alleoni, L.R.F.; Guilherme, L.R.G. “Biosolids and heavy metals in soils” *Scientia Agricola* 60/4:793-806 (2003).
5. Rangel, O.J.P.; Silva, C.A.; Bettiol, W.; Guilherme, L.R.G.; Dynia, J.F. “Acúmulo de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo Vermelho adubado com fontes de lodo de esgoto e cultivado com milho” *Cienc. Agrotec.* 28/1:15-23 (2004).
6. Walter, I. & Cuevas, G. “Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application” *The Science of the Total Environment*, 226: 113-119 (1999).
7. Scancar, J.; Milacic, R.; Strazar, M.; Burica, O. “Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge” *The Science of the Total Environment*, 250: 9-19 (2000).
8. Sposito, G. “The chemistry of soils”. New York: Oxford University Press. p.3-21 (1989).
9. Verloo, M. And Eeckhout, M. “Metals species transformation in soils: an analytical approach” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 39:179-186 (1990).
10. Tack, F.M.G. and Verloo, M.G. “Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59:225-238 (1995).
11. Das, A.K.; Chakraborty, R.; Cervera, M.L.; Guardia, M. de la. “Metal speciation in solid matrices” *Talanta*, 42:1007-1030 (1995).
12. Morrow, D.A.; Gintautas, P.A.; Weiss, A.D.; Piwoni, M.D.; Bricka, R.M. “Metals speciation in soils: a review”. Vicksburg: U.S. Army Corps of Engineer, 108p. (1996).
13. Kot, A. & Namiesnik, J. “The role of speciation in analytical chemistry” *Trends in Analytical Chemistry* 19/2-3: 69-79 (2000).
14. Mattiazo, M.E.; Berton, R.S.; Cruz, M.C.P. da. “Disponibilidade de metais pesados potencialmente tóxicos”. In: Ferreira, M.E.; Cruz, M.C.P. Da; Van Raij, B.; Abreu, C.A. de Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS. p.213-234 (2001).
15. Camargo, O.A. de; Alleoni, L.R.F.; Casagrande, J.C. “Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo”. In: Ferreira, M.E.; Cruz, M.C.P. Da; Van Raij, B.; Abreu, C.A. de Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS. p.89-124 (2001).

16. Alcantara, S.; Pérez, D.V.; Meneguelli, N. Do A.; Pereira, E.M.; Boeira, R.C. “Efecto del uso del lodo generado en el tratamiento de las aguas negras en la acumulación de Fe, Mn, Ni, Zn, Cu e Cr en suelos brasileños” *Revista Cubana de Química*, 16/3 (2004).
17. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. “Manual de métodos de análise de solo”. 2.ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 212p (1997).
18. Tedesco, M.J.; Gianello, C.; Bissani, C.A.; Bohnen, H.; Volkweiss, S.J. “Análise de solo, plantas e outros materiais”. Porto Alegre: UFRGS. 174p (1985).
19. Ross, S.M. “Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils”. In: Ross, S.M. *Toxic metals in soil-plant systems*. Braffins Lane: John Wiley. p.63-152 (1994).
20. Alloway, B.J. *Heavy metals in soils*. 2.ed. Glasgow (UK): Blackie. 368p. (1995).

