



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DISTRIBUCIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS
SEDIMENTOS PROVENIENTES DE LOS RESIDUALES LÍQUIDOS DE UNA
INDUSTRIA AUTOMOTRIZ
(Modalidad: Investigación)

ALINA MARGARITA VELÁSQUEZ GUTIERREZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

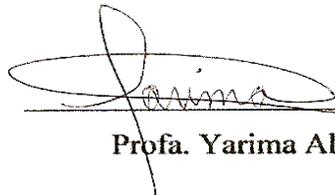
CUMANÁ, 2009

**DISTRIBUCIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS
SEDIMENTOS PROVENIENTES DE LOS RESIDUALES LIQUIDOS DE LA
INDUSTRIA AUTOMOTRIZ**

APROBADO POR:



Dra. Luisa Rojas de Astudillo



Profa. Yarima Alfonzo



Prof. Ángel Marciano

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
RESUMEN.....	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. METODOLOGÍA	8
1.1 Sitio de muestreo.....	8
1.2 Determinación de Humedad.....	9
1.3 Determinación de pH	9
1.4 Determinación de la concentración total de Cd, Pb, Ni y Zn por digestión ácida	9
1.5 Extracción secuencial de metales pesados en sedimentos (Tessier et al., 1979)	10
1.6 Determinación de metales pesados por lixiviación según Norma COVENIN (1998)	12
CAPÍTULO II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
2.1 pH.....	15
2.2 Humedad	15
2.3 Material de referencia hecho en casa	16
2.3.1 Cadmio	17
2.3.2 Plomo	22
2.3.3 Níquel.....	25
2.3.4 Zinc	29
2.4 Especiación de los metales.....	32
2.4.1 Cadmio	32
2.4.2 Plomo	34

2.4.3 Níquel.....	35
2.4.3 Zinc	37
2.5 Determinación de los metales Cd, Pb, Ni y Zn en el lixiviado	39
2.5.1 Cadmio	39
2.5.2 Plomo	40
3.5.3 Níquel.....	41
3.5.4 Zinc	42
2.6 Análisis del proceso de remediación usando cemento como base	43
2.6.1 Cadmio	44
2.6.2 Plomo	45
2.6.3 Níquel.....	46
2.6.4 Zinc	47
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	53
APÉNDICES.....	60

DEDICATORIA

*A Dios y a la Virgen del Valle,
A mis padres, hermanos,
familiares y amigos...*

AGRADECIMIENTO

A Dios Todopoderoso por brindarme la oportunidad de crecer en una familia unida, llena de comprensión y respeto, por estar en cada momento de mi vida, por guiar mi camino y darme el valor y la fuerza para afrontar todos los momentos malos y disfrutar de los buenos.

A mis padres por estar siempre a mi lado por hacer de mi lo que hasta ahora soy y siempre seré, los quiero mucho, en especial a mi mamá por formar parte y arte de toda mi vida y por su gran ayuda cuando más la necesité. A mis hermanos por soportarme y a toda mi familia por estar siempre pendiente de mí.

A la profesora Luisa Rojas, por prestarme toda su colaboración, ayuda y enseñanza, por tenerme paciencia. Muchísimas gracias.

A los técnicos Roseline Zabala y su esposo Jorge Muñoz, Hernán Subero y Luís Cortez por sus conocimientos impartidos y, más que eso, por su amistad y ayuda durante mi permanencia en esta casa de estudio.

A todo el personal de la Universidad de Oriente, en especial a los profesores del Departamento de Química por sus conocimientos impartidos y a su secretaria Milvia por su colaboración.

A mis mejores amigos, mis amigos del alma, mis amigos de farra: Lorena, Lubnoris, Andreina, Karleidys, Alejandra, Bucaro, José Luís, Lobatón, Alfredo, José Gregorio, Diamela, Ronald, Gaby, Mary, Enfred, Carlina y Yadilka sin ustedes, mi camino no hubiese estado lleno de alegría, los quiero a todos.

A esa persona que siempre estará en mi corazón, pase lo que pase, por estar siempre a mi lado, por comprenderme y aceptarme, por soportarme y ayudarme y nunca dejarme decaer. Gracias, te quiero mucho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equipo de extracción sólido-líquido (Lixiviador) ubicado en el Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná.....	13
Figura 2. Porcentaje de humedad de la muestra de lodo.....	16
Figura 3. Concentración de Cd total (mg/kg) para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.	17
Figura 4. Distribución y simetría de los datos de Cd para los métodos, (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).....	20
Figura 5. Contenido de Cd total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO ₃ /H ₂ O ₂	21
Figura 6. Concentración de Pb total (mg/kg) para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.	22
Figura 7. Distribución y simetría de los datos de Pb para los métodos. (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).....	24
Figura 8. Contenido de Pb total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO ₃ /HCl.	24
Figura 9. Concentración de Ni total (mg/kg) para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.	26
Figura 10. Distribución y simetría de los datos de Ni para los métodos. (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).....	27
Figura 11. Contenido de Ni total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO ₃ /H ₂ O ₂	28
Figura 12. Concentración de Zn total (mg/kg) para los métodos propuestos APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.	29
Figura 13. Distribución y simetría de los datos de Zn para los métodos. (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).....	31

Figura 14. Contenido de Zn total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO ₃ /HCl.	31
Figura 15. Contenido de Cd (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.....	33
Figura 16. Contenido de Pb (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.....	35
Figura 17. Contenido de Ni (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.....	36
Figura 18. Contenido de Zn (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.....	37
Figura 19. Concentración de Cd (mg/l) en muestras lixiviadas.	39
Figura 20. Concentración de Pb (mg/l) en muestras lixiviadas.	40
Figura 21. Concentración de Ni (mg/l) en muestras lixiviadas.....	42
Figura 22. Concentración de Zn (mg/l) en muestras lixiviadas.	43
Figura 23. Concentración de Cd (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.....	44
Figura 24. Concentración de Pb (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 1.....	45
Figura 25. Concentración de Pb (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.....	46
Figura 26. Concentración de Ni (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 1.....	46
Figura 27. Concentración de Ni (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.....	47
Figura 28. Concentración de Zn (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 1.....	48
Figura 29. Concentración de Zn (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.....	48

RESUMEN

Se preparó un material de referencia que presentó las mismas características de la matriz objeto de estudio, se determinaron las concentraciones totales y en las diferentes fracciones de los metales usando espectrometría de absorción atómica, optimizando el método con el material de referencia. Del material de referencia se obtuvieron las siguientes concentraciones $(9,19 \pm 0,58)$ mg/kg Cd, $(42,39 \pm 1,81)$ mg/kg Pb, (12011 ± 1250) mg/kg Ni y (39406 ± 3092) mg/kg Zn. De los resultados del fraccionamiento, las mayores concentraciones de los metales tuvieron el siguiente orden: materia orgánica > residual > intercambiables > carbonatos. En cuanto a su concentración total, el que se encuentra en mayor proporción es el Zn > Ni > Pb > Cd, cabe destacar que las concentraciones de Zn y Ni exceden los límites establecidos por las normativas usadas como referencia. Por lo que es necesario aplicarle un tratamiento antes de darles una disposición final a estos lodos. Para evaluar el impacto ambiental de estos metales, las muestras fueron sometidas a lixiviación para conocer el grado de movilidad y, posteriormente, se les aplicó el método de estabilización-solidificación con cemento, como técnica de remediación. Los resultados arrojaron valores de los metales que se encuentran dentro de los límites establecidos por las normativas utilizadas. Producto del tratamiento con cemento, los lodos pueden ser esparcidos o confinados sin representar contaminación al ambiente.

INTRODUCCIÓN

Los metales están sujetos de forma natural a ciclos biogeoquímicos que determinan su presencia y concentración en los compartimientos ambientales: suelos, aguas subterráneas y superficiales, aire y seres vivos. Sin embargo, la intervención humana ha modificado considerablemente la concentración y las formas químicas de los metales en estos compartimientos y, también, ha facilitado su distribución a partir de las reservas minerales en las que los metales se encuentran naturalmente confinados (Moreno, 2003). Dentro de este grupo de elementos son muy abundantes los denominados metales pesados.

Existe unanimidad entre la comunidad científica respecto al carácter tóxico de los metales pesados para los seres vivos. Ellos se bioacumulan entre los organismos de la cadena trófica, debido al no tener, la mayoría de éstos, una función biológica definida (Brown et al., 1999).

El impacto ambiental de los contaminantes metálicos es estrictamente dependiente de la capacidad de complejamiento de éstos y su respuesta a las condiciones fisicoquímicas y biológicas de su entorno. Los procesos de formación de complejos en medios naturales, además de los de adsorción, son responsables de que la mayor parte de los vestigios de metales pesados se acumulen en los sólidos en suspensión, incorporándose a los sedimentos, donde se presentan los mayores niveles de concentración de estos contaminantes (Buffle y Scott, 1997; Hursthouse, 2001).

Dentro de los estudios de contaminación por metales pesados en sistemas acuáticos, los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de una determinada zona. En sedimentos se pueden realizar dos

tipos de determinaciones: la concentración total de metales que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. Esta última proporciona información respecto a la biodisponibilidad en determinadas condiciones ambientales. Las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad. La fracción del metal más móvil es la absorbida como ion intercambiable lo que representa un riesgo de contaminación, debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales (Förstner, 1989; Chen et al., 1996).

Para estimar la remoción de metales pesados desde los sedimentos, bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales, es de gran utilidad determinar las diversas formas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se haya asociado (Rosental et al., 1986; Usero et al., 1997).

La estimación de la remoción de metales bajo condiciones ambientales y la asimilación potencial por los organismos son los principales objetivos para la diferenciación de las especies de los metales enlazadas a los sedimentos. Por otra parte, la biota puede interactuar a través de gran número de vías con el ambiente que le rodea, modificando el pseudo-equilibrio entre las especies químicas en las fases líquida y sólida. Cabe resaltar que los porcentajes de metales en diferentes fracciones varían de acuerdo a la magnitud de contaminación de los sedimentos y también, es resultado de las propiedades de los metales y de la competición entre la absorción y la capacidad de complejamiento (Campbell y Tessier, 1987; Vaithiyanathan et al., 1993; Chen et al., 1996).

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier et al. (1979) y ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores de especiación. Entre los diversos procedimientos existentes,

los métodos de extracciones secuenciales son los que aportan una información más significativa en la determinación de las principales fases acumulativas de los metales pesados en los sedimentos. Estas extracciones consisten principalmente en tratar sucesivamente el suelo con reactivos de grado creciente de extractabilidad: agua, disoluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelantes, reductores, oxidantes; que permitan liberar, de manera gradual, los metales en función de su capacidad de movilización: carbonatos, óxidos de hierro-manganeso, materia orgánica, metales asociados a los minerales y otros, liberando especies químicas en orden de movilidad y peligrosidad decreciente (Legret, 1993; López-Sánchez, 1993; Usero et al., 1997).

Para evaluar cualquiera de las metodologías empleadas para la extracción de metales en sedimentos es necesario disponer de estándares de referencia. Desde un punto de vista práctico, la mejor referencia posible la constituyen los materiales de referencia certificados (MRC), Un material de referencia (MR), según la guía ISO 30 (ISO, 1992), es “una sustancia que tiene una o varias de sus propiedades bien establecidas para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico, o asignar valores a un material o sistema”. Un material de referencia certificado (ISO, 1992), es aquel que tiene uno o varios de sus valores de una o más de sus propiedades aprobadas por procedimientos técnicamente válidos llevados a cabo por un organismo competente”. La principal diferencia entre un MR y un MRC es el certificado asociado al MRC emitido por un organismo competente.

Para que un cierto material pueda ser considerado como un MRC, tiene que cumplir una serie de propiedades. Las más importantes son la de ser trazable a patrones de referencia nacionales o internacionales, lo cual debe quedar perfectamente reflejado en el certificado que aporte el organismo productor. Sin embargo, la trazabilidad de un MRC exige la utilización de varios métodos independientes, es decir, que se encuentre el valor de la propiedad que se desea certificar utilizando diversos métodos analíticos cuyos principios de medida sean

completamente distintos. También, la homogeneidad es un requisito indispensable y significa que un MRC ha de presentar el mismo valor de la propiedad certificada dentro de una misma unidad y entre todas las unidades del MRC. Un MRC puede ser suficientemente homogéneo respecto a la propiedad de interés aunque no lo sea respecto a otras propiedades, siempre y cuando esta falta de homogeneidad no suponga una influencia significativa en la incertidumbre asociada a la propiedad de interés. El material debe ser estable durante las condiciones de envío, y el usuario debe conocer durante cuánto tiempo permanece estable el MRC desde su recepción y desde que se abre el recipiente (ISO, 2000a). La estabilidad tiene que referirse tanto a las propiedades certificadas como a la matriz. Algunos MRC pueden verse afectados por numerosos factores como la luz, la temperatura o la exposición a la atmósfera, por lo que el fabricante deberá indicar las condiciones de transporte, manejo y almacenamiento recomendadas para el material (ISO, 2000b). Otra propiedad muy importante es la similitud del MRC con las muestras reales, tanto en la composición de la matriz como en el valor de la propiedad a determinar. Por último, los valores certificados de la propiedad deseada en el MRC deben ir acompañados por sus valores de incertidumbre. El nivel de incertidumbre asociado también informa de la calidad de un MRC en concreto.

Los materiales de referencia para validación pueden ser preparados mediante punteado de sustancias típicas con estándares de referencias puras y certificadas u otros de estabilidad y pureza adecuadas; y también mediante muestras muy bien caracterizadas y preparadas que crean estabilidad y garantía de calidad probada en el laboratorio, estos son definidos como materiales de referencia hechos en casa o en el laboratorio (EURACHEM, 1998).

La lixiviación, definida como el fenómeno de desplazamiento de sustancias solubles o dispersables causado por el movimiento de agua en el suelo, provoca que algunas capas del suelo pierdan sus componentes nutritivos, se vuelvan más ácidos y,

a veces, también se origina toxicidad. Otro efecto de este proceso natural se produce cuando determinadas concentraciones de sustancias y componentes tóxicos que se encuentran en el suelo, al entrar en contacto prolongado con el agua, se difunden afectando al entorno (Kalbitz y Wennrich, 1998). Sin embargo, basado en ese proceso natural de lixiviación se pueden extraer los componentes tóxicos de los sedimentos de desechos producidos por las actividades industriales. Para ello, es necesario determinar las condiciones mecánicas, químicas y económicas que produzcan una disolución máxima de la sustancia tóxica y se obtengan también utilidades comerciales (Boronat, 2001).

En la actualidad, la tendencia, aunque lenta, es sustituir progresivamente en los procesos industriales algunos metales pesados potencialmente tóxicos por otros materiales inocuos (Wilson et al., 2005). En la industria automotriz se estima en 40 000 toneladas/año la cantidad de lodos industriales generados y la mayoría contienen sustancias químicas y metales pesados peligrosos (Araya, 2002). Para dar un tratamiento y disposición final a este tipo de residuos se puede optar por algunas de las tecnologías disponibles para el tratamiento de desechos peligrosos, entre las que se destaca: descomposición térmica, fusión en plasma, inmovilización y relleno sanitario controlado (Velasco et al., 2004).

Todos los métodos mencionados requieren de una gran inversión inicial en la construcción de la infraestructura requerida para llevar a cabo el tratamiento. Por su parte, la inmovilización con materiales cementales requiere sólo de una mezcladora de cemento como infraestructura o equipo y se puede hacer el tratamiento in situ, ex situ, en planta e incluso en sistema móvil. Esta tecnología es aplicable al tratamiento de desechos tóxicos por sus niveles de metales pesados, otras especies inorgánicas y, recientemente, ha sido utilizado para el tratamiento de algunas sustancias orgánicas (Wiles, 1997; Harada, 2005).

El término general “inmovilización” incluye métodos físicos y químicos y materiales variados, como cemento, silicatos, termoplásticos y polímeros orgánicos, tanto para solidificar como para estabilizar los residuos (Wilson et al., 2005).

La estabilización es un término general para describir técnicas o métodos mediante los cuales los residuos peligrosos son convertidos en una forma más estable. Normalmente, esto se logra mediante la adición de reactivos que mejoran el manejo y las características físicas del residuo, disminuyen la superficie a través de la cual se puede dar la liberación de los contaminantes, limita la solubilidad de cualquier contaminante presente en el residuo y finalmente reduce la toxicidad de los contaminantes (Shi y Spence, 2004).

La solidificación se refiere a las técnicas que inmovilizan los residuos en una masa sólida. Esta masa puede ser el residuo original o el previamente estabilizado. La adición de reactivos facilita la solidificación de dicha masa con mayor resistencia, menor comprensibilidad y menor permeabilidad (Shi, 2004).

Un proceso eficaz de inmovilización es aquél donde los potenciales agentes contaminantes son retenidos con éxito en una estructura de residuos estabilizados o solidificados y aislados del ambiente, haciéndolos inadecuados para la lixiviación (Wilson et al., 2005).

Este método es definido como remediación y permite reducir la movilidad de los tóxicos, entre ellos los metales pesados, impidiendo su incorporación a la cadena trófica y la contaminación de las reservas hídricas. Asimismo, brinda la opción de reutilizar los subproductos obtenidos y es una manera de controlar el problema de contaminación ambiental de las empresas (LaGrega et al., 1996).

Actualmente, se observa una creciente preocupación por la protección del ambiente, como resultado del vertiginoso avance de la globalización del comercio mundial; lo cual ha dado origen a la creación de herramientas de protección que permitan asegurar el ecosistema basándose en un esquema de estándares ambientales.

La Norma ISO14001 proporciona a las organizaciones elementos para un Sistema de Gestión Ambiental que permita lograr y demostrar un desempeño ambiental válido por el control del impacto de sus actividades, productos y servicios sobre el ambiente, tomando en cuenta su política ambiental y sus objetivos. El Sistema de Gestión Ambiental conforme a la norma ISO14001 está orientado a la mejora del desempeño ambiental, a través de la prevención, reducción o eliminación de los impactos ambientales (Roberts y Robinson, 2003).

De acuerdo con lo planteado, con esta investigación se pretendió disminuir los niveles de toxicidad generados por los metales pesados en los lodos de aguas residuales originados por la industria automotriz, a través de los procesos de lixiviación y estabilización, con la posibilidad de que el producto resultante sea reutilizado, ya sea para ser incorporado a los suelos o como parte de material de construcción.

CAPÍTULO I.

METODOLOGÍA

Una de las etapas de un proceso de purificación de aguas residuales, consiste en la remoción del contenido de sólidos suspendidos en el agua tratada. En la industria automotriz esta remoción se lleva a cabo mediante la adición de un agente coagulante ($Al_2(SO_4)_3$), el cual aglutina y sedimenta los sólidos disueltos en el agua. Al sedimentarse, éstos sólidos forman lodos. Estos lodos tienen un alto contenido de humedad, gran cantidad de materia orgánica y, en ocasiones metales pesados y otras sustancias contaminantes. Están constituidos principalmente por materiales orgánicos producidos durante el tratamiento de aguas residuales, luego son trasladados al sector filtro prensa para extraerle la mayor cantidad de agua y depositar el lodo en los contenedores para llevarlos al área de almacenamiento de desechos tóxicos de la industria automotriz.

1.1 Sitio de muestreo

Las muestras fueron tomadas en la industria automotriz TOYOTA C.A, en el área de almacenamiento de desechos tóxicos, con un nucleador de policloruro de vinilo (PVC) de 1 m de largo en cada uno de los envases contenedores de lodos en el centro de éstos y a una profundidad de 60 a 80 cm, aproximadamente, dependiendo de la cantidad de lodo y del número de envases que se produjeron, el muestreo se realizó semanalmente durante el tratamiento de las aguas residuales, tomándose un total de 26 muestras desde 13-05-06 hasta 28-02-07 (tabla A1). Cada muestra de lodo se homogeneizó y se sometió a secado para luego tomar la cantidad estipulada para los análisis respectivos.

1.2 Determinación de Humedad

Se pesaron 5 g de muestra de lodo por triplicado en un crisol de porcelana, previamente tarado y se sometió a secado en una estufa durante 24 horas a una temperatura de 80°C, se dejó enfriar y se pesó nuevamente. La diferencia de peso se expreso como porcentaje de humedad.

1.3 Determinación de pH

Se tomó una cantidad de muestra de lodo de aproximadamente 1 g, se colocó en un beaker y se disolvió en agua destilada mediante agitación constante durante 30 minutos, después se midió el pH de la solución con un pHmetro modelo GLP 22.

1.4 Determinación de la concentración total de Cd, Pb, Ni y Zn por digestión ácida

Método de APHA (1992)

Se pesó 1,00 g de sedimento seco y se le añadieron 10 ml de una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico en una proporción 3:1; esta mezcla se dejó en digestión a 80°C por un lapso de 4 horas. Luego se filtró con papel Whatman 542 recogiendo los filtrados en balones aforados de 25 ml.

Método de Carmody (1989)

Se pesó 1,00 g de sedimento seco y se le añadieron 10 ml de una mezcla de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno 30% en una proporción 3:1; esta mezcla se dejó en digestión a 80°C por un lapso de 4 horas. Luego se filtró con papel Whatman 542 recogiendo los filtrados en balones aforados de 25 ml.

Las concentraciones de los metales se determinaron por espectroscopia de absorción atómica, midiendo la absorbancia del blanco, patrones y muestras a las longitudes de onda características de cada metal, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo Analyst 100, de doble haz con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio.

Se preparó un material de referencia, con la unión de todas las muestras tomadas a la salida de planta de tratamiento de aguas residuales, de esa unión se prepararon 15 alícuotas. Ese material de referencia fue utilizado para evaluar dos métodos para extraer los metales pesados, el método de APHA (1992) y el método de Carmody (1989). El método que dió el mejor resultado, de acuerdo a los gráficos de caja (Freund et al., 1992), fue el seleccionado para ser aplicado para la determinación de cada metal.

1.5 Extracción secuencial de metales pesados en sedimentos (Tessier et al., 1979)

Para evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados solamente se utilizaron las 4 primeras fases geoquímicas denominadas operacionalmente:

Metales intercambiables o biodisponibles (Fracción 1): Es la fase donde se extraen los metales pesados que se encuentran adsorbidos electrostáticamente a los sitios cargados de las partículas de sedimento. La extracción se realizó pesando 1,00 g de muestra en un erlenmeyer de 250 ml y se mezcló con 10 ml de acetato de amonio 1 mol/l a un pH neutro. Posteriormente se colocó en agitación constante durante 2 horas.

Metales unidos a los carbonatos (Fracción 2): Se les considera como una fase diluyente de metales pesados en el medio acuático. Para ello al residuo de la etapa

anterior se le agregó 10 ml de acetato de sodio 1 mol/l a pH de 5 y se colocó en agitación constante durante 5 horas.

Metales asociados a la materia orgánica (Fracción 3): Es la fase donde la materia orgánica, constituye uno de los sustratos sólidos geoquímicos más importantes del medio, capaces de incorporar metales pesados en los diferentes medios acuáticos, particularmente en complejos de alta estabilidad molecular, controlando así la concentración de los metales en los sedimentos. Al sólido obtenido en la parte anterior se le agregó 3 ml de ácido nítrico 0,02 mol/l y 5 ml de peróxido de hidrógeno al 30%, se ajustó el pH a 2 y 85°C. Se adicionó nuevamente 3 ml de peróxido de hidrógeno al 30% y se mantuvo a 85°C, durante 5 horas. Después de enfriarse se añadió 5 ml de acetato de amonio 3,2 mol/l con ácido nítrico al 20% (V/V) y se agitó durante 30 minutos.

Fracción residual (Fracción 4): Es la que puede contener principalmente minerales primarios y secundarios, los cuales pueden retener a los metales en su red cristalina. Corresponde a los metales asociados a especies de las cuales no pueden separarse en las fracciones anteriores. Para el análisis de los metales correspondientes a esta fracción se determinó primero los metales totales y por diferencia de las extracciones anteriores se conoció la fracción residual.

Cada fracción se filtró y se recogió en balones aforados de 25 ml y se mantuvo el mismo papel de filtro en cada fracción sucesiva (Tessier et al., 1979; Förstner y Wittmann, 1983).

1.6 Determinación de metales pesados por lixiviación según Norma COVENIN (1998)

El proceso de lixiviación consiste en un método fisicoquímico que comprende operaciones de filtración para separar las fases sólidas y líquidas y la extracción de las sustancias tóxicas solubles en un solvente acuoso, obteniéndose, al final, un extracto líquido contentivo de las sustancias disueltas en el fluido de extracción (Figura 1).

Se tomaron aproximadamente 100 g de muestra para cada análisis y se colocaron en un recipiente de extracción, diseñados para permitir que el extracto sea filtrado sin pasos intermedios, y sin necesidad de abrirlos después de iniciada la extracción. Dependiendo de si las muestras contenían o no componentes volátiles se le agregaron 1 l de uno de los dos fluidos que se describen a continuación:

Fluido N° 1: A 250 ml de agua destilada se le agregaron 5,7 ml de ácido acético glacial y luego se le añadieron 64,3 ml NaOH 1 mol/l y se completó hasta 1 l con agua destilada. El pH del fluido logrado fue de 4,93.

Fluido N° 2: A 500 ml de agua destilada se le agregaron 5,7 ml de ácido acético glacial y se completó hasta 1 l con agua destilada. El pH del fluido fue de 2,86.

Para componentes volátiles se usó el fluido 1. Para componentes no volátiles se procedió de la siguiente manera:

1. Se tomó una alícuota de 5 g de muestra de sólido seco y se le añadieron 96,5 ml de agua destilada y se cubrió con un vidrio de reloj. Se agitó vigorosamente con un agitador magnético durante 5 minutos. Se midió el pH de la solución.

2.Si el pH fue menor que 5 se utilizó el fluido 1.

3.Si el pH fue mayor de 5, se le añadieron 3,5 ml de HCl 1 mol/l y se cubrió con un vidrio de reloj y se dejó reposar por 1 minuto; se calentó la solución a 50°C por 10 minutos, se esperó a que se enfriara la solución a temperatura ambiente.

Figura 1. Equipo de extracción sólido-líquido (Lixiviador) ubicado en el Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná.



4.Se midió el pH de la solución. Si fue menor que 5 se utilizó el fluido 1, si fue mayor de 5 se usó el fluido 2.

Una vez seleccionado el fluido de extracción se cerró herméticamente el recipiente. Se colocó el recipiente en un aparato de agitación rotatoria por un período de 18 horas. Una vez finalizada la agitación, se filtró la muestra y al líquido obtenido (lixiviado) se le midió el pH.

Se tomó una pequeña alícuota para verificar si se producía precipitado al acidificarla con ácido nítrico hasta pH menor de 2. En caso de no formarse precipitado, se acidificó todo el extracto; si se formó precipitado no se acidificó sino que se hicieron las determinaciones tan pronto como fue posible. El extracto, acidificado o no, se colocó en un recipiente cerrado y se mantuvo refrigerado a 4°C hasta que se efectuaron los análisis correspondientes (Normas COVENIN Decreto 2635, 1998).

Después de realizado los análisis respectivos se aplicó el método de estabilización/solidificación como técnica de remediación mediante pruebas de ensayo utilizando cemento para la retención o estabilización de los metales tóxicos provenientes del lodo. Para ello se utilizaron las siguientes composiciones: Composición A: arena (21%), arcillo (7%), cemento (57%) y lodo (14%); Composición B: arena (29%), arcillo (7%), cemento (43%) y lodo (21%). Esa selección de composición se hizo de acuerdo a los criterios de ingeniería civil para la elaboración de ladrillos. Luego los ladrillos, secados a temperatura ambiente, fueron sometidos a un nuevo proceso de lixiviación para evaluar la eficiencia del método de estabilización (Shively et al., 1986).

CAPÍTULO II.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y la discusión presentados a continuación son los obtenidos con la aplicación de la metodología expuesta anteriormente. En ese mismo orden, se presentan los de pH, humedad de los sedimentos y los de la evaluación de las metodologías usadas para determinar metales Cd, Pb, Ni y Zn, usando un material de referencia hecho en casa. De esa evaluación, se seleccionó el mejor método para extraer los metales mencionados. Luego, se expresan los resultados y discusión de la especiación y, por último, los de la capacidad de movilización de los metales mediante lixiviación y los de la estabilización como técnica de remediación de suelos.

2.1 pH

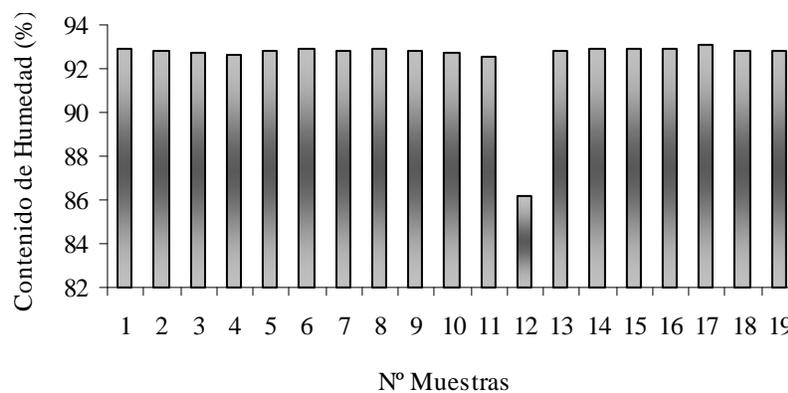
El pH in situ de las muestras de lodos tomados en la empresa Toyota, presentó un promedio de $7,60 \pm 0,01$, indicando una reactividad ligeramente alcalina. Esto se debe al uso de Ca(OH)_2 empleado para estabilizar el pH del agua a valores entre 7 y 8 unidades ya que el empleo de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante tiende a disminuir el pH del agua (Kemmer, 1989). Es necesario determinar el pH de la muestra antes de su posterior análisis, puesto que esto podría indicar cuáles metales tendrán mayor tendencia a mineralizarse y cuáles permanecerán en forma de precipitados (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As,...) (Handreck, 1994).

2.2 Humedad

En la Figura 2, se presentan los valores obtenidos para el porcentaje de humedad en el material preparado, observándose que las muestras de lodos, a

excepción de la muestra 12, presentaron un contenido de humedad, superior al 92%, infiriéndose que la estructura de la mayoría las submuestras analizadas de sedimento fue similar. Estos resultados indican la gran capacidad absorbente de este material para retener dentro de su estructura soluciones acuosas y todas aquellas sustancias que son solubles en agua. Debido a la elevada cantidad de agua, el material requirió un proceso de secado más prolongado, pero a una temperatura adecuada (60°C) para evitar la volatilización de los metales analizados (Cd, Pb y Zn) (Castells, 2005).

Figura 2. Porcentaje de humedad de la muestra de lodo.



2.3 Material de referencia hecho en casa

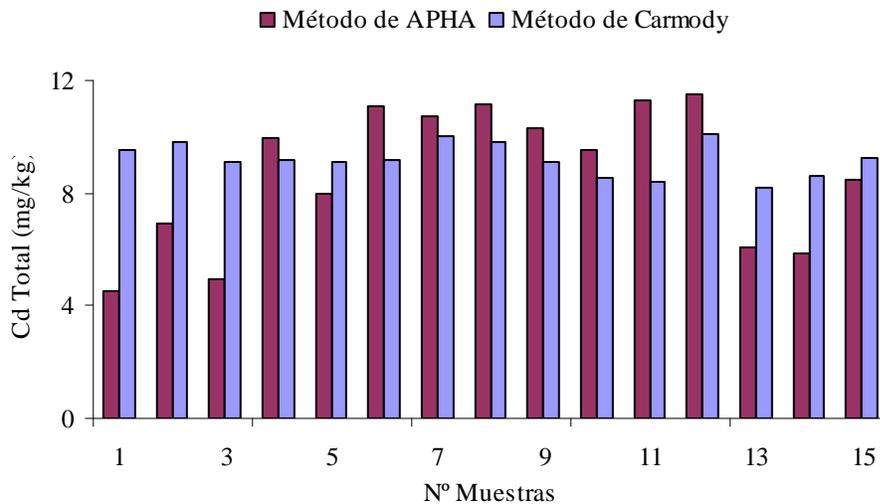
En vista de la dificultad para disponer de materiales de referencia certificados cuya matriz sea en cierta forma similar al material analizado, además de lo costoso de los mismos, se propuso preparar un material de referencia hecho en casa para evaluar los métodos de extracción de los metales pesados Cd, Pb, Ni y Zn y seleccionar el más adecuado (Brookman y Walker, 1997). Para ello, se procedió a definir la distribución y simetría de los datos de extracción de dos métodos seleccionados, Carmody (1989) y APHA (1992), para cada uno de los metales, en un tipo de gráfico

de caja que delimitan el 95% central de los datos (Freund et al., 1992), usando Statgraphics plus, versión 4.1.

2.3.1 Cadmio

En la Figura 3, se presenta el contenido de cadmio en las muestras de referencia, obteniéndose concentraciones mínimas y máximas de 4,52 y 11,47 mg/kg para la digestión HNO₃/HCl, APHA (1992) y de 8,16 y 10,07 mg/kg para la digestión HNO₃/H₂O₂, Carmody (1989).

Figura 3. Concentración de Cd total (mg/kg) para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.



Los resultados obtenidos para cadmio usando el método APHA (1992) no presentan una distribución normal, en cuanto a los valores de concentración; además, la moda, la mediana y la media de las muestras son muy distintas. En este caso, para normalizar la distribución de estos valores se aplicó logaritmo a los valores obtenidos.

Sin embargo, para el método propuesto por Carmody (1989) los valores obtenidos se encuentran dentro de una distribución normal, obteniéndose la media y la mediana con valores muy similares, indicando normalidad en los datos.

Los valores de la media para APHA (1992) y Carmody (1989) fueron 8,69 y 9,19 mg/kg, respectivamente; una mediana de 9,54 mg/kg para APHA (1992) y 9,16 mg/kg para Carmody (1989). Mientras que, para los dos métodos la moda no existe. La moda es el valor que más se repite; en este caso no existe porque entre los resultados experimentales no se repitió ningún valor indicando la presencia de resultados no homogéneos. De acuerdo a los resultados de la desviación estándar y desviación estándar relativa o coeficiente de variación, usando APHA (1992) se obtuvo 2,47 mg/kg y 28,3%, respectivamente y 0,59 mg/kg y 6,4% para Carmody (1989). Siendo este último método el que presenta menor variación de los datos y poca variabilidad.

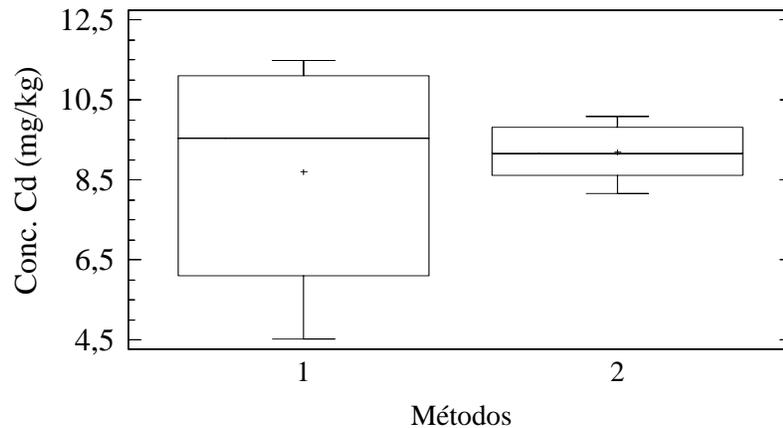
De acuerdo con estos resultados, el cadmio se encuentra en el lodo en pequeñas cantidades. Esto se debe a que dicho metal está presente como inevitable subproducto de las adiciones de zinc y plomo de las áreas de producción, las cuales descargan agua residual hacia el sistema de tratamiento, específicamente de las áreas de fosfato, lijado húmedo y pintura de fondo. Además, este metal se utiliza para proteger al hierro contra los agentes corrosivos y como aleación en la industria automotriz.

En la Figura A1 (apéndice), se muestra la curva de calibración del cadmio, la cual resultó con una linealidad aceptable ($R^2 = 0,9983$), con una pendiente de 0,112 abs/conc, en correspondencia a lo establecido por la Ley de Beer, a medida que aumenta la concentración se incrementa la absorbancia. Con los valores obtenidos de la calibración se determinó el límite de detección para cadmio y para cada método, de acuerdo a lo establecido por Curie (1999). Los límites de detección obtenidos son los siguientes: 0,037 mg/l para APHA (1992) y 0,024 mg/l para Carmody (1989). Estos

valores son más altos al reportado por el fabricante del equipo para este metal (0,0008 mg/l) usando la Espectrofotometría de Absorción Atómica a la llama. Según APHA (1992), define el límite de detección como la menor cantidad o menor concentración de analito que puede ponerse en evidencia en el equipo por encima del ruido en un procedimiento. De lo mencionado, el método propuesto por Carmody (1989) (digestión HNO₃/H₂O₂) presenta el menor valor de límite de detección.

La Figura 4 ilustra la distribución y simetría de los datos obtenidos de Cd. Este tipo de gráfico se conoce como gráfico de caja, consiste en un rectángulo (caja) en el que se concentran el 50% central de los datos, el cual está constituido por un segmento horizontal que indica donde se posiciona la mediana, tiene como extremos los valores máximos y mínimos, ubicados en la parte superior e inferior de la caja llamados bigotes que delimitan el 95% central de los datos (Freund et al., 1992). El propósito de los gráficos de caja consiste en brindar un mayor conocimiento de la forma en que se distribuyen los datos y proporciona información con respecto a la simetría o asimetría de la distribución. Si la variable es simétrica, la mediana se encontrará en el centro de la caja y si esta coincide con la media (+) indica normalidad de los datos. La siguiente figura muestra el comportamiento gráfico del Cd para los métodos de digestión propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989), deduciéndose que el método más adecuado para la extracción de Cd es el propuesto por Carmody (1989), debido a que el valor promedio obtenido por este método es el más próximo al valor de la mediana arrojada por el método, indicando simetría y normalidad de los datos. Además, el coeficiente de variación obtenido para este método resultó menor. Por otro lado, el método propuesto por Carmody (1989) es el más selectivo, debido a que se emplea H₂O₂ para la oxidación de la materia orgánica, el cual puede ser determinante para la lograr una mejor extracción de cadmio del lodo.

Figura 4. Distribución y simetría de los datos de Cd para los métodos, (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).



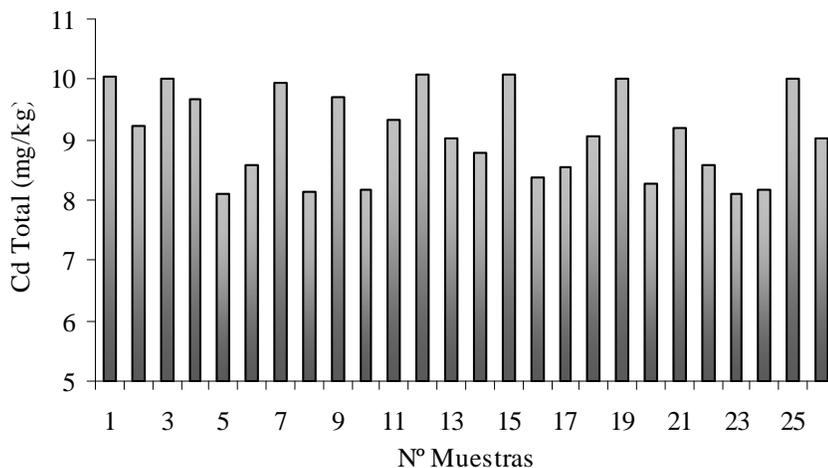
Con el fin de conocer la toxicidad de estas muestras y su posible aporte contaminante al ambiente y daños a la salud se determinaron las concentraciones totales de los metales en estudio, mediante el método de extracción seleccionado usando el material de referencia casero elaborado con la misma matriz de la muestra.

Todos los resultados obtenidos para los niveles de metales analizados en esta investigación se compararon con la Norma 503 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos Estándares para la Aplicación y Disposición de Lodos de Aguas Residuales (USEPA, 2000), Norma Oficial Mexicana para el Manejo de lodos no peligrosos generados en plantas de tratamiento de aguas (NOM-004-SEMARNAT-2002) y Norma COVENIN Decreto N° 2635 para el Control y recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos, en la mezcla de lodos con suelos para su confinamiento (Art. 49) y esparcimiento (Art. 50) (tablas A7, A8 y A9, respectivamente).

De acuerdo con los resultados obtenidos con el material de referencia establecido, se determinó que el método más adecuado para la determinación de Cd

es el propuesto por Carmody (1989), digestión con HNO₃/H₂O₂. Los resultados se muestran en la Figura 5, observándose un promedio de 9,08 mg/kg; las concentraciones de cadmio en las muestras de lodos son prácticamente parecidas a las obtenidas para el material de referencia indicando homogeneidad en los resultados obtenidos en las muestras.

Figura 5. Contenido de Cd total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO₃/H₂O₂.

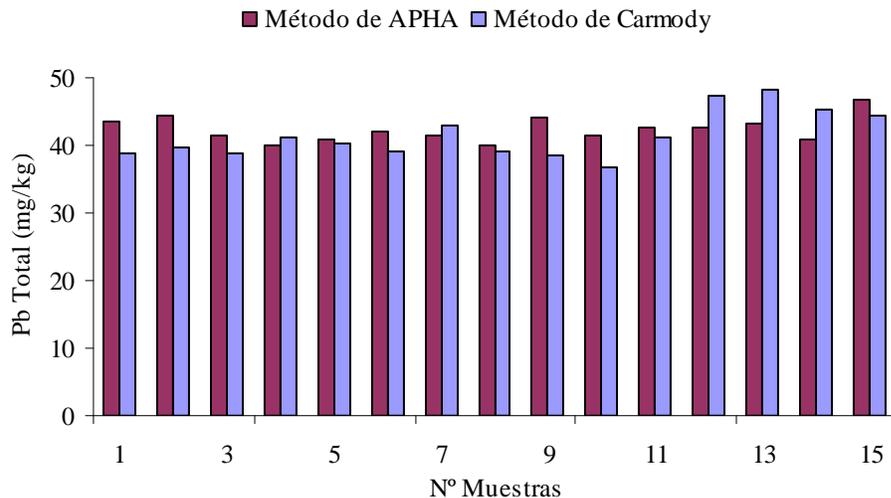


Al comparar las concentraciones obtenidas para este metal con las de las normativas consultadas, se deduce que los valores están por debajo de los límites permitidos por el NOM-004 (39 mg/kg), EPA 503 (85 mg/kg) y Art. 49 del Decreto N° 2635 (10 mg/kg), aunque no para el Art. 50 de este decreto, referida al esparcimiento de este metal en suelos, puesto que el valor obtenido está por encima del establecido (8 mg/kg).

2.3.2 Plomo

En la Figura 6, se presenta el contenido de plomo en las muestras de referencia, obteniéndose unas concentraciones mínimas y máximas de 39,99 y 46,69 mg/kg para APHA (1992) y de 36,81 y 48,36 mg/kg para Carmody (1989).

Figura 6. Concentración de Pb total (mg/kg) para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.



De la distribución de los datos de plomo obtenidos por los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989), se observa que este metal presenta una distribución normal puesto que los valores de la media y la mediana de los resultados obtenidos para el método de APHA (1992) son similares. Sin embargo, para Carmody (1989) si difieren entre ellos. Los promedios obtenidos son 42,39 y 41,49 mg/kg para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989), respectivamente; una mediana de 42,09 mg/kg en APHA (1992) y 40,28 mg/kg para Carmody (1989). Mientras, que no se registró valores para la moda para ninguno de los métodos, no

hay valores que se repitan. La desviación estándar y desviación estándar relativa o coeficiente de variación obtenidas son: 1,81 mg/kg y 4,3% para APHA (1992); 3,46 mg/kg y 8,3% para Carmody (1989), indicando poca dispersión y variabilidad de los datos para el método propuesto por APHA (1992).

Estas concentraciones de plomo, aunque no muy elevadas, son consecuencia de los procesos llevados a cabo en la industria automotriz, con residuales procedentes de las áreas tanques de gasolina, en la limpieza de unidades con desengrasantes en el área de fosfato, en la electrodeposición catódica, pintura de fondo, lijado húmedo, pintura de esmalte, vehículos ensamblados y motores.

En la Figura A2 (apéndice), se observa una linealidad aceptable ($R^2 = 0,9988$) en la curva de calibración del plomo, con una pendiente de 0,007 abs/conc y un límite de detección de 0,035 mg/l para APHA (1992) y de 0,008 mg/l para Carmody (1989). Tomando como referencia el límite de detección reportado por el fabricante del equipo (0,006 mg/l), el método de APHA (1992) presenta un valor aproximadamente 4 veces mayor.

Por otra parte, en la Figura 7, se observa que el método más apropiado para la extracción de Pb es el propuesto por APHA (1992), debido a la poca desviación estándar entre los valores de plomo y el valor de la mediana es ligeramente similar al valor de la media. Esto puede indicar que el HCl junto con HNO₃ extrae con mayor facilidad el Pb presente en las muestras de lodo, como se puede observar en la figura y que para este método se muestra mayor simetría y normalidad de los datos.

La determinación de plomo se realizó aplicando el método establecido por APHA (1992) digestión con HNO₃/HCl, indicado en el material de referencia como el más adecuado para su determinación. El comportamiento de este metal se puede

observar en la Figura 8, en ésta se observa un promedio de 42,34 mg/kg para el metal, máximos y mínimos de 46,68 y 39,26 mg/kg, respectivamente.

Figura 7. Distribución y simetría de los datos de Pb para los métodos. (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).

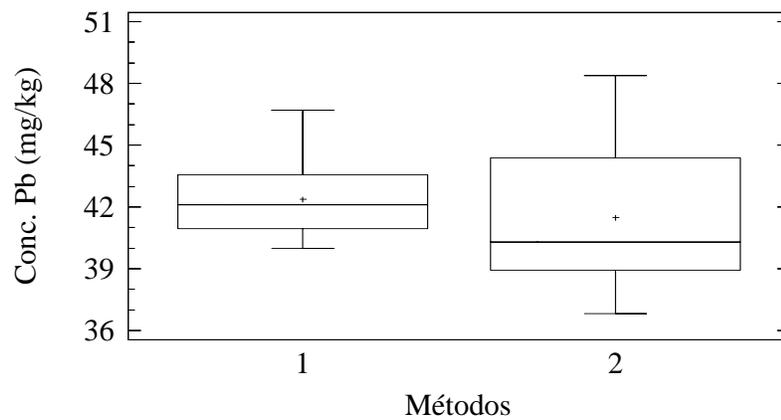
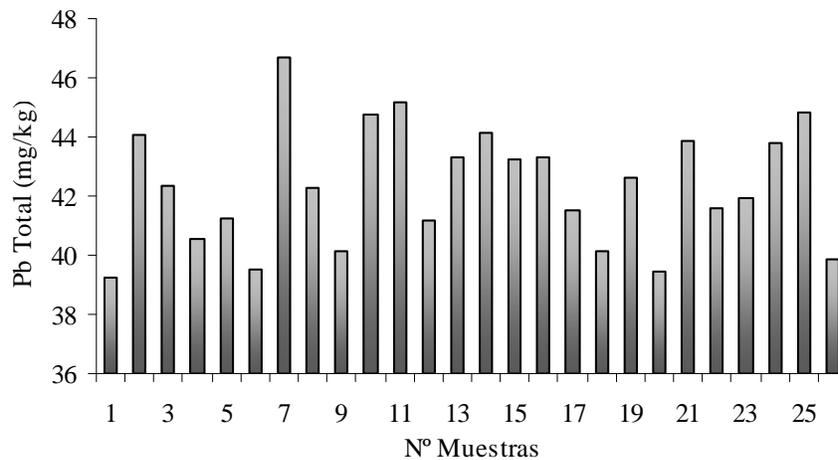


Figura 8. Contenido de Pb total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO₃/HCl.



Las concentraciones de Pb obtenidas son mucho mayores a las de Cd, esta variación puede deberse a que los residuales que son descargados a la planta de tratamiento de aguas poseen mayor concentración de plomo que de cadmio. La razón es que durante los procesos de producción se utilizan una serie de productos; por ejemplo, la pintura ya, sea de esmalte o de fondo, posee plomo, además del aporte del área de tanques de gasolina, que pueden estar incidiendo en las altas concentraciones de plomo obtenidas.

Comparando las concentraciones de Pb con las normativas consultadas, se infiere que estos valores están por debajo de los límites establecidos por estas normativas (300 mg/kg para Norma Oficial Mexicana, 840 mg/kg para EPA 503, 500 y 150 mg/kg para los artículos 49 y 50 del Decreto N° 2635, respectivamente), por lo que pueden disponerse para cualquier fin, sin representar riesgo de contaminación por este metal.

2.3.3 Níquel

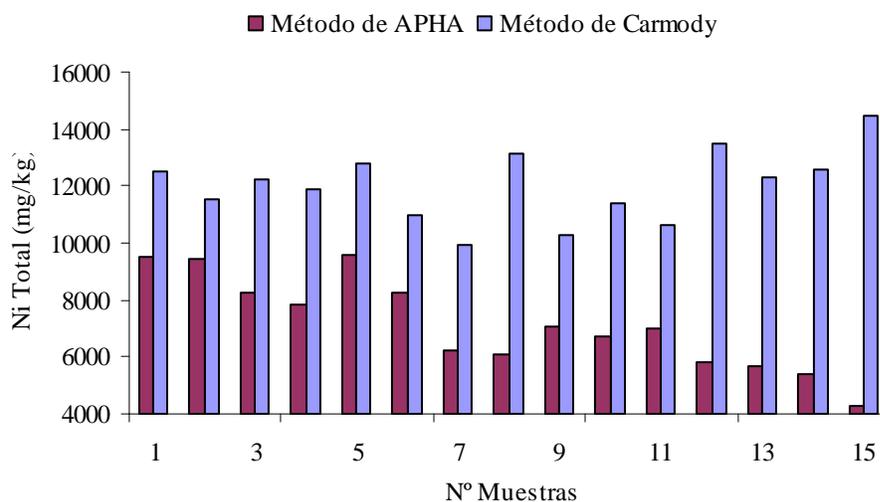
En la Figura 9, se presenta el contenido de níquel en las muestras de referencia, obteniéndose concentraciones mínimas y máximas de 4307 y 9556 mg/kg para APHA (1992) y de 9920 y 14481 mg/kg para Carmody (1989), observándose que hay gran variación entre los resultados arrojados por los diferentes métodos de extracción aplicados.

Los resultados obtenidos para Ni no presentaron una distribución normal, debido a que los valores de la moda, mediana y media de las muestras son distintos, obteniéndose media con valores de 7144 y 12011 mg/kg para APHA (1992) y Carmody (1989), respectivamente; una mediana de 7010 mg/kg para APHA (1992) y de 12215 mg/kg para Carmody (1989). Mientras que no se registraron valores para la moda para ninguno de los métodos. Los valores de desviación estándar y desviación

estándar relativa o coeficiente de variación son: 620 mg/kg y 22,7% para APHA (1992); 1250 mg/kg y 10,4% para Carmody (1989).

Las altas concentraciones de este metal en la muestra ocurren debido a que éste es uno de los componentes principales de las sales de fosfato utilizadas en la etapa de electrodeposición, en la prelimpieza y en el fosfatado, en el área de electrodeposición catódica, en el lijado húmedo y en los motores; se encuentra, además, en las aleaciones y es usado en las piezas de automóviles, como ejes, cigüeñales, engranajes, llaves, varillas, pistones, válvulas, en repuestos de maquinarias y en placas para blindajes. Por lo tanto, es de esperar que se encuentren en altas cantidades en los lodos provenientes del sistema de tratamiento de aguas residuales de la industria automotriz.

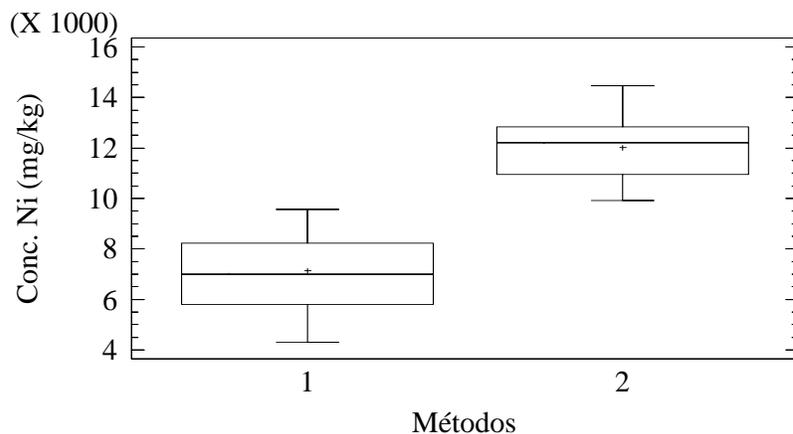
Figura 9. Concentración de Ni total (mg/kg) para los métodos propuestos por APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.



En la Figura A3 (apéndice), se observa que la curva de calibración para níquel presenta linealidad con un factor de correlación igual a 0,9992 con una pendiente de 0,017 abs/conc; obteniéndose un límite de detección de 0,038 mg/l para APHA (1992) y de 0,014 mg/l para Carmody (1989). El método de Carmody (1989) es el que más se ajusta al reportado por el fabricante del equipo (0,015 mg/l).

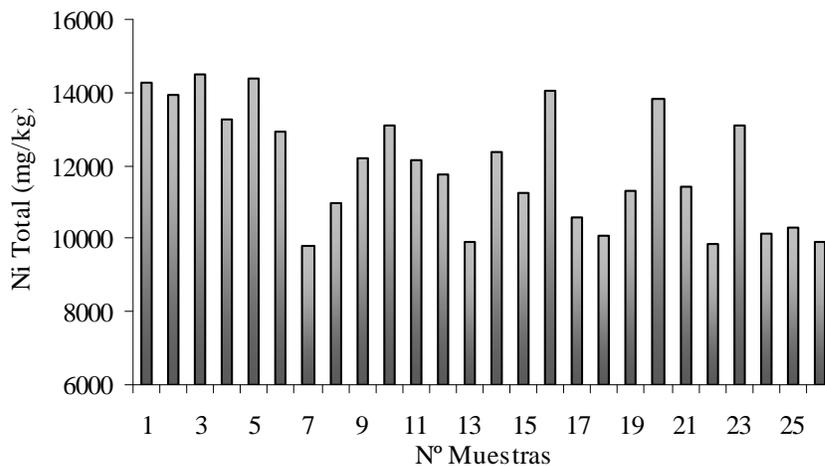
En cuanto a la Figura 10, refleja la comparación de la mediana y el promedio para cada uno de los métodos, el más adecuado es el propuesto por Carmody (1989) debido a que valor de la media está muy próximo al valor de la mediana obtenido para este metal, y el coeficiente de variación obtenido para este método refleja la menor dispersión de los resultados, con respecto al promedio. Aunque en la gráfica se observa que el método propuesto por APHA (1992) también se puede aplicar para determinar este metal, debido a la similitud de los valores de la media y la mediana y a la simetría y normalidad en los datos observados en la figura. Debido a que el valor promedio de níquel usando el método de Carmody (1989) es mayor que el de APHA (1992), se puede inferir que el uso del H₂O₂ permite extraer con facilidad el níquel asociado a la matriz del lodo.

Figura 10. Distribución y simetría de los datos de Ni para los métodos. (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).



Al igual que para el Pb, el método seleccionado, de acuerdo con los resultados usando el material de referencia para la determinación del Ni, fue el método de Carmody (1989). Los resultados se pueden observar en la Figura 11, en ésta se reflejan valores máximos de 14476 y 14397 mg/kg para las muestras 3 y 5, respectivamente, y mínimos 9825 y 9875 mg/kg para las muestras 7 y 22, respectivamente, con un promedio de 11976 mg/kg, valor parecido al reportado en el material de referencia, corroborando de validez de los resultados obtenidos y del método aplicado.

Figura 11. Contenido de Ni total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO₃/H₂O₂.

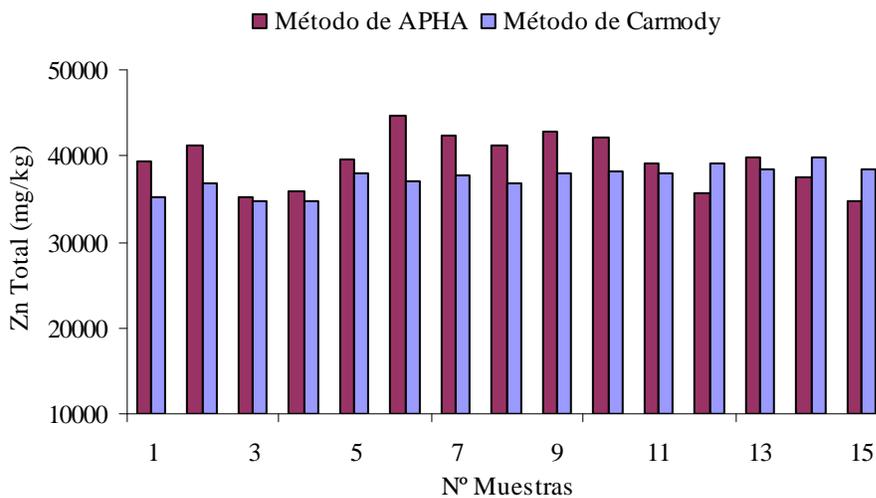


Comparando las concentraciones obtenidas para este metal con las normativas consultadas, éstas se encuentran muy por encima de los límites establecidos (420 mg/kg para Norma Oficial Mexicana y para EPA 503, 5000 y 3000 mg/kg para los artículos 49 y 50 del Decreto N° 2635, respectivamente), por lo que no pueden ser utilizados con ningún fin, a menos que estos lodos se traten previamente, de tal manera que se pueda reducir este contaminante o su acción tóxica.

2.3.4 Zinc

En la Figura 12, se presenta el contenido de zinc obtenido para las muestras de referencia analizadas, obteniéndose concentraciones mínimas y máximas de 36644 y 44175 mg/kg para APHA (1992) y de 34662 y 39725 mg/kg para el método propuesto por Carmody (1989), observándose muy poca variación entre los resultados arrojados por los diferentes métodos de extracción empleados.

Figura 12. Concentración de Zn total (mg/kg) para los métodos propuestos APHA (1992) y Carmody (1989) en función de las muestras de referencia.



En la distribución de los resultados se observa que los datos provenientes de los métodos propuestos por APHA muestran una distribución normal, puesto que los valores de la media y la mediana de la muestra son ligeramente parecidos entre ellos. Los valores para APHA (1992) fueron entre 39406 y 39613 mg/kg; 37419 y 37938 mg/kg para Carmody (1989). Se puede observar que no se registraron valores para la moda para ninguno de los métodos antes mencionados, obteniéndose, además, una

desviación estándar y desviación estándar relativa o coeficiente de variación de 3092 mg/kg, 7,8% para APHA (1992) y de 1532 mg/kg, 4,1% para Carmody (1989).

Las altas concentraciones de zinc presentes en la muestra se deben a que dicho metal, junto con el níquel, es un componente principal del proceso de electrodeposición presente en las áreas de fosfato, pintura de fondo, lijado húmedo. Además, se usa como capa protectora o galvanizador para el hierro y el acero y como componente de distintas aleaciones.

En la Figura A4 (apéndice), se puede apreciar la curva de calibración del zinc en la cual también se presenta una linealidad con un factor de correlación igual a 0,9998 y una pendiente de 0,086 abs/conc, obteniéndose así un límite de detección de 0,068 mg/l en APHA y 0,005 mg/l para Carmody, los cuales son diferentes al reportado por el fabricante para este metal usando la espectrofotometría de absorción atómica (0,0015 mg/l).

En cuanto a la Figura 13, se infiere que el método propuesto por APHA (1992), a pesar de que este refleja mayor dispersión de los datos, en comparación con el otro método, resultó ser el más adecuado para la extracción de zinc, debido a que el valor de la media obtenido para este metal está muy próximo al valor de la mediana, los valores se encuentran mejor distribuidos.

Para el Zn el método seleccionado como el más adecuado en el material de referencia es el de APHA (1992), digestión con HNO₃/HCl. El contenido de este metal en los lodos analizados se puede observarse en la Figura 14, con un valor promedio de 39193 mg/kg, valor ligeramente similar al obtenido para el material de referencia, indicando validez del método aplicado.

Figura 13. Distribución y simetría de los datos de Zn para los métodos. (1) APHA (1992) y (2) Carmody (1989).

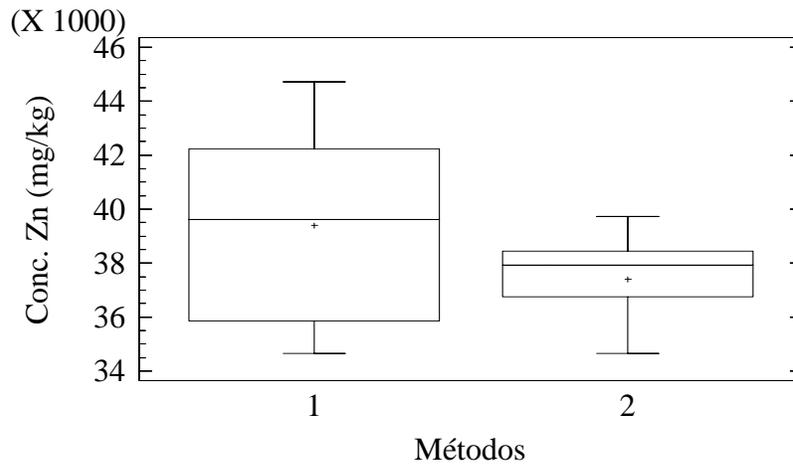
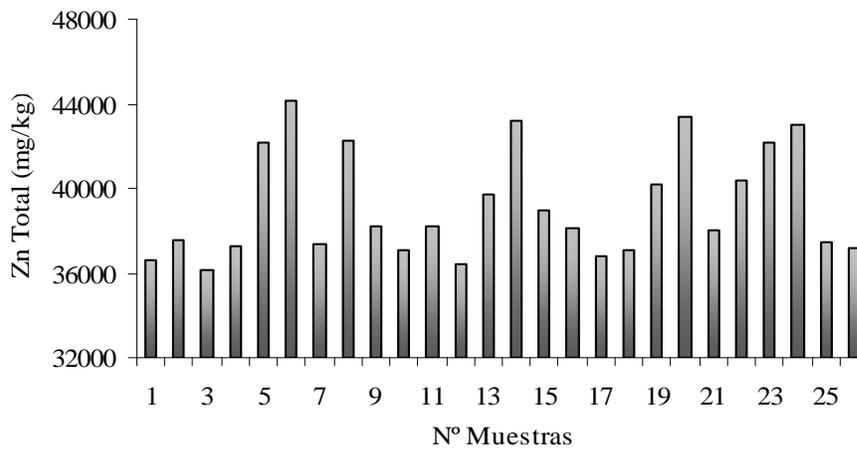


Figura 14. Contenido de Zn total (mg/kg) determinado mediante extracción con HNO₃/HCl.



Para el Zn la mayoría de las muestras se encuentran en un intervalo de 43052 y 36175 mg/kg, a excepción de las muestras 6, 14 y 20, con valores de 44134; 43214 y 43353 mg/kg, respectivamente. Estos resultados de Zn tan elevados provienen de las áreas de descarga de fosfatos, en las cuales se utiliza fosfato de zinc; tratamiento que generalmente se le da a las partes metálicas para formar una capa de zinc, a fin de eliminar la grasa, mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura.

Al comparar los valores de Zn obtenidos con los estándares consultados, se observa que su valor está muy por encima de las concentraciones máximas permitidas (2800 mg/kg), para el Manejo de lodos no peligrosos, de las Norma Oficial Mexicana, 7500 mg/kg para EPA 503, 500 y 300 mg/kg para los artículos 49 y 50 del Decreto N° 2635, respectivamente). Razón suficiente para que estos lodos no puedan ser aplicados en suelos agrícolas, forestales o jardines sin algún tratamiento previo.

2.4 Especiación de los metales

Para la determinación de metales en las muestras en las diferentes fracciones químicas del lodo se utilizó el método de Tessier et al. (1979) con el cual se extraen los metales intercambiables o biodisponibles (F1), los metales unidos a los carbonatos (F2), los asociados a la materia orgánica (F3) y los unidos a la fracción residual (F4), no separados en las fracciones anteriores.

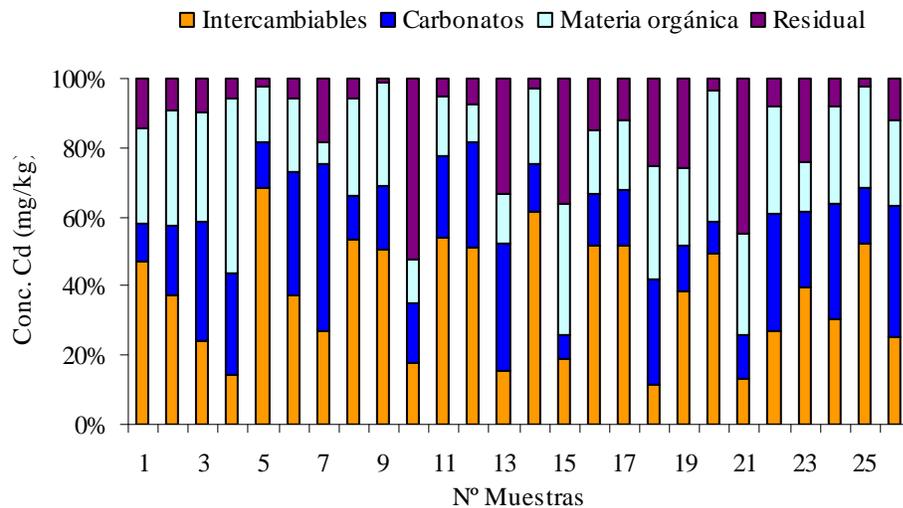
2.4.1 Cadmio

Los resultados obtenidos del fraccionamiento para el Cd se representan en la Figura 15. Si consideramos la totalidad del metal que puede ser liberado desde los sedimentos, es decir, la suma de las tres primeras fracciones (F1, F2 y F3), estas fluctúan entre 54-98% en todas las muestras. De estas fases la que destaca más

significativamente es la de iones intercambiables o biodisponibles (F1) seguida del metal enlazado a la materia orgánica.

La fracción de metal en forma de iones intercambiables (F1), desde el punto de vista de la contaminación ambiental, es la más problemática. Esta fracción es la que está más débilmente ligada a los sedimentos y, por tanto, pequeños cambios en las condiciones ambientales puede provocar la redisolución de Cd hacia cualquier columna de agua (Usero et al., 1997; Singh et al., 1999). Los valores de esta fracción se hallan entre 69%, 62% y 52% para las muestras 5, 14 y 25, respectivamente.

Figura 15. Contenido de Cd (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.



Los valores más altos de cadmio unido a la materia orgánica se encuentran en las muestras 5 y 14, con valores de 51% y 38%, respectivamente. Esto se podría explicar por formación de complejos entre el Cd y los ligandos orgánicos liberados durante la extracción. Estos complejos pueden ser fuertemente adsorbidos

aumentando la reabsorción de Cd; este proceso es favorecido con un valor de pH bajo (Moalla et al., 1998).

El metal intercambiable y unido a la materia orgánica y sulfuros pueden ser fácilmente movilizadado por reacciones de intercambio iónico, descomposición y transformación de la materia orgánica que pueden tener lugar bajo distintas condiciones ambientales (Legret, 1993).

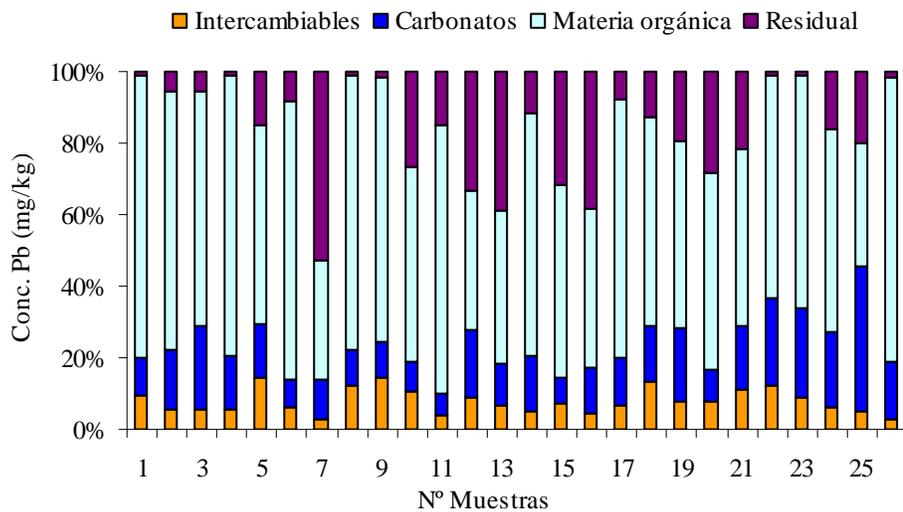
Para la fase unida a los carbonatos (F2) los valores oscilan entre 7-48%. Sin embargo, la fracción residual (F4) es la que presenta mayormente las concentraciones menores de Cd, con valores entre 1-36%, a excepción de las muestras 10 y 21 con valores de 52% y 45%, respectivamente.

La F4 es de escaso impacto ambiental, puesto que la liberación de los metales pesados se produce a largo plazo. Las fracciones más peligrosas son las correspondientes al metal intercambiable (F1) y los asociados a los carbonatos (F2), puesto que liberan el metal al producirse un descenso del pH y la fracción asociada a la materia orgánica (F3) que pueden liberar el metal por cambios en el potencial redox (Pardo et al., 1990).

2.4.2 Plomo

Las concentraciones de Pb en cada una de las fracciones de los residuales líquido quedan reflejadas en la Figura 16. En ésta se observa que las fracciones más importantes del metal son las enlazadas a la materia orgánica y a la fase residual. Aunque las concentraciones de Pb asociada a los carbonatos y a los iones intercambiables no son tan significativas en la mayoría de las muestras, solamente en la muestra 25 el plomo asociado a los carbonatos se encuentra en un 40%.

Figura 16. Contenido de Pb (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.



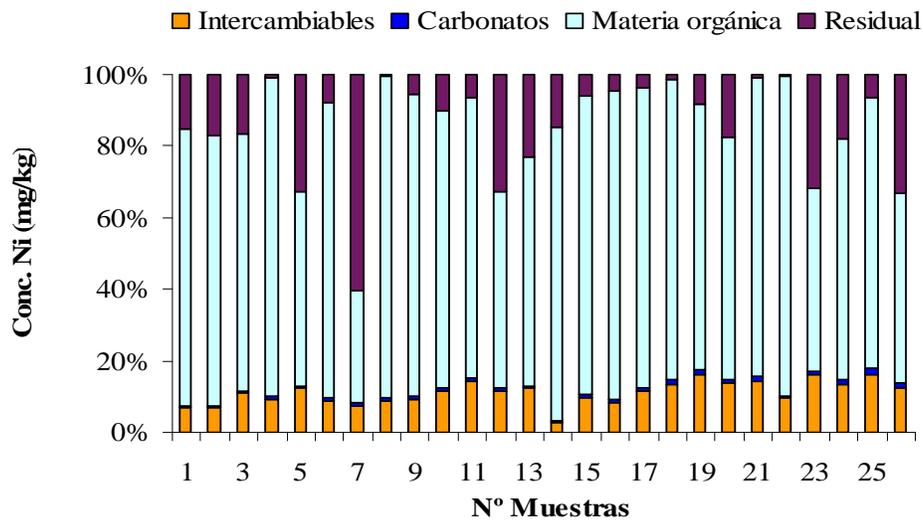
La fracción mayoritaria está asociada a la materia orgánica (F3), con valores que oscilan entre 33-79%. Según Vink et al. (1999) este hecho puede ser debido a que el Pb se asocia bajo condiciones anaeróbicas cuando el pH se halla en torno a 7 y puede formar complejos con ligandos orgánicos, óxidos y arcillas. Por otra parte, este metal también puede coprecipitarse como hidratos de hierro. Esta asociación se justifica por el alto contenido de materia orgánica reportado para estos residuales (83%) por Brache y Antunez (2007). Esta fracción, en cuanto al contenido de plomo, va seguida de importancia por la fase residual (F4), con valores que fluctúan entre 1-53%.

2.4.3 Níquel

La distribución del Ni en las diferentes fracciones se recoge en la Figura 17. Como puede observarse, el Ni se encuentra principalmente asociado a la materia

orgánica (F3), con valores que oscilan entre 32-82%, influenciado por el alto contenido de materia orgánica reportado para estos residuales.

Figura 17. Contenido de Ni (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.



La otra fracción que contiene Ni que también se presenta en porcentajes importantes, es la de la fase residual (F4), con valores que oscilan entre 1-60%. Los metales pesados que se hallan en esta fracción son insolubles bajo condiciones normales o pequeños cambios de pH, potencial redox, etc. Por consiguiente, el metal queda retenido dentro de la matriz mineral del sedimento. Asimismo, las concentraciones de metales en esta fase no afectarían de forma significativa el ambiente (Baruah et al., 1996; Singh et al., 1999).

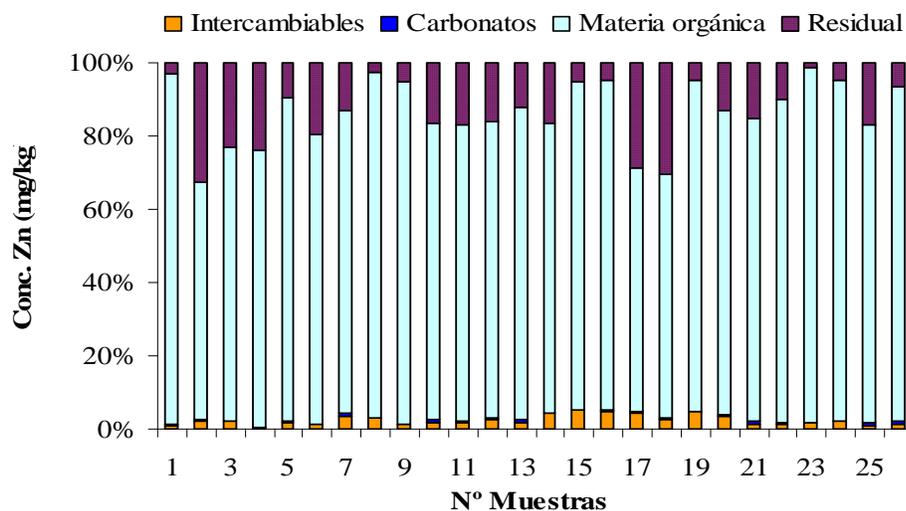
El Ni en la forma de iones intercambiables y a los carbonatos es muy bajo y oscilan entre 3-16% y 1-2%, respectivamente. Estos valores sugieren que este elemento es poco disponible a la biota y su potencial de removilización puede

aumentar por pequeños cambios en los parámetros fisicoquímicos, especialmente cuando desciende el valor de pH, provocando la disolución de metales precipitados como carbonatos (Irabien y Velasco, 1999).

2.4.3 Zinc

Los resultados obtenidos en cada una de las fracciones para el Zn se representan en la Figura 18. En ella pudiéndose apreciar que las concentraciones más representativas de este elemento químico se encuentran asociadas a la materia orgánica (F3), con valores que fluctúan entre 67-93%. Los valores más representativos de esta fracción se encuentran en la muestra 1 (96%) y la muestra 23 (97%).

Figura 18. Contenido de Zn (mg/kg) en las diferentes fracciones geoquímicas por el método de especiación propuesto en las muestras de lodos.



La otra fracción en importancia es la fase residual (F4), cuyas concentraciones oscilan entre 1-33%. Cabe destacar que el Zn presenta igual comportamiento que el Pb y el Ni en las fracciones estudiadas.

Las concentraciones de Zn en forma de iones intercambiables y unidos a carbonatos son muy bajas en relación con las anteriores fracciones con valores que oscilan 1-5% y 0,1-1%, respectivamente. Los resultados obtenidos en estas fases revelan que el Zn muestra una baja biodisponibilidad en el ambiente bajo pequeñas variaciones del pH (Zhang et al., 1988; Singh et al., 1999).

Normalmente, la materia orgánica juega un papel dominante en la distribución y dispersión de los metales pesados en el ambiente (Salomons y Förstner, 1984; Prusty et al., 1994). En los sedimentos provenientes de los líquidos residuales de la industria automotriz, la mayoría de los elementos metálicos estudiados muestra una mayor afinidad de asociación a la materia orgánica, excepto el Cd.

En referencia al contenido promedio de metales pesados en los sedimentos provenientes de los residuales líquidos de la industria automotriz, el orden de los metales pesados en las diferentes fases químicas se presenta de la siguiente manera:

Cd: intercambiables > materia orgánica > carbonatos > fase residual.

Pb: materia orgánica > fase residual > carbonatos > intercambiables.

Ni: materia orgánica > fase residual > intercambiables > carbonatos.

Zn: materia orgánica > fase residual > intercambiables > carbonatos.

De acuerdo con las secuencias expuestas en cada una de las fracciones, puede observarse que el Cd podría ser considerado como el metal más móvil y biodisponible en estos residuales líquidos.

2.5 Determinación de los metales Cd, Pb, Ni y Zn en el lixiviado

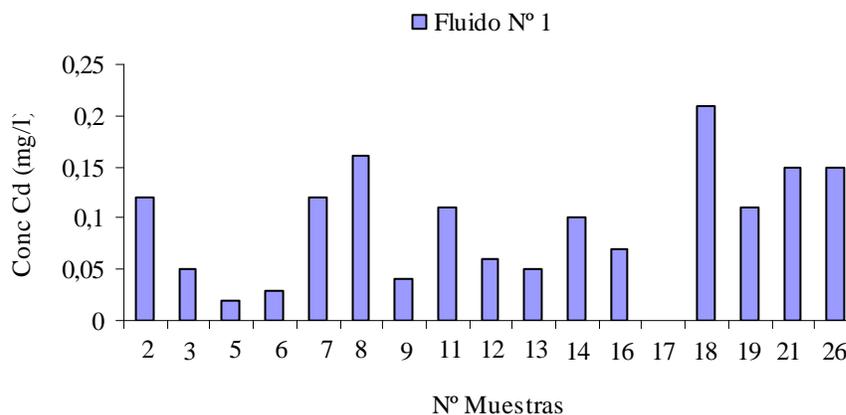
El análisis de lixiviados se hizo, para estudiar la solubilidad de los metales (Cd, Pb, Ni y Zn), por efecto de dos disolventes acuosos; constituidos por un ácido débil (ácido acético) (Fluido 2) y una mezcla de hidróxido de sodio y ácido acético, en proporción 6:1 (Fluido 1).

Para evaluar la toxicidad del lodo analizado, a fin de decidir su disposición final, se tomó como referencia las normas del Decreto N° 2635 de la Legislación Ambiental Venezolana que establece la concentración máxima permisible en lixiviados, contempladas en el Anexo D de la Gaceta Oficial de Venezuela N° 5245 del año 1998 (tabla A10).

2.5.1 Cadmio

En la Figura 19, se puede apreciar que el cadmio presenta poca solubilidad por lixiviación, al comparar las concentraciones originales en el lodo con las obtenidas después de los tratamientos de lixiviados.

Figura 19. Concentración de Cd (mg/l) en muestras lixiviadas.



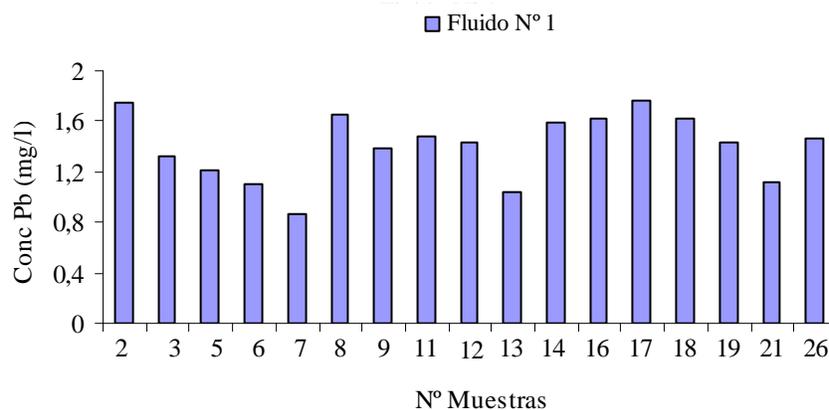
En comparación con los dos fluidos utilizados, como se puede observar en la figura 19, las muestras tratadas con el fluido de extracción 1 lixiviaron superiores concentraciones del metal con valores que oscilan entre el límite de detección (0,02 mg/l) y 0,21 mg/l, en relación a las concentraciones obtenidas con el fluido de extracción 2, las cuales tuvieron un valor promedio por debajo del límite de detección.

En virtud de las concentraciones lixiviadas por cada una de las muestras analizadas, para los fluidos 1 y 2, respectivamente y de acuerdo al Decreto N° 2635 de la ley de legislación ambiental en el anexo D, referida a los lixiviados, éstos pueden ser descargados o confinados sin presentar ningún problema para el ambiente, puesto el límite establecido para este metal es de 1 mg/l.

2.5.2 Plomo

En la Figura 20, se muestra el comportamiento soluble del Pb para cada uno de los fluidos estudiados, se puede observar que las concentraciones de plomo son bajas, en comparación con las cantidades del mismo obtenidas a través del análisis de metales totales, indicando la baja movilidad de este metal.

Figura 20. Concentración de Pb (mg/l) en muestras lixiviadas.



Las muestras tratadas con el fluido 1 mostraron concentraciones de este metal en los lixiviados que oscilan entre 0,87 y 1,77 mg/l, concentraciones superiores a las obtenidas con el fluido 2, las cuales tuvieron un valor promedio por debajo del límite de detección (0,04 mg/l).

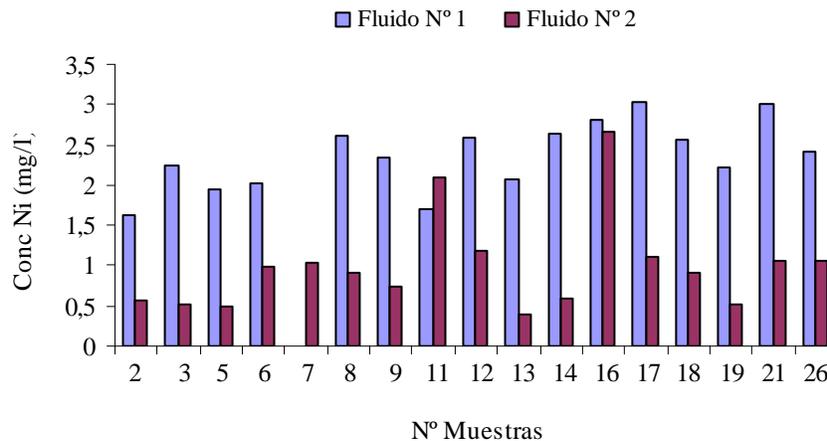
En relación con el contenido de plomo, las muestras de lodo pueden ser descargadas libremente o confinadas, según lo establecido en el Decreto N° 2635 con referencia a los lixiviados, puesto que las concentraciones de este metal no exceden el límite de permisibilidad establecido para el plomo (5 mg/l).

3.5.3 Níquel

En el proceso de lixiviación se espera que el líquido representado por los fluidos de extracción contenga concentraciones menores de níquel que las obtenidas en digestión ácida, que se confirma al determinarlo en las muestras y al estudiar su comportamiento soluble en cada uno de los lodos tratados, como se muestra en la Figura 21.

Las concentraciones en el lixiviado de las muestras tratadas con el fluido de extracción 1 fueron mayores (1,63-3,02 mg/l) en comparación con las tratadas con el fluido 2 (0,39-2,67 mg/l), lo que representa solubilidad satisfactoria, en referencia a la cantidad original del metal en las muestras de lodos que se muestran en la tabla A4.

Figura 21. Concentración de Ni (mg/l) en muestras lixiviadas.



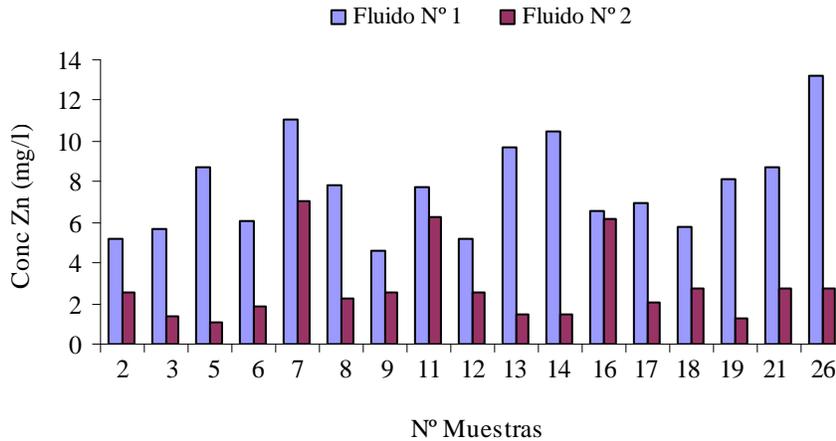
Las muestras de lodos tratados, de acuerdo a lo antes expuesto y a las normas establecidas en el Decreto Nº 2635 del anexo D, referido a los lixiviados, pueden ser descargados o confinados libremente, porque el decreto contempla una concentración máxima de 5 mg/l para este metal.

3.5.4 Zinc

El comportamiento soluble del zinc, estudiado a través de la lixiviación, se muestra en la Figura 22, se puede observar que las concentraciones de este metal son bajas en comparación con las obtenidas por la digestión ácida.

Las muestras de lodos tratadas con el fluido de extracción 1 presentaron una gran movilidad, cuyas concentraciones fluctuaron entre 4,58 y 13,26 mg/l, en comparación con las de las muestras tratadas con el fluido de extracción 2, presentan valores que oscilan entre 7,06 y 1,11 mg/l. La efectividad del fluido 1 no queda en duda, puesto que este metal reacciona con el acetato, el cual favorece el proceso de extracción.

Figura 22. Concentración de Zn (mg/l) en muestras lixiviadas.



Es de hacer notar que para el Zn no hay reportes que establezcan un límite permisible. Por lo tanto, se puede establecer que estos lodos pueden ser descargados o confinados.

Tomando en consideración los resultados del proceso de lixiviación, todos dieron mayores concentraciones usando el fluido de extracción 1 que con el fluido de extracción 2. Es posible que desde el punto de vista químico, la mezcla de hidróxido de sodio con ácido acético forman una base conjugada que puede reaccionar con los cationes Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , los cuales son considerados ácidos de Lewis blandos (Charlatcka y Cambier, 2000).

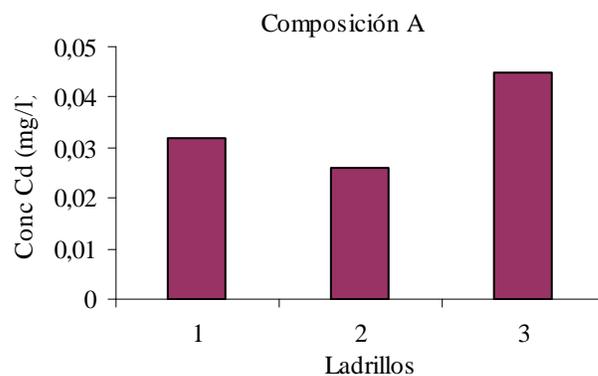
2.6 Análisis del proceso de remediación usando cemento como base

Basándose en el comportamiento del cemento en retener en su matriz contaminantes, entre ellos Cd, Pb, Ni y Zn, se realizaron los ensayos de lixiviación con los dos fluidos 1 y 2 a los ladrillos compuestos por cemento, arena, arcillo y lodo.

2.6.1 Cadmio

Los resultados de la lixiviación de los ladrillos elaborados con la composición A y tratados con el fluido 2, se observan en la Figura 23. Los valores fluctuaron entre 0,03 y 0,05 mg/l. Sin embargo, con los ladrillos elaborados con la composición B se obtuvo la mejor remediación, con concentraciones menores de 0,03 mg/l y del límite de detección (0,02 mg/l).

Figura 23. Concentración de Cd (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.



Los valores obtenidos para este metal en el líquido resultante de los lixiviados a partir de la acción de los fluidos 1 y 2 son bajos, cuando se comparan con las establecidas en la normativa, la cual establece un valor de 1 mg/l para el confinamiento y libre esparcimiento, según los artículos 49 y 50. Esto demuestra que el proceso de remediación fue más efectivo, disminuyendo el peligro que este metal pueda representar al ambiente.

2.6.2 Plomo

Al observar las Figuras 24 y 25, se puede notar que el comportamiento móvil del plomo, en el lixiviado de los ladrillos tratados con el fluido de extracción 2 presenta concentraciones superiores (0,32 mg/l) en comparación con el fluido de extracción 1 (0,08 mg/l). Tanto para los ladrillos elaborados con la composición A, como los de la composición B, el contenido de plomo liberado del lodo representa una concentración aceptable, de acuerdo al valor establecido por la normativa para confinamiento y esparcimiento de lixiviados, la cual promulga un valor de 5 mg/l en los artículos 49 y 50. Este resultado es el adecuado a los requerimientos de lograr que en el lixiviado exista el menor porcentaje de plomo para así poder ser esparcido al ambiente.

Figura 24. Concentración de Pb (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 1.

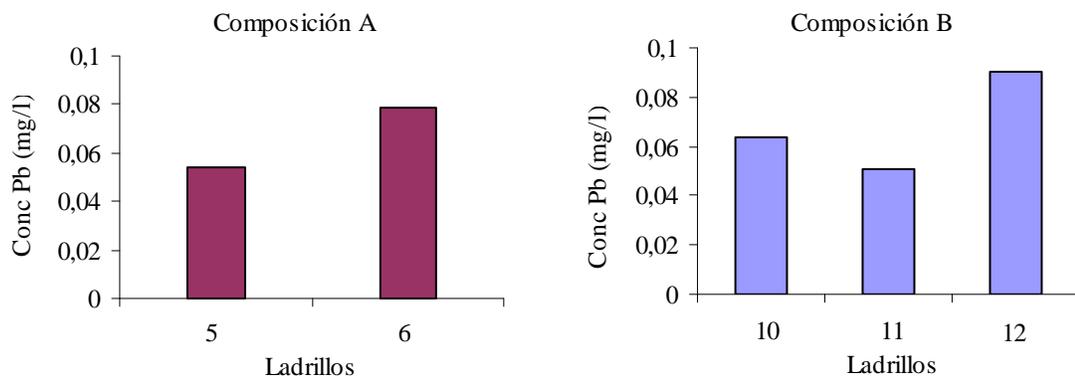
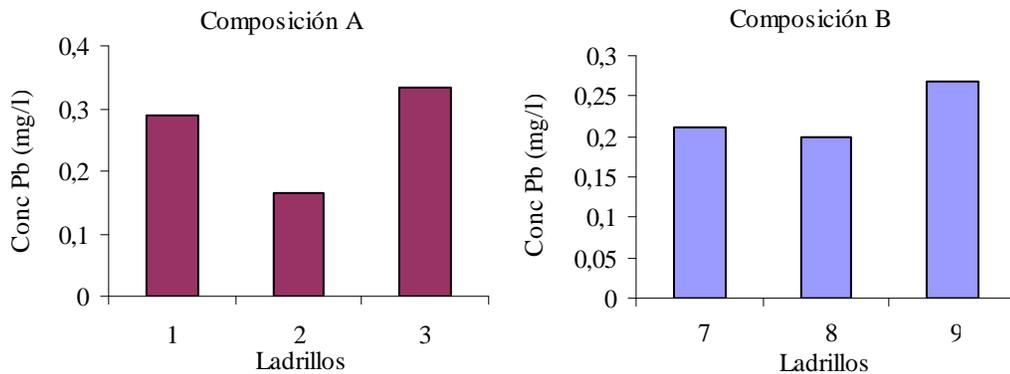


Figura 25. Concentración de Pb (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.



2.6.3 Níquel

En la aplicación de la técnica de remediación realizada a los lodos mediante la fabricación de ladrillos con dos mezclas de cemento, se puede notar en la Figura 26, que los ladrillos tratados con el fluido de extracción 1 originaron concentraciones más bajas del níquel, con la mayor concentración de 0,70 mg/l. No obstante, la reacción con el fluido 2 (Figura 27) hubo mayor lixiviación de níquel en las muestras, con una concentración máxima de 3,71 mg/l.

Figura 26. Concentración de Ni (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 1.

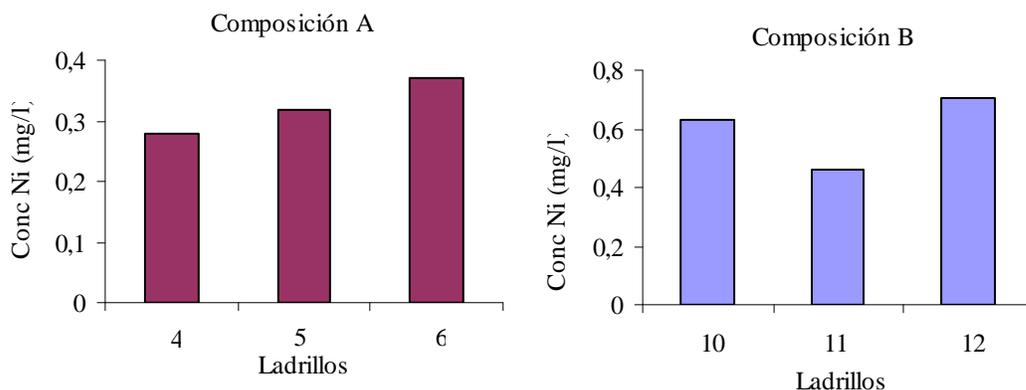
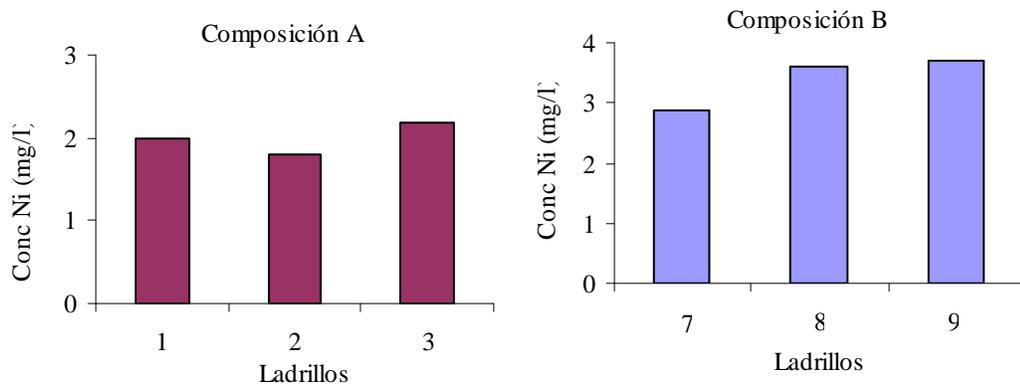


Figura 27. Concentración de Ni (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.



Para las dos composiciones, los valores de níquel obtenido en los lixiviados fueron más bajos que los establecidos en la normativa (5 mg/l), en sus artículos 49 y 50, en cuanto al confinamiento y esparcimiento de desechos peligrosos. Se puede decir que la técnica de remediación mediante fabricación de ladrillos con cemento es efectiva para retener níquel proveniente de lodos de la empresa automotriz.

2.6.4 Zinc

Se puede observar en la Figura 28 que el carácter móvil de zinc en los ladrillos fabricados con la composición A tratados con el fluido 1, presentó variaciones entre 1,15 y 0,98 mg/l. Con el fluido 2 se obtuvieron concentraciones más altas (Figura 29), con una concentración máxima de 1,85 mg/l. Sin embargo, con la composición B, tanto para el fluido 1 como el 2, los valores obtenidos estuvieron por debajo del límite de detección (0,07 mg/l).

Figura 28. Concentración de Zn (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 1.

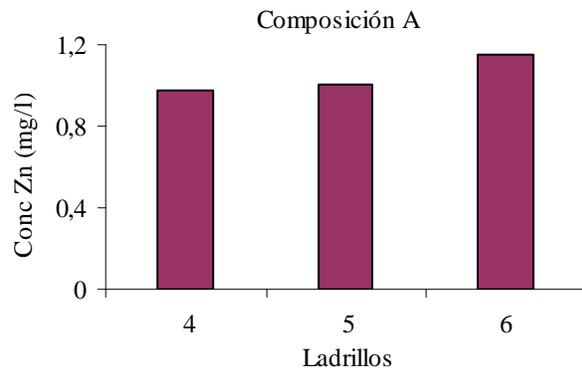
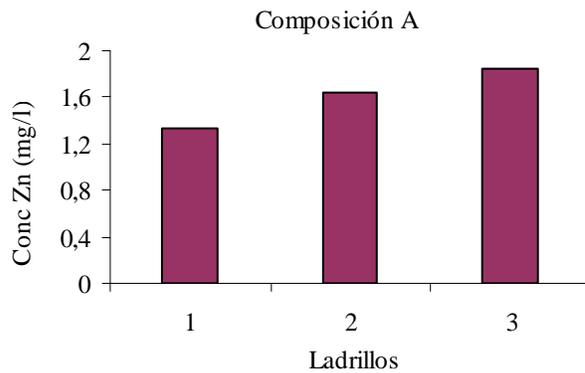


Figura 29. Concentración de Zn (mg/l) en ladrillos de remediación tratados con el fluido de extracción 2.



La normativa N° 2635 de la Gaceta Oficial de Venezuela, en cuanto al confinamiento y esparcimiento de desechos peligrosos, no establece valores límites para el Zn, lo que aparentemente puede ser liberado al ambiente de manera regular.

Las tecnologías de remediación son muchas y variadas. Sin embargo, las opciones de remediación a usar dependen del tipo de contaminante y sus características físicas y químicas, las cuales determinan si requiere ser remediado y la manera en la que el contaminante debe tratarse. Además, dichas propiedades determinan cómo puede ser el movimiento del contaminante y si éste es o no persistente en el ambiente. Además, el uso de una tecnología en particular depende, de su disponibilidad, fiabilidad (demostrada proyectada), estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo (Sellers 1999, Shi, 2004).

El uso de una mezcla de cemento para encapsular los metales Cd, Ni, Pb y Zn de lodos provenientes del desecho de una empresa automotriz resulta apropiado, porque reúne todas las condiciones expresadas arriba. Resultando que la composición B para la elaboración de los ladrillos arrojó las concentraciones más bajas de los metales lixiviados, la cual contiene mayor cantidad de lodo y menos de cemento, lo cual reduce los costos de remediación y con menor peligro de contaminación a largo plazo.

CONCLUSIONES

Entre los metales determinados el Zn y Ni presentaron mayor concentración, debido a que son utilizados como capa protectora durante el ensamblaje de vehículos en la industria automotriz, seguido del Pd y por último el Cd.

La representación gráfica de caja aplicada permitió seleccionar el método más adecuado para la extracción de cada metal en estudio. Para Cd y Ni el que más se ajustó fue el de Carmody y para la extracción de Pb y Zn fue el de APHA.

Se demostró que los métodos no son universales para todos los metales, sino que hay cierta selectividad de acuerdo a la característica química de cada metal.

El material de referencia preparado presentó la siguiente composición (concentración \pm desviación estándar): para Cd ($9,19 \pm 0,58$) mg/kg, Pb ($42,39 \pm 1,81$) mg/kg, Ni (12011 ± 1250) mg/kg y Zn (39406 ± 3092) mg/kg.

Las concentraciones totales de los metales estudiados, a excepción del Cd y el Pb, se encuentran por encima de los límites máximos permisibles, según la normativa tomada como referencia (Norma 503 de la USEPA y el Norma Oficial Mexicana) para el manejo de lodos no peligrosos.

El fraccionamiento de los metales Pb, Ni y Zn evidenció que la mayor concentración de éstos se encontró en la fracción oxidable (F3), seguida de la fracción residual (F4), la fracción intercambiable (F1) y por último la fracción de los metales unidos a los carbonatos (F2). Con excepción del cadmio, la mayor concentración se determinó en la fracción intercambiable (F1), las otras fracciones

presentaron valores muy similares. Lo que representa un peligro si no es tratado el lodo antes de su disposición final al ambiente.

En el proceso de lixiviación, el fluido 1 presentó mayor capacidad de extracción, con mayores concentraciones de los metales determinados en relación con las obtenidas con el fluido 2.

Los líquidos lixiviados mostraron concentraciones de los metales Cd, Pd, Ni y Zn, permisibles y pueden ser confinados y esparcidos al ambiente, de acuerdo al Decreto N° 2635, en sus artículos 49 y 50 de la legislación ambiental.

La técnica de remediación usando mezclas con cemento proporciona bajas concentraciones de los metales en los lixiviados, siendo la más efectiva la composición B. Estos resultados demuestran el encapsulamiento y estabilización de los metales en el cemento, pudiendo ser colocado sin alteración del ambiente.

RECOMENDACIONES

Es necesario realizar ensayos interlaboratorios para verificar la repetibilidad y reproducibilidad de los datos obtenidos. En vista de que no se tiene un material de referencia certificado por algún organismo internacional que contenga la misma matriz de las muestras analizadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación, se puede ofrecer el reciclaje del lodo como alternativa en materiales de construcción.

Continuar con los estudios de investigación en relación con la adecuación de los métodos para la extracción de los metales, para lograr un método universal con potencial de extracción de metales.

Cuando el desecho exceda las concentraciones máximas permisibles en lixiviados establecidas en el anexo D, deberá ser tratado hasta cumplir con los límites. De otra manera, se debe cuidar que el área de disposición final para los lodos provenientes de la empresa automotriz no sea inundable y posea una capa o membrana impermeabilizante en sus paredes, fondo y tope.

Se sugiere seguir las investigaciones en el proceso de remediación, para evaluar el proceso de adhesión y asociación de los metales en el cemento proveniente del lodo, entre ellas el uso de energía dispersiva de rayos X.

BIBLIOGRAFÍA

- A.P.H.A., A.W.W.A. y A.W.F.C. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Décimo séptima edición. (Ed) Díaz de Santos, S.A. Madrid.
- A.P.H.A., A.W.W.A. y A.W.F.C. 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. Décimo novena edición. (Ed) Interamericana S.A- México.
- Araya, W. 2002. Reporte nacional de manejo de materiales. PROARCA, USAID, CNP-L. Costa Rica.
- Baruah, N.; Kotoky, P.; Bhattacharyya, K. y Borah, G. 1996. Metal speciation in Jhanji river sediments. *The Science of the Total Environment*, 193: 1-12.
- Boronat, J. 2001. Suelos contaminados: nuevas tecnologías y aplicaciones en el tratamiento de residuos. Jornadas Fórumambiental. Brasil.
- Brache, B. y Antunez, F. 2007. Fraccionamiento de metales pesados en sedimentos provenientes de la planta de tratamiento de la industria automotriz. Trabajo de Grado TSU Química Aplicada. IUT-Cumaná. Edo. Sucre.
- Brookman, B. y Walker, R. 1997. Guidelines for the In-House production of reference materials. LGC Report. Ukrania.
- Brown, G.; Foster, A. y Ostergren, J. 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proceedings of the National Academy Sciences. USA*, 96: 3388-3395.

- Buffle, J. y Scott, R. 1997. Interpretation of metal complexation by heterogeneous complexants en aquatic surface chemistry. En: Chemical processes at the particle water interface. Stumm, W. y Wiley, J. (Eds) Ellis Horwood Publisher, Londres. 201-218.
- Campbell, P. y Tessier, A. 1987. Partitioning of trace metal in sediments. Relationships with bioavailability. *Hidrobiología*, 149: 43-52.
- Carmody, B. 1989. Chemical methods for use in marine monitoring, Unesco, 12. Report, 53.
- Castells, X. 2005. Tratamiento y valorización energética de residuos. (Ed) Díaz de Santos. España. 221-223.
- Charlatcka, R. y Cambier, P. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 118: 143-167.
- Chen, W.; Tan, S. y Tay, J. 1996. Distribution, fraccional composition and release of sediments-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air and Soil Pollution*, 92: 273-287.
- Curie, L. 1999. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Analytica Chimica Acta*, 391:105-126.
- EURACHEM Guide. 1998. The fitness for purpose of analytical methods. Version First English Edition. Propuesta por EURACHEM. 17-31, 33-35.

- Förstner, U. 1989. Contaminated sediments. En: Lecture notes in earth sciences. (Eds) Bhattachary, S., Davis, E. y Hermite, P. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Alemania.
- Förstner, U. y Wittmann, G. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, New York.
- Freund, J.; Williams, F. y Perles, B. 1992. Estadística para la administración con enfoque moderno. (Ed) Prentice Hall Hispanoamericana.
- Handreck, K. 1994. Effects of pH on the uptake of cadmium, cooper and zinc from soilless media containing sewage sludge. *Common Soil Science Plants Analytical*, 25: 1913-1927.
- Harada, K. 2005. Waste processing technologies and risk of hazardous wastes. Centro de investigación en protección ambiental (CIPA)-Instituto tecnológico de Costa Rica (ITCR). Costa Rica.
- Hursthouse, A. 2001. The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements. En: Overview and examples from Central Scotland, UK. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(1): 49-60.
- Irabien, M. y Velasco, F. 1999. Heavy metal in Oka river sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain lithogenic and anthropogenic effects). *Environmental Geology*, 37(1-2): 54-63.
- ISO Guide 30. 1992. Terms and definitions used in connection with reference materials. Ginebra.
- ISO Guide 31. 2000a. Reference materials. Contents of certificates and labels. Ginebra.

- ISO Guide 33. 2000b. Uses of certified reference materials. Ginebra.
- Kalbitz, K. y Wennrich, R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland spills and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 209: 27-39.
- Kemmer, F. 1989. Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Segunda edición. (Ed). McGraw Hill Interamericana de México S.A. 3: 21-60.
- LaGrega, M.; Buckingham, P. y Evans, J. 1996. Gestión de Residuos Tóxicos. Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos. (Ed) McGraw Hill, España. 1(11): 743.
- Legret, M. 1993. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. En: Proceedings of the workshop on the sequential extraction of trace metal in soil and sediments. *Journal Environmental Analytical Chemistry*, 51: 161-165.
- Lopez-Sanchez, J. 1993. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. En: Proceeding of the workshop on the sequential extraction of trace metals in soils and sediments. *Journal Environmental Analytical Chemistry*, 51: 113-121.
- Moalla, S.; Awadallah, R.; Rashed, M. y Soltan, M. 1998. Distribution and chemical fractionation of some heavy metal in bottom sediments of Lake Nasser. *Hidrobiología*, 364: 31-40.
- Moreno, M. 2003. Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana. (Ed). McGraw-Hill/Interamericana de España. Madrid.

- Normas Venezolanas COVENIN, 1998. Desechos Tóxicos o Peligrosos. Método de Lixiviación. Decreto 2635 (2670R).
- Norma Oficial Mexicana, 2002. Protección ambiental.- Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final (NOM-004-SEMARNAT-2002).
- Pardo, R.; Pérez, L. y Vega, M. 1990. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Research*, 24(3): 373-379.
- Prusty, B.; Sahu, K. y Godgul, G. 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. I. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112: 275-295.
- Roberts H. y Robinson, G. 2003. ISO 14001 EMS: Manual de sistemas de gestión medioambiental. (Ed) Thomson Learning Ibero. España.
- Rosental, R.; Eagle, G. y Orren M. 1986. Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estuarine Coast Shelf Science*, 22: 303-324.
- Salomons, W. y Förstner, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg.
- Sellers, K. 1999. *Fundamentals of hazardous waste site remediation*. Lewis Publishers.
- Shi, C. 2004. Hydraulic cement systems for stabilization/solidification. En: *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*. (Eds) Spence R. y Shi C., CRC Press, Boca Raton (USA). 49-77.

- Shi, C. y Spence, R. 2004. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of Hazardous, radioactive and mixed wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34: 391-417.
- Shively, W.; Bishop, D.; Gress, D. y Brown, T. 1986. Leaching test of heavy metals stabilized with Portland cement. *Water Pollution Control Federation Journal*, 38(3): 234-241.
- Singh, S.; Hasnain, S. y Banerjee, D. 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar Rier a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 39(1): 90-98
- Tessier A.; Campbell, P. y Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51-7.
- USEPA, 2000. A guide to the biosolids risk assessments for the Environmental Protection Agency, part. 503 rule, Environmental Protection Agency, Washington.
- Usero, J.; Morillo, J. y Gracia, I. 1997. Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del Agua*, 166: 44-50.
- Vaithyanathan, P.; Ramanathan, A. y Subramanian V. 1993. Transport and distribution of heavy metals in Cauvery River. *Water, Air and Soil Pollution*, 71: 13-28.
- Velasco, A.; De la Rosa, A.; Volke T. y Solórzano. G. 2004. Evaluación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales. En: Dirección de investigación de residuos y proyectos regionales. Mazatlán, Sinaloa. 7.

- Vink, R.; Behrendt, H. y Salomons, W. 1999. Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science Technology*, 39(12): 215-223.
- Wiles, C. 1997. Solidification and stabilization technology. En: *Standard handbook of hazardous waste. Treatment and disposal.* (Ed) Freeman, H. McGraw Hill. New York. 7.31-7.46.
- Wilson, D.; Balkau, F. y Thurgood, M. 2005. “Solidificación y Estabilización”. *Manual de formación en gestión de residuos peligrosos para países en vías de desarrollo.* <<http://www.uneptie.org/pc/hazardouswaste/menú.htm>>. (12-05-08)
- Zhang, J.; Huang, W. y Martin, J. 1988. Trace metal distribution in Huanghe (Yellow river). *Estuarine Coast Shelf Science*, 26: 499-516.

APÉNDICES

Tabla A1. Clasificación de las muestras de acuerdo a la fecha de muestreo y cantidad de lodo tomado.

Nº Muestra	Fecha	Cantidad de muestra (kg)
1	13-05-06	1,80
2	15-06-06	1,73
3	11-07-06	1,70
4	19-07-06	1,75
5	27-07-06	1,82
6	04-08-06	1,86
7	21-08-06	1,83
8	28-08-06	1,78
9	15-09-06	1,74
10	21-09-06	1,78
11	25-09-06	1,83
12	13-10-06	1,70
13	20-10-06	1,80
14	26-10-06	1,70
15	30-10-06	1,60
16	02-11-06	1,74
17	10-11-06	1,50
18	16-11-06	1,40
19	22-11-06	1,56
20	29-11-06	1,70
21	03-01-07	1,43
22	15-01-07	1,40
23	27-01-07	1,43

Continuación de la tabla N° A1

24	14-02-07	1,45
25	22-02-07	0,66
26	28-02-07	1,44

Tabla. A2. Condiciones para la determinación de metales Cd, Pb, Ni y Zn por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Slit	Ruido relativo	Conc. Caract.	Check	Rango lineal
Cd	228,8	0,7	1,0	0,028	1,5	2,0
Pb	283,3	0,7	0,4	0,450	20,0	20,0
Ni	332,0	0,2	1,0	0,140	7,0	2,0
Zn	213,9	0,7	1,0	0,018	1,0	1,0

Tabla A3. Valores obtenidos para las soluciones estándares para la elaboración de la curva de calibración de los metales en estudio para los métodos de APHA (1992) y Carmody (1989).

Metal	Estándar	Concentración (mg/l)	Absorbancia (abs)
Cd	1	0,50	0,068
	2	1,00	0,120
	3	1,50	0,180
Pb	1	5,00	0,029
	2	10,00	0,064
	3	15,00	0,098
	4	20,00	0,128
Ni	1	0,50	0,011
	2	1,00	0,019
	3	2,00	0,036
Zn	1	0,20	0,028
	2	0,50	0,053
	3	1,00	0,097

Tabla A4. Resultados de concentración y absorbancia obtenidos para los blancos de cada método.

Método	Metal	Blanco	Concentración (mg/l)	Absorbancia (abs)	
APHA	Cd	1	0,026	$4,1 \times 10^{-3}$	
		2	0,014	$4,8 \times 10^{-3}$	
		3	0,021	$3,8 \times 10^{-3}$	
	Pb	1	0,018	$1,5 \times 10^{-4}$	
		2	0,023	$1,9 \times 10^{-4}$	
		3	0,020	$1,6 \times 10^{-4}$	
	Ni	1	0,010	$2,9 \times 10^{-4}$	
		2	0,008	$2,3 \times 10^{-4}$	
		3	0,015	$4,4 \times 10^{-4}$	
	Zn	1	0,020	$4,1 \times 10^{-3}$	
		2	0,024	$4,8 \times 10^{-3}$	
		3	0,019	$3,8 \times 10^{-3}$	
	Carmody	Cd	1	0,020	$2,2 \times 10^{-3}$
			2	0,015	$1,6 \times 10^{-3}$
			3	0,017	$1,8 \times 10^{-3}$
Pb		1	0,005	$4,2 \times 10^{-5}$	
		2	0,004	$3,3 \times 10^{-5}$	
		3	0,005	$4,2 \times 10^{-5}$	
Ni		1	0,004	$1,2 \times 10^{-4}$	
		2	0,006	$1,8 \times 10^{-4}$	
		3	0,005	$1,5 \times 10^{-4}$	
Zn		1	0,012	$2,4 \times 10^{-3}$	
		2	0,015	$3,1 \times 10^{-3}$	
		3	0,018	$3,6 \times 10^{-3}$	

Tabla A5. Medidas de tendencia central y dispersión obtenidos durante la determinación de la concentración real (mg/kg) de Cd, Pb, Ni y Zn en los métodos de APHA (1992) y Carmody (1989).

APHA (1992)					
Metales	Media	Moda	Mediana	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
Cd	8,69	No existe	9,54	2,46	28,3
Pb	42,39	No existe	42,09	1,81	4,3
Ni	7144	No existe	7010	1620	22,6
Zn	39406	No existe	39613	3092	7,8
Carmody (1989)					
Cd	9,19	No existe	9,16	0,59	6,4
Pb	41,49	No existe	40,28	3,46	8,3
Ni	12011	No existe	12215	1250	10,4
Zn	37419	No existe	37938	1532	4,1

Tabla A6. Valores de pendiente (m), desviación estándar del blanco y límite de detección (LDM) de los metales en estudio para los métodos de APHA (1992) y Carmody (1989).

Método	Metal	Pendiente (abs/conc)	Desviación estándar del blanco	Límite de detección del método (mg/l)
APHA	Cd	0,112	$6,63 \times 10^{-4}$	0,04
	Pb	0,007	$2,13 \times 10^{-5}$	0,04
	Ni	0,017	$1,08 \times 10^{-4}$	0,04
	Zn	0,086	$5,39 \times 10^{-4}$	0,07
Carmody	Cd	0,112	$2,76 \times 10^{-4}$	0,02
	Pb	0,007	$4,84 \times 10^{-6}$	0,01
	Ni	0,017	$3,00 \times 10^{-5}$	0,01
	Zn	0,086	$6,12 \times 10^{-4}$	0,06

Tabla A7. Concentraciones límites establecidas por la Norma 503 de la Agencia de Protección Ambiental, Estándares para Aplicación y Disposición de Lodos de Aguas Residuales.

Metal	Concentración límite (mg/kg)
Cadmio	85
Plomo	840
Níquel	420
Zinc	7500

Tabla A8. Concentraciones máximas de lodos secos para ser aplicados en suelos agrícolas, forestal y jardines, según la Norma Oficial Mexicana para el Manejo de lodos no peligrosos, generados en plantas de tratamiento de aguas.

Metal	Concentración máxima (mg/kg)
Cadmio	39
Plomo	300
Níquel	420
Zinc	2800

Tabla A9. Límites establecidos por el Decreto N° 2635 en sus artículos 49 y 50, sobre la confinación y esparcimiento de desechos sólidos y el método aplicado para su determinación.

Metal	Límite máximo (mg/kg)		Método
	Art. 49	Art.50	
Cadmio	10	8	EPA 7060
Plomo	500	150	EPA600/2-78-054
Níquel	5000	3000	EPA 600/2-78-054
Zinc	500	300	-----

Tabla A10. Concentraciones máximas permisibles en lixiviados, establecidos en el Anexo D del Decreto N° 2635 de la Gaceta Oficial de Venezuela.

Metal	Concentración máxima (mg/l)	Método
Cadmio	1	EPA 7130
Plomo	5	EPA 7520
Níquel	5	EPA 7420

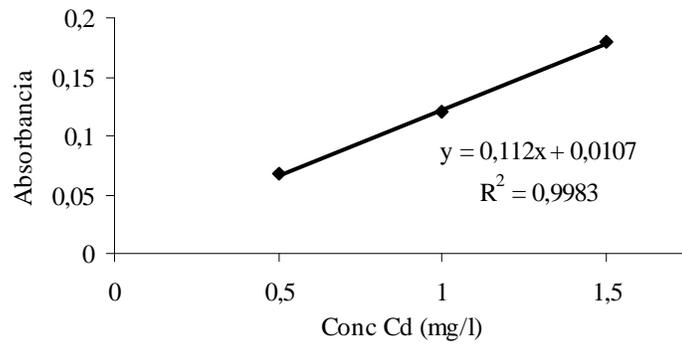


Figura A1. Curva de Calibración de Cd.

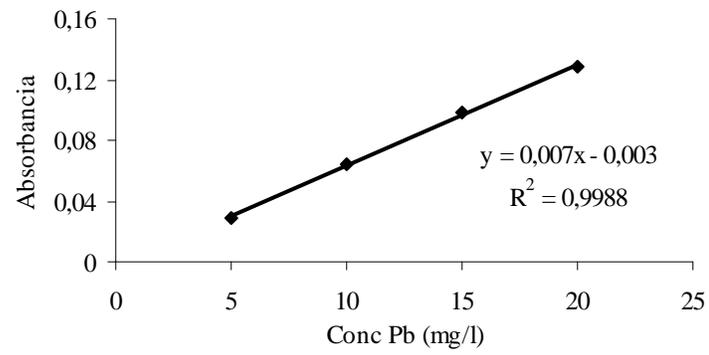


Figura A2. Curva de Calibración de Pb.

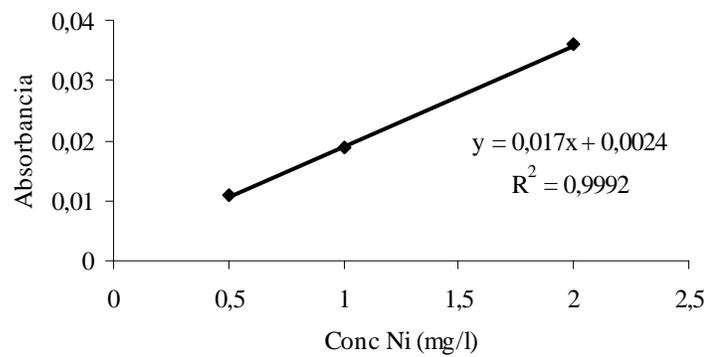


Figura A3. Curva de Calibración de Ni.

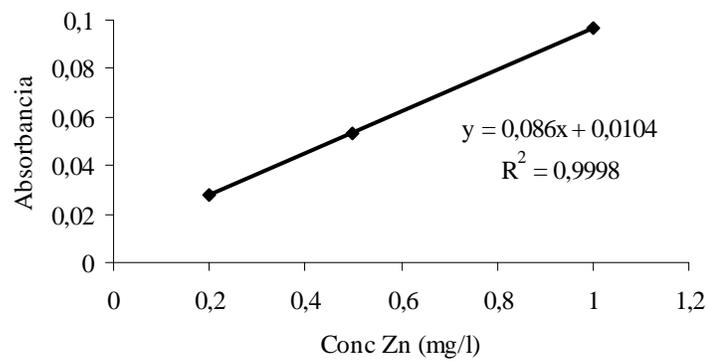


Figura A4. Curva de calibración de Zn.

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	DISTRIBUCIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS PROVENIENTES DE LOS RESIDUALES LÍQUIDOS DE UNA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (Modalidad: Investigación)
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Velásquez Gutiérrez, Alina Margarita	CVLAC	V-15933295
	e-mail	avelasquez82@gmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Estabilización
Biodisponible
Especiación

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	QUÍMICA
	Aguas
	Suelos

Resumen (abstract):

Se preparó un material de referencia que presentó las mismas características de la matriz objeto de estudio, se determinaron las concentraciones totales y en las diferentes fracciones de los metales usando espectrometría de absorción atómica, optimizando el método con el material de referencia. Del material de referencia se obtuvieron las siguientes concentraciones $(9,19 \pm 0,58)$ mg/kg Cd, $(42,39 \pm 1,81)$ mg/kg Pb, (12011 ± 1250) mg/kg Ni y (39406 ± 3092) mg/kg Zn. De los resultados del fraccionamiento, las mayores concentraciones de los metales tuvieron el siguiente orden: materia orgánica>residual>intercambiables>carbonatos. En cuanto a su concentración total, el que se encuentra en mayor proporción es el Zn>Ni>Pb>Cd, cabe destacar que las concentraciones de Zn y Ni exceden los límites establecidos por las normativas usadas como referencia. Por lo que es necesario aplicarle un tratamiento antes de darles una disposición final a estos lodos. Para evaluar el impacto ambiental de estos metales, las muestras fueron sometidas a lixiviación para conocer el grado de movilidad y, posteriormente, se les aplicó el método de estabilización-solidificación con cemento, como técnica de remediación. Los resultados arrojaron valores de los metales que se encuentran dentro de los límites establecidos por las normativas utilizadas. Producto del tratamiento con cemento, los lodos pueden ser esparcidos o confinados sin representar contaminación al ambiente.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Rojas, Luisa	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	lrojas40@yahoo.com
	e-mail	
Alfonzo, Yarima	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Marcano Angel	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2009	02	19

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-Alinavelasquez.doc	Application/Word

Alcance:

Espacial: _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Yo, Alina M. Velásquez G., portadora de la C.I. Nº 15 933 295,
autorizo a la biblioteca central de la UDO-Sucre la utilización de mi
trabajo de grado, para ser publicada en su totalidad.



AUTOR 1

AUTOR 2

AUTOR 3

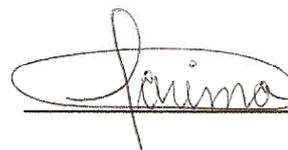


TUTOR

AUTOR 4



JURADO 1



JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:

