

Titanio presente en suelo enmendado con lodos residuales de planta tratadora de agua

María Cecilia Valles Aragón¹

María Luisa Soto Armenta²

Rosa María Yáñez Muñoz³

Resumen

El dióxido de titanio (TiO_2) es un compuesto utilizado en varios productos industriales y de uso común como en cosméticos, protectores solares, dentífricos, pinturas, entre otros. Estos productos son desechados en el drenaje, pasan por el proceso de sedimentación de la planta tratadora de agua residual, por lo que el TiO_2 termina depositado en los lodos residuales que son usados como enmienda para el suelo agrícola. Es por eso que el propósito de este estudio fue evaluar el efecto de la presencia de titanio (Ti) en la calidad de suelo agrícola enmendado con lodos residuales de la planta tratadora de agua de la ciudad de Chihuahua. La zona de estudio fue una parcela ubicada en La mesa, Aldama, Chihuahua, donde se cultiva nuez en suelo enmendado con lodos por un año (1N), alfalfa en suelo enmendado por un año (1A) y por tres años (3A). Se realizó un muestreo de suelo sistemático simple de toda el área de 158 muestras, las cuales, se secaron, molieron y tamizaron. Fueron analizados parámetros fisicoquímicos para la caracterización del suelo en cada una de las muestras como textura, pH, cantidad de materia orgánica (MO), conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), determinación de concentración de Ti total, macroelementos (Cu, Fe, Mn, P) y microelementos (Zn, Mo, B). Fueron analizadas 36 muestras por absorción de rayos X cerca de estructura de borde (XANES). Se determinó que en las muestras predomina la textura de arcilla, están en un rango de pH de 7.4 a 8, MO de 0 a 12.97 %, CE de 0.28 a 2.22 mS/cm y CIC de 15.34 a 51.27 Cmol/Kg. El titanio total en los suelos estuvo en un rango de 2.51 a 5.26 mg/g. El análisis de varianza ANOVA demostró que el Ti muestra diferencias significativas por zona 1A, 3A, 1N ($p < 0.05$). Donde la mayor concentración de Ti se observó en el suelo 1N (enmendado 1 año en nogal). En el análisis por XANES se identificó que las nanopartículas de TiO_2 se encuentran en especies predominantes como ilmenita y anatasa. Un Análisis Lineal Discriminante (ALD), permitió visualizar diferencias entre grupos, comparando el componente 1 y el componente 2 que explicaron el 46% de variabilidad, se agruparon los datos por zona y por tiempo. Lo anterior definió la diferencia congruente que existe de la zona 1A comparado con la zona 3A, no se observó una clara diferencia entre estos con 1N, pero si se percibió una clara separación de los parámetros entre 1 y 3 años de enmienda. Lo que explica que la aplicación de lodos de forma progresiva tiene un efecto significativo en el conjunto de parámetros fisicoquímicos que contribuyen a la calidad del suelo. Por todo lo anterior, se considera que se identificó la presencia de TiO_2 en tamaño nanométrico en el suelo enmendado con lodos, y se recomienda valorar el cultivo de la zona, para evaluar si afecta en el desarrollo a la planta o si trasloca el contaminante a su parte comestible.

Palabras clave: Suelo agrícola, Nanopartículas, Espectroscopía

¹ Dra, Facultad de Ciencias Agrotecnológicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, mvalles@uach.mx

² MC, Facultad de Ciencias Agrotecnológicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, malusoto_94@hotmail.com

³ Dra, Facultad de Ciencias Agrotecnológicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, ryanez@uach.mx

Introducción

Los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) son residuos que poseen grandes cantidades de materia orgánica. Debido a este alto contenido de material orgánico hoy en día los sistemas de producción agropecuaria han implementado técnicas de incorporación de lodos urbanos provenientes de las PTARs (Torres et al., 2011). Sin embargo, existe evidencia de que las nanopartículas liberadas de diferentes nanomateriales utilizados en productos domésticos e industriales pasan a través de las rutas de eliminación de desechos, terminando en los lodos de las plantas tratadoras de aguas residuales (Brar et al., 2010). Por lo que, pueden estar presentes en los lodos residuales contaminantes potencialmente tóxicos como los metales pesados, provenientes de los productos de cuidado personal, fármacos y de alimentos como el titanio (Ti), que se encuentra como componente del dióxido de titanio (TiO_2) (Weirt et al., 2012).

La actividad fotocatalítica, alta estabilidad y propiedades anticorrosión hacen al Ti adecuado para una variedad de aplicaciones. Por ello, es utilizado ampliamente como pigmento blanco en productos cosméticos, alimentos, pinturas y procesos de tratamiento de agua (Parra et al., 2018; Weir et al., 2012). Sobre todo, la dimensión en que se presenta el TiO_2 es lo que genera la problemática, las partículas mayores de 100 nanómetros (nm) son conocidas como finas y las menores se identifican como nanopartículas de titanio (TiO_2 -NPs).

Las TiO_2 -NPs han sido clasificadas como carcinógeno potencial por inhalación de acuerdo al Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional Americano (NIOSH) (Gutiérrez y Lizárraga, 2016), además de que son consideradas como contaminantes ambientales emergentes ya que presentan efectos en bacterias, algas, plancton, peces, ratones y plantas (Frazier et al., 2013). Es por ello, que se considera que la presencia de TiO_2 en lodos que se utilizan como enmiendas en suelos agrícolas puede comprometer sus funcionalidades, ya que podría presentar un riesgo para la salud humana y ambiental si se trasloca a las plantas (Servin et al., 2013).

Sin embargo, la composición de TiO_2 -NPs o incluso de Ti total en muestras ambientales permanece desconocida. Una medición cuantitativa de los porcentajes de anatasa y rutilo presentes en este tipo de muestras sería valiosa tanto para agencias reguladoras y toxicólogos que permitan evaluar los riesgos ambientales potenciales (Tong et al., 2015). Actualmente, son pocos estudios los que hay sobre las TiO_2 -NPs en el mundo (Brar et al., 2010), y ninguno ha sido realizado en México. Actualmente en México este compuesto ni siquiera se encuentra regulado en la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (SEMARNAT, 1997), o en la NOM-004-SEMARNAT-2002 que establece especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final (SEMARNAT, 2003).

Recientemente, se analizó un análisis de absorción de rayos X (XANES) de muestras a granel de lodos de cuatro plantas de tratamiento de aguas residuales del estado de Chihuahua. Los resultados evidenciaron la presencia de TiO_2 -NPs principalmente en forma de anatasa, dichos datos se encuentran en proceso de publicación por el mismo equipo de investigación. Por lo cual, el objetivo de esta investigación fue evaluar el efecto de la presencia de titanio en la calidad de suelo agrícola enmendado con lodos residuales de una planta tratadora de agua en la ciudad de Chihuahua.

Materiales y métodos

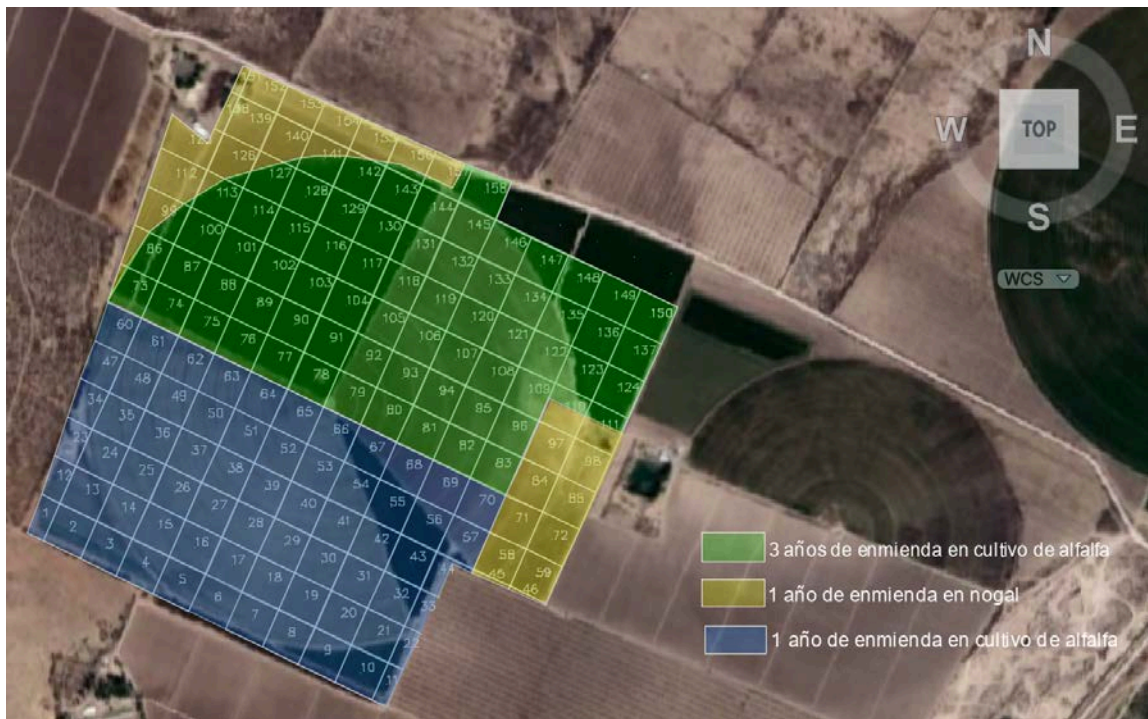
Muestreo

Se realizó un muestreo sistemático simple de suelo de un predio agrícola localizado en La mesa, Aldama, Chihuahua. El área de estudio se ubica en las coordenadas 28.783884 N, -105.992126 O, comprende un área de 78.15 ha, donde se cultivan alfalfa y nogal (Figura 1).

El muestreo se realizó conforme a los lineamientos de la norma NMX-AA-132-SCFI-2016 (SCFI, 2016), el número de muestras calculado fue de 158 para muestreo a detalle. El muestreo se efectuó en febrero del 2019, las muestras se colectaron a una profundidad de 5 a 10 cm. El suelo fue secado (a 35°C para no afectar las propiedades físicas del titanio), molido, tamizado con tamiz de 20 y 60 respectivamente, homogeneizado, pesado y almacenado.

Así mismo, la zona de muestreo se dividió en tres secciones, una zona enmendada con lodos residuales por un año con cultivo de alfalfa (1A), otra enmendada por tres años también con cultivo de alfalfa (3A), y la última enmendada por un año en cultivo de nogal (1N) (Figura 1).

Figura 1. Área de muestreo de suelo enmendado con lodos de plantas tratadoras



(Elaboración propia, 2020).

Parámetros fisicoquímicos

Se realizaron análisis fisicoquímicos del suelo como pH, conductividad eléctrica (CE), materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y textura conforme a lo establecido en la norma oficial mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2000).

TITANIO PRESENTE EN SUELO ENMENDADO CON LODOS RESIDUALES DE PLANTA TRATADORA DE AGUA

Se determinaron los elementos boro (B), sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al), Silicio (Si), Fósforo (P), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), manganeso (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn), plomo (Pb), cobre (Cu), arsénico (As), molibdeno (Mo) por espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), modelo iCAP-RQ de Thermo Fisher Scientific.

Experimentos de Absorción de Rayos X (XAS)

El experimento en XAS se realizó en la línea de haz X-ray Fluorescence (Jark et al., 2014) en el sincrotrón italiano Elettra, Trieste, Italia. Se prepararon 36 pastillas (pellets) de muestras diferentes (marcadas con X Figura 2) elaboradas con 35-36 mg de suelo fino y 25 mg de nitrato de boro, los cuales se mezclaron con un mortero de ágata hasta homogenizarse. La mezcla se incorporó a una prensa para su compactación a pellets de 9 mm de diámetro, los cuales fueron cubiertos con Ultralene®. Las muestras seleccionadas se montaron en un porta-muestras que se colocó en la cámara de vacío de la estación experimental, el orden de presión fue de 2.7×10^{-7} mbar. Se utilizó un monocromador de doble cristal de Si (111) con una resolución de energía de 0.5 eV para fotones de 5 keV.

Cada una de las muestras se analizó con un haz de rayos X de 1 mm x 0.5 mm. La energía del haz incidente de rayos X se ajustó para explorar el borde de absorción K del Ti (4966 eV), comenzando el barrido con la energía 4900 eV hasta 5196 eV. La fluorescencia de rayos X se registró con un detector de silicio SDD (XFlash 5030, Bruker Nano GmbH, Germany) de 30 mm² de área y geometría de 45°- 45°, se tomó un tiempo de escaneo de 12 s para cada punto del espectro. Todos los espectros se analizaron en los modos de transmisión y fluorescencia.

La normalización, el análisis de los espectros XANES de Ti K-edge y el ajuste se realizaron con Orange (versión 3.24.1) y el software Athena (Ravel y Newville, 2005). Se organizó un espectro promedio por línea de muestreo, desde la línea 1 hasta la línea 5 se incluyeron muestras de 1A y desde la línea 7 hasta la línea 11 muestras de 3A (Figura 2), las muestras de 1N no fueron consideradas.

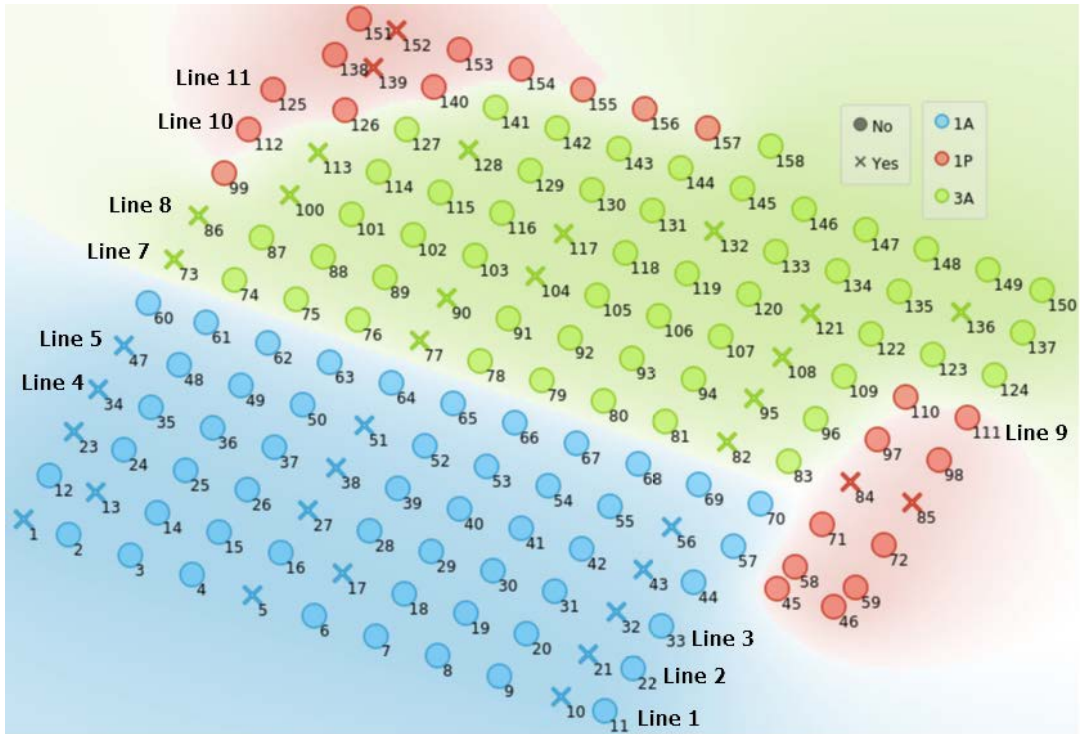
Análisis estadístico de caracterización del suelo

Se organizaron las bases de datos de los análisis de parámetros fisicoquímicos como el pH, CE, MO, CIC, textura, concentraciones de los elementos B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb, Cu, As, Mo. Las muestras se agruparon por tiempo, cultivo, zona (tiempo + cultivo), la textura determinada y las coordenadas respectivas de cada muestra.

Las concentraciones elementales fueron seleccionadas según el interés en cuanto a los requerimientos del suelo agrícola, así como metales de interés que pudieran ser perjudiciales para el cultivo y para el ser humano.

Los datos se analizaron con el software Orange, se aplicó un análisis de PCA para identificar la diferencia entre los grupos, asimismo se empleó un LDA, que es una generalización del discriminante lineal de Fisher, el cual se utiliza para encontrar una combinación lineal de rasgos que caracterizan o separan dos o más clases de objetos, reduciendo dimensiones para una mejor clasificación.

Figura 2. Región de muestreo del suelo agrícola para análisis en XANES



(Elaboración propia, 2020).

Resultados

Análisis Físicoquímicos y Análisis Elemental

Los resultados de pH en el suelo fueron uniformes en un rango de 7.4 a 8. Según la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2000) se clasificó como un suelo medianamente alcalino en los tres tipos de suelo enmendado. Clasificación de pH adecuada para un cultivo en suelo agrícola. La CE se determinó en un rango de 0.28 a 2.22 mS/cm, por lo que se clasificó como un suelo no salino en los tres tipos de suelo enmendado (Fernández et al., 2006) (Cuadro 1).

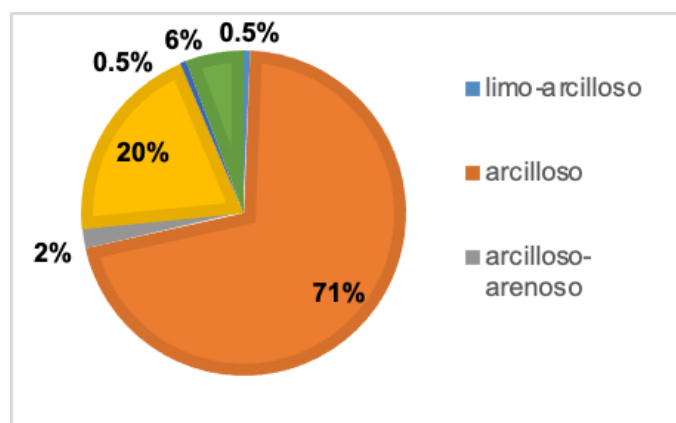
En MO se obtuvo un rango de 0 a 12.97 %. Según la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2000) el suelo enmendado de 1N y 3A se clasificó en clase media de contenido de materia orgánica y el suelo de 1A en clase alta. En el análisis de CIC expresado en (Cmol/Kg) se obtuvo en un rango de 15.34 a 51.27.

La CIC es una propiedad química por medio de la cual es posible deducir acerca del tipo de arcilla presente, según la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2000) se clasificaron en minerales arcillosos micas hidratadas y cloritas en los tres tipos de suelo enmendado (Cuadro 1).

La textura del suelo se clasificó como 71% de arcilla, 20% franco-arcilloso, 6% de franco-arcilloso-arenoso, 2% de arcilloso arenoso, 0.5% en limo-arcilloso y 0.5% franco-arcilloso-limoso tal como se muestra en la Figura 3.

TITANIO PRESENTE EN SUELO ENMENDADO CON LODOS RESIDUALES
DE PLANTA TRATADORA DE AGUA

Figura 3. Porcentajes de texturas predominantes en suelo enmendado



(Elaboración propia, 2020).

Existe una mayor frecuencia de suelo arcilloso en 1A y 3A con porcentajes de 72 y 80% respectivamente, la textura franco-arcillosa se observa con mayor frecuencia en 1N y 1A con un porcentaje de 30 y 25% respectivamente (Cuadro 1).

Los minerales arcillosos pueden permitir la unión de metales pesados debido a sus pequeños tamaños de partículas y grandes cargas superficiales (Qu et al., 2019). Así mismo, estos suelos también muestran una menor movilidad de nanopartículas en comparación con los suelos arenosos y limosos (Larue et al., 2018). El alto o medio contenido de materia orgánica puede aumentar la agregación y la aglomeración de nanopartículas presentes en un suelo (Pachapur et al., 2016). Así que, el contenido de arcilla y el contenido alto de materia orgánica, se han citado como parámetros que controlan el comportamiento de las nanopartículas en el suelo, influyendo en su movilidad (Fang et al., 2009). Lo anterior, podría resultar benéfico, pues el TiO_2 no llegaría a capas más profundas del suelo donde se puede encontrar mantos freáticos o ríos subterráneos.

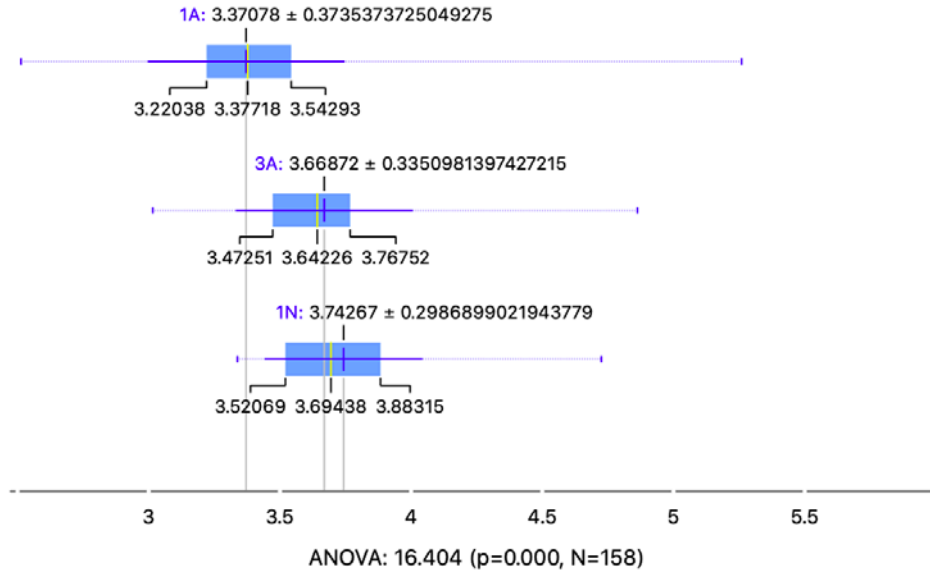
Cuadro 1. Valores medios de parámetros fisicoquímicos (Elaboración propia, 2020).

Parámetro	Primer año Alfalfa (1A)	Primer año Nogal (1N)	Tercer año Alfalfa (3A)
pH	7.75 ± 0.21	7.79 ± 0.18	7.79 ± 0.16
CE (mS/cm)	0.852 ± 0.35	0.751 ± 0.32	0.577 ± 0.11
MO (%)	3.76 ± 2.99	3.49 ± 2.92	2.86 ± 1.62
CIC (Cmol/Kg)	29.46 ± 7.16	26.91 ± 6.02	29.15 ± 5.52
Textura (% arcilloso)	72%	50%	80%
Textura (% franco-arcilloso)	30%	25%	12%

Las concentraciones de Ti en mg/g en el suelo enmendado estuvieron en un rango de 2.51 a 5.26. En 1A el valor medio de la concentración de Ti fue 3.37, en 3A 3.67 y en 1N 3.74 mg/g. El análisis de varianza ANOVA demostró que el Ti muestra diferencias significativas por zona 1A, 3A, 1N ($p < 0.05$). Donde la mayor concentración de Ti se observó en el suelo 1N (enmendado 1 año en nogal), esto se puede deber a que el suelo de la alfalfa se ara y se mezcla con el lodo mientras que el suelo del nogal se adiciona en la superficie sin mezclar (Figura 4). Así mismo, se

señala que el Ti es un elemento geogénico de la corteza terrestre ($\approx 0.6\%$ de la corteza terrestre), el cual se presenta abundante en suelo arcilloso (Larue et al., 2018).

Figura 4. Medias de concentraciones de titanio agrupadas por zona



(Elaboración propia, 2020).

Las concentraciones de elementos en suelo en mg/g se presentan en el Cuadro 2. El As y el Pb estuvieron dentro de los LMP para actividades agrícolas según la normativa NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 que regula la concentración de metales en suelo según su uso (SEMARNAT, 2007). Los elementos con mayores concentraciones en mg/g fueron Si (280.66 1A, 293.84 1N, 286.18 3A), Al (49.96 1A, 52.96 1N, 57.49 3A), K (26.92 1A, 28.82 1N, 28.60 3A), Ca (27.36 1A, 28.98 1N, 30.38 3A), Fe (28.28 1A, 30.20 1N, 29.87 3A).

Pradas et al. (2018) determinó que el suelo con enmienda de lodos residuales mostró concentraciones altas de Al, Si y K (posiblemente relacionado con la presencia de silicatos), así mismo, en un estudio de lodos residuales se presentó Ti asociado con minerales que contienen Si (silicatos), Fe y Ca (Kim et al., 2012), lo que pudiera explicar las altas concentraciones de estos elementos y su interacción con el Ti.

Cuadro 2. Valores medios de análisis elemental (mg/g)

Elemento (mg/g)	Primer año Alfalfa (1A)	Primer año Nogal (1N)	Tercer año Alfalfa (3A)
Ti	3.37 ± 0.37	3.74 ± 0.30	3.67 ± 0.33
As	0.021 ± 0.002	0.022 ± 0.002	0.024 ± 0.003
B	0.033 ± 0.009	0.033 ± 0.003	0.034 ± 0.003
Na	9.20 ± 0.86	10.60 ± 1.48	10.44 ± 1.24
Mg	3.80 ± 1.40	4.23 ± 1.45	5.00 ± 1.24
Al	49.96 ± 10.77	52.96 ± 11.11	57.49 ± 11.87
Si	280.66 ± 25.16	293.84 ± 14.83	286.18 ± 15.97

TITANIO PRESENTE EN SUELO ENMENDADO CON LODOS RESIDUALES
DE PLANTA TRATADORA DE AGUA

P	1.33 ± 0.45	1.23 ± 0.52	1.31 ± 0.44
K	26.92 ± 2.32	28.82 ± 1.82	28.60 ± 1.88
Ca	27.36 ± 5.27	28.98 ± 6.38	30.38 ± 6.46
Mn	0.69 ± 0.094	0.77 ± 0.010	0.73 ± 0.096
Fe	28.28 ± 2.63	30.20 ± 1.55	29.87 ± 2.00
Cu	0.016 ± 0.005	0.016 ± 0.004	0.017 ± 0.005
Zn	0.120 ± 0.027	0.123 ± 0.023	0.126 ± 0.028
Mo	0.0017 ± 0.0002	0.0018 ± 0.0002	0.0019 ± 0.0003
Pb	0.027 ± 0.003	0.026 ± 0.003	0.025 ± 0.002

(Elaboración propia, 2020).

Análisis de Absorción de Rayos X (XAS)

El conjunto de muestras analizadas demostró que las especies de TiO₂ predominantes fueron ilmenita y anatasa (Figuras 7 y 8, Cuadro 3). Los porcentajes de especiación para ilmenita fueron de 30.5 al 37.7 % en 1A y del 30.9 a 35.8 % en 3A. Los porcentajes de especiación para anatasa fueron del 32.0 al 50.2 % en 1A y del 14 al 44.2 % en 3A.

Cuadro 3. Especiación de espectros promediados por línea de muestreo

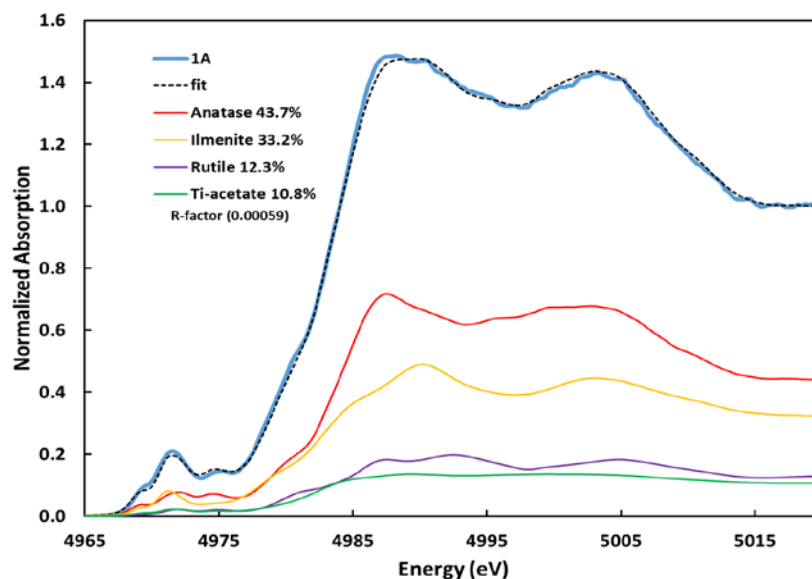
Datos	Muestras	Ti-acetato (%)	Rutilo2 (%)	Ilmenita (%)	Anatasa2 (%)
Line1-1A	1, 5, 10	9.09	11.48	34.17	45.26
Line2-1A	13, 17, 21	-2.92	15.07	37.70	50.15
Line3-1A	23, 27, 32	11.53	14.39	35.92	38.17
Line4-1A	34, 38, 43	24.86	12.57	30.53	32.04
Line5-1A	47, 51, 56	15.37	10.06	35.70	38.87
Line7-3A	73, 77, 82	9.38	13.09	35.43	42.10
Line8-3A	86, 90, 95	13.81	9.42	32.51	44.25
Line9-3A	100, 104, 108	22.48	11.94	32.95	32.63
Line10-3A	113, 117, 121	39.89	10.29	35.84	13.99
Line11-3A	128, 132, 136	14.49	10.68	30.85	43.99

(Elaboración propia, 2020).

En un estudio de caracterización de TiO₂-NP mediante XANES encontraron una mezcla de anatasa, rutilo e ilmenita nanométrica o casi nanométrica en el lodo residual y el efluente de una planta tratadora de aguas residuales (Tong et al., 2015), siendo un importante antecedente de la presencia de dichas fracciones en el lodo residual. En estudio de TiO₂-NP por Pradas et al., (2018) obtuvieron como resultado rutilo y anatasa presente en el suelo y en el suelo modificado con lodos, así como TiO₂ amorfo, con un 31 ± 11% de anatasa en el suelo enmendado, presentando una mayor concentración en anatasa igual que los resultados obtenidos en el presente estudio.

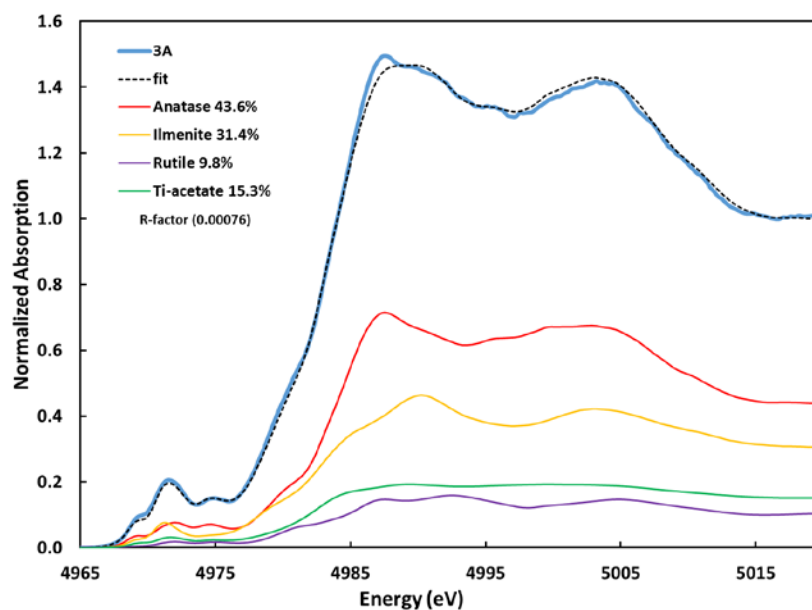
Esto puede deberse a que la anatasa y rutilo o mezcla de ambos polimorfos se utiliza como pigmento designado como E171 en alimentos y en varios productos de uso común (Weir et al., 2012), que al desecharse pasa al sistema de drenaje y posteriormente queda en los lodos residuales, que son utilizados como enmienda de suelos agrícolas, por ser ricos en materia orgánica. Los porcentajes obtenidos por ilmenita pueden deberse a la mineralogía del suelo analizado, o proveniente de pigmentos de dióxido de titanio que se fabrican a partir de una variedad de minerales que contienen ilmenita, rutilo y anatasa (IARC, 2010).

Figura 7. Combinación lineal de los promedios de las especiaciones en 1A



(Elaboración propia, 2020).

Figura 8. Combinación lineal de los promedios de las especiaciones en 3A



(Elaboración propia, 2020).

Análisis Estadístico de Parámetros Físicoquímicos y elementales

Se realizó un análisis de componentes principales (ACP) de los datos obtenidos de los parámetros fisicoquímicos pH, CE, MO (no todos los parámetros debido a que CIC contaba con una alta

TITANIO PRESENTE EN SUELO ENMENDADO CON LODOS RESIDUALES
DE PLANTA TRATADORA DE AGUA

correlación con materia orgánica, Cuadro 4) y las concentraciones de los elementos B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Cu, Mo. El ACP mostró que los primeros 6 componentes principales fueron los que explican el 81% de la variabilidad.

Cuadro 4. Correlación de Pearson de moderada a alta (Elaboración propia, 2020).

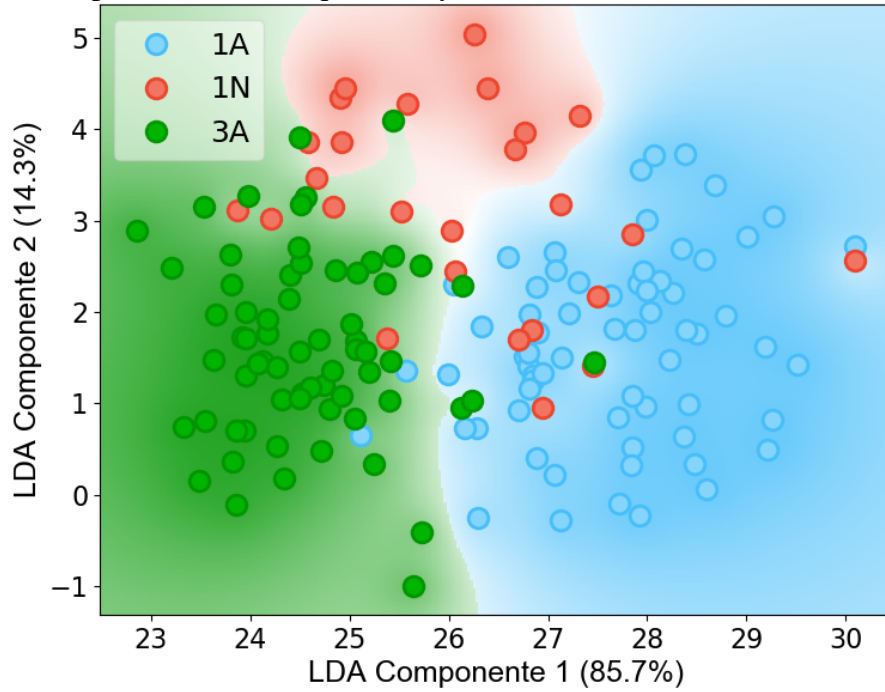
-0.932	ORP (mV)	pH
+0.908	Cu (mg/g)	Zn (mg/g)
+0.855	Cu (mg/g)	P (mg/g)
+0.841	P (mg/g)	Zn (mg/g)
+0.799	Fe (mg/g)	Ti (mg/g)
+0.771	Materia organica (%)	intercambio catiónico (
+0.748	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)
+0.738	Na (mg/g)	Ti (mg/g)
+0.727	K (mg/g)	Si (mg/g)
+0.709	Fe (mg/g)	Si (mg/g)
+0.705	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)
+0.689	Mo (mg/g)	Ti (mg/g)
+0.679	Al (mg/g)	Mg (mg/g)
+0.668	Mo (mg/g)	Na (mg/g)
+0.658	Al (mg/g)	Ca (mg/g)
+0.619	Fe (mg/g)	K (mg/g)
+0.568	K (mg/g)	Na (mg/g)

Sin embargo, con el ACP no se observó una clara separación de los datos, por lo que se empleó un Análisis Lineal Discriminante (ALD). Este análisis, permitió visualizar diferencias entre grupos, comparando el componente 1 y el componente 2 que explicaron el 46% de variabilidad, como se muestra en las Figuras 9 y 10. En la Figura 9 se agruparon los datos por zona, y en la Figura 10 se agruparon por tiempo.

Lo anterior define la tendencia del análisis en cuanto a estas variables, la diferencia congruente que existe de la zona de alfalfa enmendada por un año (1A) comparado con la zona alfalfa enmendada durante tres años (3A), no se observó una clara diferencia entre estos y el suelo de nogal enmendado por un año (1N) (Figura 9). Cuando se clasifican el análisis por años de enmienda, se observa la clara separación entre 1 y 3 años de enmienda (Figura 10).

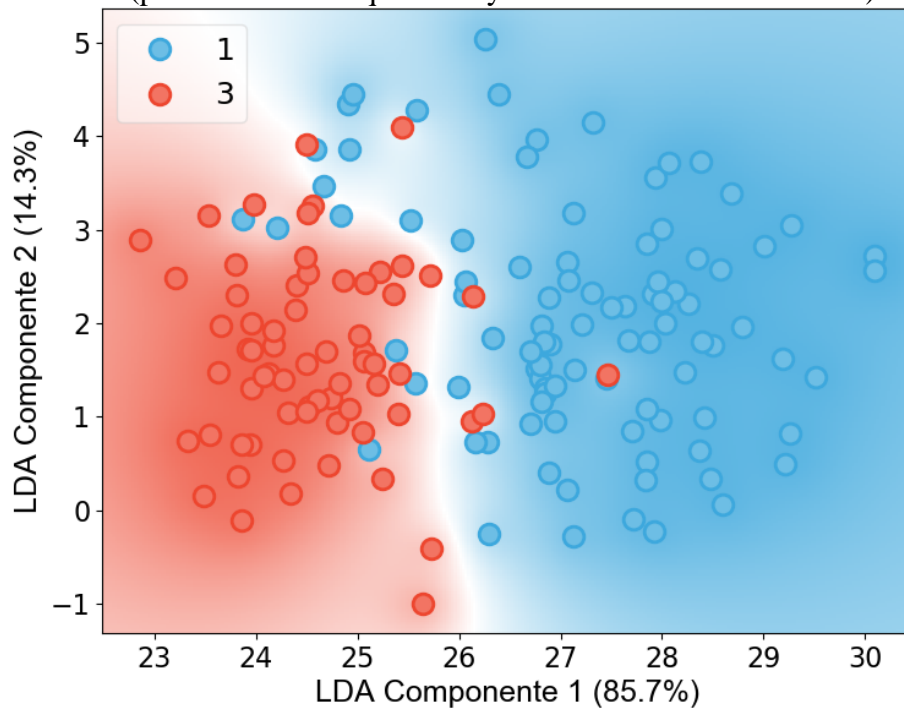
Lo anterior explica que, la aplicación de lodos de forma progresiva tiene un efecto significativo en el conjunto de parámetros fisicoquímicos lo que contribuye a la calidad del suelo, como es el caso del estudio de Skowrońska et al., (2020) donde la enmienda con lodos residuales municipales a largo plazo permitió una mayor durabilidad de los cambios favorables en el suelo, de igual manera la aplicación a corto plazo de lodos de depuradora causa un efecto benéfico en las propiedades del suelo, mejorando la fertilidad y causando un incremento en la biomasa microbiana (Mondal et al., 2015).

Figura 9. Análisis estadístico LDA agrupado en zona de acuerdo a la caracterización del suelo (parámetros fisicoquímicos y concentración de elementos)



(Elaboración propia, 2020).

Figura 10. Análisis estadístico LDA agrupado en tiempo de acuerdo a la caracterización del suelo (parámetros fisicoquímicos y concentración de elementos)

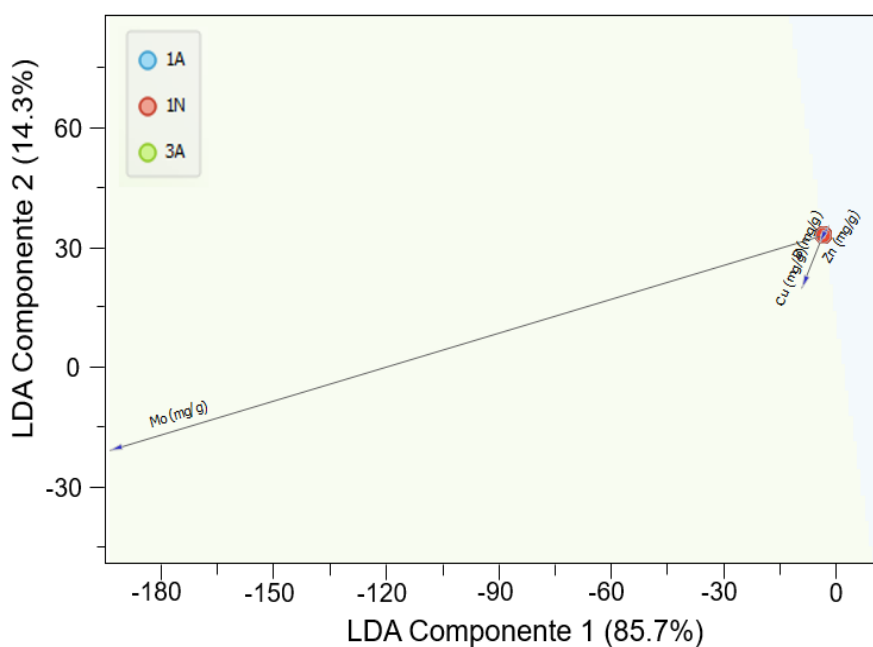


(Elaboración propia, 2020).

TITANIO PRESENTE EN SUELO ENMENDADO CON LODOS RESIDUALES DE PLANTA TRATADORA DE AGUA

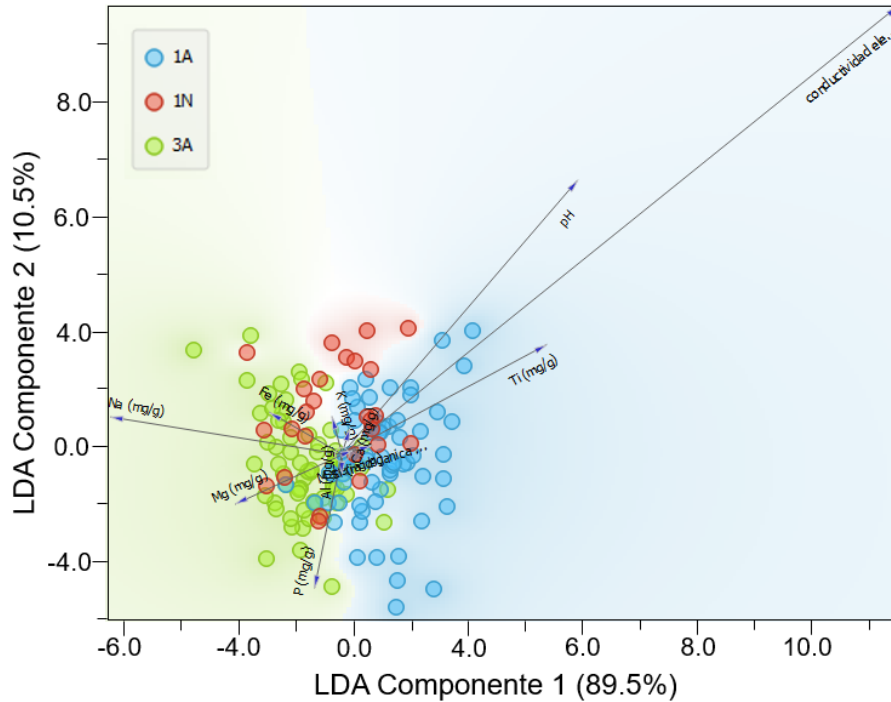
Se realizó un gráfico de desplazamiento para las variables analizadas. Los parámetros que aportaron la mayor variabilidad en el modelo fueron Mo, Cu, Zn, Mn y B clasificados nutrientes del suelo (Figura 11), seguidos por la CE, pH y Ti total (Figura 12). Las propiedades del suelo como el pH, CE y MO se relacionan con la disponibilidad y movilidad de elementos presentes en el suelo (Aragón et al., 2019). Se observó también, que a medida que la conductividad eléctrica, pH y Ti aumentan, el Mg y P se reducen. Esto puede deberse a que Mg obtuvo valores de concentración similares al Ti, además cabe mencionar que el Mg es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre y está presente en una amplia variedad de minerales, se encuentra en minerales arcillosos como la clorita, vermiculita y la montmorillonita (Mikkelsen, 2010). Por otro lado, se ha demostrado que las TiO_2 -NPs tienen alta capacidad para adsorber metales traza tóxicos y nutrientes (Kim et al., 2012).

Figura 11. Variables de mayor influencia en la varianza de los datos



(Elaboración propia, 2020).

Figura 12. Variables de influencia media en la varianza de los datos



(Elaboración propia, 2020).

Conclusiones

Las concentraciones de Ti total presente en el suelo fueron mayores en el suelo enmendado por un año para nogal, seguido del suelo enmendado por tres años para alfalfa y finalmente el enmendado por un año para alfalfa ($1N > 3A > 1A$), por lo que, el incremento de la concentración de Ti puede además de estar relacionado con el tiempo que se tiene aplicando la enmienda con la forma de aplicación de la misma. Sin embargo, debido a que dicho metal no se encuentra regulado en México, no se puede clasificar el riesgo que puede representar el suelo agrícola. Los resultados de los parámetros fisicoquímicos demostraron que el suelo tiene las condiciones adecuadas para el desarrollo de cultivos y con gran cantidad de materia orgánica debido a la aplicación de los lodos residuales como enmienda. Así mismo, se determinó que la presencia de TiO_2 -NPs incentiva el aumento de nutrientes en el suelo agrícola (mayores en alfalfa enmendada por 3 años que en alfalfa enmendada por un año), lo cual mejora la calidad del mismo.

En el análisis de TiO_2 -NPs se determinó que las especies predominantes fueron ilmenita y anatasa, esto es dependiente de su origen, como la mineralogía del suelo y el uso frecuente de estas especies para la elaboración de pigmentos.

Por todo lo anterior, se considera que al identificar la presencia de TiO_2 en forma nanométrica en el suelo enmendado con lodos residuales, se recomienda valorar la actividad agrícola de la zona, para determinar si dicha enmienda afecta el desarrollo de cultivos o si trasloca el contaminante a su parte comestible.

Bibliografía

Artículo de revista

- Aragón, M. S., Nakamaru, Y. M., García-Carmona, M., Garzón, F. J. M., Peinado, F. J. M., (2019) “The role of organic amendment in soils affected by residual pollution of potentially harmful elements” en *Chemosphere*. 237, diciembre 2019, pp. 124549.
- Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., (2010) “Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts” en *Waste Management*. 30, 3, marzo 2010, pp. 504–520.
- Fang, J., Shan, X., Wen, B., Lin, J., Owens, G., (2009) “Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns” en *Environmental Pollution*. 157, 4, abril 2009, pp. 1101–1109.
- Frazier T., Burklew, C.E., Zhang, B., (2013) “Titanium dioxide nanoparticles affect the growth and microRNA expression of tobacco (*Nicotiana tabacum*)” en *Funct Integr Genomics*. 14, octubre 2013, pp. 75-83.
- Gutiérrez, A. F., Lizárraga, T., (2016) “Efectos sobre la salud en los trabajadores expuestos al dióxido de titanio” en *Medicina y seguridad del trabajo*. 62, 242, enero – marzo 2016, 79-95.
- Jark, W., Eichert, D., Luehl, L., Gambitta A., (2014) “Advances in X-Ray/EUV Optics and Components IX” en *Proceedings of SPIE*. 9207, octubre 2014, pp. 920701-1.
- Kim, B., Murayama, M., Colman, B. P., Hochella, M. F., (2012) “Characterization and environmental implications of nano- and larger TiO₂ particles in sewage sludge, and soils amended with sewage sludge” en *Journal of Environmental Monitoring*. 14, 4, febrero 2012, pp. 1129–1137.
- Larue, C., Baratange, C., Vantelon, D., Khodja, H., Surblé, S., Elger, A., Carrière, M., (2018) “Influence of soil type on TiO₂ nanoparticle fate in an agro-ecosystem” en *Science of The Total Environment*. 630, julio 2018, pp. 609–617.
- Larue, C., Laurette, J., Herlin-Boime, N., Khodja, H., Fayard, B., Flank, A.M., François Brisset F., Carriere, M., (2012) “Accumulation, translocation and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat (*Triticum aestivum* spp.): Influence of diameter and crystal phase” en *Science of The Total Environment*. 431, junio 2012, pp. 197–208.
- Mikkelsen, R., (2010) “Soil and fertilizer magnesium” en *Better Crops*. 94, 2, diciembre 2009, pp. 26-28.
- Mondal, S., Singh, R. D., Patra, A. K., Dwivedi, B. S., (2015) “Changes in soil quality in response to short-term application of municipal sewage sludge in a typic haplustept under cowpea-wheat cropping system” en *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 4, noviembre 2015, pp. 37–41.
- Pachapur, V. L., Dalila Larios, A., Cledón, M., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., (2016) “Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils” en *Science of The Total Environment*. 563-564, septiembre 2016, pp. 933–943.

- Parra, R., Góes, M.S., Castro, M.S., Longo, E., Bueno, P.R., y Varela, J. A., (2008) “Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid” en *Chemistry of Materials*. 20, 1, noviembre 2007, 143-150.
- Pradas del Real, A. E., Castillo-Michel, H., Kaegi, R., Larue, C., de Nolf, W., Reyes-Herrera, J., Tucoulou R., Findling N., Salas-Colera E., Sarret, G., (2018) “Searching for relevant criteria to distinguish natural vs. anthropogenic TiO₂ nanoparticles in soils” en *Environmental Science: Nano*. 5, octubre 2018, pp. 2853–2863.
- Ravel, B., Newville, M., (2005) “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT” en *Journal of Synchrotron Radiation*. 12, julio 2005, pp. 537–541.
- Servin, A., Morales, M. I., Castillo-Michel, H., Hernández-Viezcas, J., Munoz, B., Lijuan, Z., Nunez, J. E., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., (2013) “Synchrotron Verification of TiO₂ Accumulation in Cucumber Fruit: A Possible Pathway of TiO₂ Nanoparticle Transfer from Soil into the Food Chain” en *Environmental Science and Technology*. 47, 20, septiembre 2013, pp. 11592–11598.
- Skowrońska, M., Bielińska, E. J., Szymański, K., Futa, B., Antonkiewicz, J., Kołodziej, B., (2020) “An integrated assessment of the long-term impact of municipal sewage sludge on the chemical and biological properties of soil” en *CATENA*. 189, junio 2020, pp. 104484.
- Tong, T., Hill, A. N., Alsina, M. A., Wu, J., Shang, K. Y., Kelly, J. J., Gray K. A., Gaillard, J.F., (2015) “Spectroscopic Characterization of TiO₂ Polymorphs in Wastewater Treatment and Sediment Samples” en *Environmental Science and Technology Letters*. 2, 1, diciembre 2015, pp. 12–18.
- Torres González, J. A., Benavides, A., Ramírez, H., Robledo-Torres, V., González-Fuentes, J. A., Díaz-Nuñez, V., (2011) “Aplicación de lodo industrial crudo en la producción de *Lilium* sp. en invernadero” en *Terra Latinoamericana*. 29, 4, octubre – diciembre 2011, pp. 467-476.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., Von Goetz, N., (2012) “Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products” en *Environmental Science & Technology*. 46, 4, enero 2012, pp. 2242–2250.

Electrónicas

- Fernández Linares, L.C., Rojas Avelizapa, N. G., Róldan Carrillo, T.G., Ramírez Islas, M. E., Zegarra Martínez, H.G., Uribe Hernández. R., Reyes Ávila, R.J., Flores Hernández, D., Arce Ortega, J. M., (2006) “Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados”, *Secretaría de medio ambiente y recursos naturales*, [En línea], Ciudad de México, SEMARNAT, INE, IMP, disponible en: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2011/CG008215.pdf>, [Accesado en marzo 2019].
- IARC, (2010) “IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc”, *International Agency for Research on Cancer*, [En línea], 93, pp. 193–275, febrero 2006, Lyon Francia, World Health Organization,

TITANIO PRESENTE EN SUELO ENMENDADO CON LODOS RESIDUALES
DE PLANTA TRATADORA DE AGUA

- disponible en: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93.pdf>, [Accesado en octubre 2018].
- SCFI, (2016) “Norma Oficial Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra”, *Diario Oficial de la federación*, [En línea], Ciudad de México, Secretaría de comercio y fomento industrial, disponible en: <http://www.economia-nmx.gob.mx/normas/nmx/2010/nmx-aa-132-scfi-2016.pdf>, [Accesado en octubre 2018].
- SEMARNAT, (1997) “NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales”, *Diario Oficial de la federación*, [En línea], Ciudad de México, Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, disponible en: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/60197.pdf>, [Accesado en octubre 2018].
- SEMARNAT, (2000) “Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis”, *Diario Oficial de la federación*, [En línea], Ciudad de México, Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, disponible en: <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf>, [Accesado en enero 2019].
- SEMARNAT, (2003) “Norma oficial mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, protección ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final”, *Diario Oficial de la federación*, [En línea], Ciudad de México, Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, disponible en: <http://legismex.mty.itesm.mx/normas/ecol/semarnat004.pdf>, [Accesado en octubre 2018].
- SEMARNAT, (2007) “NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio”, *Diario Oficial de la federación*, [En línea], Ciudad de México, Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, disponible en: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PP03/DO950.pdf>, [Accesado en enero 2019].