

ANÁLISIS RÁPIDO DE ENMIENDAS ORGÁNICAS USANDO FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

Rafael López Núñez¹, Fátima Ajmal Poley¹, José A. González Pérez¹, Miguel Ángel Bello López², Pilar Burgos Doménech¹

¹Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), Avenida Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla. ²Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, c/Prof. García González, s/n, 41012 Sevilla; rafael.lopez@csic.es

Resumen: La determinación del contenido elemental en enmiendas orgánicas generalmente implica la digestión de la muestra con *agua regia*, y la determinación de la concentración en solución usando varias técnicas posibles. La Fluorescencia de Rayos X evita la etapa de digestión pues se aplica a muestras sólidas, y en su versión portátil (PXRF) puede ser usada “in situ” presentando ventajas en relación con las técnicas tradicionales. Sin embargo, PXRF determina el contenido elemental total y, así su uso para el análisis de enmiendas orgánicas es limitado. El objetivo de este trabajo es la calibración de un instrumento PXRF para determinar el contenido elemental soluble en *agua regia* de muestras sólidas de enmiendas orgánicas como composts, estiércoles, biofertilizantes y lodos. Usando un conjunto de muestras de referencia, se obtuvieron funciones de calibración que permiten esta determinación desde las lecturas de contenido total tomadas con PXRF. Las funciones de calibración de regresión lineal múltiple permitieron la determinación cuantitativa de los contenidos en *agua regia* de Fe, K, P, S, Zn, Cu, Pb, Sr, Cr y Mn, Hg y Cd así como del contenido de materia orgánica, y una evaluación semicuantitativa de otros metales. Las lecturas de Si, Fe, Al, Ca, K o S intervinieron en los factores de corrección, indicando que las funciones encontradas se basan en la composición química de las muestras. Este estudio permitirá un análisis de campo rápido, económico y fiable de enmiendas orgánicas y de otros materiales a base de biomasa.

Palabras clave: compost, biosólido, fertilizante orgánico, agua regia

1. Introducción

Los instrumentos portátiles de fluorescencia de rayos X (PXRF) son un elemento básico de los laboratorios de investigación con aplicaciones crecientes en medioambiente, geología o ciencia del suelo. Aunque con límites de detección más altos que los métodos habituales de laboratorio, su portabilidad, facilidad de uso y alto rendimiento hacen que esta técnica sea valiosa especialmente para estudios de campo. A pesar de sus posibilidades, su uso para el análisis de enmiendas orgánicas, es limitado (Healy et al., 2016)(Manohara and Belagali, 2017)(McWhirt et al., 2012). Se dispone de los métodos estandarizados EN16424 (CEN, 2014) y EN15309 (CEN, 2007) aunque éstos usan equipos de sobremesa y alcanzan sólo resultados semicuantitativos. Otro inconveniente de la técnica es que determina concentraciones (reales) totales de los elementos, en lugar de la concentración soluble en *agua regia* (pseudototal).

El modelado multivariante puede compensar estos problemas para el uso de PXRF haciendo que estos instrumentos sean capaces de predecir concentraciones elementales incluso a niveles comparables de precisión a los de las técnicas analíticas convencionales. Así, dos investigaciones recientes han demostrado que algunas propiedades de las enmiendas orgánicas pueden predecirse a partir de lecturas elementales de PXRF. (Weindorf et al., 2018) utilizó datos elementales como predictores de la salinidad del compost y, mediante modelos de regresión de componentes principales, calculó la conductividad eléctrica del compost y los valores de pH con una aceptable correlación entre los conjuntos de datos medidos y predichos.

Este trabajo se basa en la hipótesis de que los datos elementales de concentración total obtenidos mediante un analizador PXRF en enmiendas orgánicas pueden servir como predictores de los contenidos extraíbles en *agua regia* de los elementos medidos, de los no medidos por estar bajo el límite de detección y de otras propiedades como el contenido de materia orgánica. Recopila los resultados de dos trabajos anteriores (López-Núñez et al., 2019) uno de ellos en vías de publicación (López-Núñez et al., 2020). Los resultados de ambos estudios permitirían la calibración de un instrumento PXRF para determinar, con diferente grado de precisión, el contenido extraíble en *agua regia* de los elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Ni, P, Pb, S, Se, Sr, V y Zn así como del contenido en materia orgánica.

2. Material y Métodos

2.1. Análisis de fluorescencia de rayos X con equipo portátil (PXRF)

En este estudio se utilizó el analizador Niton XL3t 950s GOLDD + XRF (ThermoScientific Inc., Billerica, MA, EE. UU.), con su soporte de laboratorio. El analizador puede medir elementos de número atómico a partir del 12(Mg) hasta U. El analizador puede funcionar en dos modos de calibración, denominados Minería (m) y Suelos (s). El método de Minería es adecuado para medir elementos en concentraciones del orden del %, y también proporciona un parámetro llamado Bal, que es la diferencia al 100% de la suma de todos los elementos medidos. El modo Suelo se recomienda para elementos metálicos del suelo a bajas concentraciones (<1%).

Las muestras secas y finamente molidas se midieron llenando un recipiente para XRF (modelo SC-4331, 26 mm de diámetro interno, 24 mm de altura, Premier LabSupply Inc., Port St. Lucie, FL, EE. UU.) cubierto con una película de propileno de 4 µm (modelo 240255, 63 mm de diámetro, Premier LabSupply Inc., Port St. Lucie, FL, EE. UU.). La muestra se coloca dentro del soporte de laboratorio en la ventana del instrumento y se escanea por triplicado en cada modo, Minería y Suelo. Las lecturas elementales promedio para cada modo se han utilizado en lo que sigue. El tiempo de análisis para cada barrido fue de 90 s para el modo Suelo y 120 s para el modo Minería.

2.2. Muestras

Se utilizaron muestras de enmiendas orgánicas (compost, lodos de depuradora y fertilizantes orgánicos) provenientes del programa MARSEP (*Manure and Refuse Sample Exchange Programme*), que forma parte de los Programas WEPAL (*Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories*) (Houba, 1996). Estos programas organizan ensayos de aptitud para mantener y mejorar la calidad de los laboratorios mediante rondas trimestrales de análisis interlaboratorios. Se incluyeron las de los periodos trimestrales 1 y 3 de 2011 a 2019 (31 muestras diferentes), de los siguientes tipos: compost (14 muestras), lodos de depuradora (11), fertilizantes orgánicos (5) y estiércol (1). Procedían de Bélgica (5), Países Bajos (4), Suiza (18), Filipinas (1) y Reino Unido (2). Las muestras se utilizaron como polvo seco y finamente triturado. Estas muestras secas son estables durante varios años. Los valores “verdaderos” o de referencia de las concentraciones extraíbles en *agua regia* y del contenido de materia orgánica (pérdida por calcinación) se tomaron de los informes trimestrales correspondientes del programa MARSEP. Estos valores corresponden a los valores medios de los resultados (aproximadamente 30) de los laboratorios participantes. La estadística descriptiva (valores medios, mínimos y máximos) para los valores de MARSEP de diversos parámetros se muestra en la Tabla 1.

2.3. Procedimientos estadísticos

Se realizó un análisis de regresión lineal múltiple para predecir las concentraciones extraíbles en *agua regia* de varios elementos objetivo y de MO (variable dependiente denominada X (ar) donde X es el elemento químico) a partir de variables independientes que fueron las lecturas de concentración elemental total obtenidas por el instrumento PXRf (por los métodos Suelo, Y(s) o Minería, Y(m)). Para predecir As, Cd, Cr, Hg, Ni y Se se realizaron ajustes separados para cada tipo de enmienda (compost, lodo de depuradora o fertilizante orgánico). Las predicciones de Fe, K, P, S, Zn, Cu, Pb, Sr, Cr, Mn, Ca, V, Ba y MO se realizaron en conjunto para todos los tipos de muestra. El primer ajuste consistió en una ecuación de regresión lineal simple usando el elemento para el cual se obtuvo un coeficiente de Pearson más alto para la relación X (ar) -Y (S o M). Después de este primer ajuste, se calcularon los residuos y se determinaron sus correlaciones con otras lecturas elementales. Los parámetros con un coeficiente de Pearson más alto y significativo se agregaron uno por uno a la ecuación, y el proceso se repitió para buscar variables independientes significativas adicionales. La diferencia relativa (DR), es decir, la diferencia, como porcentaje, entre los valores predichos X(pred) y reales X(ar), se calculó para los resultados individuales de cada muestra como indicación de la precisión de los ajustes.

Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo con IBM © SPSS © v. 25 (SPSS, Chicago, IL, EE. UU.).

Tabla 1. Estadística descriptiva para los valores verdaderos (MARSEP) de la concentración en *agua regia* de varios elementos y del contenido de materia orgánica (MO)

		Mín	Máx	Media			Mín	Máx	Media
MO	%	9,39	90,0	50,8	Ba	mg kg ⁻¹	8,73	668	212
Fe(ar)	g kg ⁻¹	0,73	105	23,7	As	mg kg ⁻¹	0,17	13,9	5,37
Ca(ar)	g kg ⁻¹	21,5	320	60,5	Cd	mg kg ⁻¹	0,05	2,66	0,80
K(ar)	g kg ⁻¹	0,75	101	14,0	Cr	mg kg ⁻¹	3,23	280	63,6
P(ar)	g kg ⁻¹	0,67	34,1	16,9	Cu	mg kg ⁻¹	14,2	629	169
S(ar)	g kg ⁻¹	1,53	55,6	9,96	Ni	mg kg ⁻¹	1,23	134	29,6
Zn(ar)	mg kg ⁻¹	34,8	1305	444	Se	µg kg ⁻¹	210	3562	1066
Pb(ar)	mg kg ⁻¹	1,40	290	68,8	Hg	µg kg ⁻¹	14,6	2871	611

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se muestran las lecturas de elementos con PXRf que proporcionaron las mejores ecuaciones multilineales para predecir los elementos objetivo y los coeficientes de correlación de las regresiones obtenidas. Como se observa en dicha tabla, fueron necesarios un reducido número de parámetros (normalmente de 1 a 3) para conseguir los mejores ajustes. Muchas de las ecuaciones presentaron coeficientes de correlación mayores que $r = 0,98$, valor de referencia para que una calibración empírica pueda resultar cuantitativamente aceptable (EPA, 2007). El resto de ajustes con excepción del de V presentaron valores de r mayores de 0,9 que en el método de suelos referido de la EPA ofrecerían datos de alta calidad definidos como de nivel definitivo. El peor ajuste, el de V, presenta un valor de $r > 0,7$ que la EPA considera como datos utilizables para selección o cribado (screening). Las ecuaciones de aquellos elementos (Fe, Al, Ca, K, S, Zn, Cu, Pb, Sr, V, Mn, Ba) que se encuentran en las enmiendas orgánicas en cantidades tales que superan sus límites de detección mediante PXRf, se basan en primer lugar en las lecturas del propio elemento (los elementos predictores aparecen ordenados por orden relativo de influencia en la Tabla 2) con factores de corrección adicionales como el Si, el Ca, el Fe, que son indicativos

de fracciones del elemento objetivo asociadas a éstos (por ejemplo, el Si indica que una fracción del elemento considerado asociada a silicatos es insoluble en agua regia). Otros elementos como Cr, Ni o As, cuando aparecen en las muestras en concentraciones por encima de sus límites de detección por PXRF, se estiman también a partir de su propia lectura generalmente corregida por algún otro elemento. En los casos en los que se encuentran por debajo del límite de detección (por ejemplo el caso de Cr o Ni en compost) es posible su modelización utilizando las lecturas de otros elementos (como el Fe). Los elementos generalmente no detectables (Cd, Hg, Se) mediante PXRF en estas matrices pueden ser estimados a partir de las lecturas de elementos tales como Zn, Pb o P, mostrándose así la influencia de su origen antropogénico en sus concentraciones.

4. Conclusiones

Ha sido posible obtener funciones de calibración para la estimación cuantitativa o semicuantitativa de los contenidos en *agua regia* de los elementos de interés habitual en enmiendas orgánicas (compost, lodos de depuradora y fertilizantes orgánicos) a partir de lecturas de contenidos totales obtenidas mediante un analizador portátil de XRF. Teniendo en cuenta el reducido número de muestras y de elementos predictores utilizados, cabe pensar que sería posible mejorar las funciones de calibración si se utilizaran además muestras próximas, en su localización geográfica, en cuanto a fase de un proceso, etc.

5. Bibliografía

- CEN (European Committee for Standardization), 2014. EN16424:2014. Characterization of waste. Screening methods for the element composition by portable X-ray fluorescence instruments.
- CEN (European Committee for Standardization), 2007. EN 15309:2007. Characterization of waste and soil. Determination of elemental composition by X-ray fluorescence.
- EPA, 2007. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment: Rev 0. February 2007 .
- Healy, M.G., Fenton, O., Forrestal, P.J., Danaher, M., Brennan, R.B., Morrison, L., 2016. Metal concentrations in lime stabilised, thermally dried and anaerobically digested sewage sludges. *Waste Manag.* 48, 404–408.
- Houba, V.J.G.; Uittenbogaard, J.; Pellen, P. 1996. Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories (WEPAL), organization and purpose. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27, 421–431.
- López-Núñez, R., Ajmal-Poley, F., Burgos-Doménech, P., 2020. Prediction of As, Cd, Cr, Hg, Ni and Se Concentrations in Organic Amendments Using Portable X-Ray Fluorescence and Multivariate Modelling. *Appl. Sci.*
- López-Núñez, R., Ajmal-Poley, F., González-Pérez, J.A., Bello-López, M.A., Burgos-Doménech, P., 2019. Quick Analysis of Organic Amendments via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16, 4317.
- Manohara, B., Belagali, S.L., 2017. Evaluation of energy dispersive scanning electron microscopy and X-ray fluorescence techniques for analysis of compost quality. *Anal. Methods* 9, 253–258.
- McWhirt, A., Weindorf, D.C., Zhu, Y., 2012. Rapid analysis of elemental concentrations in compost via portable x-ray fluorescence spectrometry. *Compost Sci. Util.* 20, 185–193.
- Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Li, B., Deb, S., Singh, A., Kusi, N.Y., 2018. Compost salinity assessment via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. *Waste Manag.* 78, 158–163.

Tabla 2. Lecturas del instrumento PXRF usadas para calcular las funciones lineales múltiples de calibración de los diversos elementos solubles en *agua regia* y el contenido de materia orgánica (MO) y coeficientes de regresión de los ajustes.

	Tipo ¹	Elementos predictores	R		Tipo ¹	Elementos predictores	r
MO	T	Bal ² , Si(m), Ca(m)	0,982	Ni(ar)	T	Ni(s), Bal, Al(m)	0,970
MO	C	Bal ² , Si(m), Ca(m), P(m)	0,993	Ni(ar)	C	Fe(m), Bal	0,977
MO	L	Bal ² , Si(m), Fe(m),	0,965	Ni(ar)	L	Ti(s), Fe(m)	0,907
Fe(ar)	T	Fe(m), Si(m)	1,000	Ni(ar)	L	Al(m)	0,961
Al(ar)	T	Al(m), Si(m)	0,974	Ni(ar)	F	Fe(m)	0,903
Ca(ar)	T	Ca(m), K(s)	0,956	Ni(ar)	F	Zr(s)	0,988
K(ar)	T	K(s), S(s)	0,995	As(ar)	T	As(s), Ca(m)	0,921
P(ar)	T	P(m), Fe(m)	0,995	As(ar)	C	Si(m), Zr(s), Pb(s)	0,980
S(ar)	T	S(s), Bal, Cu(s)	0,994	As(ar)	L	As(s)	0,969
Zn(ar)	T	Zn(s)	0,999	As(ar)	L	Pb(s)	0,927
Cu(ar)	T	Cu(s), Si(m)	0,999	As(ar)	F	Zr(s)	0,978
Pb(ar)	T	Pb(s), Si(m)	0,998	Cd(ar)	C	Zn(s), Zr(s), Mn(s)	0,996
Sr(ar)	T	Sr(s), Si(m)	0,996	Cd(ar)	L	Zn(s), Pb(s)	0,932
V(ar)	T	V(s), Si(m)	0,868	Cd(ar)	F	Si(m)	0,983
Mn(ar)	T	Mn(s), Fe(m), Bal, Ca(m), Zr(s)	0,988	Hg(ar)	C	Zn(s), Mn(s), S(s)	0,995
Ba(ar)	T	Ba(s), Si(m), Al(m),	0,973	Hg(ar)	L	Pb(s), K(s), Al(m)	0,972
Cr(ar)	T	Cr(s), Si(m)	0,991	Hg(ar)	F	Cl(m), Ca(m)	0,994
Cr(ar)	C	Fe(m), K(s), S(s)	0,975	Se(ar)	C	Zn(s), Zr(s)	0,981
Cr(ar)	L	Cr(s)	0,995	Se(ar)	L	P(m), Fe(m)	0,906
Cr(ar)	L	Cl(m), Ti(s)	0,945	Se(ar)	L	P(m), Ba(s)	0,931
				Se(ar)	F	Fe(m)	0,955

¹Tipo: T todos, C compost, L lodo de depuradora, F fertilizante orgánico; ²Bal, diferencia a 100% de la suma de todos los elementos medidos en el analizador PXRF; (s) lecturas PXRF modo Suelo, (m) lecturas PXRF modo Minería

6. Agradecimientos

Se agradece al MINEICO y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) la financiación del proyecto CGL2016-78937-R.