

ESPECIACION DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS

5.1 INTRODUCCION

Para estimar la removilización de los metales pesados desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Rosental *et al.*, 1986; Usero *et al.*, 1997). La técnica de especiación nos puede dar información sobre el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos, su movilidad y poder lograr así, una mejor previsión en la manipulación. Esta técnica de extracción química secuencial se aplica extensamente en estudios medioambientales, aunque su capacidad de separar metales pesados o definir fracciones geoquímicamente no es perfecto, pero es útil para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los sedimentos (Förstner, 1993; Prusty *et al.*, 1994; Usero *et al.*, 1997).

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 puede 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 nos proporciona información respecto a la biodisponibilidad en unas determinadas condiciones medioambientales. Las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad. La fracción de metal más móvil es la *“adsorbida 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).

La estimación de la removilización de metales bajo condiciones ambientales y la asimilación potencial por los organismos son los principales objetivos para la diferenciación de especies en los metales traza enlazada a los sedimentos. Por otra parte, la biota puede interactuar a través de un gran número de vías con el medio ambiente que le rodea, modificando el pseudo-equilibrio entre las especies químicas en las fases líquida y sólida. Cabe indicar que los porcentajes de metales en las diferentes fracciones varían de acuerdo a la magnitud de la contaminación de los sedimentos. Por otro lado, esta variabilidad posiblemente también es resultado de las propiedades de los metales y de la competición entre la adsorción de sedimento y la capacidad de complejación (Campbell y Tessier, 1987; Vaithyanathan *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1996).

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier *et al.*, (1979), y ésta han servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores de especiación como los métodos de Förstner, Salomons y Förstner, Meguellati, etc. Entre los diversos procedimientos existentes, los métodos de extracciones selectivas son los que aportan una información más significativa en la determinación de las principales fases acumulativas de metales pesados en los sedimentos. A través de una serie de extracciones químicas sucesivas, se consigue remover los constituyentes más importantes de los sedimentos: carbonatos, óxidos de hierro-manganeso, materia orgánica y metales asociados a los minerales del sedimento (Legret, 1993; López-Sánchez, 1993; Usero *et al.*, 1997).

En la mayoría de los esquemas de especiación se pretende separar los metales en cinco fracciones que son las siguientes:

- *Metales en forma de iones intercambiables.* Estos pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales.
- *Metal ligado a carbonatos.* Se considera que los metales unidos a esta fase se liberarán al descender el pH de los sedimentos, al disolverse los metales precipitados en forma de carbonatos.

- *Metal asociado a óxidos de hierro y manganeso.* Los metales presentes en esta fase pasarán al agua en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre bajo condiciones reductoras. Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (valores bajos de potencial redox).
- *Metal ligado a la materia orgánica.* Estos metales representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de los sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmósfera.
- *Fase residual o litogénica.* Son los metales ligados a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un período razonable de tiempo es ciertamente improbable.

Después de revisar los diversos sistemas de especiación y las distintas fases existentes de metales pesados en sedimentos, se ha observado que todas las extracciones secuenciales tienen prácticamente el mismo procedimiento. La utilización de diversos extractantes y su forma de aplicación, hizo que la *Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas* en 1992 realizara un estudio para la armonización de las diferentes técnicas empleadas bajo el nombre ‘*Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos*’ (Ure *et al.*, 1993). En este trabajo se ha optado por utilizar el método BCR. Este método de extracción química sucesiva comprende cuatro fracciones de extracción: metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (f-1), metal asociado a los óxidos de hierro y manganeso (f-2), metal ligada a la materia orgánica (f-3) y la fase residual o litogénica (f-4).

5.2 MATERIALES Y METODOS

Para la realización del análisis de especiación se han tenido unas precauciones especiales en la elección de materiales y la limpieza de los mismos. El material en

contacto con las muestras se eligió de polietileno a fin de evitar la contaminación con los iones que puede liberar el vidrio.

Material y reactivos

Plasma de Acoplamiento Inductivo-Espectrómetro de Masas (ICP-MS), ELAN 6000 (Perkin Elmer).

Matraces erlenmeyer de *clase A* de 25, 50 y 100 ml.

Recipientes de Pyrex con protección de 100 ml.

Recipientes de polietileno de 100 ml.

Pipetas automáticas de alta precisión de 10-100 μ l y de 100-1000 μ l.

Pipetas aforadas de *clase A* de 5, 10 y 20 ml.

Tubos de polietileno de 15 ml.

Balanza de precisión.

Centrifuga.

Baño de arena.

Baño agitador horizontal.

Patrón interno Rh de calidad ICP.

Patrones de los elementos de calidad ICP.

Agua Milli-Q (Millipore).

Antes de realizar los diferentes pasos de extracción secuencial, se secan los sedimentos a 105°C durante 24 horas para eliminar el grado de humedad, se deja enfriar en un desecador y se pesa hasta constancia de peso.

5.2.1 Reactivos utilizados

Primer extractante: *Solución de ácido acético (HOAc) 0.11M*

Se prepara una disolución madre de ácido acético 0.44M, a partir de ésta se diluye hasta 0.11M, inmediatamente antes de las extracciones.

Segundo extractante: *Clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) 0.1M*

La disolución de 0.1M de clorhidrato de hidroxilamina se obtiene mezclando 6.95g de cloruro de hidroxilamonio con 900 ml de agua, acidificando la disolución con ácido nítrico hasta pH=2 y enrasado a un litro con agua Milli-Q.

Esta disolución hay que prepararla inmediatamente antes de utilizarla, a lo sumo, el mismo día en que se ha de realizar la extracción. Es importante acidificar con ácido nítrico diluido para precisar el pH final, ya que la disolución de clorhidrato de hidroxilamonio presenta hidrólisis ácida y con poca cantidad de nítrico es suficiente.

Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 30%, 8.8M

Este reactivo se utiliza como lo suministra el fabricante, estabilizado para ácidos a pH=2-3 de grado Suprapur.

Tercer extractante: *Acetato de amonio (NH₄OAc) 1M*

Para preparar esta disolución, pesamos 77.08 g de acetato de amonio y mezclamos en unos 900 ml de agua, ajustamos la disolución a pH=2 con ácido nítrico y lo enrasamos hasta un litro con agua Milli-Q.

El nítrico es un ácido fuerte y el ión acetato es una base débil por lo que las primeras fracciones de nítrico se invierten en reaccionar con el ión acetato generando ácido acético e ión nitrato, por efecto de hidrólisis. En consecuencia es necesario añadir suficiente ácido nítrico para desplazar a todo el ion acetato.

Cuarto extractante: *Acidos nítrico y clorhídrico (HNO₃ y HCl)*

Estos reactivos se utilizan como los suministra el fabricante, concentrados de calidad ICP.

5.2.2 Procedimiento de extracción química sucesiva y su análisis

Primera etapa:

Mezclamos en un recipiente de polietileno un gramo de sedimento y 40 ml de disolución de ácido acético 0.11M y lo colocamos en un baño agitador horizontal durante 16 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido este periodo, se pasa el contenido del recipiente de polietileno con sumo cuidado, para no perder parte de la mezcla, a un tubo de centrifuga. Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 40 minutos. A continuación extraemos el líquido sobrenadante con una pipeta de 5 ml y se deposita en un tubo de polietileno y guardamos en nevera a 4°C hasta su análisis.

Lavamos el residuo con 20 ml de agua Milli-Q, centrifugando durante 15 minutos. El agua de lavado se desecha teniendo cuidado de no perder parte del residuo sólido. A continuación agitamos el residuo centrifugado en un baño de ultrasonidos y los pasamos el residuo de nuevo al recipiente de polietileno.

Segunda etapa:

Al residuo de la primera etapa le añadimos 40 ml de disolución de clorhidrato de hidroxilamina 0.1M acidificada con ácido nítrico hasta pH 2 y agitamos la mezcla durante 16 horas a temperatura ambiente.

Operamos de forma similar que en la primera etapa separando el extracto del residuo centrifugando. Extraemos el líquido sobrenadante en un tubo de polietileno y guardamos en nevera a 4°C hasta su análisis.

Lavamos y pasamos el residuo del tubo de centrifuga al recipiente de polietileno como se indico en el primer caso.

Tercera etapa:

Al residuo de la segunda etapa agregamos 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8M. Tapamos el recipiente y digerimos a temperatura ambiente durante una hora, agitando manualmente de forma ocasional para que se produzca un buen ataque.

Continuamos con la digestión durante una hora más en el baño agitador a 85°C y luego aumentamos la temperatura del baño hasta 99-99.8°C para reducir el volumen a pocos mililitros.

Añadimos otros 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8M, tapamos de nuevo el recipiente y calentamos el baño agitador a 85°C durante una hora. Al cabo de este tiempo destapamos el recipiente y aumentamos la temperatura del baño para que la muestra se evapore hasta sequedad.

A continuación agregamos al residuo 50 ml de acetato de amonio 1M y sometemos inmediatamente la mezcla al baño agitador durante 16 horas a temperatura ambiente.

Operando de forma similar como lo hicimos en las etapas anteriores, separamos el extracto del residuo centrifugado en un tubo de polietileno y lo guardamos en nevera a 4°C hasta su análisis.

Cuarta etapa:

Finalmente pasamos el residuo de la tercera etapa a un recipiente de Pyrex teniendo cuidado de no perder parte de la muestra, al mismo añadimos 5 ml de HCl y 15 ml de HNO₃ y lo colocamos inmediatamente en un baño de arena a 150°C durante 3 horas. Una vez transcurrido este tiempo, centrifugamos y separamos el líquido sobrenadante en un tubo de polietileno y guardamos en una nevera a 4°C hasta su análisis.

En la **figura 46** se esquematizan las cuatro etapas de extracción que hemos descrito anteriormente.

Preparación de las rectas de calibrado

Para la determinación de los metales pesados asociados a cada una de las fracciones en los sedimentos, el procedimiento que se ha seguido es la misma metodología utilizada para la determinación del contenido total de metales en sedimentos (**apartado 4.1.4**). Sin embargo, en este caso, se ha preparado una recta de calibrado distinto para cada una de las etapas de extracción utilizando los mismos reactivos usados en la fase de extracción y en la misma proporción con el objetivo de tener la misma matriz y evitar al máximo las interferencias. A todas las soluciones se ha añadido patrón de Rh de concentración 10 ppb.

5.2.3 Tratamiento estadístico de los datos

En cuanto al tratamiento estadístico de los datos, se ha realizado el análisis de la correlación (correlación lineal de Pearson) con el programa SPSS 8.0 (Middlesex UB7 OLJ). Asimismo cabe indicar que este análisis se ha realizado teniendo en cuenta el conjunto de los resultados, es decir, de toda la cuenca (ríos Cardener, Llobregat y Anoia). Mediante este estudio se han determinado las correlaciones que se producen con los resultados de cada una de las fracciones (iones intercambiables y carbonatos, óxidos de Fe-Mn, materia orgánica y fase residual) y los componentes mayoritarios de los sedimentos (CaO, SiO₂ y MO) y, un parámetro físico-químico (pH).

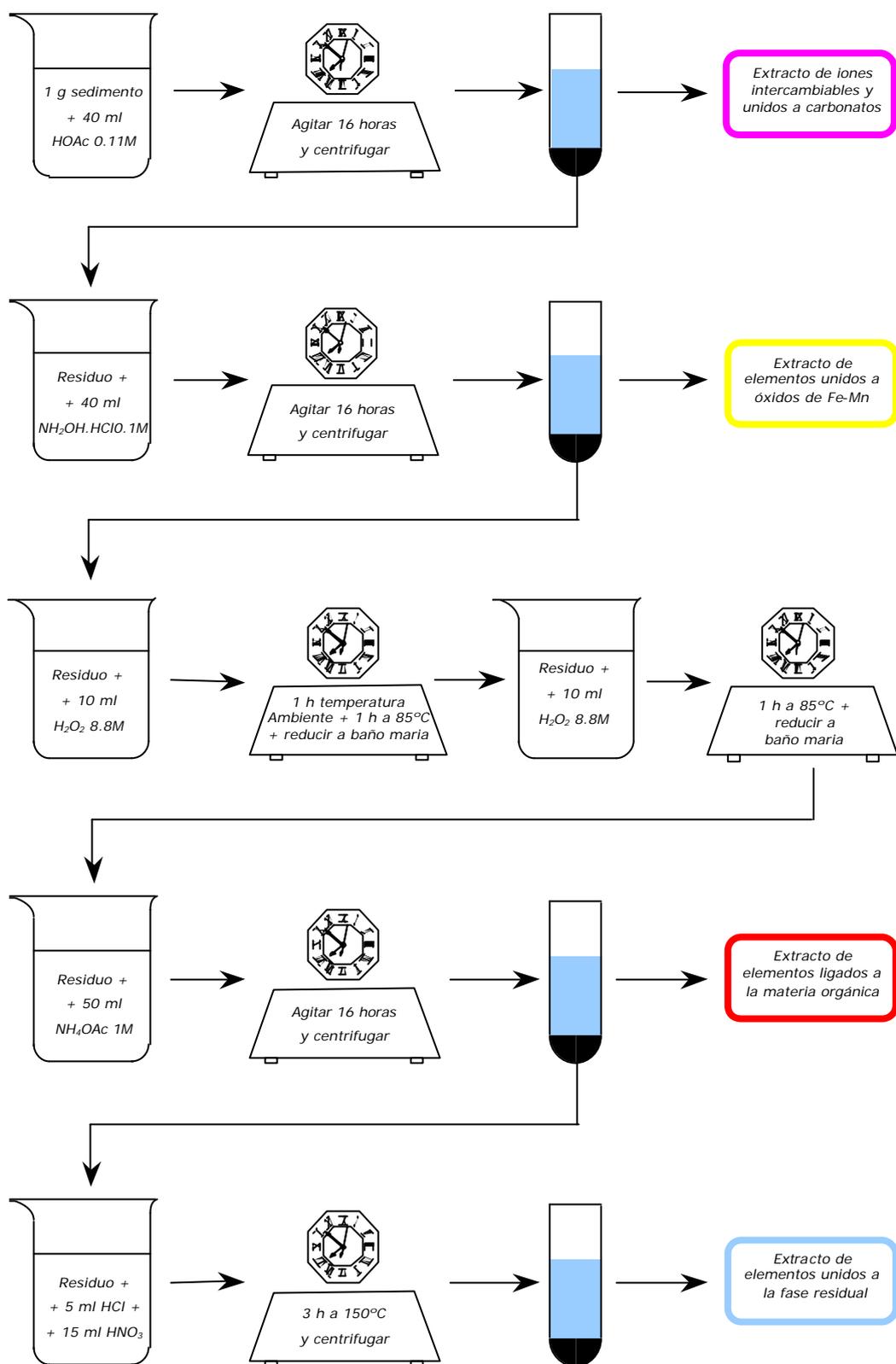


Figura 46: Esquema utilizado en la extracción química sucesiva de metales en sedimentos