

METALES PESADOS Y COMPONENTES MAYORITARIOS EN SEDIMENTOS

4.1 MATERIALES Y METODOS

4.1.1 Muestreo de sedimentos

Como es conocido, en todo proceso analítico, la toma de muestras es fundamental. En esta etapa se pueden cometer errores que invaliden totalmente dicho proceso. Las muestras de sedimentos en cuencas fluviales, generalmente, son heterogéneas y la pequeña porción que debe tomarse para los análisis difícilmente se debe corresponder con el promedio de la composición real de los sedimentos (Usero *et al.*, 1997).

Para el muestreo de sedimentos, se han establecido varias técnicas, teniendo en cuenta principalmente las características físicas del medio como son la profundidad y granulometría del fondo, posibilidad de penetración de los equipos de muestreo, presencia de vegetales, piedras grandes, etc., así como el destino de las muestras, ya sean para un análisis físico-químico, evaluación del contenido de compuestos orgánicos o metales pesados (CTGREF, 1980; Rapin, 1980). La toma de muestras de sedimentos en el mar y en lagos está mejor estudiada que en los ríos, especialmente cuando estos son de características torrenciales y fuertes desniveles. Algunos de los dispositivos más utilizados en la toma de sedimentos son: las dragas, los cores y carotiers, el Bodensauger y el sedimentómetro. Los cores y carotiers generalmente se utilizan para realizar estudios según perfiles de profundidad, especialmente en sedimentos marinos.

La elección del equipo de muestreo, depende también de las características del medio que va a ser muestreado como del tipo de muestra que se necesita. En nuestro caso, los ríos en estudio son Pirenaicos de granulometría gruesa y heterogénea con escaso material fino, y en consecuencia los cores y carotiers, el Bodensauger y el

sedimentómetro no son adecuados por el porcentaje de gravas que presentan los ríos. En este trabajo el muestreo de los sedimentos se ha realizado a nivel del agua con una draga de mano y recogidos en una bandeja de polietileno. Este tipo de muestreo es corriente en ríos de estas características y lo avalan numerosos trabajos de investigación en varios ríos del mundo (Bubb *et al.*, 1993; Fuchs *et al.*, 1997; Leoni y Sartori, 1997; Bilos *et al.*, 1998; Lau *et al.*, 1998). Para que las muestras de sedimentos sean representativas se tomaron de diferentes puntos de la zona de toma de muestras. Las mismas se trasladan al laboratorio y se secan a temperatura ambiente aproximadamente una semana, evitando en lo posible contaminaciones accidentales que pudiera darse dentro el laboratorio (Moalla *et al.*, 1998; Tam y Yao, 1998; Zhou *et al.*, 1998).

4.1.2 Tamizado de sedimentos

Las determinaciones del contenido de los metales pesados no se realizan en los sedimentos totales, sino en su fracción de tamaño inferior a 63 μm , que incluye arcillas ($<2 \mu\text{m}$) y limos (2-63 μm). En esta fracción se concentran la práctica totalidad de la materia orgánica y de los metales pesados según los estudios de diversos autores (Förstner y Salomons, 1980; Förstner y Wittmann, 1981; Sakai *et al.*, 1986). Los sedimentos se pasan a través de un tamiz de teflón de 63 μm de luz de malla, al mismo tiempo conseguimos la homogeneización del material a estudiar (Förstner y Salomons, 1980; Salomons y Förstner, 1984; Horowitz y Elrick, 1987; Calmano *et al.*, 1996; Monhen, 1997; Veski y Allaway, 1997; Uriarte *et al.*, 1998).

Hay diversidad de criterios a la hora de fijar una temperatura de secado de los sedimentos. Algunos investigadores como Crecelius *et al.*, (1975) y Welz y Melcher (1978) no encuentran pérdidas de mercurio a 60°C de temperatura, aunque no hay un acuerdo general si hay pérdidas de metales volátiles a temperaturas moderadas de 50-60°C, dependiendo de la naturaleza del sedimento, en consecuencia del tipo de enlaces que se forman (elemental, iónico, organometálico, etc.). Por otro lado, hay autores que realizan el secado a temperaturas inferiores a 50°C (Belkin y Sparck, 1993). En nuestro caso, para la determinación de los elementos químicos más volátiles, como son el arsénico y el mercurio, se ha secado el sedimento a 60°C durante 16 horas, ya que según diversos autores las pérdidas son mínimas (Pillay *et al.*, 1971; Iskandar *et al.*, 1972; Aggett y Giennys, 1985; Campos *et al.*, 1990; Jarvis *et al.*, 1992).

Para la determinación de los demás elementos metálicos (antimonio, cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc) el secado se ha llevado a cabo a 105°C durante 24 horas (Sakata y Shimato, 1982; Montiel y Welte, 1984; Calmano *et al.*, 1993; El Falaki *et al.*, 1994; Tkalin *et al.*, 1996; Bilos *et al.*, 1998; Winger y Lasier, 1998).

4.1.2.1 Estudio granulométrico realizado

Los sedimentos de un río están formados por un conjunto de materiales de tamaños muy variables, cuya proporción nos da la textura del mismo. El estudio granulométrico se ha llevado a cabo con el objetivo de conocer la distinta distribución de tamaños de grano que existen, los cuales pueden ser de mayor interés como aporte de metales pesados. Entre sedimentos las proporciones varían considerablemente dependiendo de las características de la cuenca del río, de la geografía y orografía del mismo, de las condiciones hidrológicas, físico-químicas y biológicas del curso de las aguas superficiales.

La realización de los ensayos granulométricos se ha llevado a cabo en todos los puntos de muestreo, en los sedimentos secados a temperatura ambiente. Para este ensayo se ha utilizado un juego de tamices con las siguientes luces de malla:

Luz de malla (mm): 2.0 – 1.0 – 0.8 – 0.5 – 0.3 – 0.2 – 0.1

Material

Un juego de tamices.

Una tamizadora, CISA.

Balanza de precisión.

Procedimiento

Para la realización del análisis granulométrico se toman 100 gramos de muestra inicial seca que se colocan en el tamiz de malla superior (2 mm) y se mantiene tamizando a una velocidad de 10 rpm hasta constancia de peso, generalmente entre 45-60 minutos.

Tras esta operación se pesan las distintas fracciones retenidas en cada tamiz y, a partir de estos valores se calculan los porcentajes que pasan por cada uno de ellos.

4.1.3 Análisis de componentes mayoritarios

La determinación de los componentes mayoritarios de un sedimento ayuda a conocer las características de éstos, al mismo tiempo que ayuda a elegir el tipo de digestión a llevar a cabo. Los parámetros que se determinan para este fin son los carbonatos, silicatos y la materia orgánica.

4.1.3.1 Análisis de carbonatos

El análisis de los carbonatos consiste en una valoración por retroceso que se realiza mediante ataque ácido. Se emplea ácido clorhídrico en exceso, que expulsa el dióxido de carbono producido en la reacción mediante ebullición y se valora el ácido que queda sin reaccionar con una disolución de hidróxido de sodio, en presencia del indicador fenolftaleína.

Material y reactivos

Bureta de *clase A* de 25 ml.

Erlenmeyer de *clase A* de 100 ml.

Balanza de precisión.

Trípode y mechero Bunsen.

Acido clorhídrico de 0.5N (Scharlau).

Hidróxido de sodio de 0.25N (Panreac).

Indicador Fenolftaleína.

Procedimiento

Se pesan 0.5 gramos de sedimento seco en un erlenmeyer y se añaden 25 ml de HCl 0.5N y 20 ml de agua. A continuación se calienta suavemente en el mechero Bunsen hasta expulsar todo el dióxido de carbono y luego se aumenta el fuego para que la disolución hierva durante tres minutos. Una vez enfriado se valora el exceso de ácido

con una disolución de NaOH 0.25N. Este parámetro se ha analizado en cada muestra por duplicado.

4.1.3.2 Análisis de silicatos

El porcentaje de silicatos en los sedimentos es de gran interés por ser un parámetro que indica el grado de dificultad de ataque de la muestra y por tanto del proceso de digestión, así como por considerarse el silicio un elemento conservador no influido por la contaminación ambiental (Salomons y Förstner, 1984; Casas, 1989). La determinación de la sílice en los sedimentos se lleva a cabo por doble insolubilización con HCl y evaporación a sequedad, precipitando de esta forma el SiO₂ hidratado, de acuerdo con el procedimiento descrito por Kolthoff *et al.*, (1979).

Material y reactivos

Horno de calcinación, Heraeus.

Baño de arena.

Balanza de precisión.

Cápsula y crisol de porcelana.

Papel de filtro (albet).

Acido clorhídrico (Scharlau).

Procedimiento

Se pesa un gramo de sedimento seco en una cápsula, a continuación se pone en digestión con 20 ml de ácido clorhídrico diluido (1:1) en baño de arena aproximadamente 24 horas para insolubilizar la sílice a una temperatura de 110°C. Se humedece la masa de nuevo con 20 ml de ácido clorhídrico diluido (1:1) se deja en el baño de arena unos diez minutos aproximadamente. A continuación se añaden 20 ml de agua, seguidamente se filtra y lava varias veces el filtrado con agua para eliminar totalmente el ácido en exceso. Finalmente se coloca el papel de filtro en un crisol previamente pesado, y se calcina en un horno a 1050°C. Se enfría en desecador y se pesa, repitiendo la operación hasta constancia de peso. El ensayo se ha realizado en cada muestra por duplicado en dos días distintos.

4.1.3.3 Determinación de la materia orgánica

La materia orgánica de un sedimento es el conjunto de materiales más o menos alterados químicamente, denominados sustancias humicas que poseen una capacidad de complejación de los metales pesados (Craig, 1986; Calmano *et al.*, 1993; Förstner, 1993; Grousset *et al.*, 1999). Asimismo tiene una gran influencia en las propiedades químicas y físicas de los sedimentos, tales como la capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio iónico, etc. Una de las características fundamentales de las sustancias humicas es su habilidad de interactuar con la arcilla, iones metálicos, óxidos, hidróxidos, para formar asociaciones solubles o insolubles (Stevenson, 1982). En el caso de los sedimentos la materia orgánica se determina, generalmente, por la pérdida de peso que se produce al calcinar la muestra entre 400 y 600°C (Dean, 1974; Peiro, 1988).

Material

Horno de calcinación, Heraeus.

Crisol de porcelana.

Balanza de precisión.

Procedimiento

Se pesa un gramo de sedimento en un crisol de porcelana previamente tarado y se coloca en un horno de calcinación a 550°C durante treinta minutos. Se enfría en desecador y se pesa, repitiendo la calcinación hasta peso constante. El ensayo se ha realizado por duplicado en dos días distintos.

4.1.4 Análisis de metales pesados en sedimentos

El trabajo analítico para la determinación de metales a niveles de traza, requiere tomar una serie de precauciones. Tanto los materiales como los técnicos deben tener unas características de limpieza y control meticulosos para evitar introducir cualquier contaminación en el proceso analítico. Los equipos y aparatos utilizados en el laboratorio son generalmente una fuente de contaminación de las muestras objeto de análisis y en consecuencia la limpieza se ha cuidado en extremo.

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.

Pipetas automáticas de alta precisión de 10-100 µl y de 100-1000 µl.

Balanza de precisión.

Centrifuga.

Baño de arena.

Patrón interno Rh de calidad ICP.

Patrones de los elementos de calidad ICP.

Ácidos nítrico y clorhídrico de calidad ICP.

Agua Milli-Q (Millipore).

Procedimiento

Digestión de sedimentos

Para el análisis de los metales pesados en los sedimentos, es necesario poner la muestra en solución, exceptuando las técnicas de medida directa en muestras sólidas como son el análisis por Fluorescencia de Rayos X y el de Activación Neutrónica (Bem y Ryan, 1984; Feng y Ryan, 1985; Leyden *et al.*, 1985; Baborowski *et al.*, 1990; Enquix *et al.*, 1996; Leoni y Sartori, 1997). Existe un gran número de métodos para la digestión de sedimentos los cuales se clasifican en dos grandes grupos, los basados en la fusión alcalina y en la digestión ácida que ha sido el método elegido para este trabajo.

Si bien varios de ellos son muy parecidos, el utilizar un tipo concreto de digestión depende de la composición de la muestra, lo que hace muy difícil *a priori* predecir cual será el método más apropiado, porque deberán ensayarse distintas posibilidades a fin de establecer un método que sea lo más rápido y simple posible, que introduzca una menor contaminación al utilizar varios reactivos y que también presente fiabilidad y repetibilidad a la hora realizar la digestión.

Dada la importancia de la elección de los ácidos, cabe indicar que en líneas generales el HNO_3 es uno de los más utilizados para digerir *carbonatos*, el HF para *silicatos* y el HClO_4 cuando existe *materia orgánica*, la mezcla de los tres tipos de ácidos es interesante especialmente para la descomposición de sedimentos altos en silicato. El uso de la mezcla de los ácidos HNO_3 -HF- HClO_4 consigue la descomposición total de los silicatos (Jarvis *et al.*, 1992; Ducros *et al.*, 1994; Landi y Fagioli, 1994; Schramel *et al.*, 1996). El HNO_3 usado con el HF o con el HClO_4 proporciona una buena extracción de metales pero no disuelve completamente los silicatos, destruye la materia orgánica y disuelve todo el precipitado de metales adsorbidos, a la vez que extrae en cierta cantidad metales de la malla del silicato (Agemian y Chau, 1976; Casas, 1989).

Haciendo un breve repaso a los métodos y técnicas de digestión utilizados cabe indicar que actualmente es corriente el uso de la digestión en Microondas, puesto que éste sistema cumple con los objetivos de tiempo, seguridad, repetibilidad, permite digerir mayor número de muestras cada vez y son menores las pérdidas de los elementos volátiles (Nieuwenhuize *et al.*, 1991; Wie *et al.*, 1997). Algunos de los tipos de

digestiones más utilizados son los basados en los métodos EPA 3050 y 3051, ambos multielementales y muy similares, según estudios realizados por Wei *et al.*, (1997).

La mezcla de los ácidos nítrico y fluorhídrico es muy adecuada para obtener buenos resultados en una gran variedad de elementos incluyendo el Al, Si, Fe, Ti, V, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, y Zn. Asimismo la mezcla de éstos ácidos proporciona también excelentes recuperaciones de los elementos (Platteau y Casbiell, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Friese y Krivan, 1995; Soares *et al.*, 1995; Yaru *et al.*, 1995; Zhou *et al.*, 1996). Caravajal *et al.*, (1983) han descrito que con la mezcla de HNO₃-HCl las extracciones son precisas y exactas en la determinación de los metales As, Cu, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V y Zn, mientras que presentan bajas recuperaciones el Fe, Cd, Co y Sb en sedimentos de río certificados.

Con la mezcla de HNO₃-HCl (3:1) se obtienen altas recuperaciones en la mayoría de metales y para sedimentos silicatados se utiliza una mezcla de HNO₃-HCl-HF. El uso de ácido fluorhídrico es indispensable para la descomposición de diferentes matrices, especialmente sedimentos altos en silicatos (Breder, 1982; Casas, 1989; Jarvis *et al.*, 1992; Loring y Rantala, 1992; Kokot *et al.*, 1995; Schramel *et al.*, 1996; Siaka *et al.*, 1998). La mezcla de los ácidos HNO₃-H₂SO₄ para la determinación del As y Hg proporciona buenos resultados (Adeloju *et al.*, 1994; Saraswati *et al.*, 1995; Zhou *et al.*, 1996; Siaka *et al.*, 1998).

Otro factor a tener en cuenta en la digestión de sedimentos, es el tiempo requerido para la misma, que depende del equipo utilizado. Así para la digestión usando placa-caliente con una mezcla de HNO₃-HCl (3:1) se requieren 3 horas a 120°C para obtener recuperaciones entre 70 y 105% para los metales Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn (Siaka *et al.*, 1998). Para gran volumen de muestras un tiempo de 3 horas es excesivamente largo y se prefiere utilizar la digestión en microondas que requiere un tiempo no superior a los 5-25 minutos, en general, el tiempo óptimo de 20 minutos a una presión del 100% (Wei *et al.*, 1997; Gu *et al.*, 1998; Siaka *et al.*, 1998).

Otros trabajos utilizan técnicas alternativas. Así, en estudios realizados por Siaka *et al.*, (1998) se han conseguido buenas recuperaciones, superiores al 90%, para nueve metales pesados el Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y el Zn mediante

ultrasonificación durante 45 minutos a 60°C y otros 45 minutos en placa caliente a 140°C. De esta forma se considera que la digestión en placa caliente combinada con ultrasonidos es un método alternativo a la digestión en microondas.

Para el trabajo de esta tesis se disponía de una investigación previa sobre el ataque de los sedimentos de la cuenca del río Llobregat. Estos materiales fueron objeto de estudio para su digestión ácida y optimización por Casas *et al.*, (1990), llegando a la conclusión que las condiciones de ataque son poco críticas y que se obtiene una buena recuperación con mezclas de HNO₃ y HCl a distintas temperaturas, utilizando reactor de teflón o recipiente de Pyrex cerrado.

A continuación describimos la metodología que se sigue para la digestión de los sedimentos en este trabajo:

1. Se pesa un gramo de sedimento seco en recipiente de Pyrex cerrado con protección.
2. Se añaden 15 ml de HNO₃ y 5 ml de HCl concentrados para determinar los siguientes elementos Sb, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn y se mantiene durante tres horas en baño de arena a 150°C.
3. Para los elementos As y Hg se utilizan 5 y 15 ml de HNO₃ y HCl respectivamente, y se calienta a 80°C durante tres horas.
4. Después de enfriar el extracto digerido se diluye a 100 ml con agua Milli-Q y se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 20 minutos. Del líquido sobrenadante se toman 10 ml y se diluyen de nuevo a 100 ml antes del análisis.