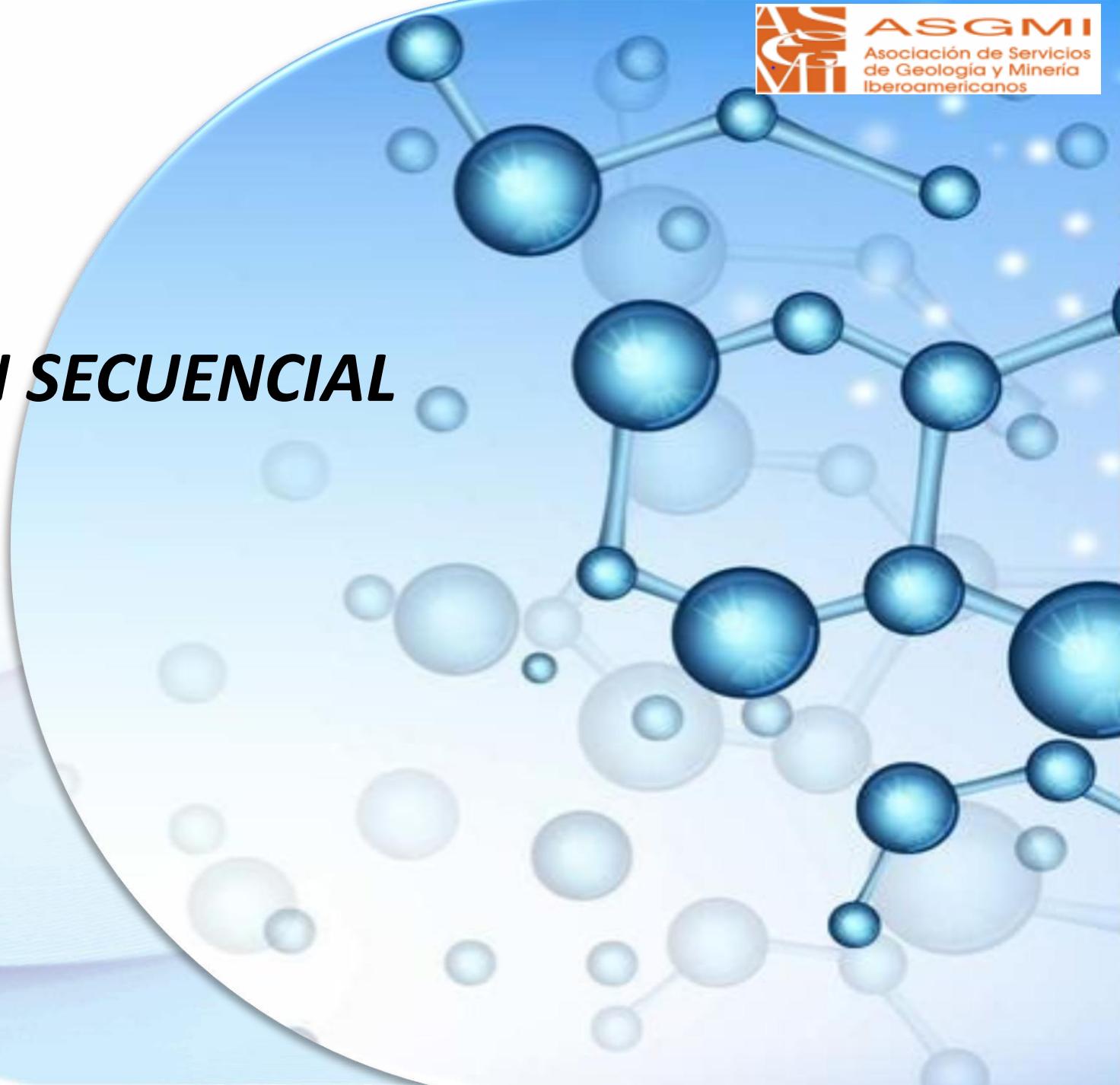


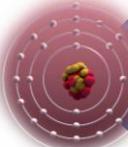
METODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR

Quím. Deyci Tereza Barzola Canto
Analista de Laboratorio de Química





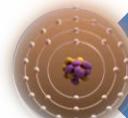
Introducción.



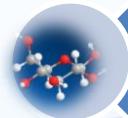
Sedimentos.



Metales pesados.



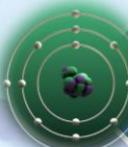
Determinación de metales pesados en los sedimentos.



Procedimiento de extracción secuencial.



Biodisponibilidad de los metales pesados.

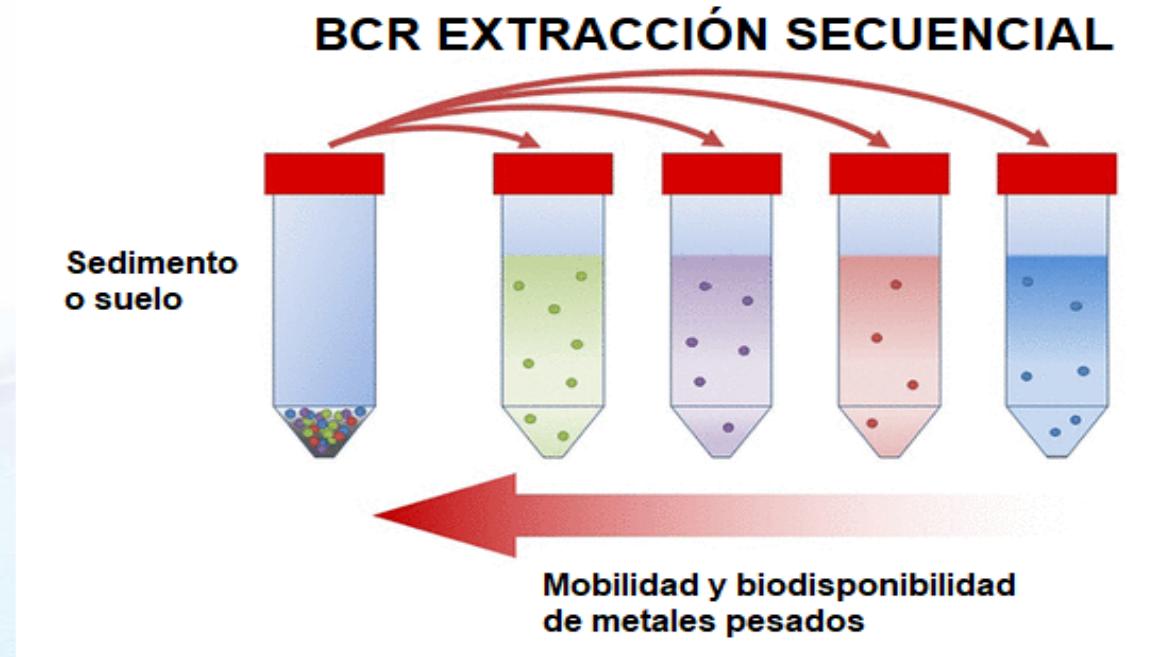


Conclusiones.

Introducción

El ensayo de Extracción Secuencial en sedimentos y suelos, empleada en el Laboratorio de Química del INGEMMET, nos brinda información sobre la forma química de los metales pesados en los sistemas acuáticos con el objetivo de evaluar su estado ambiental.

Los resultados del fraccionamiento químico comprende la determinación de los elementos pesados: Ni, Pb, Zn, As, Cu, entre otros. El método aplicado corresponde a *Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos”*.



Sedimentos

- Los sedimentos son partículas minerales y orgánicas, no consolidados, transportadas por el agua, el viento o los glaciares, que a menudo se encuentran en el fondo de reservorios de aguas naturales tales como lagos, ríos y océanos [1].



Figura N° 1-Sedimentos

Sedimentos

| SEDIMENTO | Tamaño de grano Milímetros (mm) |
|-----------|------------------------------------|
| GRAVA | 4096 |
| | 16 |
| | 4 |
| | 2 |
| | 1 |
| | 0.5 |
| | 0.25 |
| ARENA | 0.125 |
| | 0.063 |
| | 0.044 |
| LIMO | 0.0039 |
| LODO | 0.0006 |
| ARCILLA | |

Tabla 1: Clasificación de los sedimentos según el tamaño de grano [2]

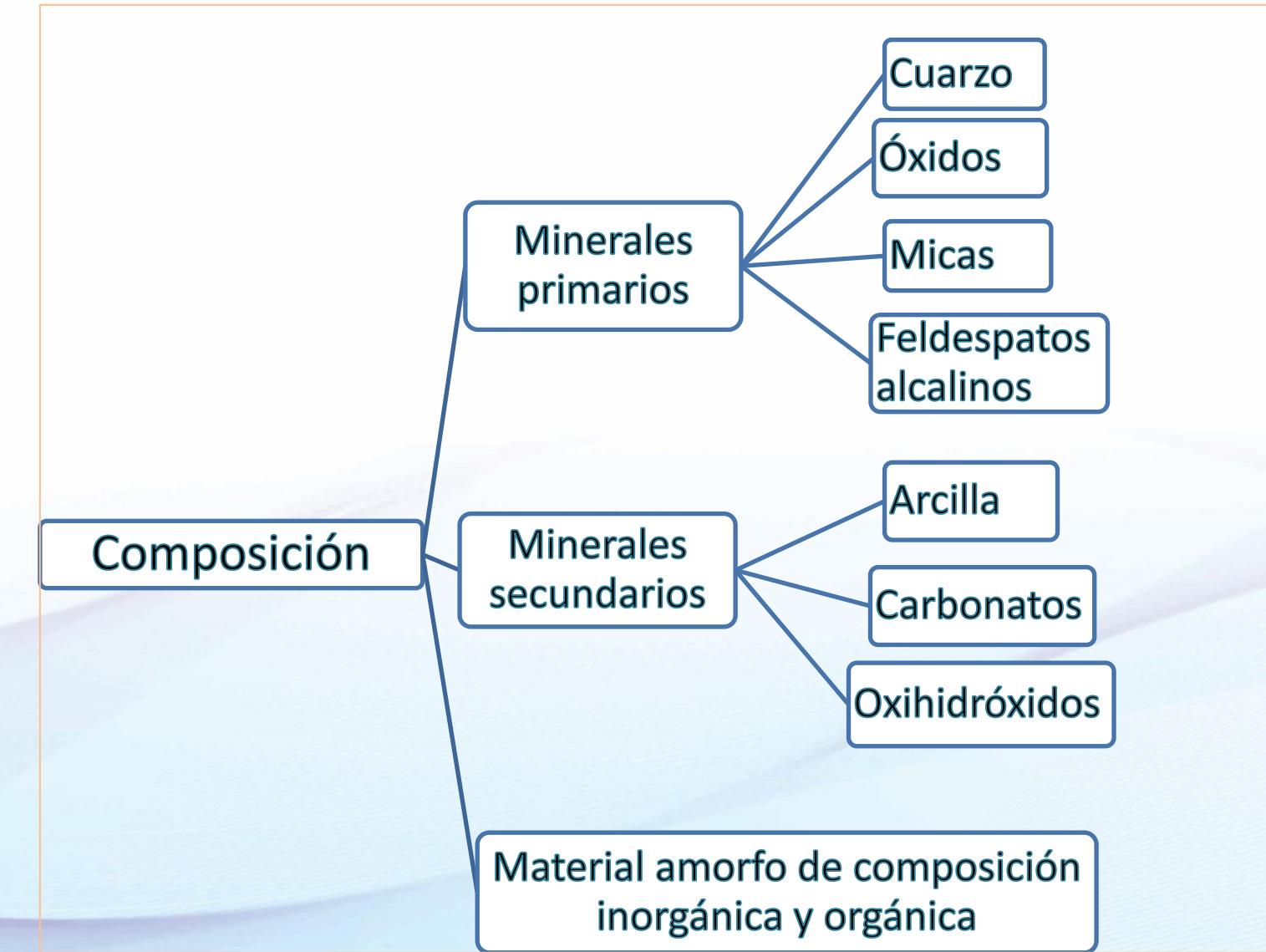
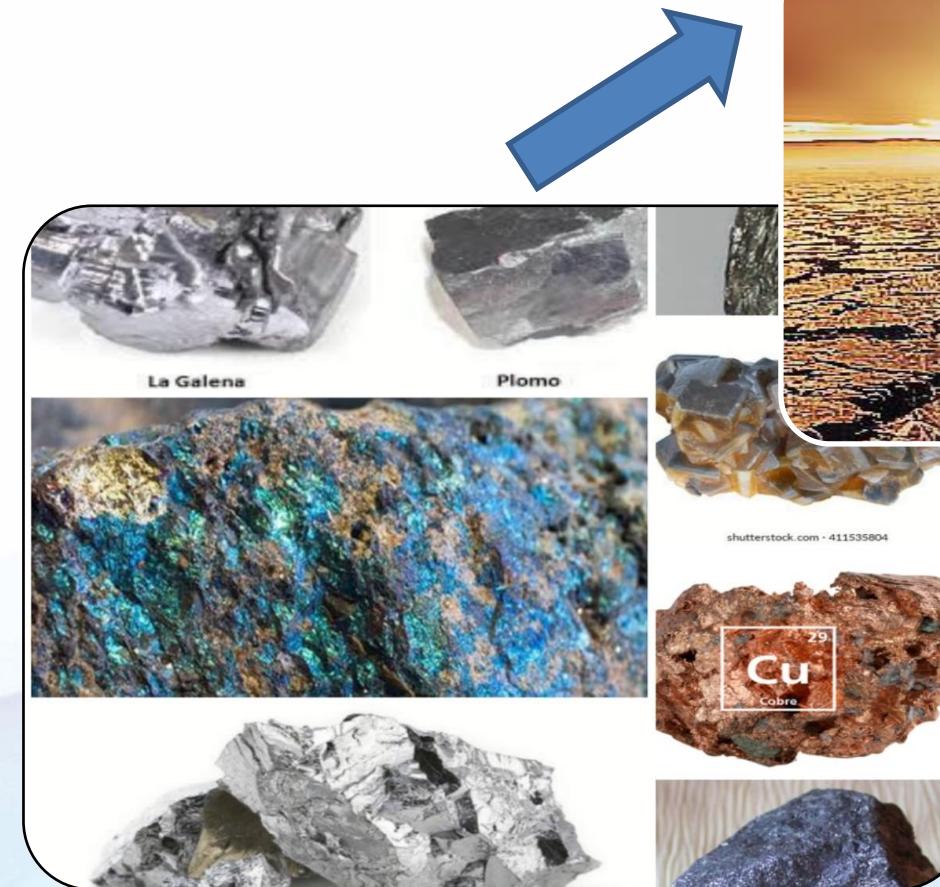


Figura N° 2 Esquema de composición de sedimentos

Metales Pesados

Son elementos químicos muy insolubles, tienen una densidad \geq a 5 g/cm³, no son biodegradables. Están presente en los sedimentos en forma catiónica, tendiendo a hidrolizarse rápidamente en las soluciones.



Las diferentes actividades humanas, principalmente industriales y agrícolas, son las que propician la acumulación de los metales pesados en formas solubles o insolubles en los sedimentos.

Metales Pesados

| Elemento | Número atómico | Símbolo |
|-------------|----------------|---------|
| Berilio | 4 | Be |
| Aluminio | 13 | Al |
| Vanadio | 23 | V |
| Cromo | 24 | Cr |
| Manganeso | 25 | Mn |
| Hierro | 26 | Fe |
| Cobalto | 27 | Co |
| Niquel | 28 | Ni |
| Cobre | 29 | Cu |
| Zinc | 30 | Zn |
| Arsénico* | 33 | As |
| Selenio** | 34 | Se |
| Molidebdeno | 42 | Mo |
| Plata | 47 | Ag |
| Cadmio | 48 | Cd |
| Estaño | 50 | Sn |
| Bario | 56 | Ba |
| Mercurio | 80 | Hg |
| Talio | 81 | Tl |
| Plomo | 82 | Pb |

*As es un semimetal; **Se es un no metal; los restantes son metales.

Tabla N°2- Lista de metales pesados [3]

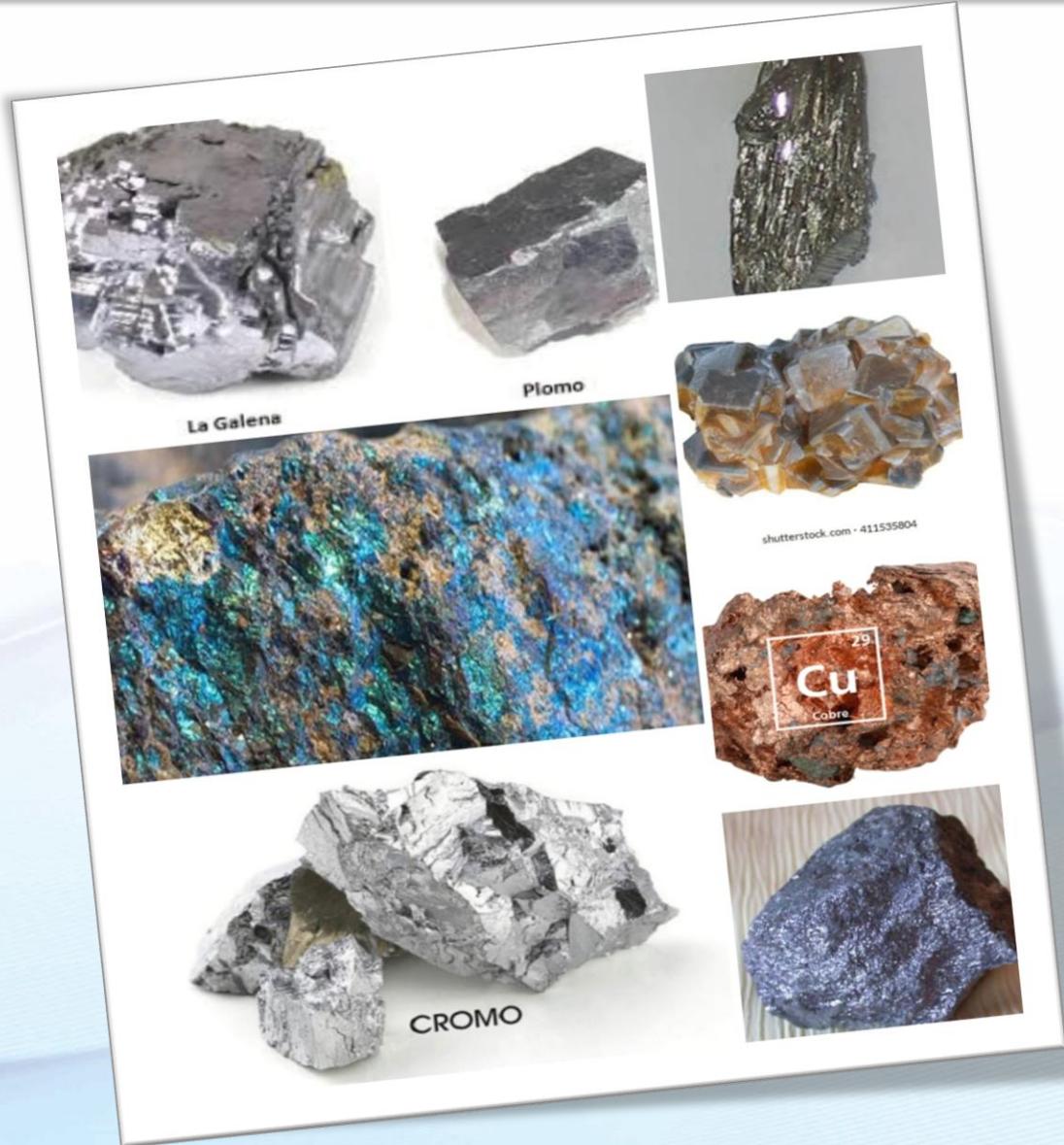
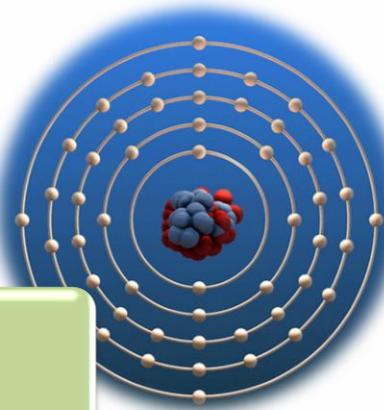


Figura N°3 Metales pesados

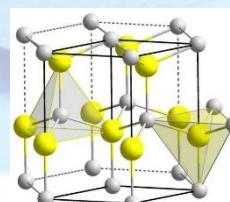
Metales intercambiables.



Metales enlazados a carbonatos.



Metales enlazados a óxidos de hierro y manganeso

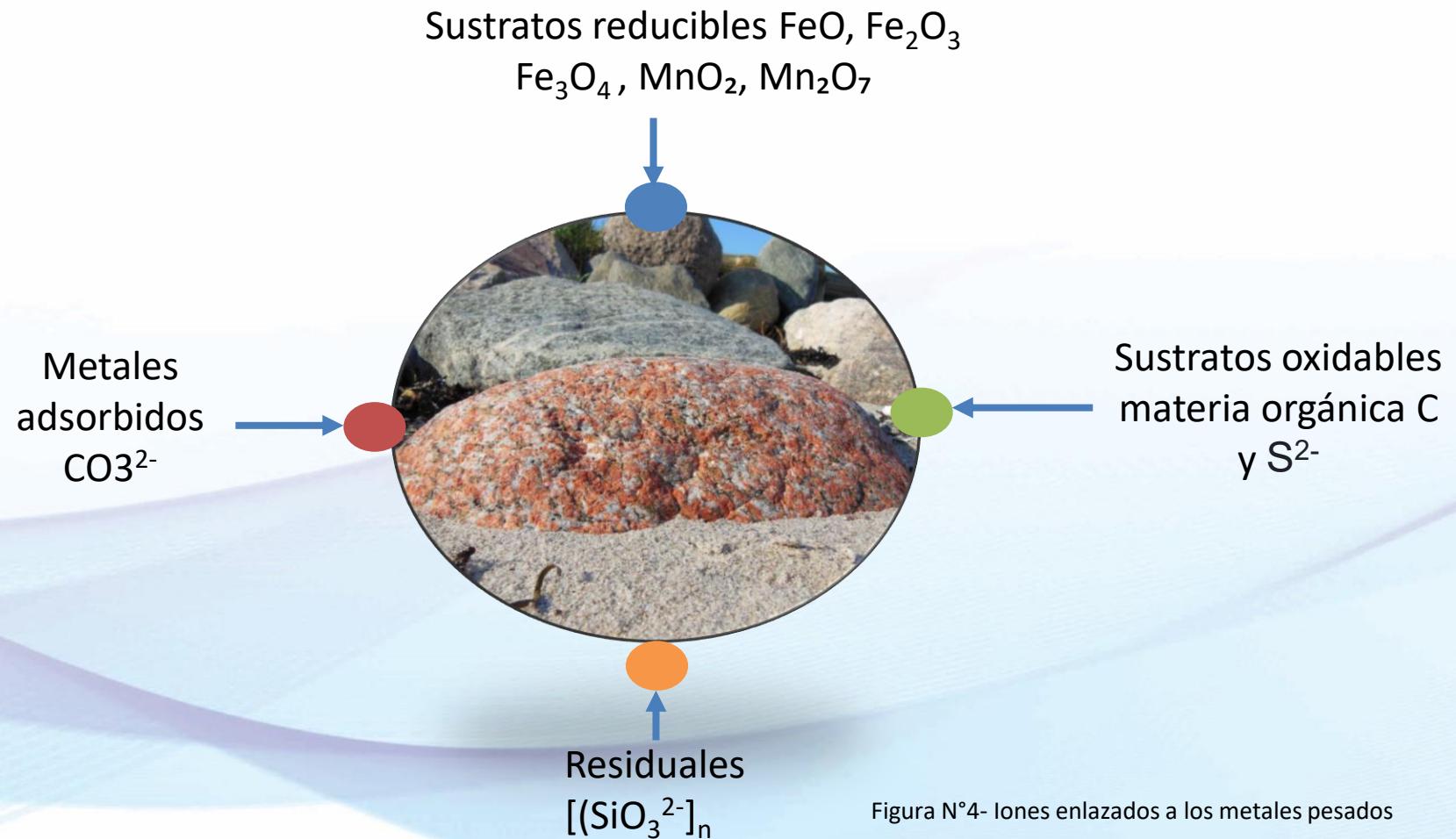


Metales enlazados a materia orgánica

Metal ligado a fase residual

Metales Pesados

La acumulación de metales se centra en la interfase entre una fase sólida y una fase acuosa al adsorberse éstos sobre la superficie sólida del sedimento en forma de complejos neutros, catiónicos y aniónicos.



Metales Pesados

Los sedimentos podrían actuar como fuente de contaminación, cuando los metales adsorvidos en ellos son liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos [4], [5], [6], [7] y [8].

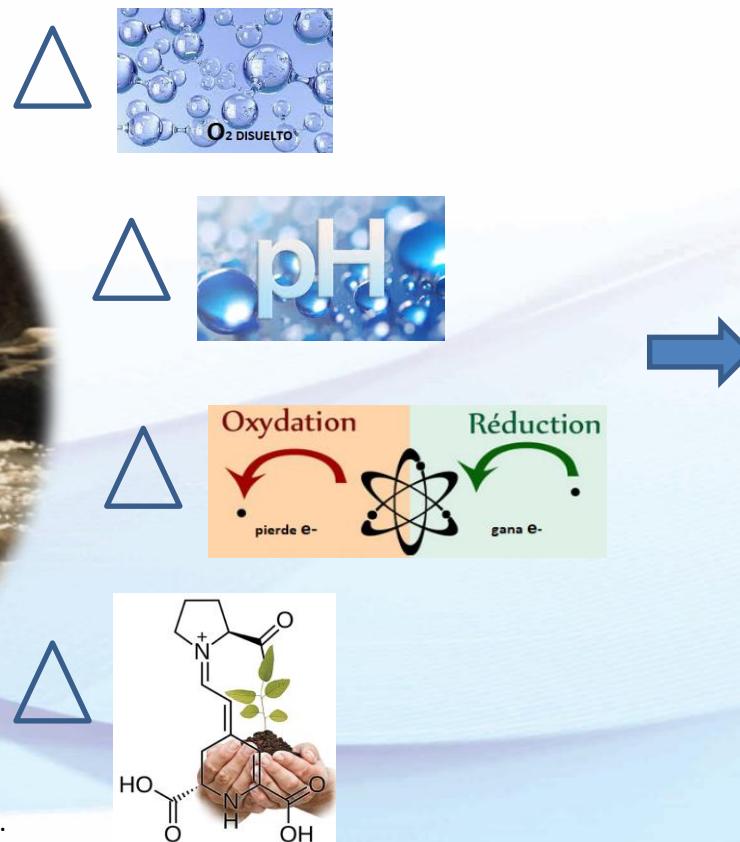


Figura N°5- Variación de condiciones ambientales.

Producen reacciones donde hay formación de:

- Ligandos orgánicos e inorgánicos.
- Cambios en el estado de oxidación.
- Precipitación.
- Disolución.
- Adsorción.
- Desorción.
- Intercambio iónico.

Determinación de metales pesados en los sedimentos

Tratamiento de las muestras de sedimentos



Muestreo de sedimentos



Secado, tamizado y pulverizado de las muestras.



Realizado por el Laboratorio de Preparación Mecánica de muestras

Análisis químico de los sedimentos



Involucran la digestión ácida y extracción secuencial.

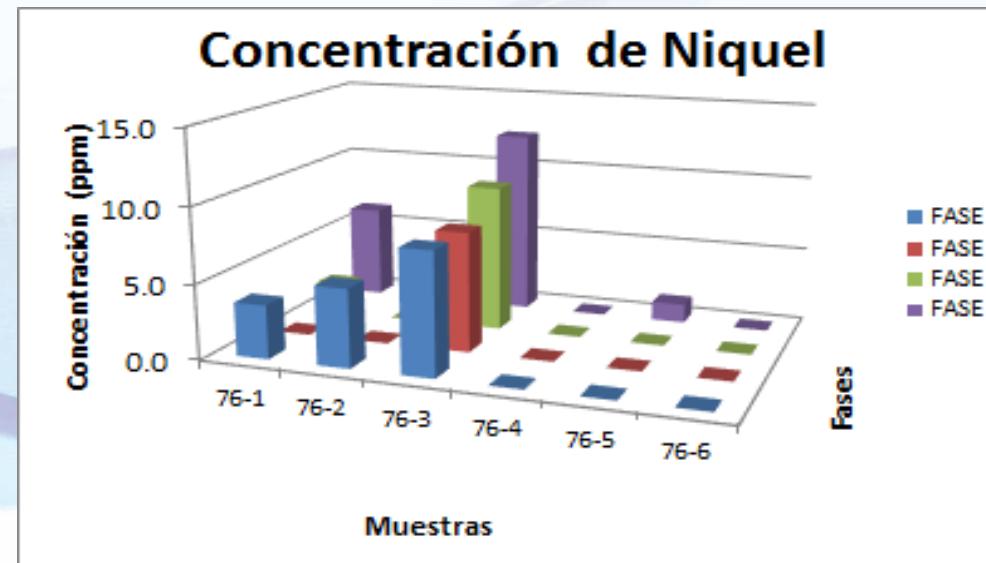
Métodos estandarizados de ICP-MS e ICP-OES

Realizado por los geólogos de INGEMMET

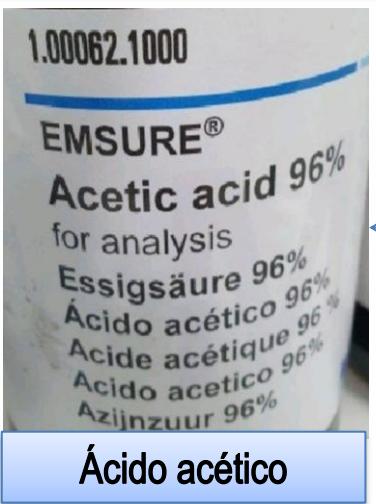
Procedimiento de extracción secuencial

Documento de referencia:

Community Bureau of Reference (BCR) de la comisión de las Comunidades Europeas “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos”



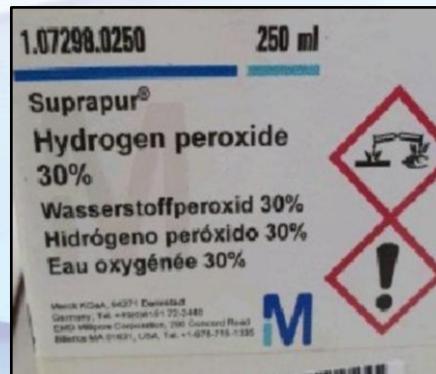
Reactivos



Ácido acético



Cloruro de hidroxilamina



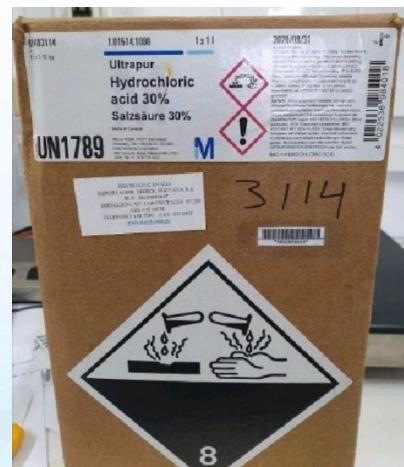
Peróxido de hidrogeno



Acetato de amonio



Ácido nítrico UP



Ácido clorhídrico UP

Procedimiento

La primera referencia del método de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier (5 o 6 fases)[10], ha servido de base para la evolución de otros esquemas posteriores de especiación.

Posteriormente, la presencia de diversos esquemas de extracción, hizo que la Community Bureau of Referente (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas (1992) realizara un estudio para armonizar las diferentes metodologías bajo el nombre de “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos” [11]. tomando muestras de referencia de sedimentos BCR-701 para la extracción de los metales traza Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, utilizando un esquema conformado por tres pasos y la etapa residual. En la Tabla N° 3

| Fases | Definición operacional | Especificaciones |
|-------|------------------------|---|
| I | Extraíbles con ácido | Se parte con 0.5 g de muestra + 20 mL de ácido acético 0,11 M. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar a 3000 rpm por 20min y separar el extracto sólido. |
| II | Reductores | Al residuo, agregar 20 mL 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ y ajustar pH 1.5. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar como en el paso I. |
| III | Oxidables | Al residuo, agregar 5 mL H_2O_2 pH 2-3 dejar 1 h a temperatura ambiente, calentar 85 ± 2 °C, repetir 2 veces mas, agregar 25 mL de NH_4OAc 1 M. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar como en el paso I. |
| IV | Residual | El residuo procedente de la tercera etapa es tratado empleando agua regia $\text{HNO}_{3(c)} + \text{HCl}_{(c)}$, calentar a 85 ± 2 °C hasta pastoso, agregar 25 mL de HNO_3 0.5M. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar como en el paso I. |

Tabla N° 3 -Esquema de extracción secuencial BCR

Biodisponibilidad

Fase I. Fracción intercambiable.

Esta fracción incluye metales adsorbidos débilmente sobre superficies sólidas del suelo (arcillas, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica) y que están retenidos por una interacción electrostática relativamente débil. Estos metales pueden ser liberados por un proceso de intercambio iónico. Los iones metálicos intercambiados son una medida de aquellos metales pesados que son liberados más fácilmente en la solución del suelo. Esta etapa representa la fracción con mayor biodisponibilidad[9].

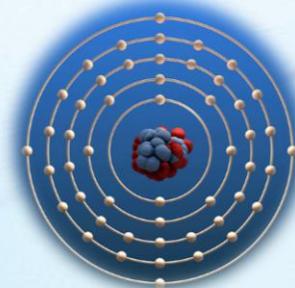
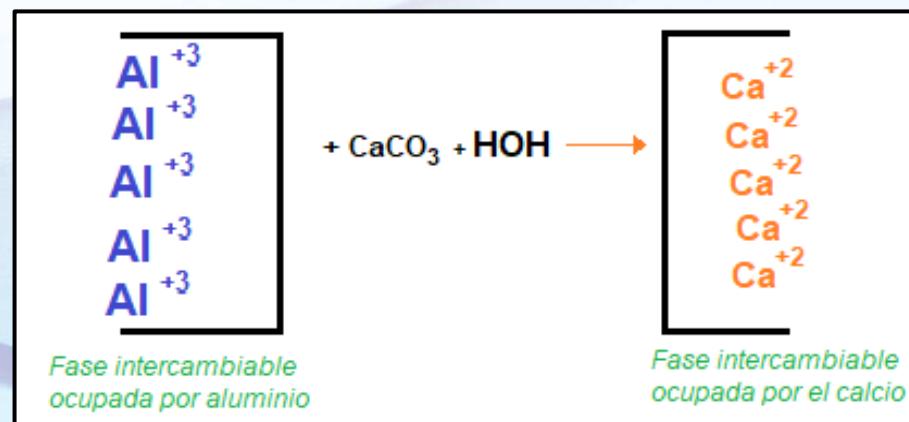
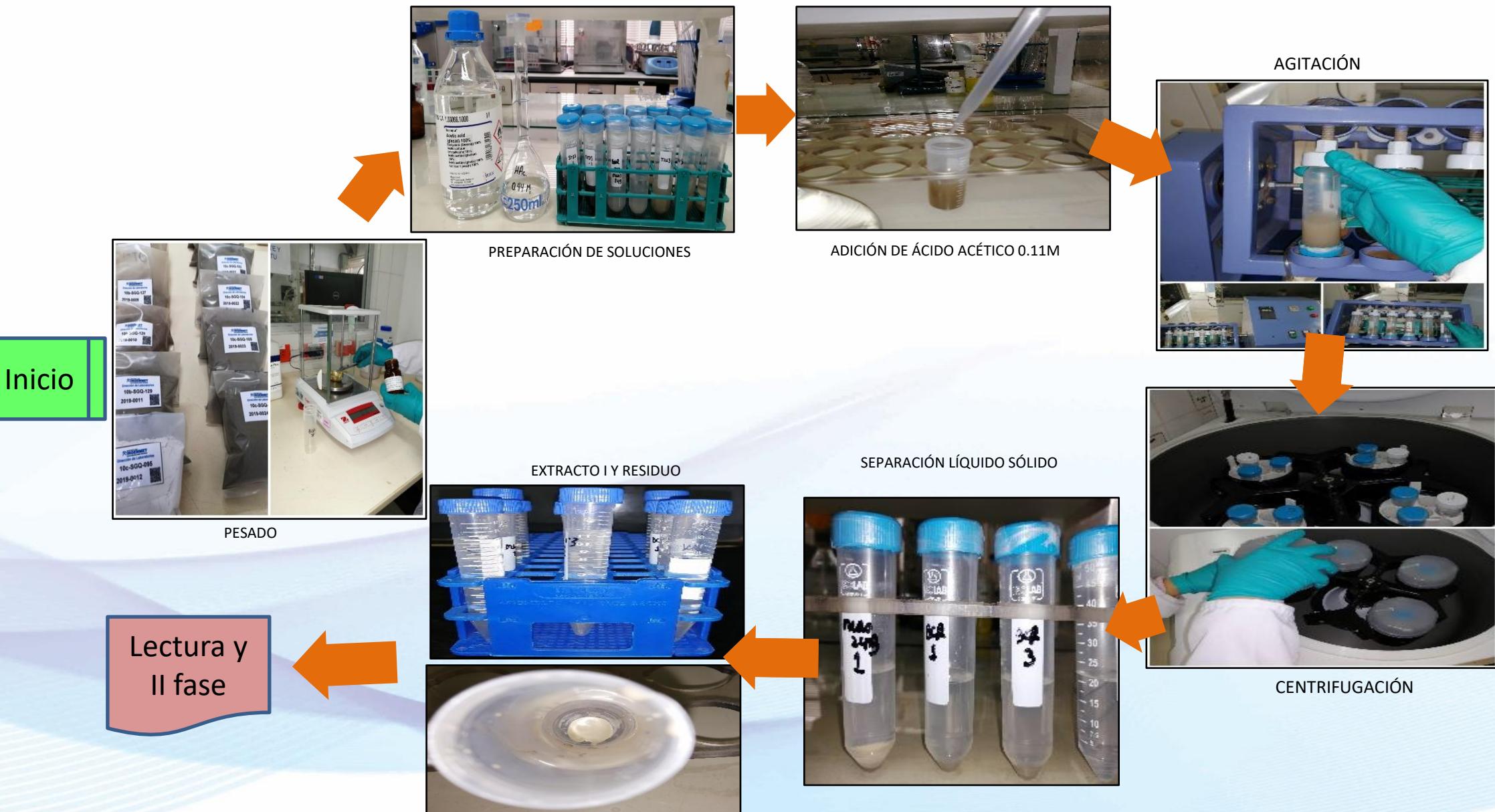


Figura N°7- Ejemplo gráfico de intercambio del iones metálicos

Procedimiento de extracción secuencial : Fase-I (Biodisponible)



Biodisponibilidad

Fase 2. Fracción reducible. Se extraen metales pesados asociados principalmente a **óxidos** e hidróxidos de Fe y Mn. Los metales pueden estar enlazados a los óxidos de Fe y Mn por alguno de los siguientes mecanismos o la combinación de ellos: la coprecipitación, la **adsorción**, la formación de complejos de superficie, el **intercambio iónico** y la penetración en la estructura cristalina. Los metales pesados unidos a estos minerales son inestables en condiciones reductoras. Esta fracción ocupa el segundo lugar respecto a la biodisponibilidad de metales pesados hacia la solución del suelo [9].

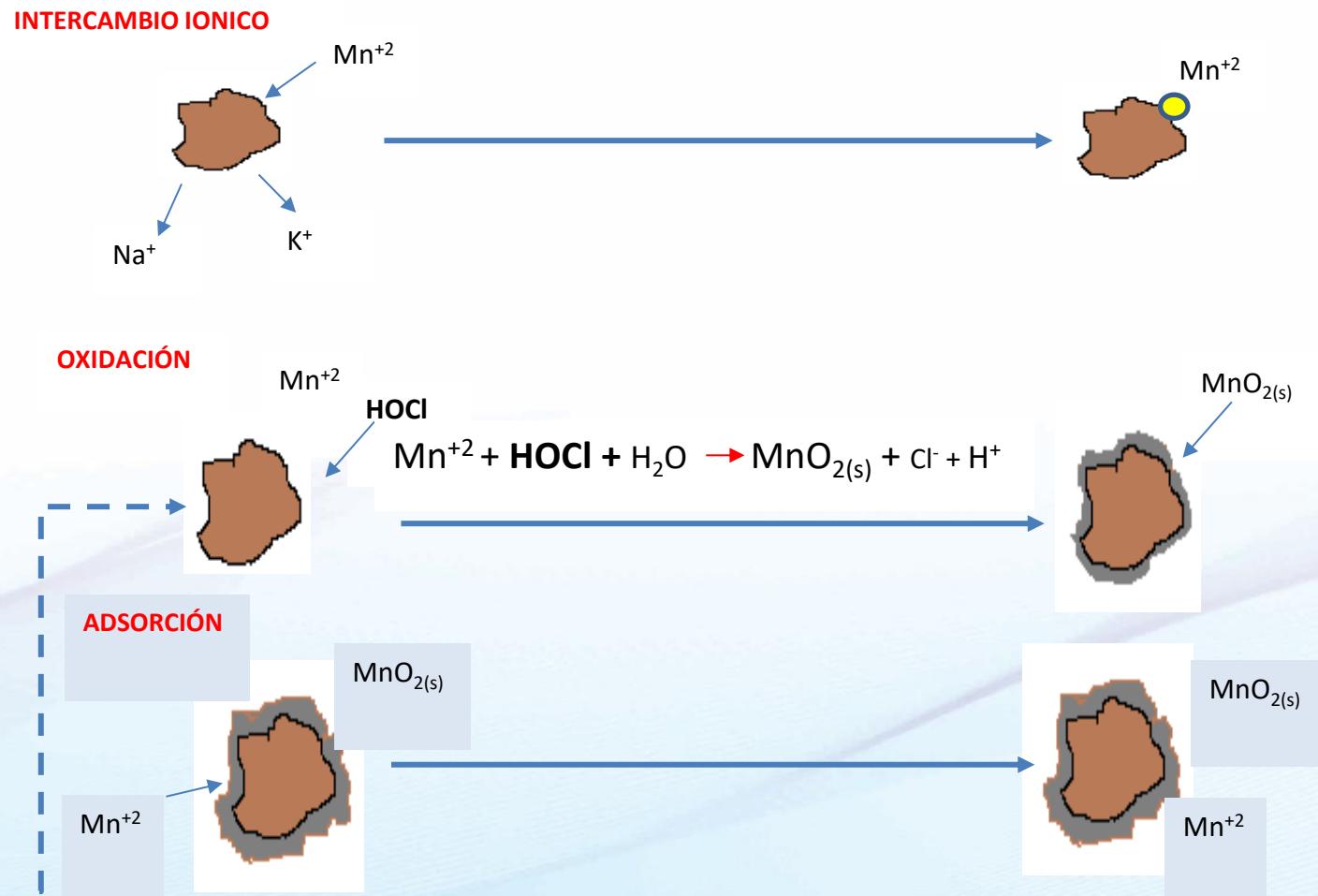
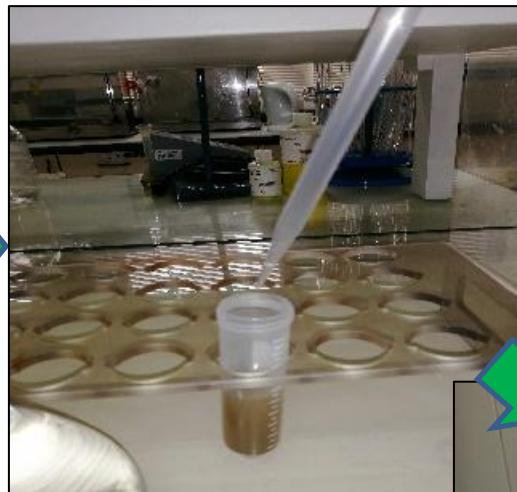
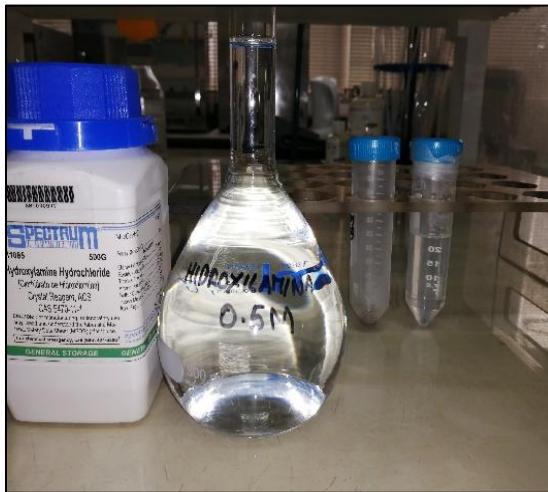
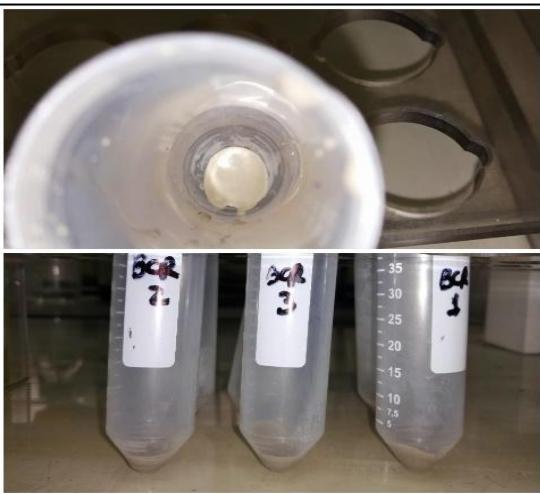


Figura N°8- Etapas del proceso de formación de la capa de óxidos de manganeso en los sedimentos.

Procedimiento de extracción secuencia: Fase II (Fe, Mn)

RESIDUO
I FASE
(biodisponible)



ADICIÓN DE HIDROXILAMINA

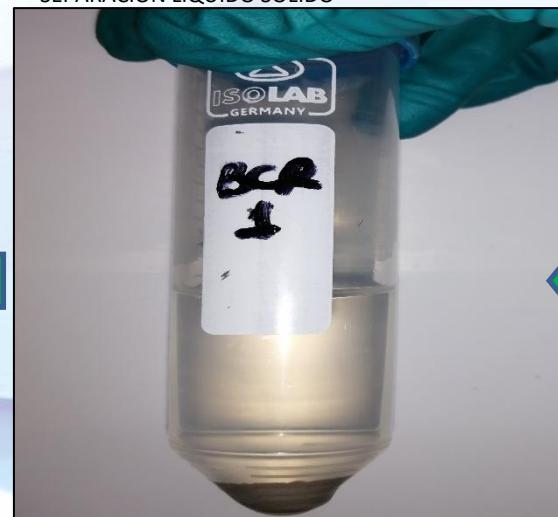
EXTRACTO I Y RESIDUO



Lectura y
III fase



SEPARACIÓN LÍQUIDO SÓLIDO



CENTRIFUGACIÓN



AGITACIÓN



Fase 3. Fracción oxidable. Los metales pesados pueden estar asociados por medio de reacciones de complejación a la materia orgánica (MO) del suelo. Las formas metálicas solubles son liberadas cuando la MO es atacada en condiciones oxidantes severas. La biodisponibilidad de esta fracción depende en gran medida del tipo de MO [9].

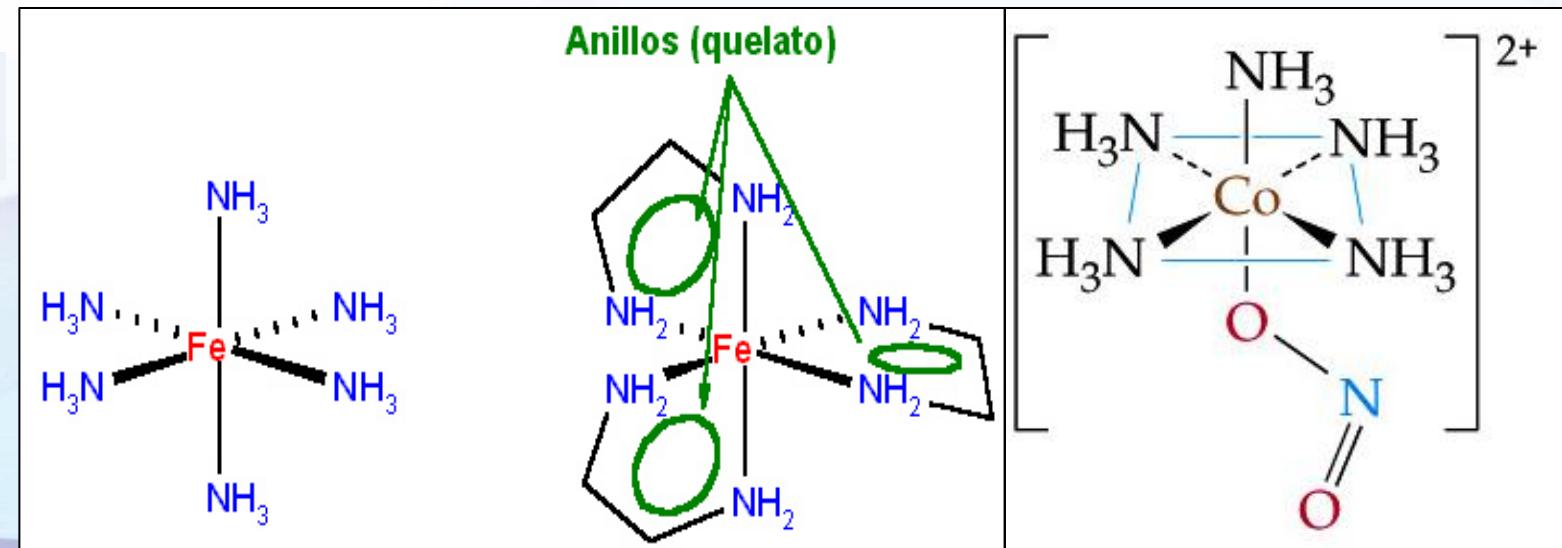
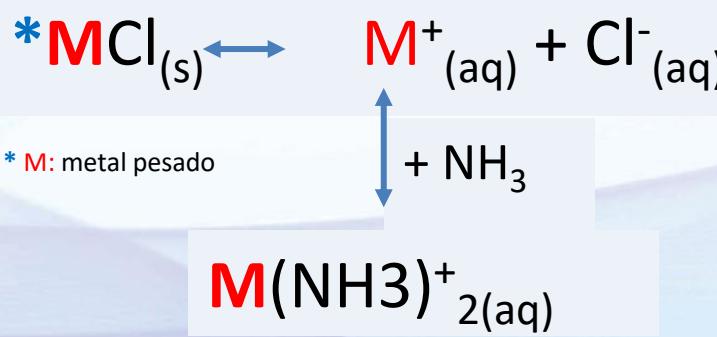
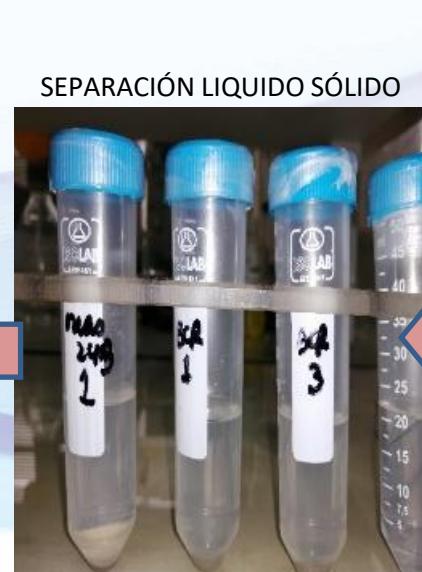
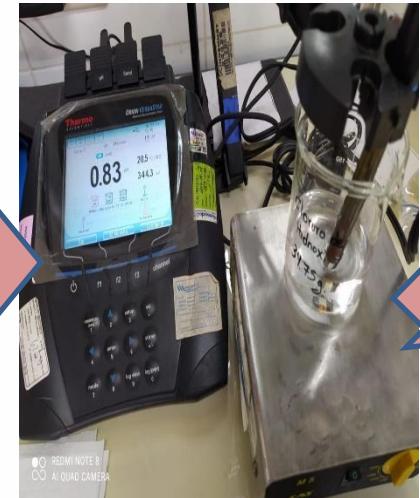
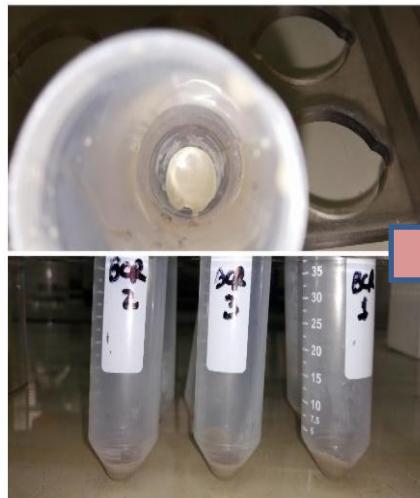


Figura N°9- Representación geométrica de ligandos a los metales.



ADICIÓN DE SOLUCIÓN DE ACETATO DE AMONIO

La cuarta fracción litogénica - residual recomendada por el protocolo de extracción BCR, proporciona información sobre la concentración de metales que no fueron extraídos en las etapas anteriores y que se considera están recluidos en la estructura cristalina de minerales primarios. Por lo tanto su biodisponibilidad es muy baja [9].

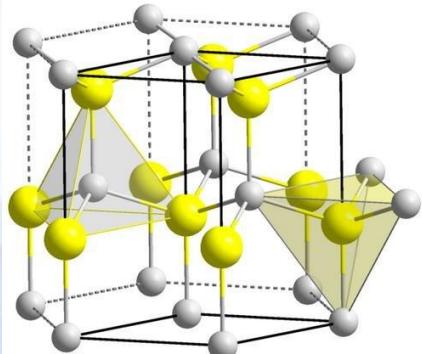


Fig. N°10 Estructura cubica de la galena.



| Metal | Reacción |
|----------|--|
| Cobre | $\text{Cu}_{(s)} + 4\text{HNO}_{3(aq)} \Rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + 2\text{NO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ |
| Aluminio | $2\text{Al}_{(s)} + 6\text{HCl}_{(aq)} \Rightarrow 2\text{AlCl}_{3(aq)} + 3\text{H}_{2(g)}$ |
| Hierro | $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \Rightarrow \text{FeCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$ |
| Plomo | $\text{Pb}_{(s)} + 4\text{HNO}_{3(aq)} \Rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + 2\text{NO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ |

Tabla N°4- Reacciones químicas de la digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.

Procedimiento de extracción secuencial: Fase residual (Litogénica)

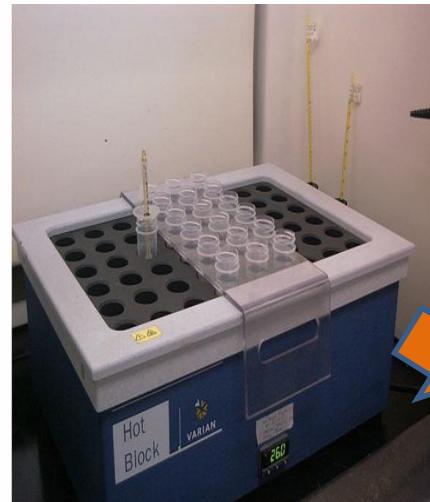
Residuo
fase III



HNO_3 de 0.5M



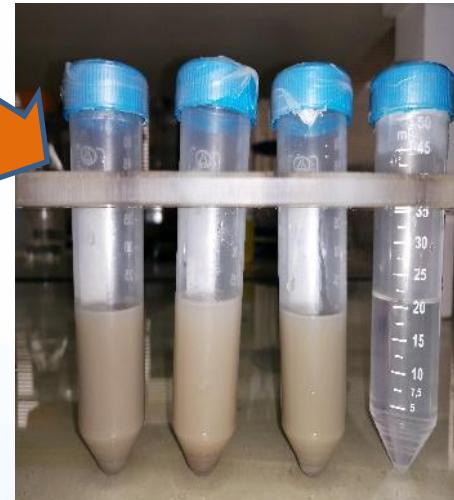
Lectura



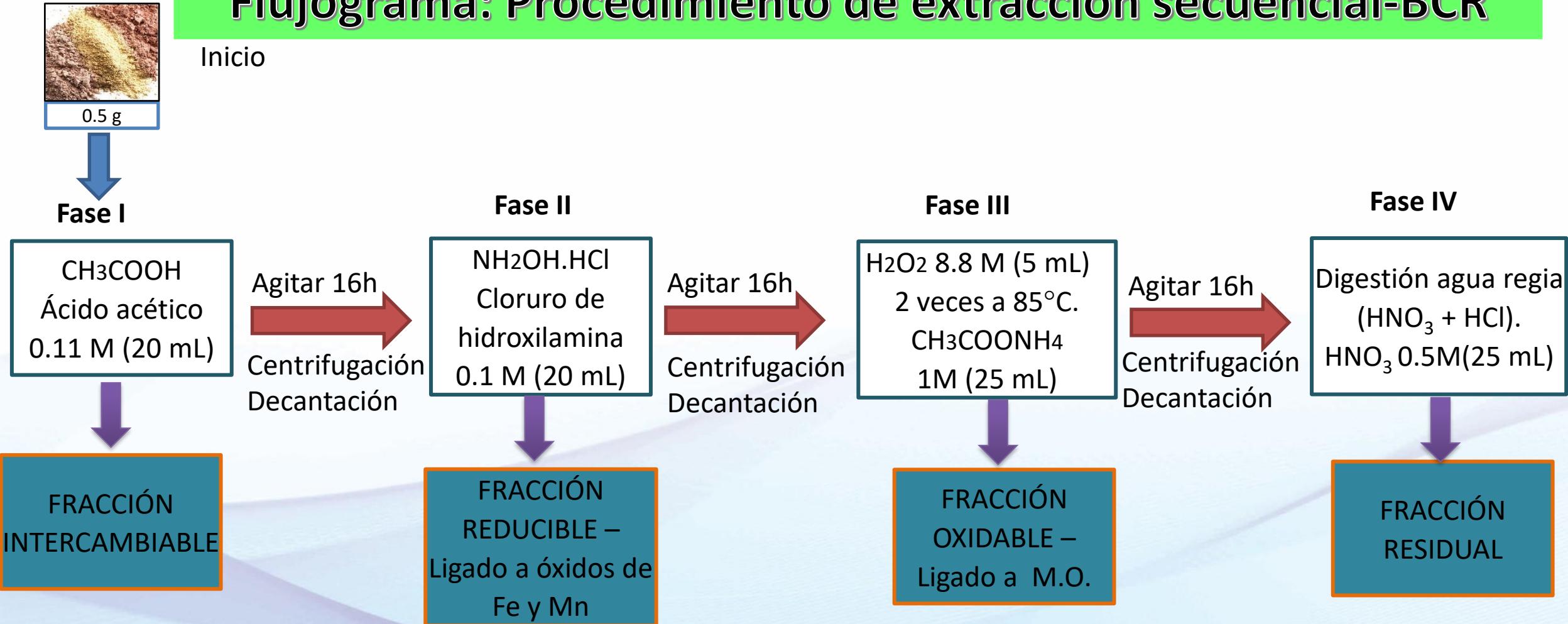
CENTRIFUGACIÓN



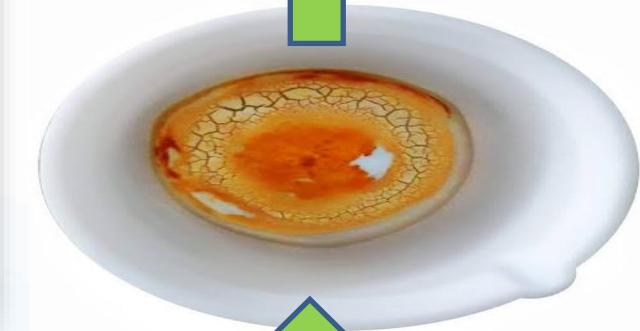
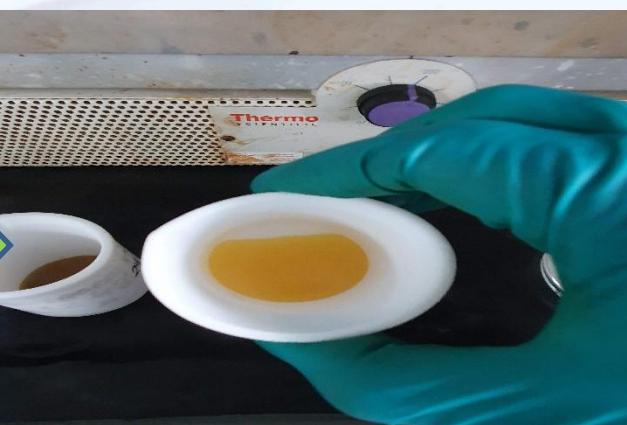
AFORAR Y AGITACIÓN



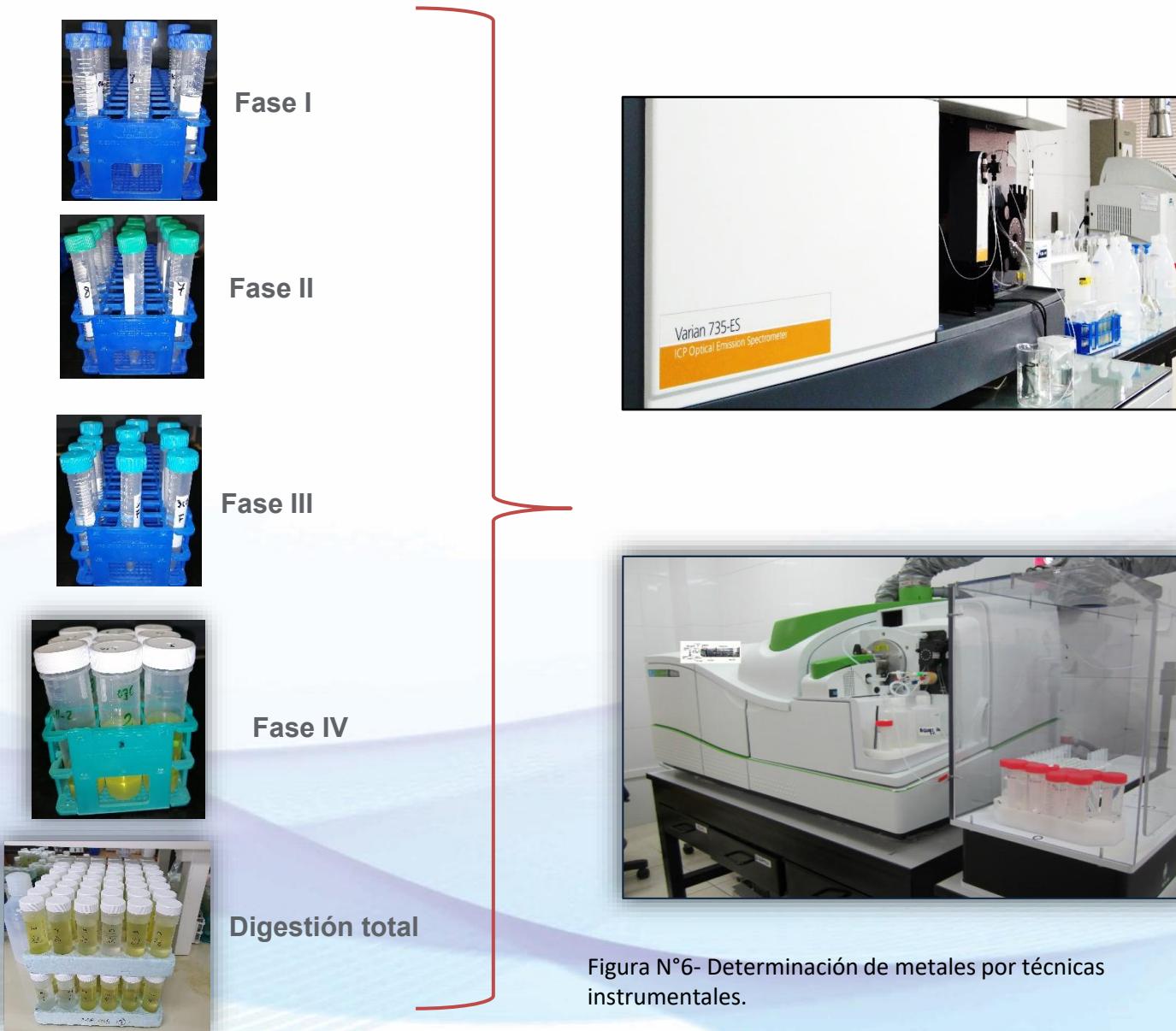
Flujograma: Procedimiento de extracción secuencial-BCR



Procedimiento de digestión total (multiácida)



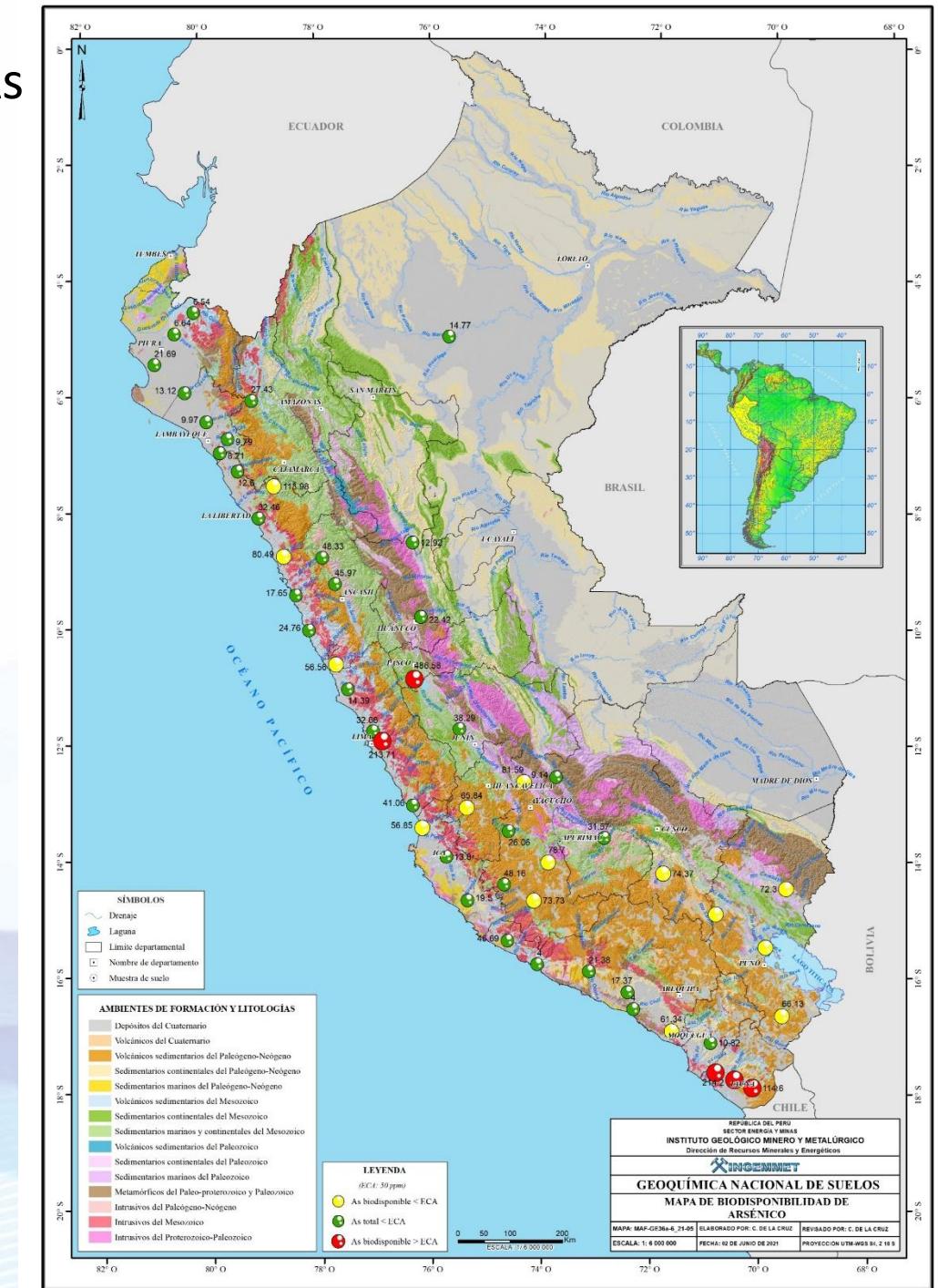
Procedimiento



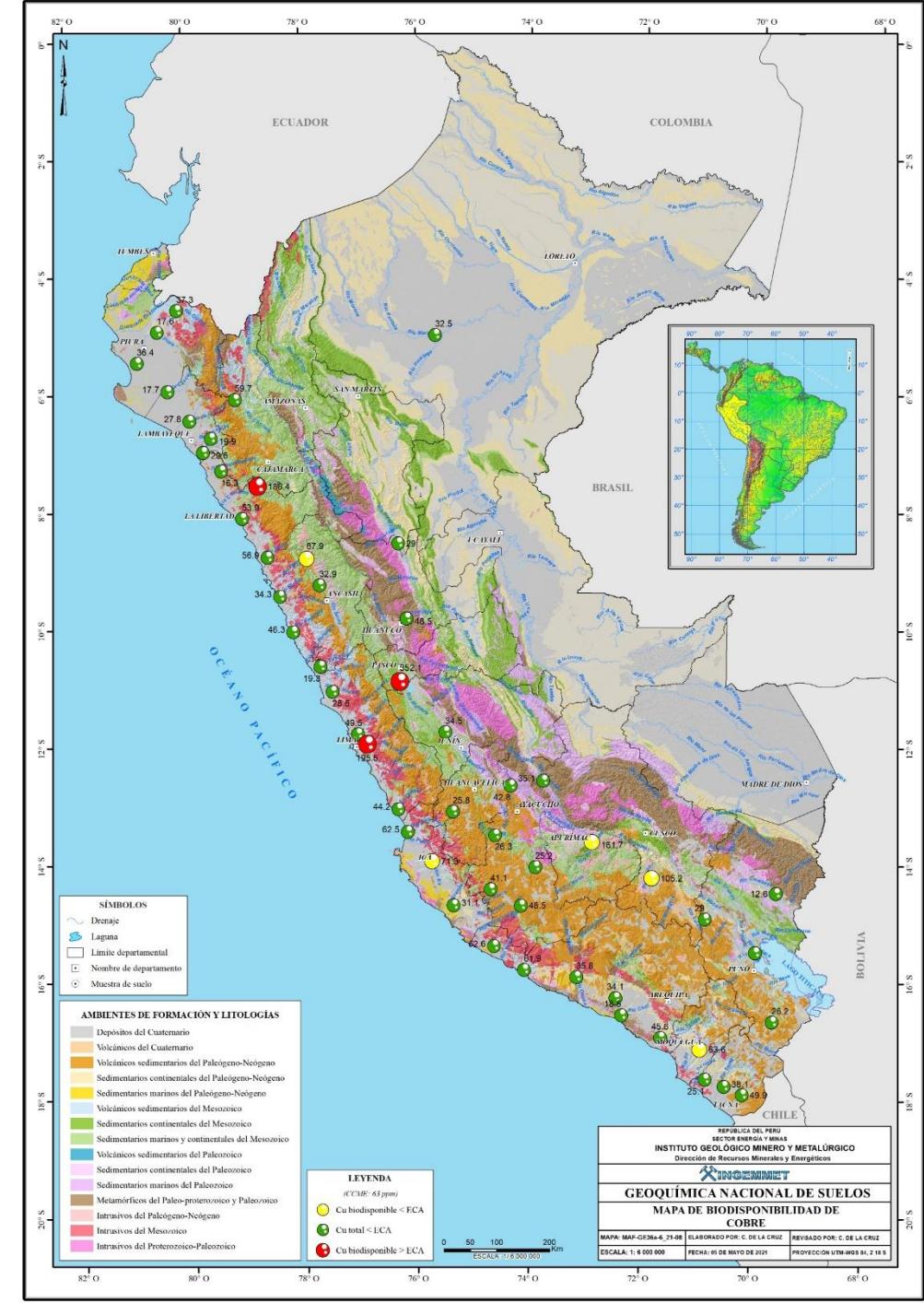
| TÉCNICA | VENTAJAS | Elementos analizados (Rango de medición) |
|--|---|---|
| Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). | <ul style="list-style-type: none"> Determinación de al menos 70 elementos. Permite el análisis multielemental. Permite el análisis de líquidos y sólidos. Requiere poca cantidad de muestra . Límites de detección entre 0,1 y 10 mg/mL. Intervalo dinámico lineal entre 4 y 6 órdenes de magnitud. | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Mn, Fe. (1 a 100 ppm) |
| Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). | <ul style="list-style-type: none"> Alta precisión. Bajos límites de detección ppt a ppb. Análisis del mayor número de los elementos e isótopos de la tabla periódica de manera simultánea en 5 minutos, aunque no analiza elementos inferiores al Na⁺, salvo Li, B, y Be. Tiene 2 modos para eliminar interferencias: colisión y reacción. | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Mn, Fe. (0.01 ppm a 1 ppm) |

Tabla N°3- Características de técnicas analíticas

As



Cu



Conclusiones

- Los esquemas de extracción secuencial permiten evaluar la biodisponibilidad de los metales pesado y su facilidad de incorporación a la cadena alimenticia, pudiendo determinarse de este modo una situación de potencial toxicidad en relación con determinados elementos o incluso relacionar enfermedades concretas.
- Es una técnica muy utilizada para el estudio del enriquecimiento, disponibilidad y distribución de los metales pesados en los sedimentos de ambientes acuáticos, que son temas de interés relevante por la capacidad del sedimento a concentrar e integrar a los ecosistemas con metales disueltos y convertirse en zonas potenciales de riesgo ambiental.

Bibliografía

- [1] Tarbuck, E., y Lutgens, F., (2000), Ciencias de la Tierra, sexta edición, editorial Prentice Hall, España.
- [2] Méndez, J., (2006), Geología Física, editorial PDVSA-INTEVEP, Caracas Venezuela.
- [3]. Zuñiga, F., (1999), Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados, Ediciones de la Universidad de Autónoma de Yucatán, México
- [4] Forstner, U. (1981). Metal Pollution Assessment from Sediment Analysis. En: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Forstner & Wittmann (Eds.), SpringerVerlag Berlin, Chapt D, 110-196.
- [5] Sigg, L., Sturm, M., Kister, D. (1987). Vertical Transport of Heavy Metals by Setting Particles in Lake Zurich. Limno Oceanog. 32 (112-130).
- [6] Carignan, R., Tessier, A, (1998). The Co-diagenesis of Sulphur and Iron in Acid Lake Sediments of Southwestern Quebec. Geochimica et Cosmochimica Acta (1179-1188).
- [7] Vaithiya, N.; Ramana, T.; Subramanian, V., (1993). Transport and Distribution of Heavy Metals in Cauvery River. Water, air and pollution. 71 (13-28).
- [8] Singh, A.K., Hasnain, S.D., Baaerjee, D.K. (1999), Grain Size and Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of the Domador River a Tributary of the Ganges River, India. Environmental Geology 39(1), 96-98.
- [9] Eduardo González, Mario Tornero, Engelberto Sandoval, Andrés Pérez y Alberto Gordillo. Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal, 2011.
- [10] Tessier, A. Campbell, P.G.C., Bisson, M., (1979). Sequential Extraction Procedure For The Speciation Of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry 51, (844-851).
- [11] Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntan H., Griepink B., (1993), Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, Int. Journal Environment Analytical Chemistry. 51 (135-151).
- [12]. González, E.; Retamal, M.; Medina, V.; Ahumada, R.; Neira, J. (2009) Enriquecimiento, Disponibilidad y Contaminación de Metales Traza (Cd, Cu, Pb y Zn) en Sedimentos de Lagunas Urbanas de Concepción-Chile, Quím. Nova vol.32 no.4 São Paulo.



INSTITUTO GEOLÓGICO, MINERO Y METALÚRGICO

¡Muchas gracias por su atención!



INGEMMET Perú

f @INGEMMET

twitter @IngemmetPeru

in @INGEMMET

Instagram @Ingemmet Perú

www.ingemmet.gob.pe