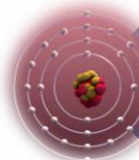


METODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR

Quím. Deyci Tereza Barzola Canto
Analista de Laboratorio de Química



Introducción.



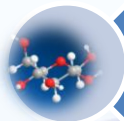
Sedimentos.



Metales pesados.



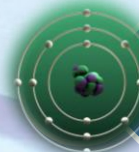
Determinación de metales pesados en los sedimentos.



Procedimiento de extracción secuencial.



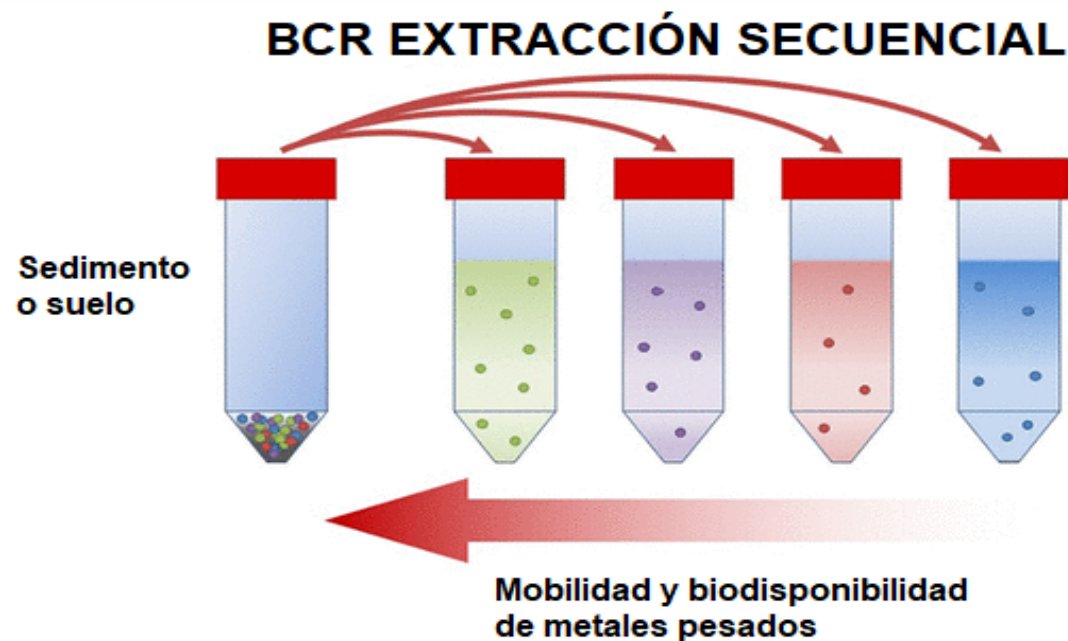
Biodisponibilidad de los metales pesados.



Conclusiones.

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
ARENA		2
		1
		0.5
		0.25
		0.125
LODO	LIMO	0.063
		0.044
	ARCILLA	0.0039
		0.00006

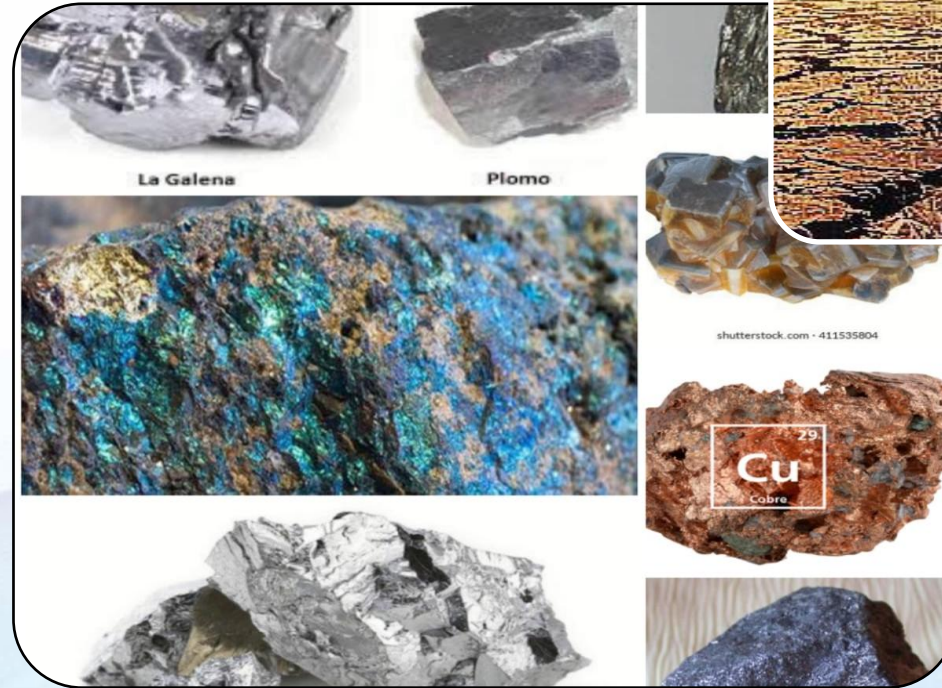
Tabla 1: Clasificación de los sedimentos según el tamaño de grano [2]



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

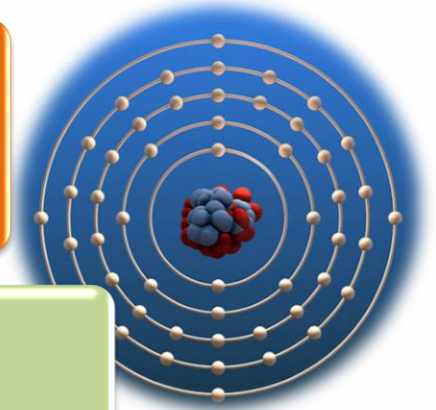
*As es un semimetal; **Se es un no metal; los restantes son metales.

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



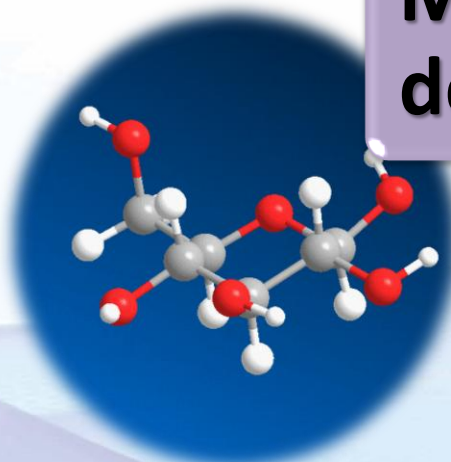
Figura N°3 Metales pesados

Metales intercambiables.

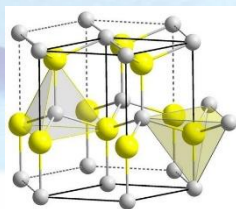


Metales enlazados a carbonatos.

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.

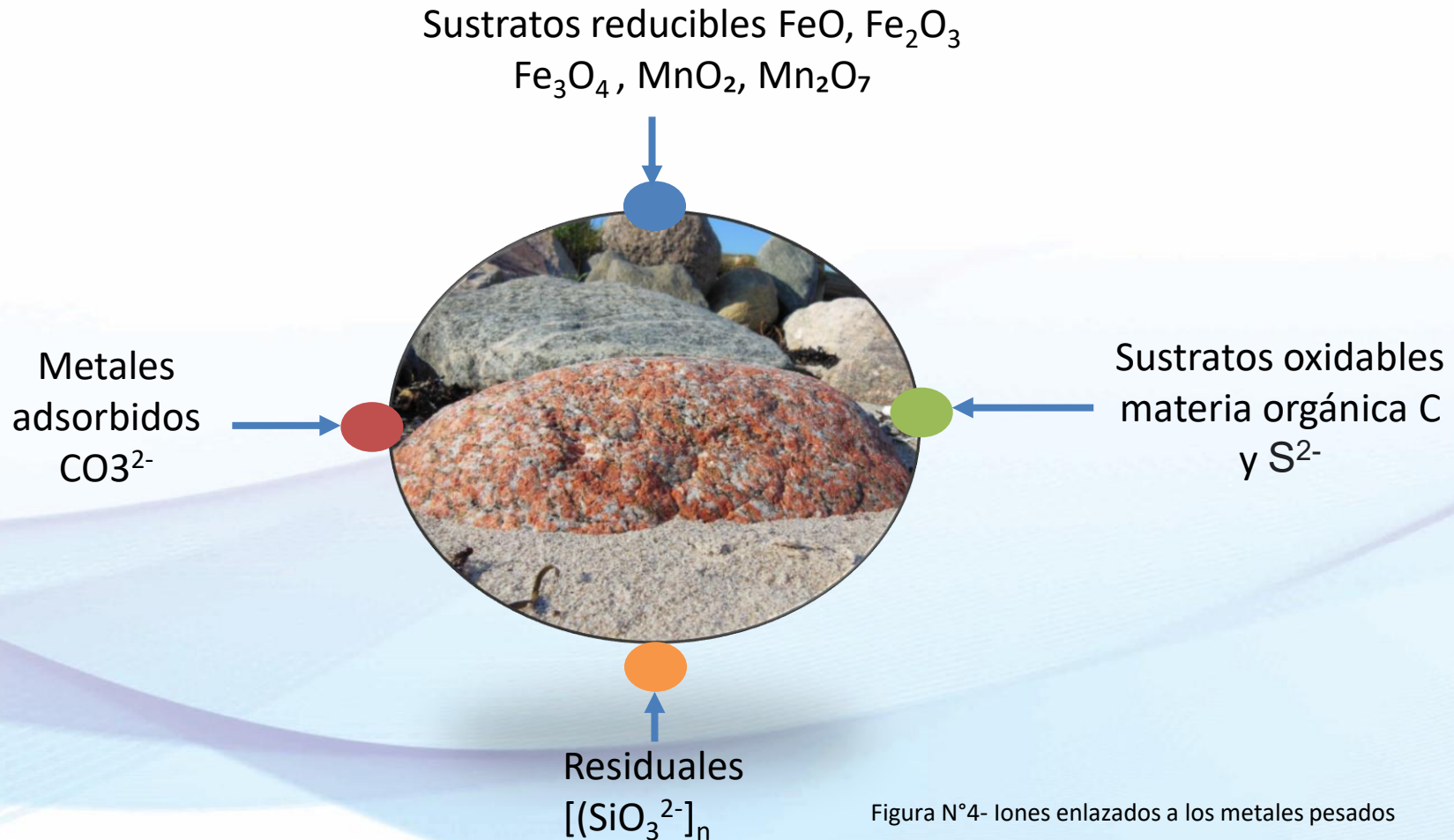
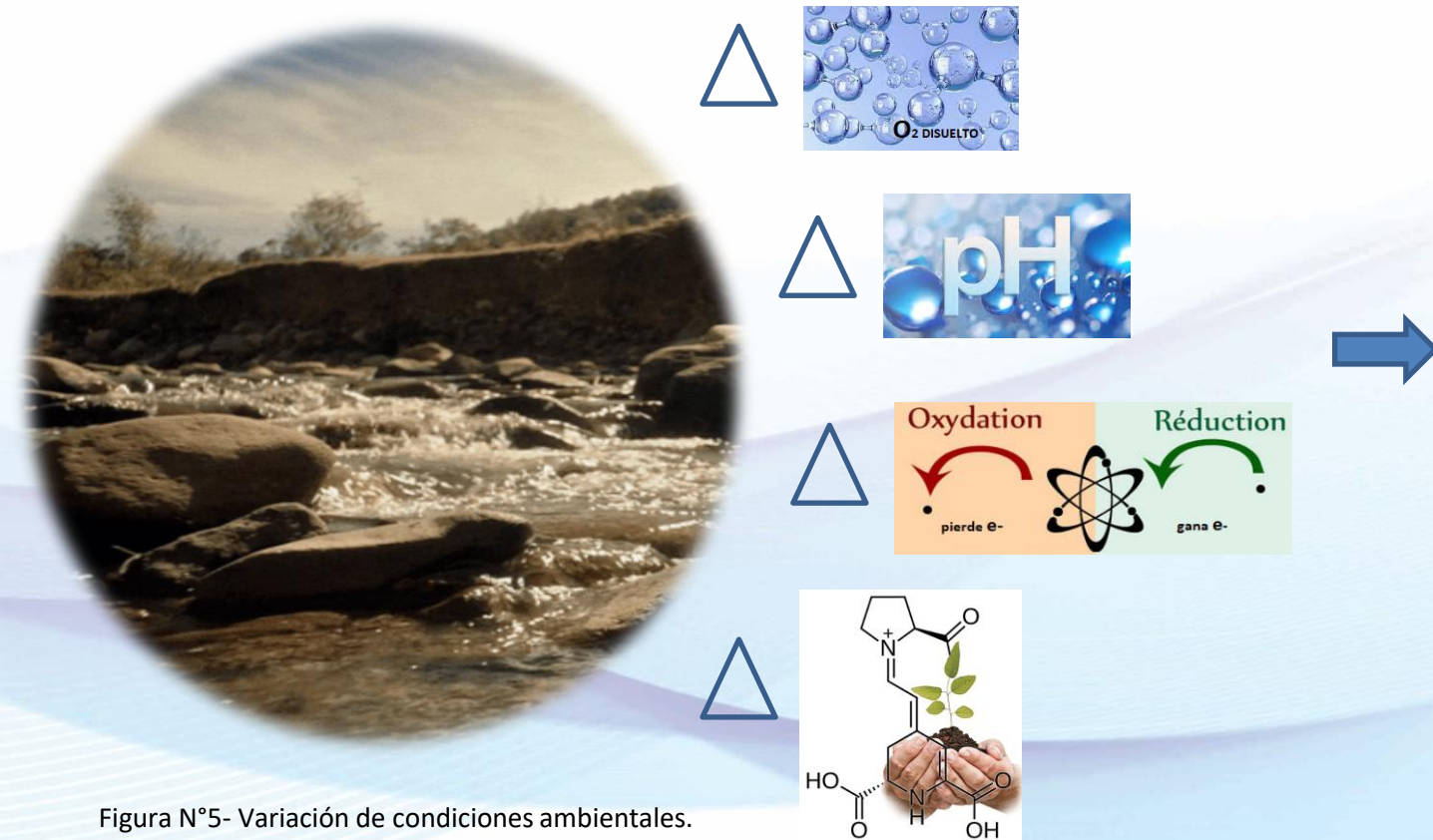


Figura N°4- Iones enlazados a los metales pesados

Metales Pesados

Los sedimentos podrían actuar como fuente de contaminación, cuando los metales adsorbidos 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].



Producen reacciones donde hay formación de:

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

Figura N°5- Variación de condiciones ambientales.

Determinación de metales pesados en los sedimentos

Análisis químico
de los sedimentos



Métodos
estandarizados de
ICP-MS e ICP-OES

Tratamiento de las
muestras de
sedimentos



Involucran la digestión ácida y
extracción secuencial.

Secado, tamizado y
pulverizado de las
muestras.



Realizado por el Laboratorio de Preparación
Mecánica de muestras

Muestreo de
sedimentos

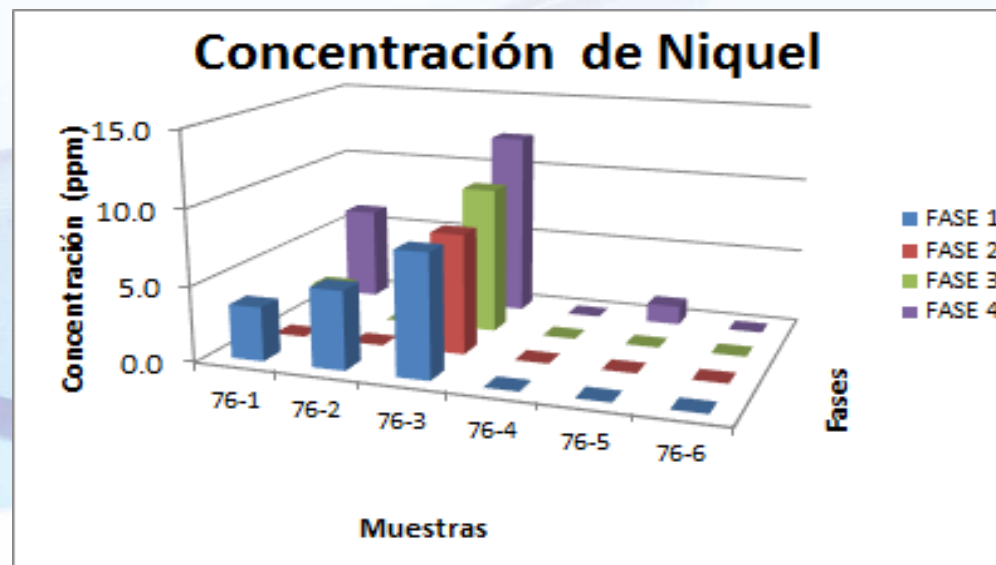


Realizado por los geólogos de INGEMMET

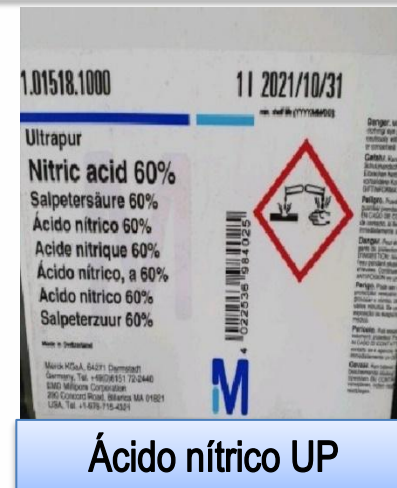
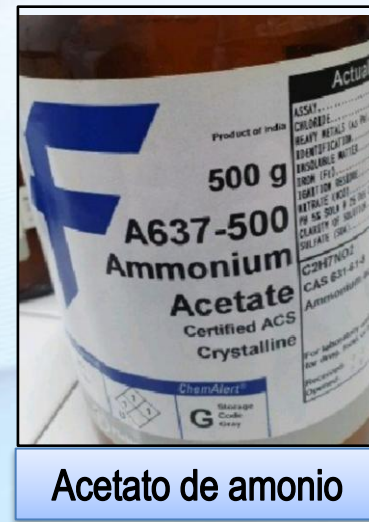
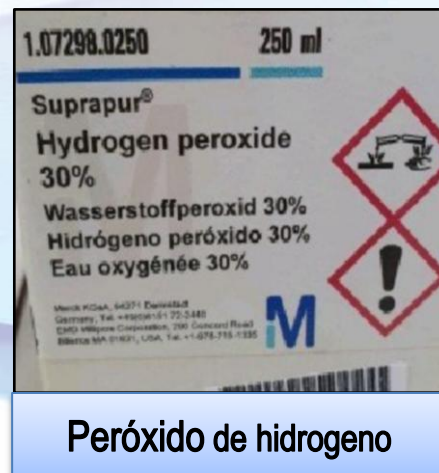
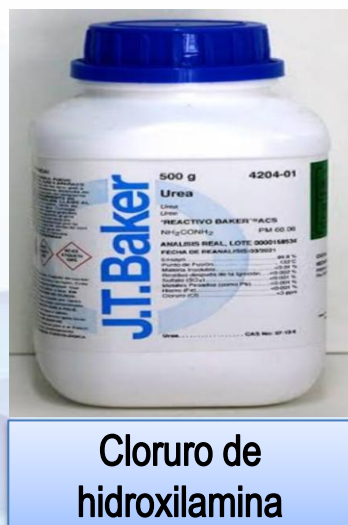
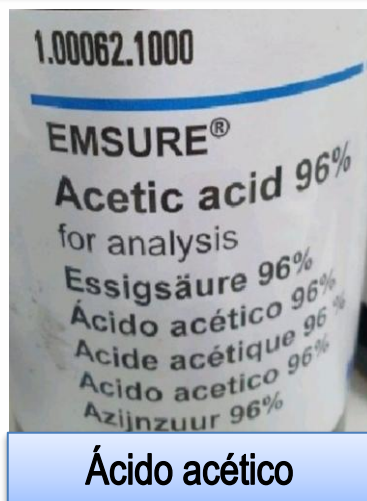
Procedimiento de extracción secuencial

Documento de referencia:

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



Reactivos



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 Reference (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 intercambiables 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].

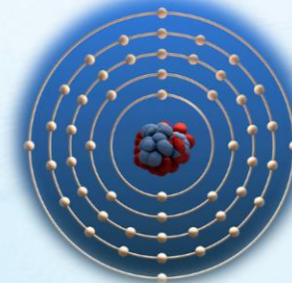
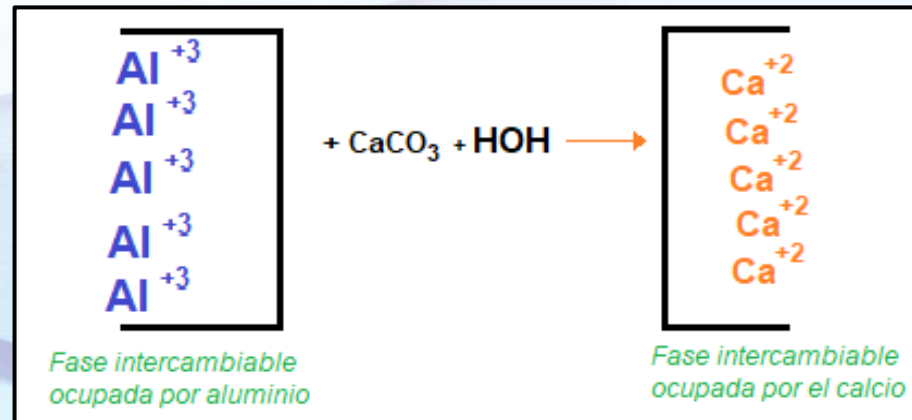


Figura N°7- Ejemplo gráfico de intercambio de los iones metálicos

Procedimiento de extracción secuencial : Fase-I (Biodisponible)

Inicio



PESADO



PREPARACIÓN DE SOLUCIONES



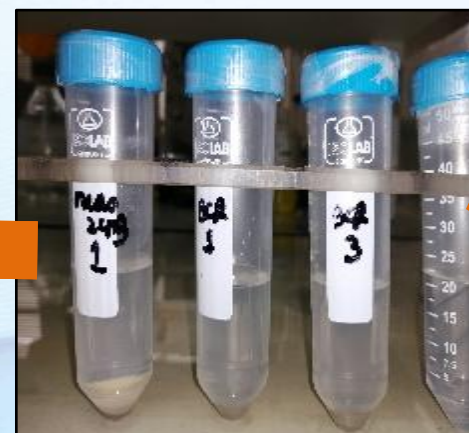
ADICIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO 0.11M



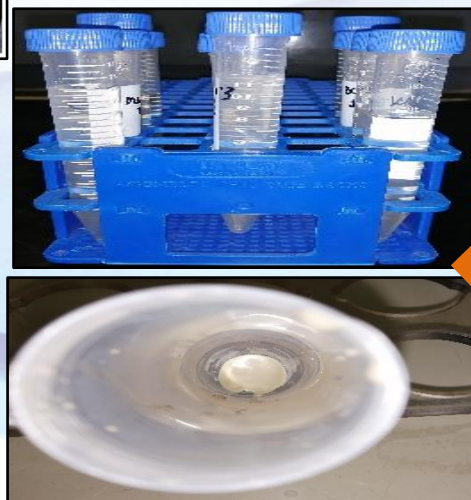
AGITACIÓN



CENTRIFUGACIÓN



SEPARACIÓN LÍQUIDO SÓLIDO



EXTRACTO I Y RESIDUO

Lectura y
II fase

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].

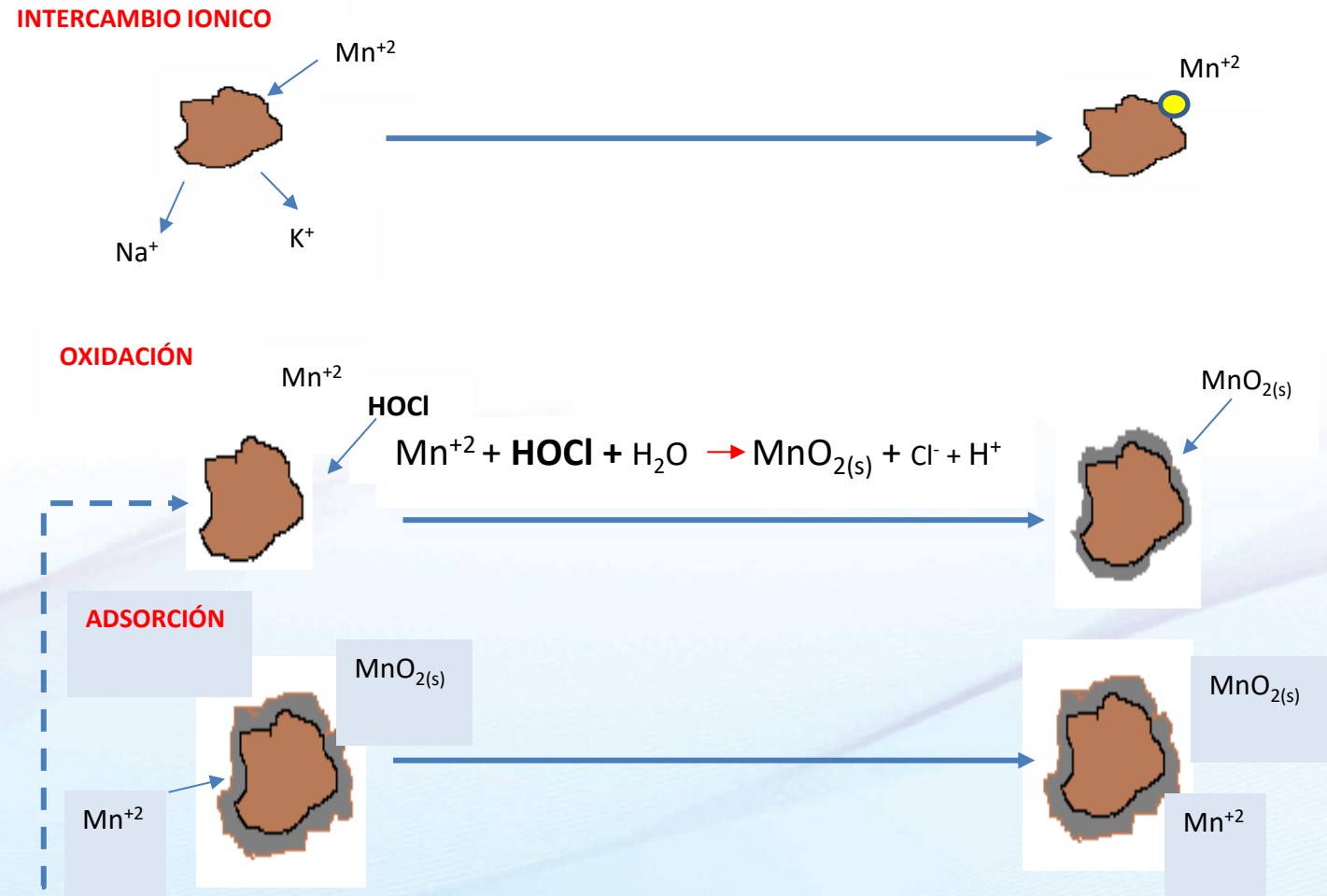
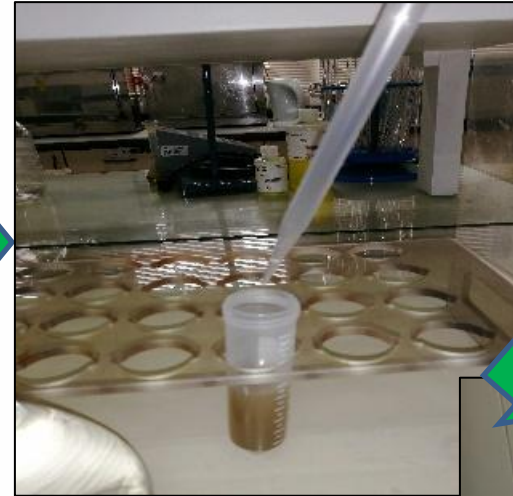
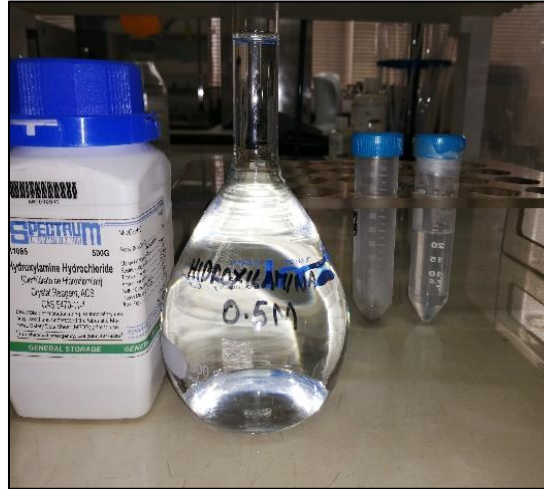
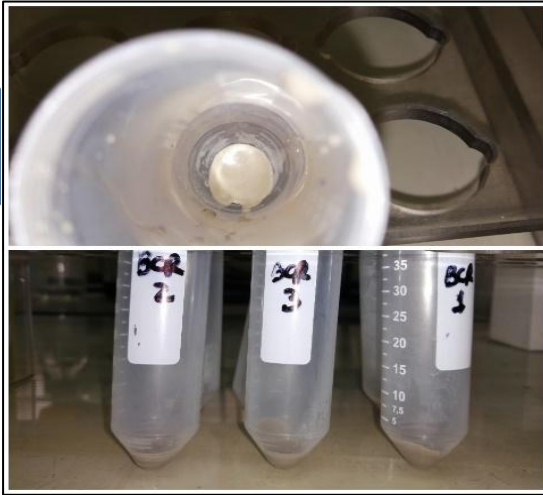


Figura N°8- Etapas del proceso de formación de la capa de óxidos de manganeso en los sedimentos.

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

RESIDUO
I FASE
(biodisponible)



ADICIÓN DE HIDROXILAMINA



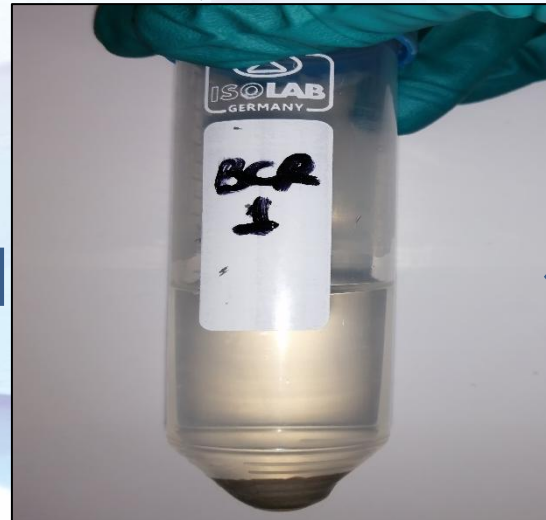
AGITACIÓN



CENTRIFUGACIÓN



SEPARACIÓN LÍQUIDO SÓLIDO



EXTRACTO I Y RESIDUO



Lectura y
III fase

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].



* M: metal pesado

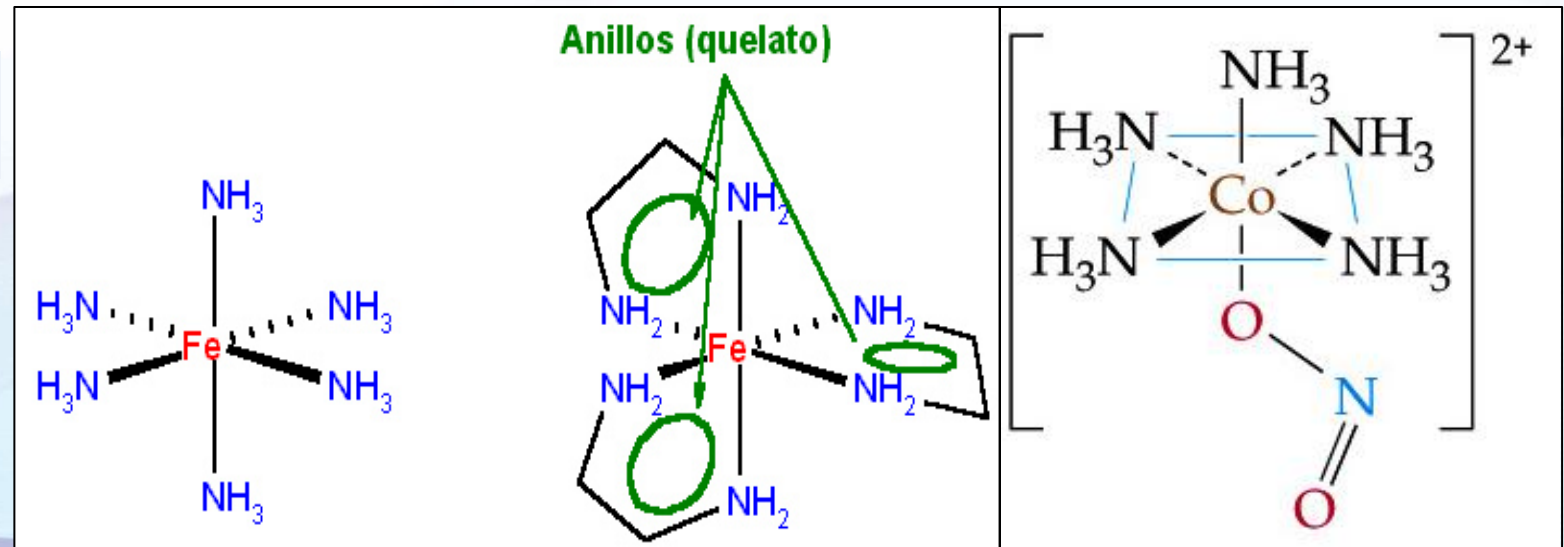
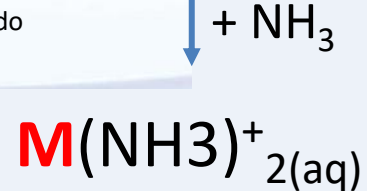
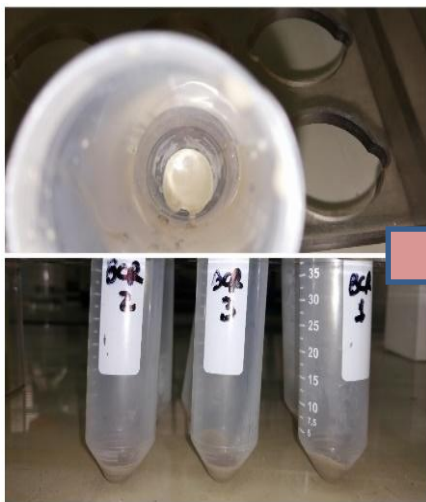


Figura N°9- Representación geométrica de ligandos a los metales.

RESIDUO
II FASE



ADICIÓN H₂O₂ 8.8 M



CALENTAR A 85 ± 2 °C



ACONDICIONAMIENTO DE pH

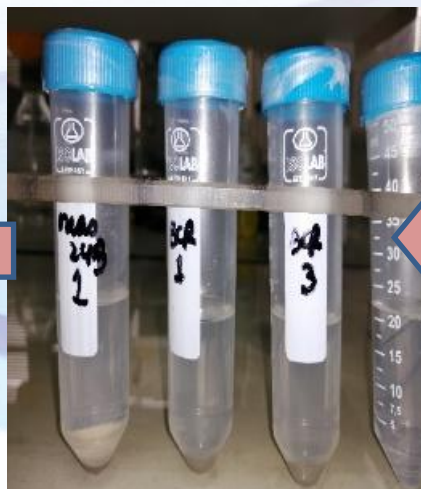
PREPARACIÓN DE SOLUCIONES



EXTRACTO III Y RESIDUO



SEPARACIÓN LIQUIDO SÓLIDO



CENTRIFUGACIÓN



AGITACIÓN



ADICIÓN DE SOLUCIÓN DE ACETATO DE AMONIO

Lectura y
IV fase

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].

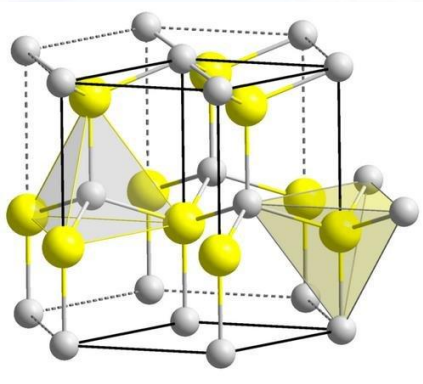
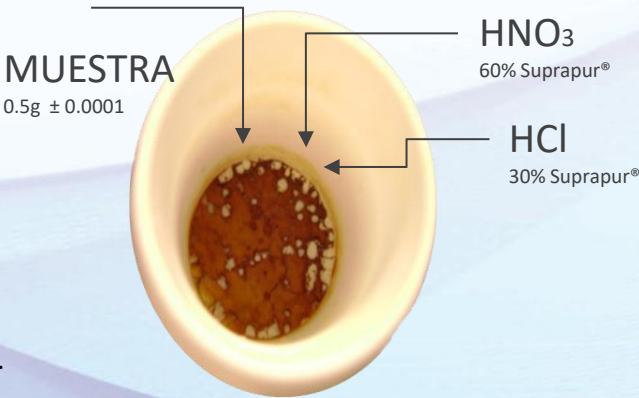


Fig. N°10 Estructura cubica de la galena.

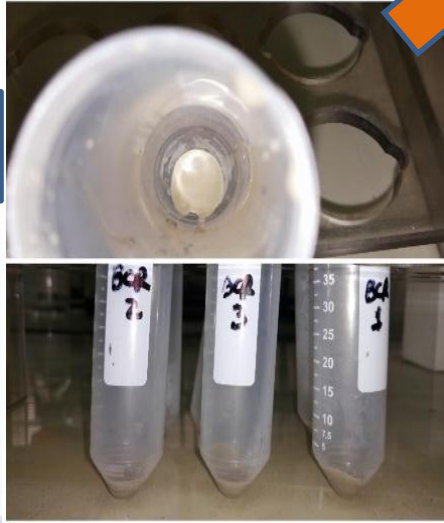


Metal	Reacción
Cobre	$\text{Cu}_{(s)} + 4\text{HNO}_{3(aq)} \Rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + 2\text{NO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Aluminio	$2\text{Al}_{(s)} + 6\text{HCl}_{(aq)} \Rightarrow 2\text{AlCl}_{3(aq)} + 3\text{H}_{2(g)}$
Hierro	$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \Rightarrow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



Lectura

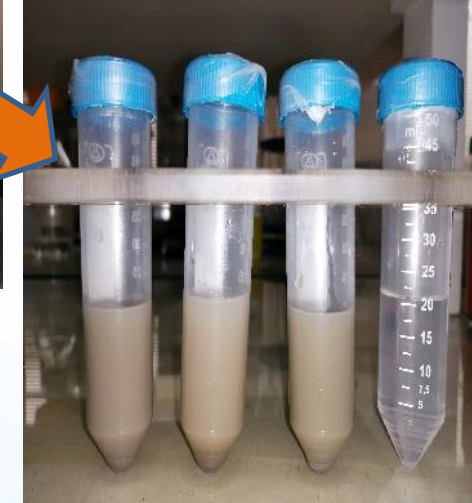


ADICIÓN HNO_3 + HCl



CALENTAR A 85 ± 2 °C

AFORAR Y AGITACIÓN



HNO_3 de 0.5M



CENTRIFUGACIÓN



Flujograma: Procedimiento de extracción secuencial-BCR

Inicio



0.5 g

Fase I

CH₃COOH
Ácido acético
0.11 M (20 mL)

Agitar 16h
Centrifugación
Decantación

FRACCIÓN
INTERCAMBIABLE

Fase II

NH₂OH.HCl
Cloruro de
hidroxilamina
0.1 M (20 mL)

Agitar 16h
Centrifugación
Decantación

FRACCIÓN
REDUCIBLE –
Ligado a óxidos de
Fe y Mn

Fase III

H₂O₂ 8.8 M (5 mL)
2 veces a 85°C.
CH₃COONH₄
1M (25 mL)

Agitar 16h
Centrifugación
Decantación

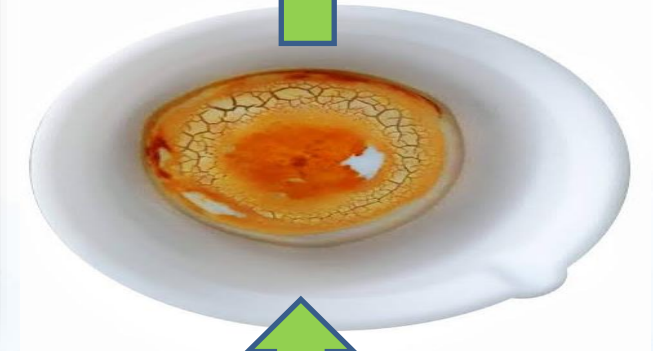
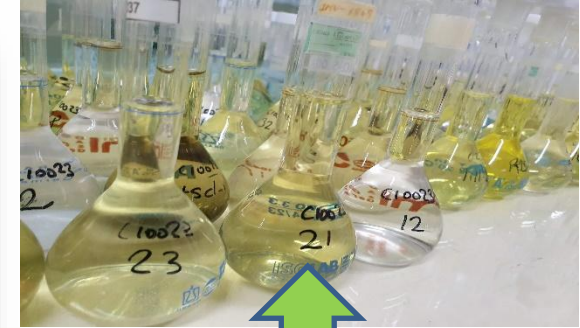
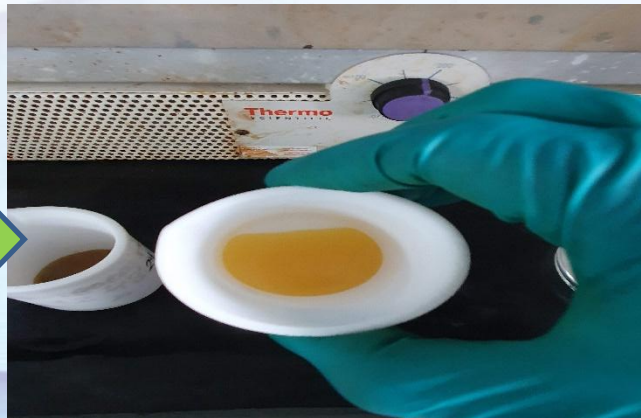
FRACCIÓN
OXIDABLE –
Ligado a M.O.

Fase IV

Digestión agua regia
(HNO₃ + HCl).
HNO₃ 0.5M(25 mL)

FRACCIÓN
RESIDUAL

Procedimiento de digestión total (multiácida)



Procedimiento

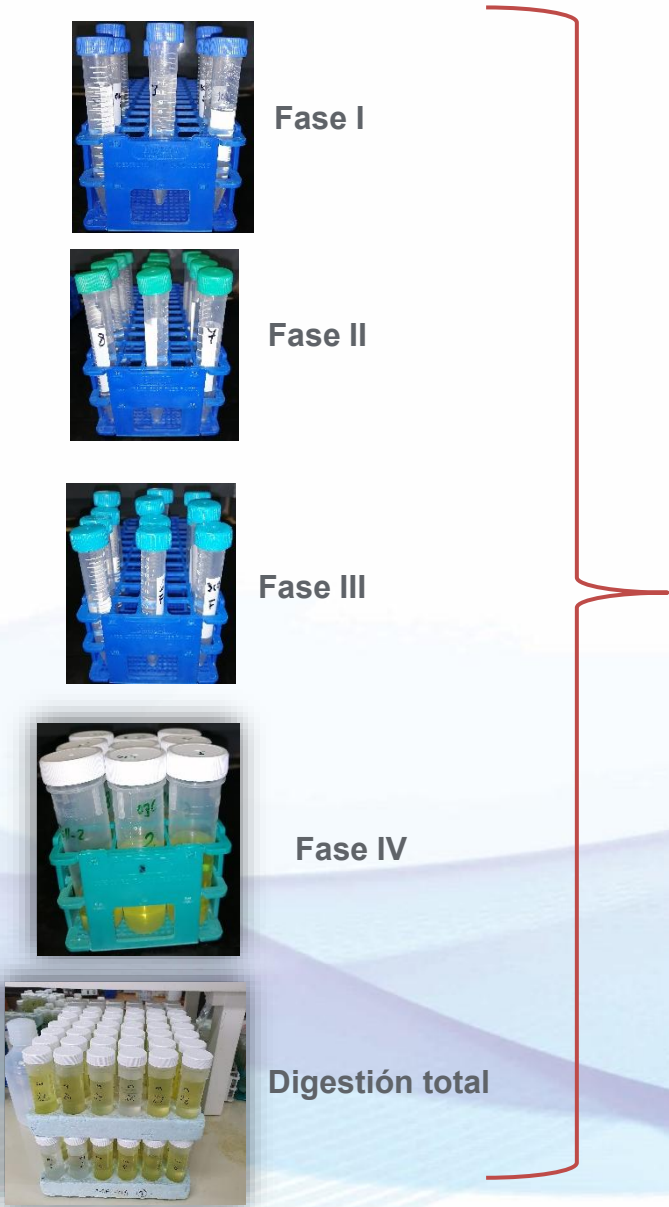
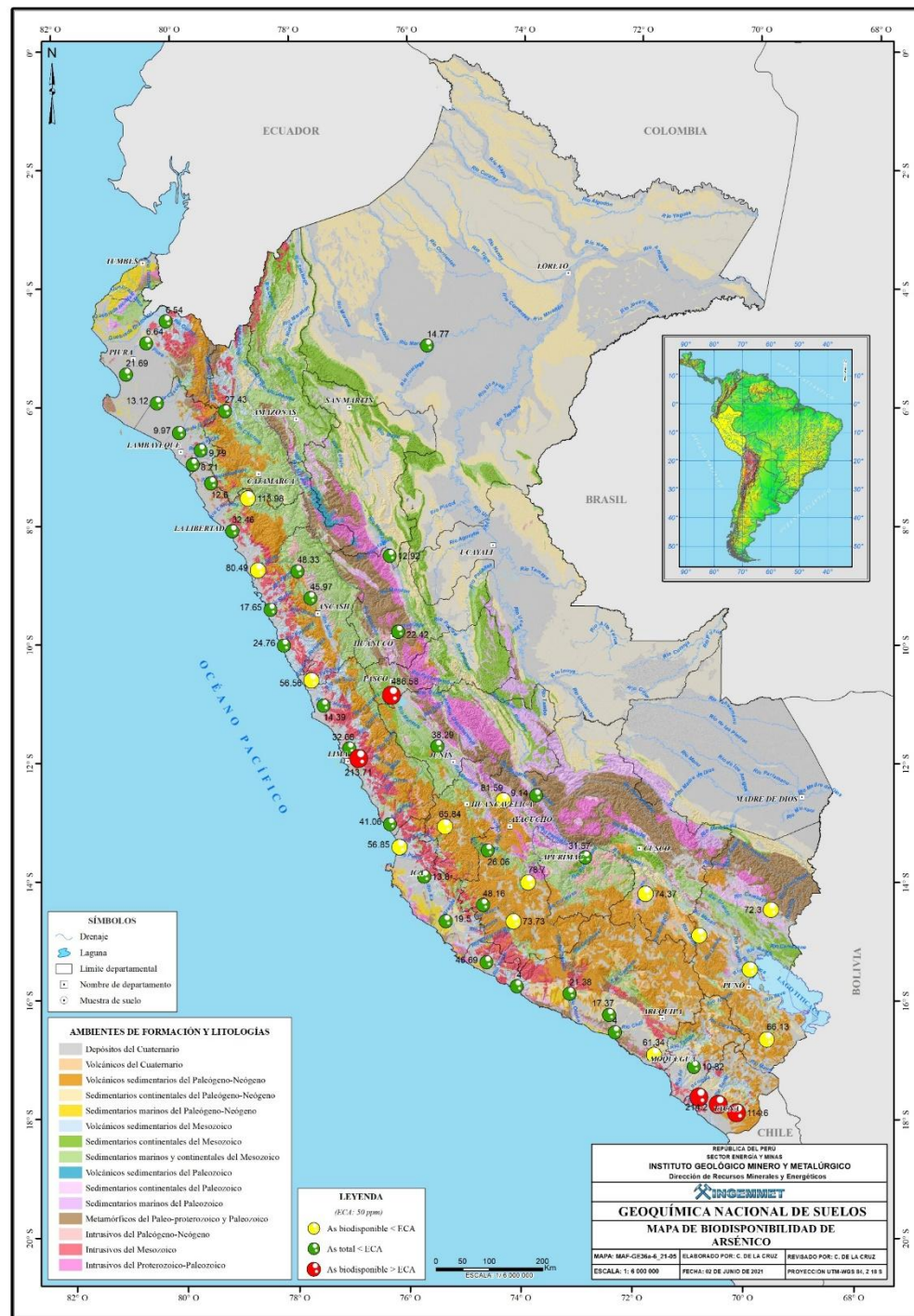


Figura N°6- Determinación de metales por técnicas instrumentales.

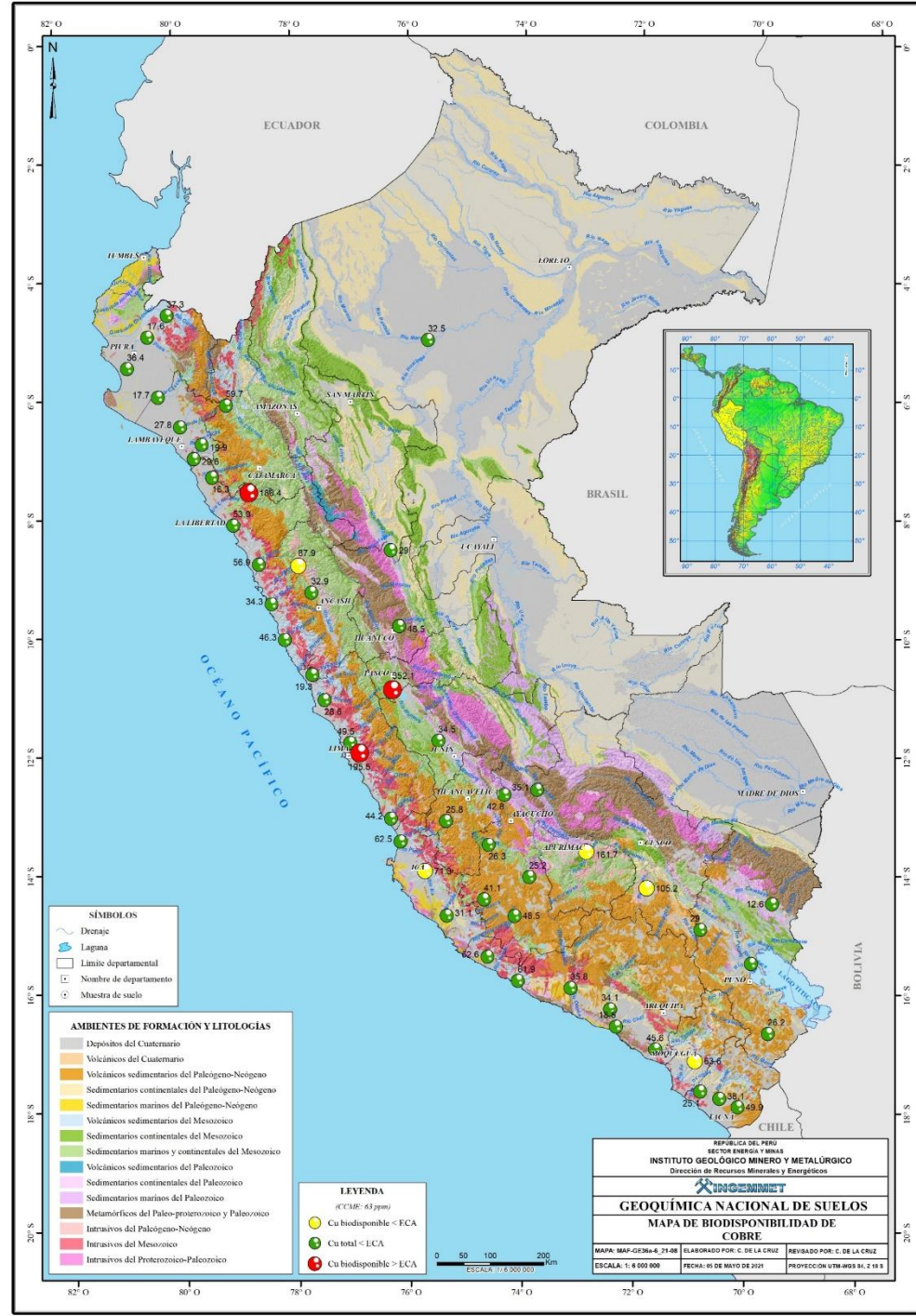
TÉCNICA	VENTAJAS	Elementos analizados (Rango de medición)
Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).	<ul style="list-style-type: none">• Determinación de al menos 70 elementos.• Permite el análisis multielemental.• Permite el análisis de líquidos y sólidos.• Requiere 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 pesados 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]. Zuñinga, 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 Settling Particles in Lake Zurich. Limnol Oceanogr. 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 Gomandor River a Tributary of the Ganga, 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., Muntau 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.



¡Muchas gracias por su atención!



www.ingemmet.gob.pe