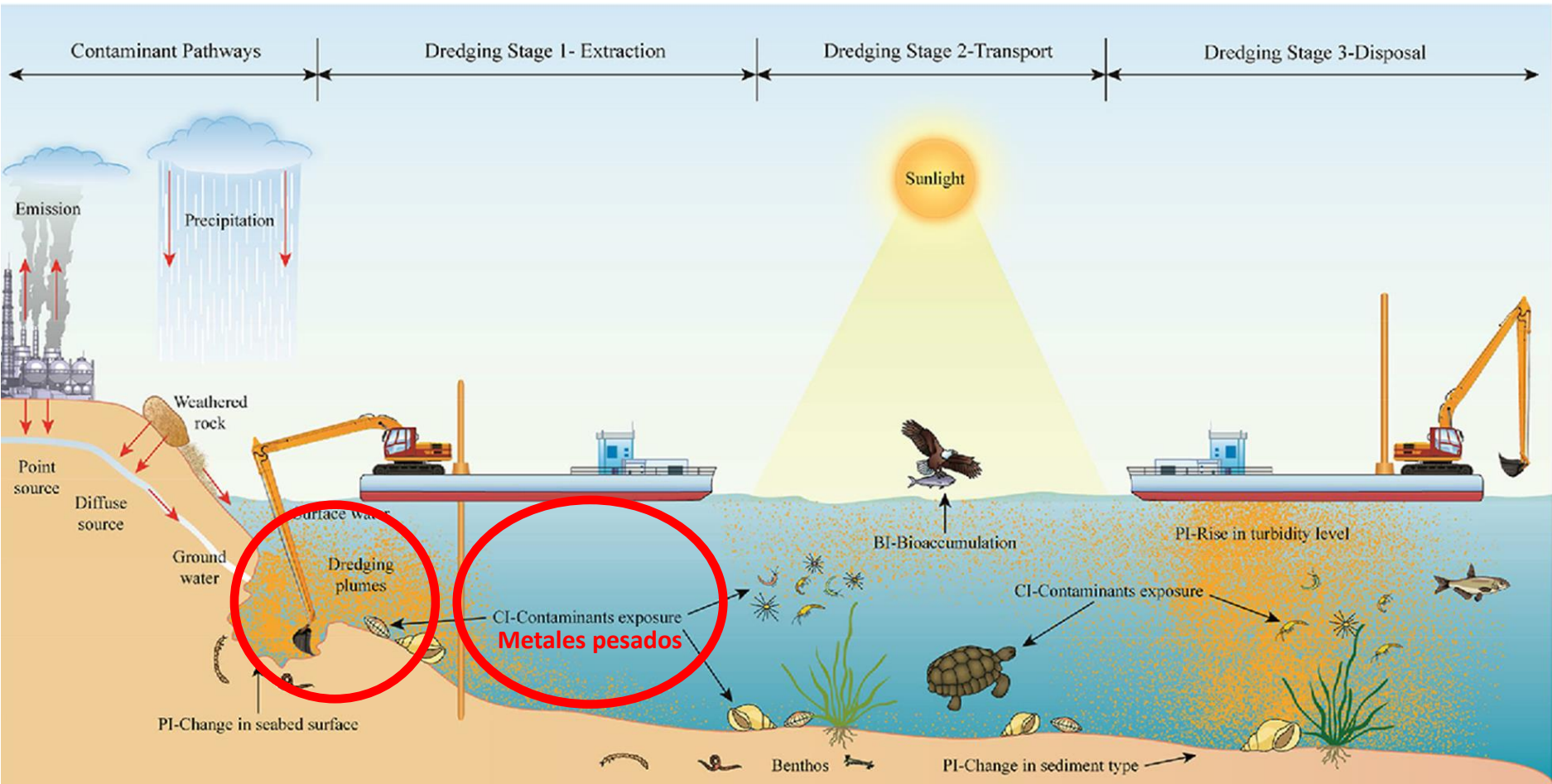


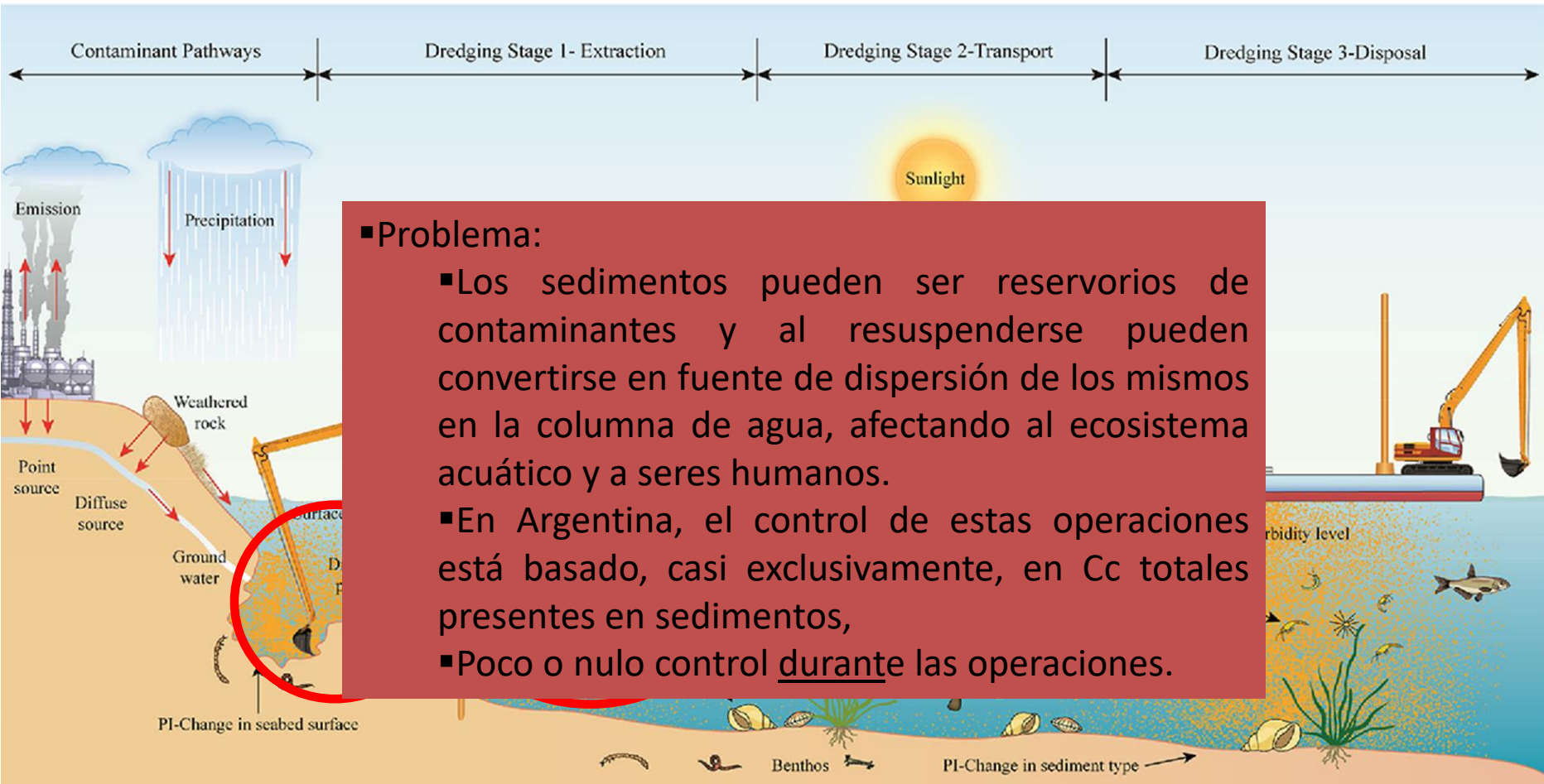
BIODISPONIBILIDAD DE Pb, Cu, Ni, Zn Y Cr EN SEDIMENTOS DRAGADOS

Valeria Rodríguez Salemi, Ignacio
Golmajer, Marisol Reale, Agnès
Paterson, Gustavo Curutchet



“Environmental management for dredging sediments The requirement of developing nations” Norpadzlihatun Manap a, b, * and Nikolaos Voulvoulis b





■ Problema:

- Los sedimentos pueden ser reservorios de contaminantes y al resuspenderse pueden convertirse en fuente de dispersión de los mismos en la columna de agua, afectando al ecosistema acuático y a seres humanos.
- En Argentina, el control de estas operaciones está basado, casi exclusivamente, en Cc totales presentes en sedimentos,
- Poco o nulo control durante las operaciones.

“Environmental management for dredging sediments The requirement of developing nations” Norpadzlihatun Manap a, b, * and Nikolaos Voulvoulis b



Objetivos

Determinar biodisponibilidad y liberación potencial de Cr, Pb, Ni, Cu y Zn del sedimento bajo estudio.

Evaluar la liberación hacia la columna de agua en el tiempo.

Metodología

Caracterización de agua y sedimento

AVS/SEM

Fraccionamiento biogeoquímico

Capacidad buffer del sedimento

Índices de geoespeciación

Ensayo de resuspensión en batch con una relación sedimento:agua 1:4 (v:v) y con monitoreos a los 2, 6, 8 y 12 días.

MUESTREO

- El muestreo de agua y sedimento fue realizado por Pentamar S.A., durante una tarea de dragado que realizaba en el Puerto de Buenos Aires, Argentina.
- El equipo flotante utilizado fue una draga de succión en marcha por arrastre (Trailing Suction Hopper Dredge, TSHD).
- La toma de muestra se realizó el 12-09-2019 por los operarios en la cántara de la draga y en el sitio de descarga (que quedaba a 1,5 hs del sitio de trabajo).
- La muestra de agua corresponde al sobrenadante antes de iniciar la descarga y el sedimento se corresponde con el remanente sólido luego del vaciado de la cántara.



MEDIO AMBIENTE
SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES



IMTA
INSTITUTO MEXICANO
DE TECNOLOGÍA DEL AGUA



CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA



Agua sobrenadante cántara		
pH	upH	7
OD	mg/L	6.5
Eh	mV	359
CE	uS/cm	455
SST	mg/L	4387
SSV	mg/L	402
SSF	mg/L	3985
DQO	mg/L	308
COD	mg/L	6.8
SO ₄ ²⁻	mg/L	50.5
S ²⁻	mg/L	ND

	Agua sobrenadante cántara		NG para Protección vida acuática
	Totales	Disueltos	
Zn	0.779	<0.03	0.03
Cr	0.222	0.008	0.002
Pb	0.206	0.007	0.001
Cu	0.175	0.015	0.002
Ni	0.163	<0.005	0.025

-Expresado en mg/Kg de PS.

-NG correspondiente al decreto 831/93 de la Ley Nacional N° 24051 de Residuos Peligrosos (concentración total).





CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO



		Sedimento cántara	CCME ISQG ¹ PEL ²		CEDEX 1994 NA ³ 1 NA 2	
pH	UpH	7.5				
Eh	mV	91	NR ⁴		NR	
MO	%	4.5				
SO ₄ ²⁻	mg/Kg PS	<500				
Cr total	mg/Kg PS	31.0	37.3	90	200	1000
Cu total	mg/Kg PS	35.5	35.7	197	100	400
Pb total	mg/Kg PS	22.3	35	91.3	120	600
Zn total	mg/Kg PS	190.7	123	315	500	3000
Ni total	mg/Kg PS	14.6	NR		100	400

La administración del Puerto recomienda aplicar la normativa española y holandesa y para metales pesados en la española CEDEX 1994.

Sólo controla el material para la disposición final (sedimento y Cc totales)

- 1, Interim Sediment Quality Guideline, representa la concentración debajo de la cual no se espera que ocurran efectos biológicos adversos.
- 2, Probable Effect Level, es la concentración sobre la cual aparecen con frecuencia efectos biológicos adversos.
- 3, Nivel de Acción.
- 4, No Regulado





AVS/SEM

(Acid Volatile Sulfide / Simultaneously Extracted Metals)



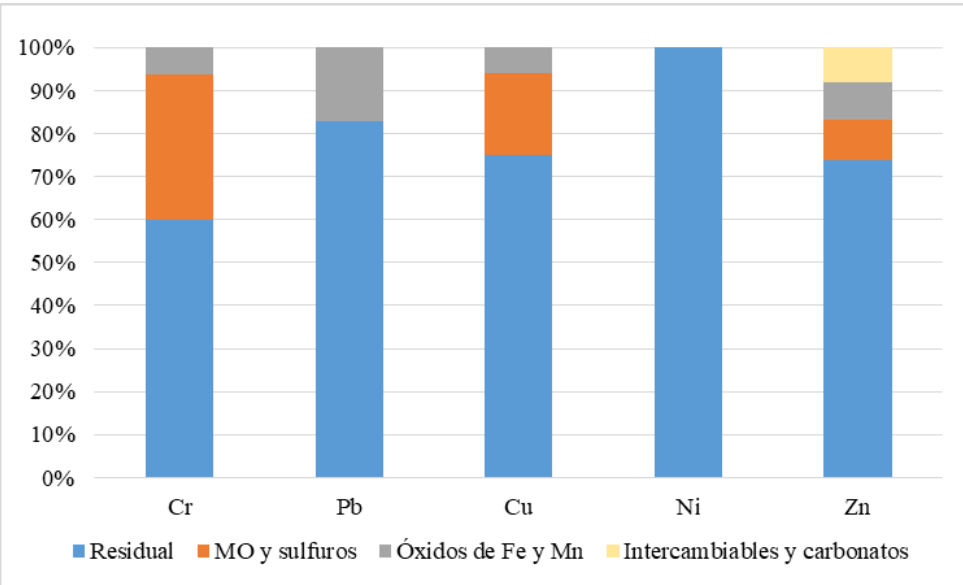
Parámetros	Unidades	Sedimento cántara
AVS	μmol/g	9.4
Cr _{SEM}	μmol/g	<LC
Cu _{SEM}	μmol/g	0.2
Pb _{SEM}	μmol/g	0.1
Zn _{SEM}	μmol/g	1.5
Ni _{SEM}	μmol/g	ND
ΣSEM	μmol/g	1.8
AVS/SEM		5.1

El 83% de los SEM es Zn

≥1 = no biodisponible



FRACCIONAMIENTO E ÍNDICES DE GEOESPECIACIÓN



Valores y clasificación de los índices de especiación aplicados.

RAC: Risk Assessment Code. ICF: Individual Contamination Factor. GCF: Global Contamination Factor.

	Cr	Pb	Cu	Ni	Zn	
Índices	RAC	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8
	ICF	0.7	0.2	0.3	0.0	0.4
	GCF	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo
			1.6			

$$\text{El Código de Evaluación de Riesgos} = RAC = \frac{[F1]}{[F1]+[F2]+[F3]+[F4]} * 100$$

ICF refleja el peligro de contaminación con un determinado metal y se calcula dividiendo la suma de las tres primeras fracciones (fracciones bioaccesibles, reducibles y oxidables) por la fracción residual.

El GCF es un índice multielemento y se calcula por la sumatoria de los ICF de cada elemento medido en una determinada muestra y por tanto es dependiente de la cantidad de metales traza medidos y de su valor de ICF (Corami et al., 2020)



Capacidad buffer de los sedimentos

(Kersten y Förstner, 1991)

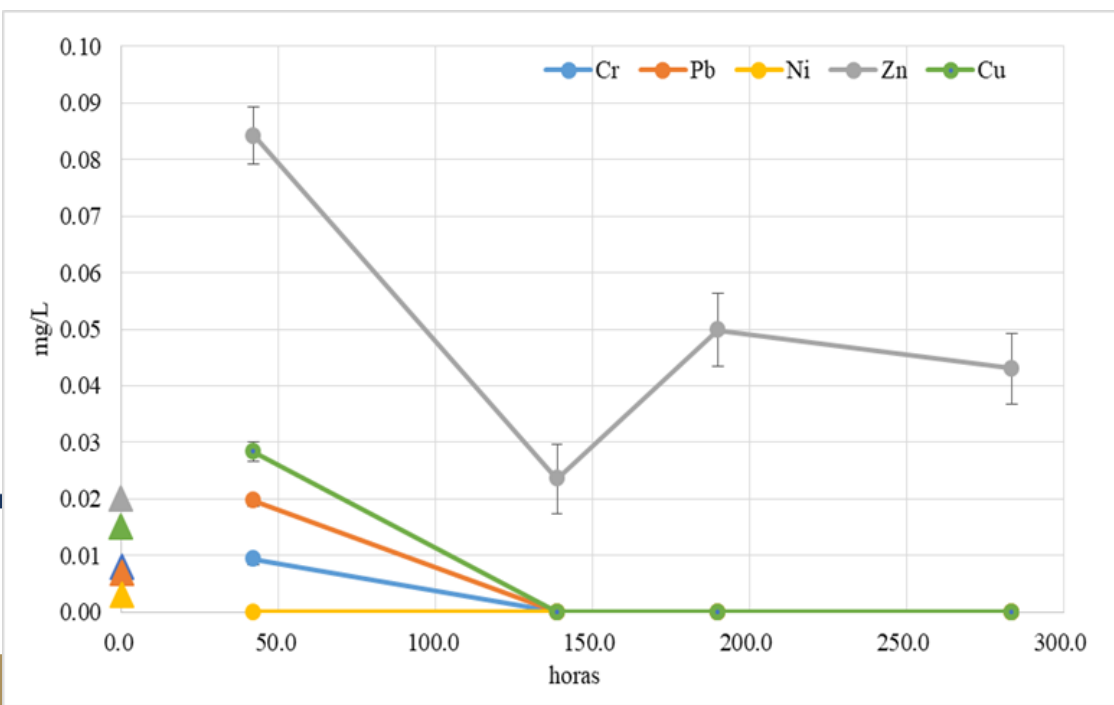
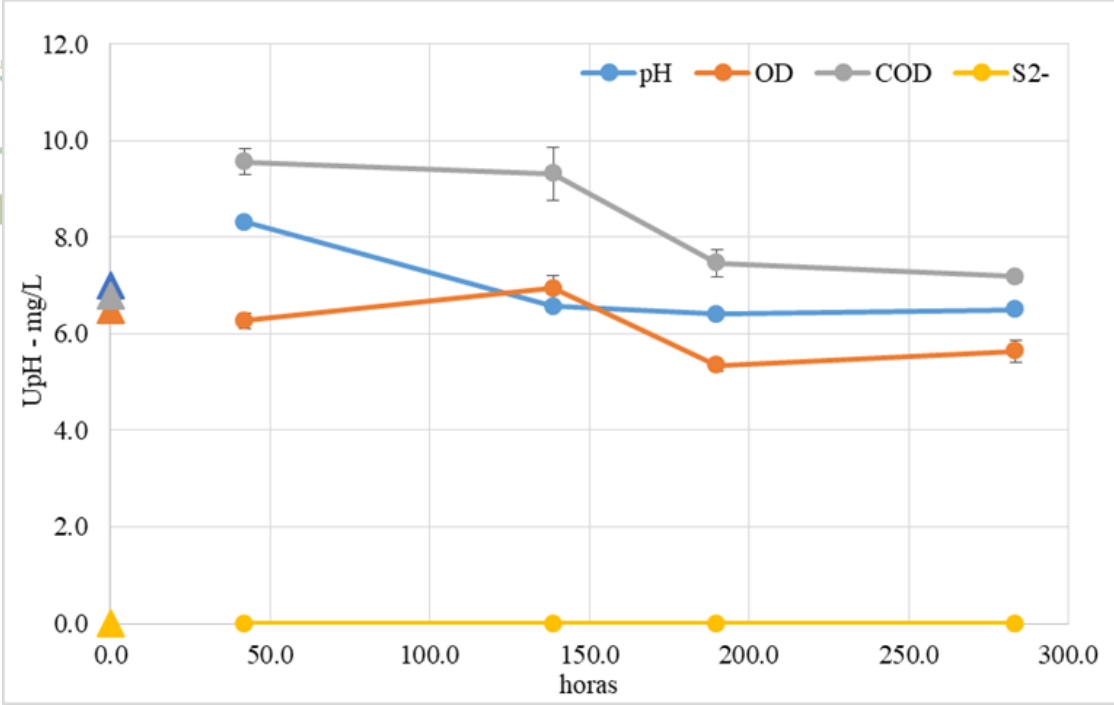


- **ACC (Acid-Consuming Capacity):** Capacidad de consumir ácido, constituido por minerales carbonatados principalmente calcita (CaCO_3).
- **ASC (Available Sulfide Capacity):** Capacidad de sulfuro disponible, constituido por el *pool* de metal reactivo (principalmente Fe^{3+}) capaz de reducirse y reaccionar con los sulfuros libres (HS^-) formando sulfuros metálicos (principalmente pirita)
- **APP (Acid-Producing Potential):** Producción potencial de ácido, constituido por el *pool* de FeS y/o FeS_2 presente en el sedimento
- Si el balance es negativo indica un posible aumento de la biodisponibilidad de metales al disponer este material en ambientes óxicos.

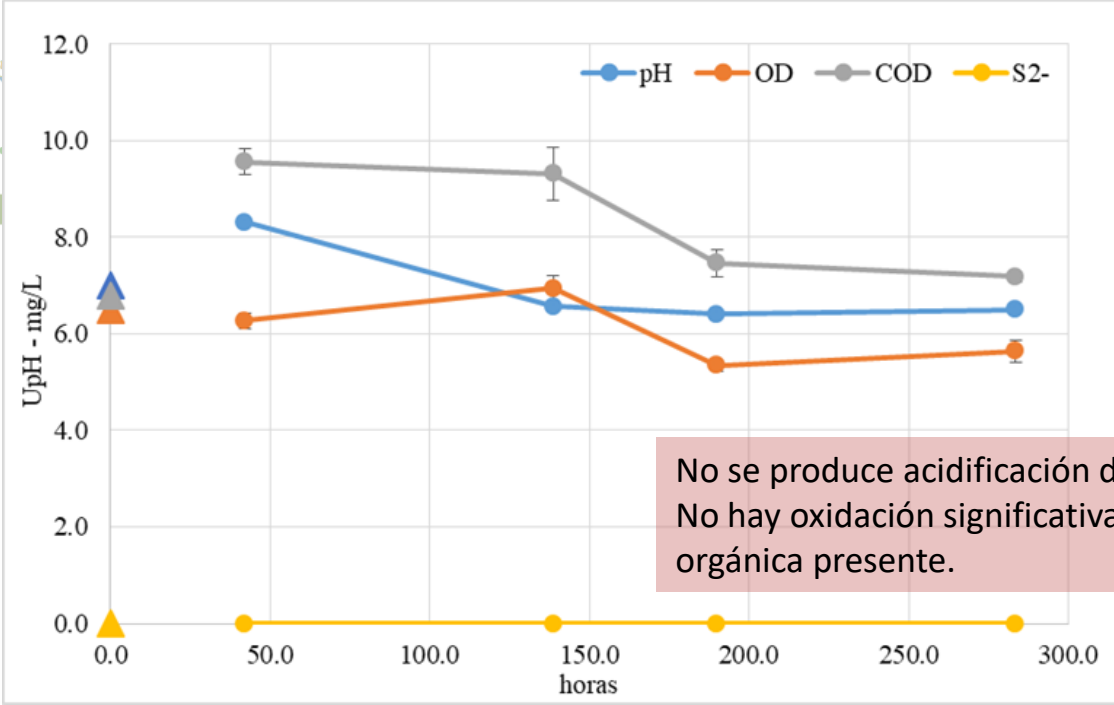
Función	Analito	$\mu\text{mol/g}$
ACC	Ca en 1F	40,9
ASC	Fe en 2F	23
APP	S en 3F	ND
ACC - (ASC+APP)		17,9

No se produciría una acidificación en el sistema, ni aumentaría la biodisponibilidad

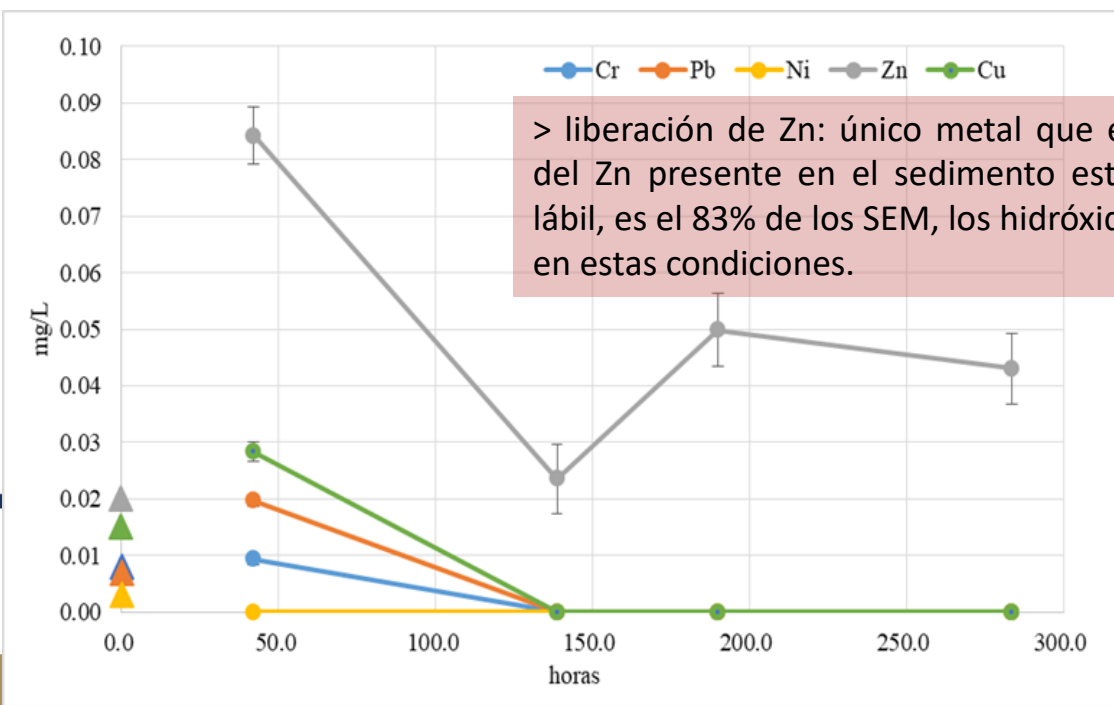




Los triángulos sobre el eje de ordenadas indican las concentraciones iniciales en el agua de ensayo para cada parámetro y las barras de error corresponden al Error Estándar (EE) (n=3).



No se produce acidificación del sistema.
No hay oxidación significativa de la materia orgánica presente.



> liberación de Zn: único metal que excede CCME, el 10% del Zn presente en el sedimento está en la fracción más lábil, es el 83% de los SEM, los hidróxidos de Zn son solubles en estas condiciones.

Los triángulos sobre el eje de ordenadas indican las concentraciones iniciales en el agua de ensayo para cada parámetro y las barras de error corresponden al Error Estándar (EE) (n=3).



CONCLUSIONES



- Las Cc totales en sedimento son relativamente bajas y están dentro de la reglamentación de dragado y de protección de biota (salvo Zn).
- Tanto los modelos como los índices aplicados predicen baja o nula liberación a la columna de agua.
- Sin embargo, durante la cinética se obtienen [Cu, Pb, Zn disueltos] mayores a la inicial en el agua. Siendo los primeros tiempos más importantes (salvo para Zn que se mantuvo en aumento).





CONCLUSIONES



- Si bien este estudio es inicial, los resultados obtenidos alertan acerca de la necesidad de ampliar el control de la actividad de dragado y resaltan la importancia de evaluar el sistema agua:sedimento de manera conjunta para entender los procesos involucrados.
- La evaluación de concentraciones totales no resulta suficiente para determinar la biodisponibilidad potencial de los metales pesados, aunque su medición es de suma importancia.





INSTITUCIONES PARTICIPANTES:



**Instituto de Investigación
e Ingeniería Ambiental**
3iA_UNSAM



**FACULTAD
DE INGENIERIA**
Universidad de Buenos Aires

¡¡MUCHAS GRACIAS!!

mail contacto: vsalemi@ina.gov.ar



MEDIO AMBIENTE
SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES



IMTA
INSTITUTO MEXICANO
DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

METODOLOGÍA EN AGUA

	LD	LC	Método	Descripción
pH	upH	0,1	SM 23rd 4500-H ⁺ B	método potenciométrico (electrodo de pH)
OD	mg/L	0,1	SM 23rd 4500-O G	electrodo de membrana
Eh	mV		SM 23rd 2580 B	electrodo Ag/AgCl y valor corregido por medición en solución de ZoBell
CE	uS/cm	0,1	SM 23rd 2510 B	celda de conductividad
SST	mg/L	1	SM 23rd 2540 D	filtración con membrana de fibra de vidrio, secado a 105°C y llevado a peso constante
SSV	mg/L	1	SM 23rd 2540 E	filtración con membrana de fibra de vidrio, secado a 550°C y llevado a peso constante
SSF	mg/L	1	SM 23rd 2540 E	filtración con membrana de fibra de vidrio, secado a 550°C y llevado a peso constante
DQO	mg/L	10	SM 23rd 5220 D	digestión con Cr ₂ O ₇ ²⁻ a 150°C, espectrofotómetro a 420 y 600 nm
COD	mg/L	0,1	SM 23rd 5310 B	analizador de Carbono Orgánico
SO₄²⁻	mg/L	10	SM 23rd 4500-SO ₄ ²⁻ E	turbidimetría y espectrofotómetro a 420 nm
S²⁻	mg/L	0,01 0,03	SM 23rd 4500-S ²⁻ D	formación de azul de metileno y espectrofotómetro a 664 nm
Cr	mg/L	0,012 0,05	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3015 (Digestión)	
		0,0010,003	SM 23 rd 3113 A y B (horno) y EPA 3015 (Digestión)	
Pb	mg/L	0,02 0,1	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3015 (Digestión)	
		0,002 0,01	SM 23 rd 3113 A y B (horno) y EPA 3015 (Digestión)	Disueltos: pretratamiento de filtración por membrana de acetato de celulosa de 0,45 μm Totales: sin filtración antes de la digestión
Ni	mg/L	0,01 0,05	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3015 (Digestión)	
		0,0020,005	SM 23 rd 3113 A y B (horno) y EPA 3015 (Digestión)	Digestión en microondas y Absorción Atómica por horno grafito o llama
Cu	mg/L	0,01 0,05	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3015 (Digestión)	
		0,0020,005	SM 23 rd 3113 A y B (horno) y EPA 3015 (Digestión)	
Fe	mg/L	0,01 0,05	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3015 (Digestión)	

METODOLOGÍA EN SEDIMENTO



MEDIO AMBIENTE

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES



IMTA

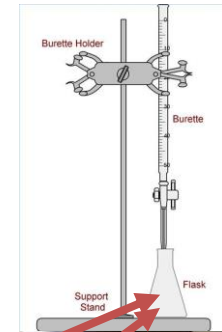
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

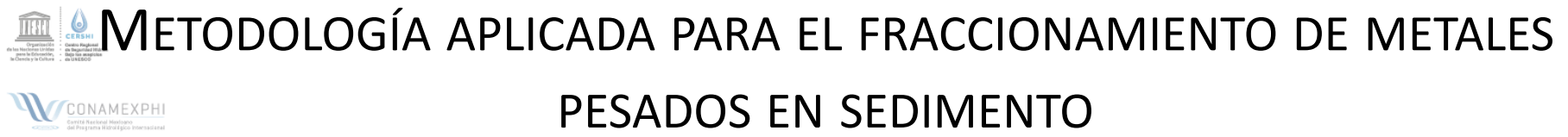
		LD	LC	Método	Descripción
Cr	mg/Kg PS	2,3	11,7	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3051 (Digestión)	
Pb	mg/Kg PS	2,3	11,7	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3051 (Digestión)	digestión en microondas y Absorción Atómica llama
Ni	mg/Kg PS	1,9	9,8	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3051 (Digestión)	(Digestión con HNO ₃ por tanto corresponde a contenido pseudo-total)
Cu	mg/Kg PS	2	10,4	SM 23 rd 3111 A y B (llama) y EPA 3051 (Digestión)	
pH	upH		0,1	EPA 9045D	método potenciométrico en suspensión de 20 g en 20 mL, luego de 1 h
Eh	mV			SM 23rd 2580 B, modificado para suelos por EPA-823-B-01-002	electrodo Ag/AgCl y valor corregido por medición en solución de ZoBell
MO	%			Pérdida por ignición (550°C)	pérdida por ignición y gravimetría
SO₄²⁻	mg/Kg PS		500	Extracción 16 hs con HCl 1:20 y SM 23rd 4500-SO42- E	extracción, turbidimetría y espectrofotómetro a 420 nm
AVS/SEM				EPA-821-R-91-100 (extracción) y EPA 9034 (determinación S2-)	extracción con corriente de N2 y titulación yodométrica
fraccionamiento				Ure et al., 1993 (1)	extracción secuencial



AVS/SEM

(extracción con acidificación con HCl y corriente de N₂, determinación de sulfuros mediante titulación yodométrica y metales con AA)





METODOLOGÍA APLICADA PARA EL FRACCIONAMIENTO DE METALES PESADOS EN SEDIMENTO



Fracciones	Procedimiento (Ure et al. 1993)
Intercambiables y carbonatos (F1)	Agitar durante 5 hs, 1 g (peso seco) de sedimento con 40 ml de HAc 0.11 M. Centrifugar y medir en el sobrenadante los metales de interés.
Óxidos de Fe y Mn (F2)	Agregar sobre el residuo del paso anterior, 40 ml de $((\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4)$ 0.1M, pH 2 y agitar durante 16 hs. Centrifugar y medir en el sobrenadante los metales de interés.
Materia orgánica y sulfuros (F3)	Agregar sobre el residuo del paso anterior, 10 ml de H_2O_2 8.8 M y digerir en frío 1 h. Continuar la digestión 1 h a 85 °C en baño térmico y reducir volumen. Agregar 10 mL de H_2O_2 8.8 M y repetir la digestión a 85 °C durante otra hora.
Residual (F4)	Dejar enfriar y agregar 50 ml de NH_4Ac acidificado y agitar durante 16 hs. Centrifugar y medir en el sobrenadante los metales de interés. Digestión en microondas (USEPA 2007b) (contenido pseudo-total) y determinación de los metales de interés por AA-llama.



Cinética de liberación de los metales:

Ensayo dinámico = SET modificado



- Mezcla**
- Se utilizó una relación sedimento:agua 1:4 (v:v).
 - Se toman 40mL sedimento + 160mL de agua (del mismo sitio que el sedimento) y se colocan en erlenmeyers de 250 mL

- Agitación**
- Se agita en shaker a 100 rpm
 - 4 tiempos de agitación: 2, 6, 8 y 12 días

- Reposo**
- Se mide pH y OD al finalizar cada tiempo
 - Se deja decantar 1 hora

- Centrifugación y análisis**
- Se centrifuga 6000 rpm durante 15 minutos.
 - Se mide en el sobrenadante luego de cada tiempo de monitoreo metales disueltos, COD y S²⁻.

