

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb)
asociados a la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy,
Venezuela, empleando extracción selectiva.**

Presentado por: Br. Mayira Del Pilar Pérez

Tutor: Prof. Carlos Barrios

Caracas, mayo de 2014

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, empleando extracción selectiva.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la **Br. Mayira Del Pilar Pérez**
para optar por el título de
Licenciada en Química.

Caracas, mayo de 2014

Yo, Profesor Carlos Barrios, de la Universidad Central de Venezuela, certificó que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, empleando extracción selectiva”

Que presenta la Br. Mayira Del Pilar Pérez para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de suelos del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, en el año 2014 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 26 de mayo de 2014

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, empleando extracción selectiva”** presentado por la Br. Mayira Del Pilar Pérez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

Prof. Carlos Barrios
Director

Prof. José V. Gutiérrez

Jurado

Prof. Katya Reategui

Jurado

*A mí abuela y segunda mamá, quién a pesar
de no estar físicamente conmigo sé que estaría
orgullosa de este logro. Te amo.*

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, a Dios por darme la paciencia y la fuerza durante la carrera para seguir adelante a pesar de las dificultades.

A mi tutor, el Prof. Carlos Barrios por siempre apoyarme y darme ánimo cuando las cosas no salían como esperábamos. Por ser una persona dedicada y constante. Excelente como persona y como profesional.

Al Prof. Williams Meléndez quién fue de gran apoyo en este proceso. Siempre atento y preocupado. Fue como otro tutor para mí.

A mi familia y a todas las personas que formaron parte de estos años de estudio, a aquellos que hicieron un poco más fácil y amena la carrera, que estuvieron ahí cuando lo necesité, en las buenas y en las malas.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un procedimiento de extracción secuencial con la finalidad de conocer la distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) en las distintas fracciones (intercambiable y carbonatos, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fracción residual) en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy (Araguita, Qda. Guayas, Qda. Cúa, Sta. Teresa y Río Guaire). Para evaluar de esta manera la biodisponibilidad de los metales pesados estudiados y el peligro que estos pueden presentar para el medio ambiente.

El procedimiento de extracción secuencial empleado es el BCR- modificado. El cual consiste en 4 pasos. Un primer paso utilizando ácido acético, un segundo paso empleando clorhidrato de hidroxilamina, un tercer paso con peróxido de hidrógeno y acetato de amonio, y por último un cuarto paso con agua regia (ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrado) como solución extractante.

Como resultado se obtuvo que la mayoría de los elementos estudiados en el presente trabajo (V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb) fueron encontrados en mayor porcentaje en la fracción residual (estructuras cristalinas de minerales). Mientras que los metales pesados Mn y Cd se encontraron en gran proporción en la fracción intercambiable y de carbonatos (óxidos hidratados de Fe y Mn, ácidos húmicos y minerales carbonatados), lo que indicó una elevada biodisponibilidad, provocando así que dichos metales puedan incorporarse a la columna de agua.

Además, se encontró una buena correlación ($r^2 > 0,8$) para los metales Co, Fe, Cu y Cd en el extracto 3 (fracción asociada a la materia orgánica), con carbono orgánico determinado por Nasser (2012), determinando de esta manera que dichos metales se encuentran asociados a la materia orgánica. Mientras que para el carbono inorgánico referido a los carbonatos con los metales estudiados obtenidos en el extracto 1, no hubo

correlación, por lo que los metales en este extracto están asociados a la fracción intercambiable.

El índice de geoacumulación reflejó que los sedimentos de las zonas estudiadas se encuentran de no contaminados a moderadamente contaminados por V, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb y moderadamente a fuertemente contaminados por Cd. Los resultados de FE indican que los sedimentos recolectados en las zonas de estudio se encuentran deficiente o moderado enriquecidos en los metales pesados Fe, Mn y V. Pero a su vez, se encuentran moderada o significativamente enriquecidos en Cr, Pb, Cu y Zn. Además, poseen un enriquecimiento extremadamente alto en Cd; mientras que el enriquecimiento de Co es significativo en algunas zonas de estudio (Araguita, Qda. Cúa y Sta. Teresa) y moderadamente alto en otras (Qda. Guayas y Río Guaire). Además, el Código de evaluación de riesgos reflejó que el riesgo ambiental por Cd y Mn es de alto a muy alto; y por V, Cr, Zn, Pb, Fe y Ni mediano, bajo o ninguno en las zonas evaluadas.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Sistema fluvial	5
2.2. Sedimentos	7
2.3. Metales pesados	8
2.3.1. Mecanismos fisicoquímicos que intervienen en la asociación de los metales pesados al sedimento	9
2.3.1.1. Adsorción	10
2.3.1.1. Flocculación	10
2.3.1.3. Intercambio iónico	10
2.3.1.4. Precipitación	10
2.3.1.5. Coprecipitación	11
2.3.1.6. Acomplejamiento-quelación	11
2.4. Importancia de la determinación de los metales pesados	11
2.5. Contaminación de sedimentos por metales pesados	12
2.6. Factores del grado de toxicidad potencial y de biodisponibilidad que un metal presenta en el ambiente	13
2.6.1. Factores abióticos	13
2.6.2. Factores bióticos	13
2.7. Especiación de metales pesados	14
2.7.1. Especiación física	14
2.7.2. Especiación química	14

2.8.	Especiación química operacional de metales pesados	14
2.9.	Problemas metodológicos de la extracción secuencial	19
2.8.1.	Selectividad de los reactivos	19
2.8.2.	Precisión de los métodos de extracción secuencial	20
2.8.3.	Redistribución elemental	20
2.8.4.	Condiciones experimentales y tratamiento previo de las muestras sólidas	20
2.8.5.	Ausencia de validación de los protocolos experimentales	21
2.10.	Índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento	22
2.11.	Código de Evaluación de Riesgos	23
2.12.	Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP)	24
2.13.	Espectrometría de absorción atómica	26
3.	ANTECEDENTES	24
4.	ZONA DE ESTUDIO	37
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
6.	RESULTADO Y DISCUSIÓN	49
6.1.	Validación del procedimiento de extracción secuencial	49
6.2.	Distribución de los metales pesados estudiados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) en las distintas fracciones obtenidas a partir de la extracción secuencial BCR modificada.	58
6.3.	Correlación entre carbono orgánico (CO) y los metales estudiados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb)	74
6.4.	Residuo	77
6.5.	Índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento	81

6.6. Código de evaluación de riesgos (CER)	84
7. CONCLUSIONES	88
8. RECOMENDACIONES	90
9. BIBLIOGRAFÍA	91
10. APÉNDICE	100

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N° 1. Clase de índice de geoacumulación y grado de contaminación	22
Tabla N° 2. Clases de factores de enriquecimiento de un metal pesado	23
Tabla N° 3. Código de Evaluación de riesgos	24
Tabla N° 4. Puntos de muestreo	42
Tabla N°5. Valores reportados para el patrón BCR-701	48
Tabla N° 6. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto 1	50
Tabla N° 7. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto 2	50
Tabla N° 8. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto 3	51
Tabla N° 9. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 1	52
Tabla N° 10. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 2	53
Tabla N° 11. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 3	54
Tabla N° 12. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 4	55
Tabla N° 13. Comparación entre el valor obtenido y el reportado para el patrón BCR-701	56
Tabla N° 14. Concentración de V (mg/Kg)	57
Tabla N°15. Concentración de Cr (mg/Kg)	60
Tabla N°16. Concentración de Zn (mg/Kg)	61
Tabla N°17. Concentración de Mn (mg/Kg)	63
Tabla N°18. Concentración de Fe (mg/Kg)	65
Tabla N°19. Concentración de Cd (mg/Kg)	67

Tabla N°20. Concentración de Co (mg/Kg)	68
Tabla N°21. Concentración de Ni (mg/Kg)	70
Tabla N° 22. Concentración de Cu (mg/Kg)	72
Tabla N° 23. Concentración de Pb (mg/Kg)	73
Tabla N° 24. Determinación de metales pesados en el residuo	78
Tabla N° 25. Concentraciones totales de los metales estudiados	81
Tabla N° 26. Valores de factor de enriquecimiento	82
Tabla N° 27. Significado de los factores de enriquecimiento obtenidos	83
Tabla N° 28. Valores de índice de geoacumulación	84
Tabla N° 29. Significado de los índices de geoacumulación obtenidos	85
Tabla N° 30. Valores de Código de evaluación de riesgos	87
Tabla N° 31. Significado de los valores de Código de evaluación de riesgos obtenidos	87

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Zonas de un sistema fluvial	6
Figura 2. Transporte de partículas	8
Figura 3. Mapa de la cuenca del Río Tuy	40
Figura 4. Esquema del procedimiento de extracción secuencial	45
Figura 5. Distribución porcentual de V por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	59
Figura 6. Distribución porcentual de Cr por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	61
Figura 7. Distribución porcentual de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	62
Figura 8. Distribución porcentual de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	64
Figura 9. Distribución porcentual de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	65
Figura 10. Distribución porcentual de Cd por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	67
Figura 11. Distribución porcentual de Co por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	69
Figura 12. Distribución porcentual de Ni por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	71

Figura 13. Distribución porcentual de Cu por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	72
Figura 14. Distribución porcentual de Pb por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy	74
Figura 15. Relación entre CO y Co	75
Figura 16. Relación entre CO y Fe	76
Figura 17. Relación entre CO y Cu	76
Figura 18. Relación entre Cd y CO	77
Figura 19. Difractograma del residuo de Sta. Teresa obtenido en el paso 4 de la extracción secuencial BCR-modificada	79
Figura 20. Difractograma del residuo de Río Guaire obtenido en el paso 4 de la extracción secuencial BCR-modificada	80

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas fluviales son una fuente de agua dulce, en la cual existe un desarrollo de ecosistemas, que permiten la interacción entre organismos vivos y el medio en el cual ellos viven. En los sistemas fluviales ocurren procesos de meteorización, transporte y sedimentación; el material sedimentario originado por la meteorización de rocas preexistentes es transportado por el agua para luego ser depositado. ^[1,2]

Se conoce como sedimento el material no consolidado producto de la meteorización química, física y biológica de rocas y suelos, que es transportado por agentes físicos como el agua, vientos, oleaje y glaciares, siendo depositado cuando la energía del medio que lo transporta disminuye. ^[3]

Los sedimentos constituyen una parte importante en los estudios de contaminación por metales pesados en ambientes acuáticos, ya que los sedimentos son un medio de transporte de metales, los cuales pueden ser liberados hacia la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales, tales como pH, cambios en las condiciones de potencial redox o aumentos en las concentraciones de ligandos orgánicos provocando la movilización de elementos traza del sólido a la fase líquida favoreciendo la contaminación de las aguas circundantes. ^[4,5]

La fracción del metal que puede interactuar con un organismo biológico y ser incorporado a su estructura es lo que se conoce como biodisponibilidad. La biodisponibilidad de los metales de origen antropogénico depende, sobre todo, de la concentración en la que están presentes dichos metales y de la naturaleza de las fracciones geoquímicas a las que se asocian (intercambiable, carbonatos, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fase residual, la cual está constituida principalmente por aluminosilicatos). Además, la biodisponibilidad depende de la solubilidad de los metales y de su capacidad de adsorción en la fracción coloidal del suelo o del sedimento. La interacción entre los distintos procesos como son el intercambio catiónico,

adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos, afectan la distribución de los metales entre la fase acuosa y la fase sólida (sedimento), siendo responsables de su movilidad y biodisponibilidad.^[6]

La mayoría de los estudios de metales pesados en sistemas acuáticos se relacionan con la concentración total del metal; sin embargo, la concentración total no permite establecer el efecto potencial de la contaminación en los sedimentos o discutir su movilidad y disponibilidad. Por ende, para la especiación operacional de los metales pesados en sedimentos se emplean procedimientos de extracción secuencial, los cuales consisten en la utilización de una serie de reactivos selectivos que permiten solubilizar sucesivamente cada una de las fracciones químicas. Definiendo de esta manera especiación como la distribución de elementos químicos presentes en sedimentos entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica.^[4,7]

El esquema de extracción más utilizado es el propuesto por Tessier *et al.* (1979), en dicha marcha experimental se separan los metales en cinco fracciones: intercambiables, enlazados a carbonatos, asociados a óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y ligados a la fase residual.^[8]

Los esquemas de extracción secuencial presentan diversos problemas metodológicos como la selectividad de los reactivos, la precisión de los métodos de extracción secuencial, la redistribución elemental, las condiciones experimentales y el tratamiento previo de las muestras sólidas, pero a pesar de ello, es la manera más efectiva de evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados y su facilidad de incorporación a la cadena alimenticia, pudiendo de este modo determinarse una situación de potencial toxicidad en relación con determinados elementos.^[9]

Dado que el interés sobre el impacto ambiental de los metales pesados ha adquirido importancia en la actualidad, también ha crecido la necesidad de estudiar la asociación geoquímica de los metales pesados en sedimentos de sistemas fluviales ya que dichos sistemas representan una gran fuente de agua dulce de importancia para uso

doméstico, agropecuario, recreacional, industrial, abastecimiento público y consumo humano. ^[10]

En los últimos años, el aumento de la población y el gran desarrollo industrial ha provocado la contaminación de distintas cuencas fluviales, como es el caso de la cuenca del Río Tuy en Venezuela (Yanes, 1980; Guillén, 1982; Lugo, 1982; Henríquez, 2011), lo que la ha convertido en una zona de interés para estudios de carácter ambiental, siendo los sedimentos un medio disponible para evaluar fuentes de contaminación.

Henríquez (2011) determinó que los sedimentos de fondo de mayor alteración ambiental en el Río Tuy correspondían a aquellos ubicados en: Quebrada Guayas, Santa Teresa, Quebrada Cúa, Araguaita y Río Guaire, lo cual hace de estas zonas puntos de gran interés para la evaluación de la especiación mediante metodologías de extracción secuencial ya que permite caracterizar la biodisponibilidad de los metales pesados, además de aportar información sobre los procesos que han actuado en la incorporación de los metales pesados al sedimento, en estas zonas que representan la mayor contaminación para la Cuenca. ^[9]

Un aspecto importante al realizar estudios de metales en sedimentos es que permiten evaluar el grado de alteración ambiental ya que al obtener la concentración de cada metal pesado, se pueden determinar ciertos índices de contaminación, los cuales resultan de una normalización geoquímica, y permiten conocer cuan enriquecido se encuentra un elemento en el sedimento o, directamente cual es el grado de contaminación. Entre estos indicadores, se encuentran el índice de geoacumulación, el factor de enriquecimiento y el código de evaluación de riesgos. ^[11,12]

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el presente trabajo tiene como objetivo general:

- Determinar la distribución de metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a los distintos componentes presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, utilizando un método de extracción selectivo.

Para cumplir con este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Aplicar el esquema de extracción química secuencial de la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR) modificado, en cuatro fases (fase intercambiable y carbonatos, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fracción residual) a los sedimentos de fondo de la zona de estudio.
- Determinar la concentración de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) en cuatro fases constituyentes de los sedimentos.
- Determinar el factor de enriquecimiento, el índice de geoacumulación y el código de evaluación de riesgos para los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) en los sedimentos colectados en la zona de estudio.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presentarán los aspectos teóricos fundamentales para comprender los objetivos del presente trabajo. A su vez, se citarán los antecedentes tanto nacionales como internacionales referidos a extracciones químicas secuenciales en sedimentos. Por último, se realizará la descripción de la zona de estudio (cuenca del Río Tuy, Venezuela).

2.1. Sistema fluvial

Un sistema fluvial ideal consta de tres zonas. La zona 1 es la de producción de sedimentos, los cuales son partículas no consolidadas producto de la alteración que sufren las rocas y suelos debido a la acción de la meteorización física, química y biológica; también por precipitación química de soluciones acuosas o por secreciones de organismos. Estos a su vez, son transportados por el agua, el viento o los glaciares y depositados cuando disminuye la energía del fluido que lo transporta. La zona 2 es la de transferencia o transporte de sedimentos. Finalmente, el sedimento es depositado en la zona 3 (figura 1).^[2]

En un sistema fluvial real, la erosión, el transporte y la sedimentación están en algún grado presentes en todas las zonas, pero en cada una de ellas domina frecuentemente un proceso. Cada una de estas zonas pueden ser consideradas como un sistema abierto y cada una tiene sus propias atribuciones morfológicas, que pueden ser referidas al caudal de agua y el movimiento de sedimentos.^[2]

La interpretación de los sistemas fluviales, desde el punto de vista geomorfológico se basa en tres principios:^[13]

- La morfología de sistemas fluviales es dinámica. Cambios en dicha morfología debidos a erosión o depositación ocurren durante escalas de tiempo relativamente breves. En muchos casos, estas variaciones resultan de

inestabilidades generadas por condiciones hidrológicas cambiantes o alteraciones en los patrones de uso del suelo.

- Los cambios en los sistemas fluviales son usualmente complejos. Las respuestas del sistema a modificaciones en las variables externas pueden ser previstas, pero frecuentemente es imposible predecir en forma precisa su naturaleza.
- Usualmente, la alteración gradual de una variable externa puede producir como respuesta una modificación drástica del sistema fluvial.

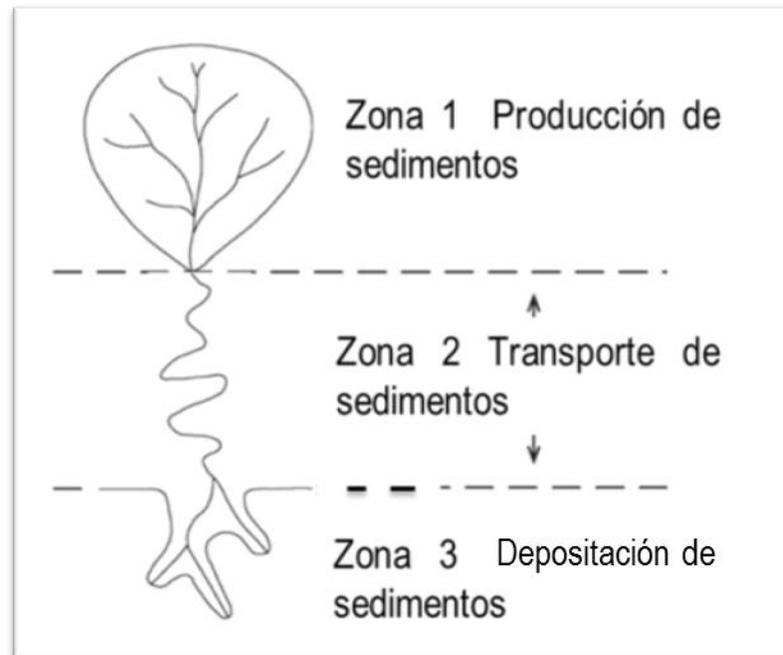


Figura 1. Zonas de un sistema fluvial ^[14]

2.2. Sedimentos

Los sedimentos están constituidos por compuestos orgánicos e inorgánicos, provenientes de fuentes internas o externas al cuerpo de agua. La materia orgánica de los sedimentos está compuesta de microorganismos (fitoplancton, zooplancton y bacterias), restos de macrófitas, organismos de gran tamaño y derivados de la descomposición de la materia orgánica. Por su parte, la materia inorgánica está compuesta por elementos provenientes de la erosión de las rocas, causada por las corrientes de agua y el viento, el cual arrastra y levanta partículas, mientras que la lluvia o granizo impacta el terreno movilizando partículas de rocas y suelos, que son transportadas hacia los sistemas acuáticos.^[15]

La acción del agua que fluye en los ríos lleva los materiales sedimentarios a grandes distancias. Los materiales sedimentarios pueden ser llevados por el agua que fluye en esas corrientes, de las siguientes formas: ^[16] (figura 2)

- Carga disuelta.
- Carga suspendida de materiales sedimentarios sólidos llevados en suspensión.
- Carga de fondo transportada a lo largo del fondo del cauce del río.

Bajo condiciones normales, el lodo finamente dividido, la arcilla o la arena muy fina constituyen la mayor parte de la carga en suspensión. El grado y la velocidad de movimiento del material sedimentario en suspensión en las corrientes están en función de la velocidad de flujo de agua y de la velocidad de sedimentación de las partículas en suspensión. ^[16]

Los ríos movilizan los materiales sedimentarios mediante la erosión, los transportan junto con el flujo del río y posteriormente son depositados. Los depósitos de sedimentos llevados por los ríos se llaman aluviones. ^[16]

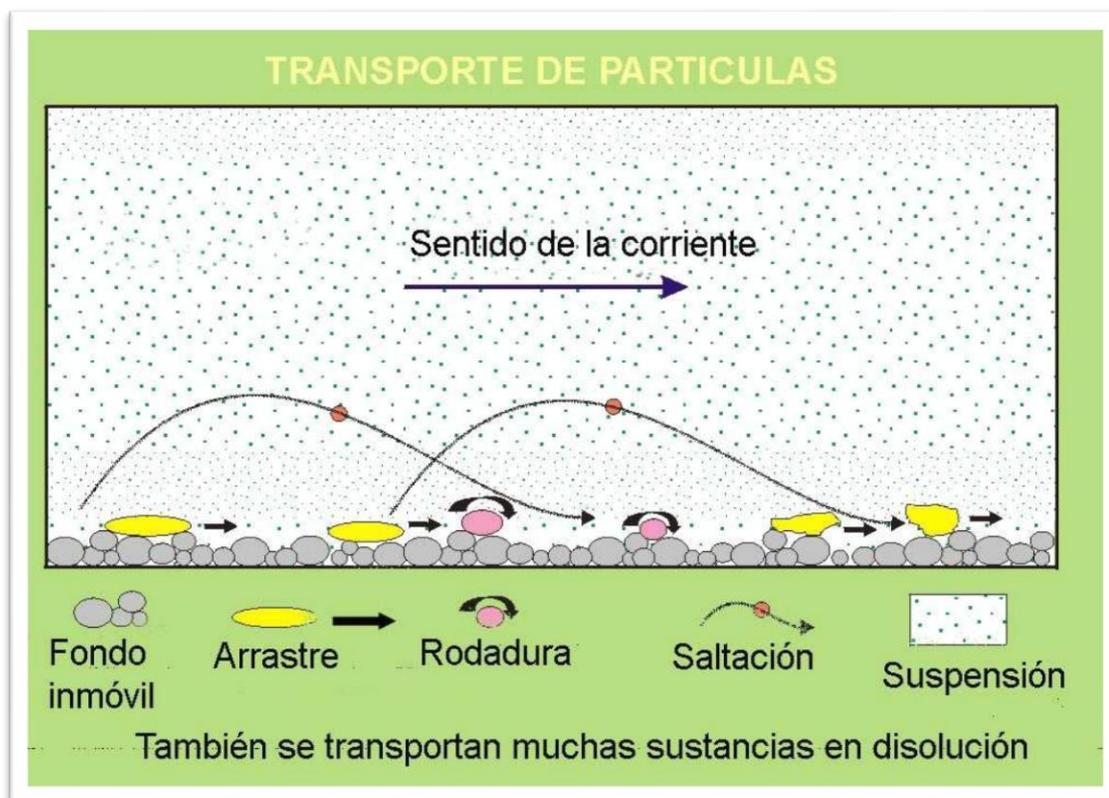


Figura 2. Transporte de partículas. ^[17]

Los sedimentos transportados por los ríos son reservorios de metales pesados en el medio acuático. Por ello, a continuación se presentará información relacionada a los metales pesados.

2.3. Metales pesados

Los metales pesados son elementos químicos que poseen una densidad igual o superior a 6 g/cm^3 , cuando están presentes en su forma elemental. Se encuentran localizados entre los números atómicos (Z) 22 al 34, 40 al 52 y 72 al 84, además de la serie lantánida y actínida. Los metales más comunes en sedimentos y aguas son Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Hg y Cd. Los riegos producidos son función, entre otros, de la toxicidad y el carácter acumulativo de cada elemento. ^[18,19]

Los metales pesados tienden a acumularse en la fracción de menor tamaño de grano del sedimento y pasan a formar parte de los sedimentos de fondo mediante procesos de sedimentación y floculación. ^[18]

Los metales pesados provienen generalmente de aguas residuales comerciales e industriales. Aunque algunos de estos metales son necesarios para la vida, las concentraciones elevadas de éstos pueden interferir en procesos de autodepuración y por supuesto que su vertido al medio acuático podría poner en peligro el aprovechamiento de las aguas naturales dada su alta toxicidad. ^[20]

El transporte y la movilidad de metales pesados en sedimentos no sólo depende de su concentración, sino también de la especiación y solubilidad de sus compuestos. Procesos como la precipitación, absorción, co-precipitación, intercambio catiónico, formación microbiana y absorción por las plantas que pueden ocurrir por cambios en las condiciones ambientales, determinan la concentración de iones de metales pesados transferidos de la columna de agua al sedimento. De esta forma, los sedimentos constituyen un medio de acumulación donde los metales pesados pueden estar disponibles para las plantas y otros organismos acuáticos. ^[21,22]

2.3.1. Mecanismos fisicoquímicos que intervienen en la asociación de los metales pesados al sedimento.

Entre los mecanismos fisicoquímicos que intervienen en los sistemas naturales se encuentran la adsorción, floculación, intercambio iónico, precipitación, coprecipitación y acomplejamiento-quelatación.

2.3.1.1. Adsorción

Es un proceso en el cual un soluto contenido en una fase líquida se transfiere hacia una fase sólida por retención en su superficie. Este proceso significa un exceso de concentración en la superficie de la fase sólida, y es probable que se efectúe en toda la superficie de la misma, esta última es conocida como adsorbente y la sustancia adsorbida se conoce como adsorbato. ^[23]

2.3.1.2. Floculación

Este proceso consiste en la aglomeración de partículas pequeñas para formar partículas de mayor tamaño, a través de medios mecánicos, químicos y biológicos. La floculación precede a la coagulación, pero es en la floculación donde las partículas conservan su individualidad, debido a que pueden desplazarse solas. ^[24]

2.3.1.3. Intercambio iónico

Es un proceso de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. ^[25]

2.3.1.4. Precipitación

Se refiere a la formación de sólidos mediante el proceso de nucleación en una solución por un incremento en la concentración de las especies; es decir, por sobresaturación de la solución. Este proceso está determinado por la naturaleza de las especies presentes y las características fisicoquímicas del medio donde tiene lugar. ^[26]

2.3.1.5. Coprecipitación

Es un proceso de impurificación de los precipitados. En la misma el precipitado y la impureza se separan de la solución conjuntamente. La coprecipitación incluye sólo la impurificación de los precipitados por sustancias que normalmente son solubles. ^[26]

2.3.1.6. Acomplejamiento- quelatación

Los quelatos son complejos organometálicos, en los que un catión metálico se encuentra unido a varios ligandos. ^[32] Por otra parte, una reacción de formación de complejos es aquella en la que una o varias moléculas de un disolvente son reemplazadas por otras especies químicas, estas especies unidas al ión central se les denominan ligandos. ^[27]

2.4. Importancia de la determinación de los metales pesados

La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Uno de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, entre ellos: Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen geoquímico a partir de los minerales que por causas de la erosión, son arrastrados por el agua; no obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antrópico. ^[28]

Los ríos, son grandes receptores y agentes de transporte de metales pesados; además, son ecosistemas susceptibles a desequilibrarse, debido al efecto tóxico que presentan estos metales sobre los sistemas acuáticos, ya que estos no son biodegradables en comparación a otros contaminantes cuando están presentes en su forma elemental. ^[29]

Debido al incremento de la población y el creciente grado de industrialización en las cercanías de los ríos se ha generado gran interés en estudios de metales pesados en sedimentos fluviales ya que los metales pesados poseen elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. ^[28]

2.5. Contaminación de sedimentos por metales pesados

Los sedimentos forman parte de cualquier ambiente acuático por ello se les puede considerar como un medio disponible para evaluar e identificar fuentes de contaminación por metales pesados. Los sedimentos nos dan una perspectiva acerca del grado de contaminación y además de ello son capaces de dar información acerca de la influencia que ejerce la contaminación inducida por actividades del ser humano. ^[7]

Los metales pesados no son retenidos en los sedimentos permanentemente, debido a la influencia de los cambios en algunas propiedades fisicoquímicas del sistema tales como: pH, potencial redox y temperatura, por lo que los sedimentos pueden actuar como portadores de metales y posibles fuentes de contaminación. ^[7]

Los metales ligados a los sedimentos en altas concentraciones ejercen efectos adversos sobre la biota en la cual residen. El Hg, Co, Ni, Pb, Co, Cd, entre otros, son los metales que pueden ser considerados más tóxicos para las plantas, si estos se encuentran en concentraciones elevadas. Esta toxicidad, también puede afectar otros niveles superiores de la cadena alimenticia, tanto por ingesta directa como por la potencial transmisión a través de la cadena trófica. ^[30]

2.6. Factores del grado de toxicidad potencial y de biodisponibilidad que un metal presenta en el ambiente

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presenta en un ambiente dado depende de varios factores, clasificados en dos grupos: factores bióticos y abióticos.

2.6.1. Factores abióticos

Los factores abióticos se dividen a su vez en dos subgrupos: factores inherentes al metal y factores fisicoquímicos ambientales.

Factores inherentes al metal, como la naturaleza del metal, disponibilidad en el medio y su tiempo de residencia en el sistema. ^[28]

Factores fisicoquímicos ambientales, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos, existencia de minerales de arcilla y oxi-hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica y temperatura (influye en la solubilidad de los metales). ^[28]

2.6.2. Factores bióticos

Existen factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y acumulación de metales. La especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. La actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente. ^[28]

La biodisponibilidad y movilidad que un metal presenta en el ambiente puede evaluarse mediante estudios de especiación. A continuación se presentan los diferentes tipos de

especiación, haciendo énfasis en la especiación química operacional, la cual es de interés para el presente trabajo.

2.7. Especiación de metales pesados

Existen diversos tipos de especiación de metales, entre ellos se pueden resaltar los siguientes:

2.7.1. Especiación física

Es la especiación en base a un estudio de la distribución de metales por tamaño de partículas. ^[31]

2.7.2. Especiación química

Es la determinación de especies químicas presentes en sedimentos que permite asignar el grado de toxicidad, estudiar el origen y definir tipos de contaminación. La discriminación de las especies presentes de cada elemento puede hacerse en base a diversos criterios como su asociación molecular, grados de valencia y comportamiento frente a ciertos reactivos. ^[31]

Dentro de la especiación química puede distinguirse la especiación específica y la especiación operacional. En la primera se dan formas químicas concretas y en la segunda se agrupan según el comportamiento frente a diversos reactivos. ^[31]

2.8. Especiación química operacional de metales pesados

Se denomina especiación química operacional a la distribución de los elementos traza en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. ^[9]

Para estimar la movilización 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. La técnica de especiación nos puede dar información sobre el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos y su movilidad. ^[29]

Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente a una especie o fracción química, su índice de biodisponibilidad es elevado debido a que el metal puede ser solubilizado con ligeros cambios en las condiciones ambientales del sedimento, como una disminución del pH o del potencial redox. ^[32]

Por lo contrario, si los metales se encuentran unidos fuertemente a la especie química su estabilidad es muy alta y se necesitarían condiciones ambientales muy drásticas para que se conviertan a formas solubles, lo cual normalmente no ocurre en la naturaleza. Si la mayor concentración de los metales se encuentra en esta fracción, indica una muy baja biodisponibilidad y en consecuencia el peligro de toxicidad se reduce. Esta información sólo es posible obtenerla con un estudio de especiación. ^[32]

Para realizar el estudio de especiación se emplean extracciones químicas secuenciales, las cuales se basan en la utilización racional de una serie de reactivos selectivos que permiten solubilizar sucesivamente las diferentes fracciones químicas, las cuales se consideran responsables de retener la mayor parte de metales pesados. ^[5]

El uso de extracciones secuenciales a pesar de consumir más tiempo proporciona información detallada sobre el origen, la movilización, la disponibilidad biológica y fisicoquímica, y el transporte de metales pesados. ^[5]

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier *et al.*, (1979). Esta ha sido una base para el desarrollo de otros planteamientos de extracción secuencial. En el método de Tessier *et al.*, (1979) se determinaron cinco fracciones: fracción 1, intercambiable; fracción 2, asociada a

carbonatos; fracción 3, asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso; fracción 4, asociada a materia orgánica y fracción 5, residual. [33, 34]

Los metales en forma de iones intercambiables pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales. Los metales asociados a carbonatos se consideran que se liberarán al descender el pH de los sedimentos, al disolverse los carbonatos. Los metales asociados a los óxidos de hierro y manganeso 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 de valores bajos de potenciales redox. Los metales asociados a la materia orgánica representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes. Por último, la fase residual son los metales asociados a los minerales primarios y secundarios (principalmente silicatos y aluminosilicatos), formando parte de sus estructuras cristalinas. [11]

Los reactivos usados para la extracción de los metales de la fracción intercambiable son electrolitos en solución acuosa, tales como las sales de ácidos fuertes y bases o sales de ácidos débiles. El reactivo comúnmente empleado es el cloruro de magnesio ($MgCl_2$). Para los metales ligados a carbonatos se emplea generalmente una solución de acetato/ ácido acético (CH_3COO^- / CH_3COOH). Los metales asociados a óxidos de Fe y Mn son liberados en forma soluble utilizando clorhidrato de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) y ácido acético (CH_3COOH). Para los metales ligados a la materia orgánica se emplean reactivos oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) el cual se utiliza generalmente diluido en solución de ácido nítrico (HNO_3) y debido a la readsorción de los metales liberados seguidamente se emplea otro reactivo, acetato de amonio (NH_4CH_3COO) en ácido nítrico. Por último, la digestión de los metales de la fracción residual se logra con ácidos, tales como HF, HCl y HNO_3 . [5]

Posterior a la extracción secuencial propuesta por Tessier *et al.* (1979), han sido planteados diversos procedimientos por una serie de investigadores. A continuación se

describen algunos de estos procedimientos empleados para la especiación de metales en muestras de sedimentos. ^[35]

- López- Sánchez *et al.* (1992) utilizaron un procedimiento de extracción secuencial en tres pasos: 1) ácido acético, para la extracción de carbonatos y compuestos solubles, 2) hidroxilamina (pH 2) para óxidos de Fe y Mn, y 3) peróxido de hidrógeno (pH 2) para la extracción de materia orgánica y sulfuros. ^[36]
- Hlavay *et al.* (1995) emplearon un procedimiento de extracción secuencial en siete pasos: 1) nitrato de amonio, para iones intercambiables, 2) acetato de sodio y ácido acético, para la extracción de metales asociados a carbonatos, 3) clorhidrato de hidroxilamina y acetato de amonio, para metales unidos a óxidos de manganeso, 4) ácido etilendiaminotetraacético diamónico, para la extracción de los metales asociados a la materia orgánica, 5) oxalato de amonio, para la extracción de los metales unidos a óxidos de hierro poco cristalinos, 6) oxalato de amonio y ácido ascórbico, para los metales unidos a óxidos de hierro cristalinos y 7) ácido nítrico y ácido perclórico, para metales unidos a silicatos. ^[37]
- Martín *et al.* (1998) aplicaron un procedimiento de extracción secuencial en cuatro pasos: 1) ácido acético, para elementos asociados a la fracción intercambiable, 2) clorhidrato de hidroxilamina (pH 2) para metales asociados a óxidos de Fe y Mn, 3) peróxido de hidrógeno (pH 2) para la extracción de metales asociados a materia orgánica y sulfuros, 4) ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, para los metales asociados a la fracción residual. ^[38]
- Murray *et al.* (1999) aplicaron una extracción secuencial en tres pasos: 1) ácido acético- clorhidrato de hidroxilamina, para la extracción de elementos asociados a óxidos de Fe y Mn, carbonatos y sustancias húmicas, 2) ácido clorhídrico, para elementos asociados a la materia orgánica y sulfuros y 3) ácido fluorhídrico y ácido perclórico, para la extracción de elementos asociados a la fase residual. ^[39]

- Rate *et al.* (2000) emplearon una extracción secuencial en cinco pasos: 1) nitrato de magnesio, para la extracción de los elementos intercambiables, 2) pirofosfato sódico, para los elementos asociados a la materia orgánica, 3) clorhidrato de hidroxilamina, para los elementos asociados a óxidos de Mn, 4) oxalato de amonio, para los asociados a óxidos amorfos de Fe y 5) ácido oxálico y ácido ascórbico, para los asociados a óxidos de Fe cristalinos.^[40]
- Sedykh *et al.* (2000) utilizaron una extracción secuencial en seis pasos: 1) acetato de sodio, para la extracción de iones intercambiables, 2) acetato de sodio y ácido acético, para carbonatos y compuestos solubles, 3) hidróxido de sodio, para la extracción de iones unidos a sustancias húmicas, 4) peróxido y ácido acético, para los iones enlazados a materia orgánica y sulfuros, 5) clorhidrato de hidroxilamina y ácido acético, para los iones enlazados a hidróxidos amorfos y para elementos adsorbidos y 6) ácido clorhídrico, para la extracción de elementos unidos a silicatos que son descompuestos fácilmente.^[41]
- Kryc *et al.* (2003) propusieron un procedimiento de extracción secuencial en siete pasos: 1) agua deionizada, para elementos débilmente enlazados, 2) cloruro de magnesio, para la extracción de elementos intercambiables, 3) ácido acético-acetato de sodio (pH 5) para elementos enlazados a carbonatos, 4) clorhidrato de hidroxilamina/ ácido acético, para la extracción de elementos enlazados a óxidos de Fe y Mn, 5) carbonato de sodio, para los elementos enlazados a ópalo y 7) ácido fluorhídrico/ ácido nítrico/ ácido clorhídrico/ ácido perclórico, para los elementos asociados a los residuos.^[42]
- Galán *et al.* (2003) establecieron un procedimiento de extracción secuencial en cuatro pasos: 1) acetato de amonio/ ácido nítrico, para extraer elementos débilmente enlazados e intercambiables, 2) clorhidrato de hidroxilamina/ ácido acético, para elementos enlazados a oxihidróxidos de Fe y Mn, cristalinos o amorfos (fase oxidada), 3) peróxido de hidrógeno/ ácido nítrico (pH 2) para

metales unidos a sulfuros o materia orgánica (fase reducida) y 4) ácido fluorhídrico/ ácido nítrico/ ácido clorhídrico/ ácido perclórico, para la extracción de los metales unidos a la fase residual. ^[43]

Son muchos los esquemas de extracción secuencial propuestos, sin embargo, no se puede determinar cuál es el más apropiado debido a que existen diversos problemas metodológicos ya que al recurrir a la separación de elementos traza en fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica se presenta el problema habitual de mantener sin cambios la especiación de los metales estudiados durante el procedimiento de extracción. ^[44]

2.9. Problemas metodológicos de la extracción secuencial

Los métodos de extracción secuencial no están libres de críticas. Entre las principales se encuentran la falta de selectividad y problemas de readsorción. Sin embargo, son uno de los pocos métodos prácticos para obtener información sobre la forma de asociación de los metales con el sedimento. ^[4]

2.9.1. Selectividad de los reactivos

Se entiende por selectividad la capacidad de un reactivo para atacar una única fracción del material sólido, permaneciendo las restantes fracciones indiferentes a dicho ataque. Se ha comprobado que los reactivos comúnmente empleados en los procedimientos de extracción secuencial no son totalmente selectivos, es decir, no son capaces de solubilizar una única fracción de los sólidos. ^[9]

La elección del tipo de agente de extracción debe ser estrictamente correlacionada con: la naturaleza de los metales, la forma química de metales, la matriz de la que los

compuestos se van a extraer y las técnicas analíticas disponibles en el laboratorio para la determinación final. ^[44]

2.9.2. Precisión de los métodos de extracción secuencial

Se entiende por precisión de los métodos de extracción secuencial como la concordancia que existe entre los valores numéricos de tres o más mediciones que se han realizado de manera idéntica, en otras palabras la precisión se emplea para describir la reproducibilidad de los resultados. La precisión se ve afectada por la proximidad al límite de detección de los métodos analíticos empleados para las determinaciones químicas en soluciones reactivas. ^[45,9]

Algunos estudios afirman que la aplicación de más de un método de extracción secuencial sobre una muestra dada puede permitir obtener un mejor diagnóstico acerca de los mecanismos de retención de los elementos traza sobre el material sólido. ^[9]

2.9.3. Redistribución elemental

El problema conocido como redistribución elemental tiene lugar cuando los elementos traza liberados en una etapa de un esquema de extracción secuencial se asocian a otra fracción del material sólido, previamente a la recuperación de la solución reactiva. Este proceso puede enmascarar la asociación real de los elementos traza con las fracciones sólidas de los materiales analizados, complicando de esta manera la correcta interpretación de los resultados obtenidos. ^[9]

2.9.4. Condiciones experimentales y tratamiento previo de las muestras sólidas

Las críticas se dirigen hacia aspectos tales como la intensidad física de algunos ataques (temperatura y pH de las soluciones) que pueden provocar la pérdida parcial de material sólido por su expulsión de los contenedores donde son expuestos a dicho

ataque. Otro de los aspectos experimentales sometidos a valoración es la relación óptima entre el peso de la muestra sólida y el volumen de la solución extractante a emplear. La utilización de un volumen excesivamente escaso de solución puede conducir a una extracción incompleta, mientras que su aplicación en exceso puede provocar problemas para el posterior ataque químico a causa de una dilución excesiva. Otra fuente de errores puede deberse a la manipulación y lavado de las muestras sólidas entre una etapa de extracción y la siguiente ya que puede provocar pérdidas del material sólido. ^[9]

Otra preocupación en la aplicación de extracciones secuenciales es la preservación de la muestra sólida por un procedimiento de secado. El secado parece acelerar la cristalización de sólidos tales como óxidos de Fe y Mn, promoviendo la oxidación de Fe, Mn y S, causando un aumento en metales unidos a oxihidróxidos de Fe y Mn en las fases más lábiles formadas por la fracción intercambiable y la de carbonatos. La conservación de sedimentos por secado al aire es la más recomendada. ^[44]

2.9.5. Ausencia de validación de los protocolos experimentales.

El proceso de validación se entiende en este caso en particular como la comprobación de los resultados que ofrece una técnica de extracción secuencial al aplicarse a unas determinadas muestras patrón que poseen una especiación de elementos trazas conocida. La práctica ausencia de materiales de referencia durante mucho tiempo ha impedido valorar el grado de precisión de los métodos de extracción secuencial, pero el desarrollo del método BCR y el intento de establecerlo como protocolo estándar ha permitido comenzar la tarea de preparación de materiales con una especiación conocida.

El análisis de sedimentos con fines ambientales ha generado gran interés en las últimas décadas a consecuencia del auge de las actividades antrópicas en las cercanías de los ríos, por ello, al finalizar el estudio de especiación mediante extracciones químicas secuenciales, son frecuentemente utilizados parámetros para evaluar la contaminación

por metales pesados en sedimentos. Entre dichos parámetros se encuentran el índice de geoacumulación, el factor de enriquecimiento y el código de evaluación de riesgos.

2.10. Índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento

El estudio de la acumulación o enriquecimiento de metales pesados en suelos y sedimentos se basa en técnicas de normalización geoquímica, las cuales permiten conocer los índices de geoacumulación (I_{geo}) y los factores de enriquecimiento (FE).^[12]

El I_{geo} mide el grado de contaminación por sustancias orgánicas e inorgánicas en un sedimento (tabla N° 1). Este índice se calcula mediante la siguiente fórmula:^[11]

$$I_{geo} = \log_2 (C_n) / (1,5 B_n)$$

Donde C_n es la concentración del elemento examinado, B_n la concentración geoquímica del metal y la constante 1,5 es un factor de corrección de las fluctuaciones naturales de una determinada sustancia en el medio ambiente y pequeñas influencias antrópicas.^[11]

Tabla N° 1. Clase de índice de geoacumulación y grado de contaminación^[12]

Clase de I_{geo}	Valor de I_{geo}	Grado de contaminación
0	< 0	No contaminado
1	0-1	No contaminado a moderadamente contaminado
2	1-2	Moderadamente contaminado
3	2-3	De moderado a fuertemente contaminado
4	3-4	Fuertemente contaminado
5	4-5	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	> 5	Extremadamente contaminado

El FE informa mediante un valor numérico la dinámica de un contaminante inorgánico o elemento químico de la corteza terrestre que puede ser transportado por la lluvia, viento o por fuentes antropogénicas (tabla N° 2).^[12]

El FE se define como:

$$FE = \frac{\left[\frac{Cn}{Cm} \right] \text{muestra}}{\left[\frac{Cn}{Cm} \right] \text{referencia}}$$

Donde Cn es la concentración del elemento a estudiar y Cm es la concentración del elemento empleado para normalizar. Como elementos de referencia se han empleado el Fe, Al y Ti ya que son considerados elementos inmóviles.^[11,12]

Tabla N° 2. Clases de factores de enriquecimiento de un metal pesado^[12]

Valor de FE	Grado de contaminación
< 2	Deficiencia de enriquecimiento
2-5	Enriquecimiento moderado
5-20	Enriquecimiento significativo
20-40	Enriquecimiento muy alto
> 40	Enriquecimiento extremadamente alto

2.11. Código de Evaluación de Riesgos

La distribución de los metales en diferentes fracciones geoquímicas, usando procedimientos de extracción secuencial, ofrece información sobre su disponibilidad, que a su vez refleja el riesgo asociado a la presencia de metales en el medio ambiente

acuático. Las fracciones más influenciadas por la actividad humana son la intercambiable y la asociada a los carbonatos, donde los metales se consideran débilmente retenidos y pueden equilibrarse con la fase acuosa, volviéndose rápidamente biodisponibles. El código de evaluación de riesgos da una información del posible riesgo ambiental mediante la aplicación de una escala para el porcentaje de los metales presentes en las fracciones intercambiable y la asociada a los carbonatos (tabla N° 3).^[46]

De acuerdo con el código de evaluación de riesgos, de cualquier metal, cuando la relación total de las fracciones intercambiables y carbonatos es menos de 1%, el medio ambiente puede ser visto como seguro; cuando la proporción total es de más del 50%, el riesgo ambiental es muy alto, y los metales pesados pueden entrar con facilidad a la cadena alimentaria.^[46]

Tabla N° 3. Código de evaluación de riesgos^[40]

Código de evaluación de riesgos	% de metales presentes en las fracciones intercambiable y la asociada a los carbonatos
Ninguno	<1
Bajo riesgo	1-10
Riesgo medio	11-30
Alto riesgo	31-50
Muy alto riesgo	> 50

2.12. Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización

forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático. ^[47]

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menor cantidad. ^[48]

La antorcha está constituida por tres tubos de cuarzo dispuestos concéntricamente. Los más externos tienen la misión de transportar el gas argón; por el tubo interno (inyector) llega la muestra en forma de aerosol hasta el interior de la "llama" originada por el plasma. ^[49]

El sistema de introducción de muestras que se utiliza en el equipo es el de uso más frecuente y consiste en la formación de aerosoles, generados a partir de soluciones de las mismas, con técnicas de nebulización. Para hacer llegar la muestra a la "llama" emplea una bomba peristáltica. ^[49]

El sistema óptico, tiene como finalidad separar cada una de las radiaciones monocromáticas que forman el haz policromático y que permiten la identificación y cuantificación de cada uno de los elementos que constituyen la muestra, ya que la radiación electromagnética producida al liberar la energía absorbida en el plasma por los átomos así excitados para pasar a su estado fundamental es característica de cada elemento. ^[49]

2.13. Espectrometría de absorción atómica

Se basa en la absorción de una luz monocromática por una nube de átomos del metal que se va a analizar. La luz monocromática es producida por una fuente emisora fabricada con el mismo tipo de átomos del metal que se quiere determinar y que produce una fuente de radiación electromagnética de alta selectividad.^[50]

Los métodos más habituales de atomizar la muestra en espectrometría de absorción atómica son la atomización con una llama y atomización electrotérmica. En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización. Una serie compleja de procesos encadenados tiene lugar en la llama. Primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. La mayoría de los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones. Indudablemente se producen también otras moléculas y átomos en la llama como resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra.^[48]

3. ANTECEDENTES

En esta sección se mencionaran investigaciones nacionales e internacionales relacionadas con la especiación de metales pesados en sedimentos a través de procedimientos de extracciones secuenciales que se emplearon como soporte para el presente trabajo.

A continuación se presentarán algunas de las investigaciones realizadas a nivel internacional:

Tessier *et al.*, (1979) ^[8] realizaron el estudio de metales traza (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, y Mn) en cinco fracciones: intercambiables, ligados a carbonatos, asociados a óxidos de Fe y Mn, ligados a la materia orgánica, y la fase residual; en muestras de sedimentos fluviales de fondo. Para ello, emplearon cinco extracciones sucesivas con: (i) $MgCl_2$ (pH 7,0), (ii) CH_3COONa / CH_3COOH (pH 5,0), (iii) $NH_2OH \cdot HCl$ en 25% de CH_3COOH (pH- 2), (iv) H_2O_2/HNO_3 (pH – 2) y, posteriormente, CH_3COONH_4 ; (V) HF y $HClO_4$. Las concentraciones encontradas para el Cd, Co, Ni, Pb y Zn en la fracción intercambiable fueron inferiores a sus respectivos límites de detección. Las concentraciones de Cu y Fe fueron bajas 0,2 y 0,4 ppm, respectivamente. Mientras que la concentración de Mn fue de 38 ppm. Para la fracción dos encontraron concentraciones de Cd y Co inferiores a su límite de detección, los niveles de Ni y Fe, aunque detectable, fue baja (<4%) en comparación con el total las concentraciones de metales. Para el cobre, el zinc, y manganeso, las concentraciones observadas representan una apreciable proporción del total de metal: Cu 16-18%, Zn 13-16% y Mn 13-28 %. Los niveles de metales traza de la fracción 3 fueron relativamente altos y representan una gran fracción del total de metal concentraciones: 40% de Co;> 20% para Cu, Ni y Pb; 13-14% Fe; 15-24% Mn. En la fracción 4 se encontró niveles de cadmio y cobalto más bajo de sus respectivos límites de detección. Los metales restantes están presentes en cantidades detectables, pero sólo en el caso del cobre y plomo representan una proporción significativa de la concentración total de metal: 25%

Cu, 16-21% Pb. Las concentraciones absolutas siguen el orden Fe > Mn > Cu > Zn > Pb > Ni para cada sedimento. Las concentraciones de metales que se encuentran en la fracción 5 son más altas que las observadas en cualquiera de las extracciones anteriores. En el caso de cobalto, níquel, zinc, hierro y manganeso, la fracción residual representa más del 50% de la concentración total de metal.

Villaescusa et al., (1997) ^[4] evaluaron la concentración de los metales pesados Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Ag, Mn y Fe en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento, como una medida para conocer el impacto de las descargas de aguas residuales sobre los sedimentos costeros de la región fronteriza de baja California, México, y California, EUA. Las muestras de sedimento se sometieron a un procedimiento de extracción secuencial, diseñado para obtener las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como: intercambiable (F1), carbonatos (F2), oxihidróxidos de Fe y Mn (F3), materia orgánica (F4) y residual o litogénica (F5). La especiación operacional de los metales indicó que las principales fases que acumulan metales en el sedimento son la matriz litogénica, los oxihidróxidos de Fe y Mn y la materia orgánica, en este orden. Las concentraciones promedio de metales totales (suma de F1-F5) fueron de 7,6; 40; 21; 68; 428,11; 0,10 y 0,025 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Pb, Cd y Ag, respectivamente, y de 2,3% para el Fe. Estas concentraciones son similares a las registradas para sedimentos de referencia no contaminados del sur de California, lo que indica que una proporción importante de contaminantes vertidos por los efluentes de agua residual en la zona costera están siendo transportados hacia afuera de la región.

Gismera et al., (2004) ^[51] estudiaron la cinética de extracción de metales traza (Cd, Cu, Pb y Zn) en sedimentos de río por cuatro agentes de extracción. Como agentes de extracción emplearon acetato de amonio, ácido acético, hidroxilamina y soluciones de EDTA. El modelo cinético del metal lixiviado permite la clasificación de las especies metálicas en lábil y moderadamente lábil. Además, la información cinética permite una modelización detallada de un sistema natural y el conocimiento de la velocidad y el alcance de la re-movilización del metal por los cambios rápidos en las condiciones

ambientales. Los resultados obtenidos con este modelo en cuatro sedimentos de río se compararon con los datos obtenidos por el procedimiento de extracción secuencial del Programa Europeo de Normalización, Medidas y Ensayos (SM & T), con el fin de caracterizar la naturaleza química de metales lixiviados.

De acuerdo a los resultados, llegaron a la conclusión que el estudio de la cinética de lixiviados de metales podría ser una buena aproximación para estudiar la movilidad de los metales traza en los sedimentos, y una alternativa a los enfoques de equilibrio. La fracción lábil puede ser correlacionada con el metal intercambiable y el metal disponible para los reactivos el ácido acético y EDTA, respectivamente. En la fracción moderadamente lábil, el metal se lixivia desde varios compartimentos de los sedimentos y, para el cobre, zinc y el cadmio, podría corresponder a la fracción de metal con más posibilidad de movilización dentro de la masa de agua del río cuando se producen cambios en las características del agua. Se observaron comportamientos cinéticos similares para el ácido acético y EDTA indicando que la tasa de movilización no se ve influenciada por naturaleza extractante. Sin embargo, las características químicas del agente de extracción modifica la cantidad del metal lixiviado.

Yuan et al., (2004) ^[52] analizaron mediante el protocolo de extracción secuencial auspiciado por la Oficina Comunitaria de Referencia de la Comisión Europea (BCR) doce elementos (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Cd y Pb) en 24 muestras de sedimentos en ocho sitios del mar de la China Oriental con la finalidad de obtener los patrones de distribución de metales en esta región.

Los resultados mostraron que la contaminación de metales pesados en la unión de los ríos Yangtze y Qiantang y en la zona cerca de la ciudad de Ningbo fueron más severas que en otros sitios de muestreo, especialmente contaminación por Cd y Pb. En la fracción residual existía más del 90% de las concentraciones totales de V, Cr, Mo y Sn; y más del 60% de Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Mientras Mn, Pb y Cd se presentaron predominantemente en las fracciones no residuales.

Abolfazi et al., (2010) ^[53] estudiaron la concentración y la especiación química de Cd y Zn, así como de carbono orgánico total (COT) en sedimentos superficiales de 21 estaciones a lo largo del Río Klang empleando la técnica de extracción secuencial, evaluando cuatro fracciones (intercambiable, ácido-reducible, oxidable-orgánica y residual) en el sedimento superficial.

Las concentraciones totales de metales estuvieron en un rango de (0,60-2,26 mg g⁻¹) para Cd y (33,26 a 268,24 mg g⁻¹) para el Zn. En cuanto a la especiación química de Cd y Zn en la mayoría de las estaciones de muestreo fueron en el orden de residual > ácido-reducible > orgánico-oxidable > intercambiable. Además, se identificó la relación entre la concentración de cadmio y zinc en la fracción de oxidable-orgánica con COT en el sedimento superficial, lo cual indicó que el COT tiene una función positiva para formar complejos con Cd y Zn en el sedimento superficial del Río Klang.

Chira (2010) ^[33] realizó la especiación química secuencial de metales pesados (As, Pb, Zn, Cd, Cu, Bi, Ag, Mo, Ni, V, Cr, Mn, Fe) con el objetivo de determinar los niveles de biodisponibilidad de los metales pesados dispersos en sedimentos fluviales de la cuenca superior del Río Torres-Vizcarra. La especiación química secuencial se determinó empleando el método de Tessier *et al.* (1979) y el ICP-AES. Mediante este último se obtuvieron cinco fracciones: intercambiable, metales asociados a carbonatos, metales asociados a óxidos de hierro y manganeso, metales asociados a materia orgánica y metales residuales.

Los resultados de especiación química indicaron que las fracciones de los metales están asociadas principalmente a la materia orgánica (As, Cd, Cu, Fe) y a los óxidos hidratados de Fe y Mn (Co, Mn, Pb, Zn); así como a la fracción residual, como es el caso del cromo y el vanadio, por lo que las fracciones biodisponibles alcanzan niveles bastante reducidos, significando ello que no existe mayor impacto directo en el ciclo de la vida en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra.

Alonso et al., (2011) ^[54] desarrollaron y optimizaron un procedimiento rápido de extracción asistida por microondas para los metales pesados (Cu, Ni, Cr, Pb y Cd), basado en una extracción secuencial de tres etapas propuesta el Programa Europeo de Normalización, Medidas y Ensayos (SM & T), anteriormente BCR. El método BCR consiste en pasos sucesivos de 3 para extracciones selectivas de: ácido- soluble (paso 1), como carbonatos, reducibles (paso 2), como por ejemplo, óxidos de metales férricos y manganeso, y oxidable (paso 3), como la materia orgánica y sulfuros. El procedimiento de horno microondas se optimizó para obtener la eficiencia de procedimientos de extracciones similares a la BCR, en menos tiempo, durante el uso de volúmenes más pequeños de reactivos. En el proceso de optimización, se tomaron en cuenta tres variables (tiempo de extracción, el tiempo y el aumento gradual de potencia de microondas) las cuales fueron consideradas como factores y como una respuesta de la concentración de diferentes iones metálicos en cada fracción individuales BCR. Los metales extraíbles obtenidos por ambas metodologías se midieron por plasma acoplado inductivamente a espectrometría de masas. Con el uso de las condiciones óptimas de microondas, los pasos 1-3 de la extracción secuencial podrían ser completado entre 21 y 22 min. Los límites de detección fueron de entre 1 y 18 ng l⁻¹. Las pruebas llevadas a cabo proporcionaron evidencia de que el método propuesto es una alternativa viable a otros métodos descritos en la literatura. Además, en la tercera etapa del método propuesto, el tratamiento de H₂O₂ para la digestión de la materia orgánica se lleva a cabo simultáneamente con la extracción de todos los metales utilizando ácido acético como agente de extracción en el interior del horno de microondas y por lo tanto el tiempo total de funcionamiento de este paso se redujo de 3 h a sólo 6,6 min.

Abdallah (2012) ^[55] realizó la especiación de Pb y V por extracción secuencial en sedimentos superficiales de 11 estaciones del Delta del Nilo, Egipto. Mediante la técnica de extracción secuencial evaluó cuatro fracciones geoquímicas (intercambiable, ácido-reducible, oxidable-orgánica y residual). La especiación química en la mayoría de las estaciones de muestreo se encontró en el orden de: residual>

ácido reducible>orgánica- oxidable> intercambiable, para el Pb y en el orden de: residual> orgánica- oxidable- > Intercambiable> ácido- reducible para V.

Yang et al., (2014) ^[56] realizaron la especiación química de Cd, Zn, Cu y Pb en sedimentos superficiales de lagos de parques de la ciudad de Shanghai mediante un procedimiento de extracción secuencial en cuatro pasos: ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina, peróxido de hidrógeno/ acetato de amonio y por último ácido nítrico, clorhídrico, fluorhídrico y perclórico. Además determinaron el código de evaluación de riesgos.

El análisis de especiación mostró que Cd, Cu, Pb y Zn estaban dominados por las fracciones no residuales y por lo tanto tienen una gran movilidad y biodisponibilidad, lo que indica fuentes antropogénicas significativas. Conforme al código de evaluación de riesgos, Cd tuvo la mayor fracción biodisponible y representó alto riesgo, seguido del Zn con riesgos medio o alto en la mayor parte de las muestras, mientras que para Cu y Pb no se encontró riesgo en la mayoría de los sitios, ya que fueron dominados por fracciones reducibles y residuales.

Del mismo modo, ahora se citarán algunos antecedentes a nivel nacional.

Martínez et al., (2002) ^[57] realizaron la especiación de Cd, Zn, Cr y Pb en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui, mediante una extracción secuencial que consistía en una digestión con ácido acético, seguida por una digestión con peróxido de hidrógeno y por último con una mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico (3:2:1).

Los resultados indicaron que los metales estudiados se encuentran en una alta proporción adsorbidos en la superficie de las partículas del sedimento, como carbonatos y oxihidróxidos de Mn reactivos.

De Freitas (2008) ^[58] realizó la determinación de la distribución de las concentraciones de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb y Zn en los sedimentos del Golfete de

Cuare. Para ello, realizó un procedimiento de extracción secuencial con HCl 1M y HNO₃ concentrado. Los resultados obtenidos indican que la presencia de arcillas, carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn determinan la presencia de Al, Ca, Fe y Mn en los sedimentos. Las concentraciones de P están asociadas a fosfatos y materia orgánica, mientras que los elementos Ni, Zn, Cu, Cd y Co presentaron una fuerte afinidad con carbonatos y oxihidróxidos amorfos presentes en los sedimentos.

Moreno (2009) ^[26] determinó la concentración de Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Sr, Pb, Zn y Hg en la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la sección este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera. Las muestras de sedimentos fueron sometidas a una extracción secuencial con HCl 1M y posteriormente con HNO₃ concentrado.

Los resultados mostraron que Al, Fe, Cr y Ni presentan las mayores concentraciones en el extracto de HNO₃, por su parte Mg, Mn, Cr, Cu y Pb están asociados mayormente al extracto HCl; y por último, Cu y Mg están asociados al extracto de HCl en los sedimentos del golfete, mientras que en la zona costera están asociados al extracto de HNO₃.

De acuerdo a los resultados anteriores, el Al se encuentra asociado a fases de hidróxidos de aluminio amorfos alumino-silicatos pobremente cristalinos. Por otro lado, los elementos Fe y Mg están incorporados a oxihidróxidos amorfos y cristalinos, mientras que el Ca y Sr a carbonatos y los metales Co, Cu, Zn, Ni y Pb están asociados a elementos sorbidos y a oxihidróxidos de Fe en el extracto de HCl, pero en el extracto de HNO₃ son relacionados con oxihidróxidos de Fe por mecanismos de coprecipitación.

González (2010) ^[11] realizó la evaluación del estado ambiental de los sedimentos del Lago de Valencia, para ello determinó la concentración y disponibilidad de los elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, F, Ti, Mn, Ca, Al, Si y Hg en sus sedimentos. La concentración total de los elementos presentaron valores menores o comparables con los considerados línea base a excepción de los elementos Pb, Zn, Mn, Cr y Cu.

Por otra parte, determinó el factor de enriquecimiento y los índices de geoacumulación donde obtuvo que los sedimentos del fondo del Lago de Valencia se encuentran enriquecidos con Pb, Zn, Cu y Cr y son provenientes de fuentes antrópicas. Los índices de geoacumulación indicaron que los sedimentos se encuentran en un grado de no contaminados a moderadamente contaminados con estos elementos.

De acuerdo al orden de movilidad la fracción disponible de los sedimentos contempla los siguientes elementos Zn>Co>Ni>Cr>Cd>Pb>Cu.

Henríquez (2011) ^[29] realizó un estudio geoquímico de metales pesados Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Hg, Pb, As, Mn, Al, Fe y Zn asociado a los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, con la finalidad de establecer la distribución de los metales pesados analizados en las distintas fracciones granulométricas del sedimento y al mismo tiempo determinar la concentración de los metales pesados en los puntos de muestreo establecidos en la fracción <230 mallas. Los sedimentos fueron sometidos a un proceso de extracción ácida secuencial, empleando HCl (1M) en frío y HNO₃ concentrado en caliente.

Los elementos analizados fueron extraídos mayormente con el HNO₃ concentrado, que con el HCl diluido. Lo que indicó que los elementos están en su mayoría asociados a la materia orgánica, arcillas y oxihidróxidos cristalinos; a excepción del Cd y Mn que no presentan diferencia en la concentración obtenida con ambos ácidos.

La distribución geoquímica de los elementos Al, Mn y Fe es atribuida principalmente a factores litológicos, mientras que la concentración de los elementos Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Hg y Cd están asociados a las actividades domésticas, agropecuarias e industriales.

Márquez et al., (2012) ^[59] determinaron la especiación de metales pesados en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, mediante una extracción secuencial de dos pasos, el primero con una solución de ácido acético 25% (v/v) y el segundo con una

mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico (3:2:1). Emplearon espectrofotometría de absorción atómica con llama y técnica de vapor en frío.

Los resultados mostraron que los metales están fuertemente asociados a la fracción que contiene los oxihidróxidos de hierro más resistente, sulfuros metálicos, minerales residuales refractarios y materia orgánica. Los rangos fueron: 7,50-99,29% Fe; 7,75-66,34% Mn; 22,55-98,89% Zn; 22,85-91,36% Ni; 4,20-85,03% Cu; 16,76- 85,48% Co; 12,56-95,49 Cr; 7,50-99,29% Pb; 2,03-85,48% Cd. Los valores de metales adsorbidos en la superficie de las partículas, asociados con los carbonatos y los oxihidróxidos de manganeso reactivos variaron entre: 0,04-1,97% Fe; 4,15-71,59% Mn; 0,86-3,83% Zn; 0-12,10% Ni; 1,05-14,97% Cu; 6,40-33,06% Co; 1,03-5,08% Cr; 0-1,78% Pb; 0-22,97% Cd. Los metales pesados estudiados presentaron el siguiente orden de biodisponibilidad: Fe, Zn y Pb<5%; Cu, Ni y Cr<20%; Co y Cd<50% y Mn<72%.

Rojas (2013) ^[60] determinó la concentración de metales pesados en sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela, realizando dos métodos de extracción secuencial, uno de los procedimientos de seis pasos empleando acetato de amonio, ácido acético/acetato de sodio, clorhidrato de hidroxilamina, buffer oxalato, peróxido de hidrógeno/acetato de amonio y una mezcla ácido nítrico: ácido perclórico sucesivamente. El otro método consistía en una extracción de cuatro pasos, ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina, peróxido de hidrógeno/acetato de amonio y una mezcla ácido nítrico: ácido clorhídrico.

La especiación química de los metales pesados en los sedimentos del área de estudio, indicó que el Cd mostró menor asociación con la fracción de materia orgánica y sulfuros. Los metales Zn, Ni y Pb se encontraron principalmente asociados a la fracción residual. El Cu y el Fe mostraron mayor afinidad con la fracción residual y los oxihidróxidos de hierro y manganeso. El Mn presentó una mayor asociación con la fracción de carbonatos, mientras que el Cr se encontró principalmente asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso.

También realizó la determinación del FE, obteniendo valores de $FE > 1$ de los metales Cd, Zn y Pb, lo que indicó un enriquecimiento de estos, producto de las actividades antrópicas.

4. ZONA DE ESTUDIO

La cuenca del Río Tuy presenta una longitud aproximada de 260 Km, desde su nacimiento en la parte sur de la serranía del litoral cercano al Pico Codazzi, en el estado Aragua, hasta su desembocadura en Boca de Paparo, en el estado Miranda, atravesando los valles del Tuy alto y medio, y la llanura de barlovento, esta cuenca hidrográfica representa una superficie de 6600 Km².^[18]

El Río Tuy recibe aporte de numerosos afluentes, ya sea en forma de corrientes permanentes o ríos en forma de quebradas, de los cuales 39 son importantes en cuanto a los aportes de agua. Por la margen izquierda se encuentran: Río Laguneta, las quebradas Chorrerón, Las Guayas, Maitana, Sacúa, Cúa, Charallave, Candelaria, Tomuso, Sauce, Urapal, Araguaita, Aramina, ríos Guaire, Grande o Caucagua, Merecure y caño Urape. Por la margen derecha: las quebradas Seca, Guacamaya, Maracapoa, Aniagua y los ríos Cagua, Guare, Tarma, Ocumarito, Sucuta, Lagartijo, Taguacita, Taguaza, Cuirá, Panaquire, Sapo y San José.^[53]

En el desarrollo del curso del Río Tuy, se presentan tres etapas evolutivas fisiográficas las cuales coinciden en gran parte con las tres subregiones hidrográficas del Tuy como son:^[61]

- Alto Tuy (Colonia Tovar- El Consejo): comprende el área drenada por el Río Tuy y sus afluentes, desde su nacimiento en el Pico Codazzi, hasta su desvío en la población El Consejo.
- Tuy Medio (El Consejo-El Vigía): comprende el área drenada por el Tuy desde El Consejo en el Estado Aragua, hasta la población de Araguaita en el Estado Miranda, unos 3620 Km² de superficie, hasta la estación hidrométrica de El Vigía
- Bajo Tuy (El Vigía- Boca de Paparo): luego de pasar Santa Teresa, el Tuy atraviesa las estribaciones montañosas de la Selva de Guatopo y al llegar a la población de Araguaita entra en la llanura de Barlovento; y en este último tramo el

río escurre lentamente y presenta en los alrededores del cauce, lagunas y zonas anegadizas. Luego de atravesar la llanura costera, el Tuy desemboca en el Mar Caribe.

La cuenca del Río Tuy está ubicada, en la región nor-central de Venezuela, la cual comprende la parte centro oriental del estado Aragua y la parte central del estado Miranda. El recorrido del Río Tuy comienza con una dirección norte-sur a unos 2400 metros sobre el nivel del mar, al norte de la Colonia Tovar, cercano al Pico Codazzi, en el estado Aragua; luego cambia su rumbo a oeste-este, el cual es afectado por la falla de la Victoria, para luego desembocar en el Mar Caribe, en Boca de Paparo en el estado Miranda. Las coordenadas U.T.M. para esta cuenca son: 683000E 1151700N (nacimiento) y 829000E 1150500N (desembocadura). Limita al norte con la fila maestra de la Serranía del Litoral Central, con la del litoral Caribe central; al sur, con la Fila Maestra de la Serranía del Interior, con la cuenca de los llanos; al este con el Mar Caribe y al oeste, con la divisoria de aguas de la cuenca del Lago de Valencia y del Río Tuy (figura 3).^[29]

El área que comprende la zona de estudio posee un clima dividido en dos épocas, un período lluvioso, enmarcado entre los meses de mayo a octubre y un período de sequía, entre los meses de noviembre y abril. Las temperaturas promedio en esta cuenca van desde 25°C hasta 30°C.^[29]

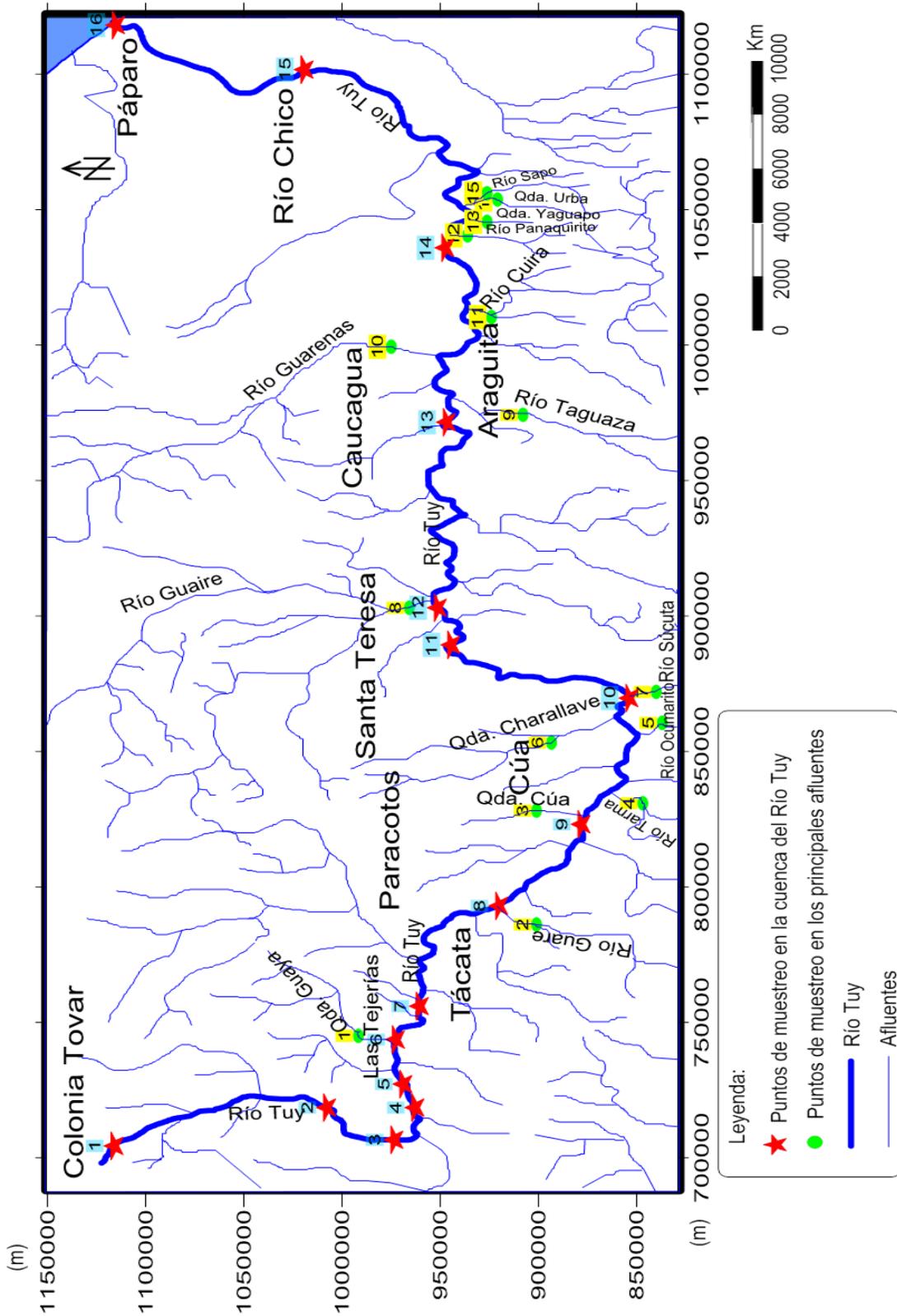
La cuenca se caracteriza por poseer una topografía heterogénea, encontrándose áreas de relieves bajos entre 0 y 200m, referidas a las subregiones llanura de barlovento (entre 0 y 100 metros), y las serranías del interior central y litoral (entre 100 y 200 metros), donde predominan lomas y colinas que rodean la llanura de barlovento; adicionalmente, están presentes áreas de relieves mediano, las cuales comprenden alturas que varían entre 200 y 1000 metros, como las subregiones de los valles del alto y medio Tuy, además de los valles de Caracas y Guatire-Guarenas. Por último, las

áreas de alto relieve que comprenden la Serranía del Litoral y la Serranía del Interior, entre 600 a 2700 metros. ^[29]

La vegetación es de tipo herbácea, en las zonas donde domina las actividades agropecuarias, referidas a zonas de cultivos y de tipo arbórea, en las zonas montañosas de la Serranía del Litoral y la Serranía del Interior. ^[29]

El 61% de la superficie corresponde a las zonas de la Serranía del Litoral y la del Interior, pertenecientes a la Cordillera de la Costa, la cual es un complejo montañoso, tipo alpino, en etapa fisiográfica de madurez temprana, plegadas y falladas. En la Serranía del Litoral Central, predominan rocas metasedimentarias de bajo grado (esquistos cuarzo-micáceos, grafitosos y calcáreos y meta-calizas, cuarcitas y gneises), de edad Cretáceo inferior-jurásico, pertenecientes al Grupo Caracas (formaciones Las Brisas, Antímano, Las Mercedes y Tacagua). Por su parte, en la Serranía del Interior predominan rocas metavolcánicas (formaciones El Caño, El Chino, El Carmen y Santa Isabel) de bajo grado asociadas con metasedimentarias (Formación Tucunemo), del Grupo Villa de Cura. ^[29]

Entre la Serranía del Litoral y la interior afloran rocas del Grupo post-Caracas (formaciones Conoropa, Urape, Muraguata y Paracotos), constituidas por filitas grafitosas, meta-conglomerados, meta-areniscas, intercaladas con rocas meta-volcánicas básicas y calizas ^[29]



5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las muestras tomadas para la realización de este trabajo fueron recolectadas por Henríquez (2011). Las mismas fueron guardadas en bolsas plásticas (2Kg), rotuladas y llevadas al laboratorio. Además, fueron tamizadas en la fracción granulométrica de 230 mallas, una vez tamizadas, fueron colocadas al sol para su secado y una vez secas fueron pulverizadas y homogeneizadas en un mortero y guardadas en bolsas plásticas para su posterior tratamiento. ^[29]

Los zonas de muestreo, tomadas en cuenta para la realización de este trabajo fueron aquellas en las que Henríquez (2011) encontró mayor alteración ambiental en la Cuenca del Río Tuy (Quebrada Guayas, Quebrada Cúa, Santa Teresa, Araguaita y Río Guaire) (tabla N° 4).

La recolección de las muestras de sedimentos de fondo fue llevada a cabo en los meses de julio, agosto y septiembre, tomadas en el centro de los cauces de los ríos o cercanos a este; ya que, representan la zona de mayor energía, por lo que se obtendrían fracciones más representativas de esos puntos de muestreo. ^[29]

Para este trabajo se empleó la fracción más fina del sedimento (fracción lodo <0,062mm) ya que se considera la fracción granulométrica más reactiva porque al tener mayor área superficial los metales tienden a acumularse preferiblemente en ella. ^[18]

Tabla N° 4. Puntos de muestreo

Número de muestras	Punto de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M
1	Quebrada Guayas	Las Tejerías	702822E 113300N
1	Quebrada Cúa	Cúa	730900E 1127200N
1	Santa Teresa	Santa Teresa del Tuy	756500E 1131800N
3	Araguita	Araguita	779500E 1131800N
1	Río Guaire	Mopia en Santa Teresa	757800E 1133500N

A las diferentes muestras de sedimentos de la cuenca del Río Tuy se le realizó la extracción secuencial de la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR) modificada (Rauret *et al.* 1999), en la cual se extrajeron metales pesados en cuatro fracciones: intercambiable y carbonatos, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fase residual. Para ello se tomó 1 gramo de muestra de la fracción lodo de los sedimentos.

Para la realización del procedimiento de extracción secuencial BCR- modificada se emplearon los siguientes reactivos:

- Ácido acético glacial al 99,7%
- Clorhidrato de hidroxilamina grado p.a
- Peróxido de hidrógeno al 30% p/v

- Acetato de amonio grado p.a
- Ácido nítrico al 65% p/p
- Ácido clorhídrico al 37% p/p
- Ácido fluorhídrico al 48% p/p

A continuación se presentará el tratamiento que se realizó a las distintas muestras de sedimentos para obtener cada una de las fracciones anteriormente mencionadas:

Paso 1 (Fracción intercambiable- carbonatos)

A 1g de sedimento (fracción lodo) se adicionó 40 mL de ácido acético 0,11 M y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. ^[62]

Paso 2 (Fracción de óxidos de Fe y Mn)

Al residuo del paso 1 se agregaron 40 mL de una solución de clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M, pH 1,5. Se agitó mecánicamente durante 16 horas a temperatura ambiente. ^[62]

Paso 3 (Materia orgánica)

Al residuo del paso 2 se adicionó 10 mL de peróxido de hidrógeno 8,8 M, la digestión se realizó durante 1 h con agitación ocasional, luego se colocó en un baño de agua por una hora a una temperatura de 85°C, se continuó el calentamiento hasta que el volumen se redujo alrededor de 2-3 mL. Seguidamente se adicionó 10 mL de peróxido de hidrógeno, la digestión se realizó por calentamiento a 85 °C durante una hora, el calentamiento se continuó hasta que el volumen se redujo a 2-3 mL. Finalmente, se adicionó 50 mL de acetato de amonio 1 M pH 2, a la solución fría. Se agitó por 16 horas a temperatura ambiente. ^[62]

Paso 4 (Fracción residual)

La digestión del residuo del paso 3 fue realizada con agua regia. Se agregó al residuo del paso 3, 1 mL de agua deionizada, posteriormente se adicionó 7 mL de ácido clorhídrico y 2 mL de ácido nítrico (ambos ácidos concentrados). Se dejó reposar por 16 horas. Luego se colocó en reflujo por dos horas en un baño de agua. Se continuó el calentamiento hasta que el volumen se redujo a 1 mL.^[62]

Entre cada extracción sucesiva, la separación se efectuó por centrifugación (2500 rpm) durante 40 minutos. El sobrenadante se filtró y el residuo se lavó con 20 mL de agua deionizada, se centrifugó durante 40 minutos y se desechó el sobrenadante.

Cada uno de los extractos se colocaron en un balón aforado de 50 mL cuyo volumen fue completado con agua deionizada

El procedimiento descrito anteriormente se puede ver reflejado en la figura 4.

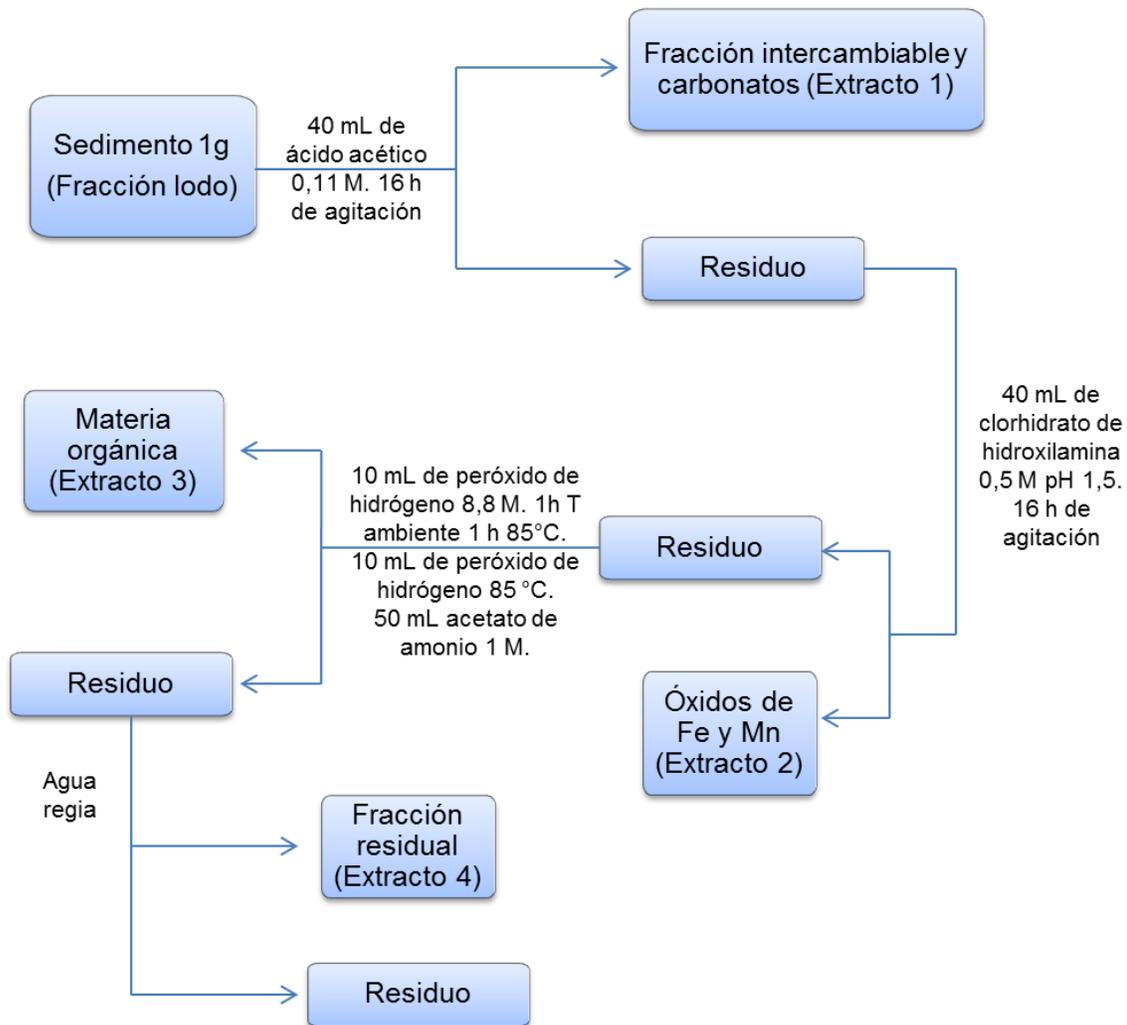


Figura 4. Esquema del procedimiento de extracción secuencial

Tratamiento realizado al residuo obtenido en el paso 4 de la extracción secuencial.

Se pesó aproximadamente 0,2 g del residuo (para las zonas de Sta. Teresa y Río Guaire), dicho residuo fue colocado en recipientes cerrados de teflón. Posteriormente, se le añadió 6mL de HCl concentrado y se colocaron en baño de arena con una

plancha de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 250°C por 15 minutos. Luego fueron añadidos 2 mL de HNO₃ concentrado y se dejaron en digestión por 30 minutos. Después de transcurrido este tiempo, fueron añadidos 7 mL de HF concentrado, se dejó digerir por 1 hora y se dejó calentar hasta sequedad. Finalmente se añadieron 2 mL de HNO₃ al residuo insoluble y se filtró el extracto resultante. Se colocó en un balón de 25 mL y se completó el volumen con agua deionizada.

Análisis de metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb).

El análisis de los metales pesados V, Cr, Zn, Cd, Co, Ni, Cu y Pb obtenidos en cada extracto se realizó mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP), mientras que los metales Fe y Mn se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica.

Para poder conocer las concentraciones de los elementos, se realizaron las curvas de calibración para cada uno de los metales pesados, basándose en patrones multielementales que fueron preparados en el laboratorio a partir de soluciones madres. Igualmente, fueron preparadas las soluciones blancos para cada metodología propuesta. ^[26]

Para evaluar la reproducibilidad del método, los análisis de una muestra fueron realizados por triplicado para cada digestión realizada, luego con los datos se determinó el coeficiente de variación y la desviación estándar para cada elemento, lo cual es un reflejo de la precisión del método. ^[26]

La validación de la metodología se realizó con un patrón certificado, BCR- 701 evaluando de esta manera la exactitud (tabla N°5). La metodología empleada para el patrón fue la misma realizada para las muestras. Se pesó 0,5 g del patrón certificado y se redujo el volumen de las soluciones extractantes a la mitad. Cada uno de los extractos se colocaron en un balón aforado de 25 mL cuyo volumen fue completado con

agua deionizada. Se realizó cada paso por triplicado para evaluar la precisión y mediante el porcentaje de recuperación se evaluó la exactitud.

Tratamiento de datos

Se realizaron gráficos de la distribución de los metales pesados estudiados en porcentaje por cada extracto.

Además, se realizó correlación interelemental para determinar el origen de los metales pesados provenientes de una fuente en común.

Para estudiar la posible correlación entre los elementos se recurrió a los diagramas de dispersión, que son representaciones gráficas en un sistema de ejes cartesianos donde cada par (x, y) se representa por un punto. La representación gráfica resultante se denomina diagrama de dispersión o nube de puntos. Una medida de la fiabilidad de esta estimación (lineal) es el coeficiente de determinación r^2 . El valor de r^2 nos indicó la proporción de la variación de la variable Y que puede ser explicada por la variación de la variable X. Valores aceptables para r^2 varían dependiendo del estudio, para este trabajo los valores aceptables fueron los mayores a 0,7. ^[64]

Tabla N°5. Valores reportados para el patrón BCR-701 ^[63]

Primer paso	Valor certificado (mg/kg)	Incertidumbre (mg/Kg)
Cd	7,34	0,35
Cr	2,26	0,16
Cu	49,3	1,7
Ni	15,4	0,9
Zn	205	6
Segundo paso	Valor certificado (mg/Kg)	Incertidumbre (mg/Kg)
Cd	3,77	0,28
Cr	45,7	2,0
Cu	124	3
Ni	26,6	1,3
Zn	114	5
Tercer paso	Valor certificado (mg/Kg)	Incertidumbre (mg/Kg)
Cd	0,27	0,06
Cr	143	7
Cu	55,2	4,0
Ni	15,3	0,9
Zn	45,7	4,0

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación son presentados los resultados obtenidos, por medio de la metodología experimental empleada en el tratamiento de los sedimentos de la cuenca del Río Tuy; así como también la discusión y análisis de dichos resultados. Iniciando con la validación del método mediante el patrón BCR-701, para luego presentar la distribución de los metales pesados en porcentajes para cada extracto, correlaciones con la materia orgánica y finalmente indicadores de contaminación.

6.1. Validación del procedimiento de extracción secuencial

Para evaluar la precisión del método se realizó la extracción secuencial del patrón certificado BCR-701 y de una de las zonas de estudio (Araguita) por triplicado.

Para el patrón certificado BCR-701 se observaron coeficientes de variación óptimos de 1-8%; sólo para los metales Cd y Ni en el tercer extracto se encontraron coeficientes de variación superiores (24 y 16 %, respectivamente). Para el caso del Cd, este coeficiente de variación elevado se debe a la cercanía del valor obtenido al límite de detección de la técnica analítica empleada (AES-ICP). Mientras que para el Ni, dicho valor de coeficiente de variación puede deberse a posibles interferencias espectrales y no espectrales. Sin embargo, en general se puede decir que el método de extracción es preciso, debido a que existe una elevada reproducibilidad de la mayoría de los resultados obtenidos.

A continuación se presentan las concentraciones de los metales Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe y Mn en el patrón certificado BCR-701 en los tres extractos obtenidos, además de su promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (tablas N° 6,7 y 8)

Tabla N° 6. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto 1.

Patrón BCR-701	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
Patrón 1	5,30	1,93	52	12,8	177	49	137
Patrón 2	5,38	1,92	55	13,5	184	51	141
Patrón 3	5,39	1,91	55	13,0	183	51	143
Promedio	5,36	1,92	54	13,1	181	50	140
S	0,05	0,01	2	0,3	4	1	3
C.V	1	1	3	3	2	2	2

Tabla N° 7. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto 2.

Patrón BCR-701	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
Patrón 1	2,47	30,6	139	26,9	113	2299	62
Patrón 2	2,37	31,1	142	26,7	108	2322	67
Patrón 3	2,35	31,9	133	27,5	107	2329	57
Promedio	2,40	31,2	138	27,0	109	2317	62
S	0,07	0,7	5	0,4	3	16	5
C.V	3	2	3	1	3	1	8

Tabla N° 8. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto 3.

Patrón BCR-701	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
Patrón 1	0,4	152	38	15	41,1	2328	15,3
Patrón 2	0,6	134	41	20	40,0	2445	16,7
Patrón 3	0,6	136	39	20	41,0	2605	16,2
Promedio	0,5	141	39	18	40,7	2459	16,1
S	0,1	10	1	3	0,6	139	0,7
C.V	24	7	4	16	1	6	5

Para las réplicas de Araguaita en el extracto 1 se observaron coeficientes de variación entre 2 y 11% para la mayoría de los metales a excepción del Zn (18%) (tabla N°9). El valor de coeficiente de variación del Zn puede atribuirse a efectos de la matriz o problemas inherentes a la relación señal/ ruido.

Tabla N° 9. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 1.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
Araguita 1	167	149	1,1	1,3	<LD	1,1	<LD	4,8	0,271
Araguita 2	168	157	1,2	1,3	<LD	1,2	<LD	3,9	0,278
Araguita 3	200	164	1,2	1,5	<LD	1,3	<LD	5,6	0,279
Promedio	178	157	1,2	1,4	_	1,2	_	4,8	0,276
S	19	8	0,1	0,1	_	0,1	_	0,9	0,004
C.V	11	5	4	6	_	10	_	18	2

Concentraciones en mg/Kg.

Para las réplicas en el extracto 2, los coeficientes de variación oscilaron entre 4-10% en la mayoría de los metales estudiados (tabla N°10).

Tabla N° 10. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 2.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita 1	1555	80	<LD	5,7	5,0	2,2	<LD	0,34	7,5	<LD
Araguita 2	1664	81	<LD	6,2	5,2	2,5	<LD	0,28	7,9	<LD
Araguita 3	1482	78	<LD	5,1	4,8	2,0	<LD	0,28	7,1	<LD
Promedio	1567	80	—	5,7	5,0	2,2	—	0,30	7,5	—
S	92	2	—	0,5	0,2	0,2	—	0,03	0,4	—
C.V	6	2	—	9	4	10	—	10	6	—

Concentraciones en mg/Kg.

En el extracto 3, el Zn fue el metal que presentó coeficiente de variación superior al 10% (tabla N°11). Dicho valor de coeficiente de variación (21%) puede deberse a interferencias espectrales o químicas asociadas a la técnica analítica empleada. Mientras que en el extracto 4 los metales con valores superiores al 10% de coeficiente de variación fueron Cd, Pb y Cr (tabla N°12).

Tabla N° 11. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 3.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita 1	1526	42	<LD	4,2	16,7	4,6	<LD	12	9,4	<LD
Araguita 2	1332	38	<LD	3,6	17,4	4,6	<LD	8	9,7	<LD
Araguita 3	1539	40	<LD	4,3	17,8	5,0	<LD	9	10,4	<LD
Promedio	1466	40	—	4,0	17,3	4,8	—	10	9,8	—
S	116	2	—	0,3	0,6	0,2	—	2	0,5	—
C.V	8	4	—	8	3	5	—	21	5	—

Concentraciones en mg/Kg.

En el caso del Cd y el Pb en el extracto 4, los valores de coeficiente de variación fueron 21 y 13%, respectivamente, esto es debido a la proximidad al límite de detección de la técnica presentando un mayor error en las mediciones. Para el Cr (15%), este valor puede atribuirse a interferencias espectrales y no espectrales asociados a la técnica analítica empleada.

Tabla N° 12. Reproducibilidad de la zona de estudio Araguita en el extracto 4.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita 1	5323	140	1,3	59	46	43,3	11	77	109	75
Araguita 2	5033	140	0,9	58	42	45,0	9	78	83	73
Araguita 3	5458	148	1,3	62	47	44,9	11	79	112	76
Promedio	5271	143	1,2	60	45	44,4	10	78	101	75
S	217	5	0,2	2	2	0,9	1	1	16	2
C.V	4	3	21	3	5	2	13	1	15	2

Concentraciones en mg/Kg.

Para evaluar la exactitud de la metodología del esquema de extracción secuencial BCR- modificado se empleó el patrón certificado BCR-701. En la tabla N° 13, se muestran los valores de concentración certificados y los valores de concentración promedio obtenidos para tres réplicas y el porcentaje de recuperación.

Tabla N° 13. Comparación entre el valor obtenido y el reportado para el patrón BCR-701

E1					
Metales pesados	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
Valor obtenido (mg/Kg)	5,36	1,92	53,9	13,1	181
Valor reportado (mg/Kg)	7,34	2,26	49,3	15,4	205
%R	73	85	109	85	88
E2					
Valor obtenido (mg/Kg)	2,4	31,2	138	27	109
Valor reportado (mg/Kg)	3,77	45,7	124	26,6	114
%R	64	68	111	102	96
E3					
Valor obtenido (mg/Kg)	0,53	141	39	18,1	40,7
Valor reportado (mg/Kg)	0,27	143	52,2	15,3	45,7
%R	196	98	75	118	89

Los porcentajes de recuperación obtenidos se encuentran para el primer extracto entre 73 y 109%. Cd es el metal para el cual se obtuvo un valor inferior (73%) a los considerados como aceptables (85- 115%) (Norma Oficial Mexicana NMX-AA-115-SCFI-2001).

Para el extracto 2 los metales con porcentajes de recuperación fuera del rango de los valores aceptados fueron: Cd y Cr (64 y 68%, respectivamente). A su vez el extracto 3 presentó valores de recuperación anómalos para los metales Cd (196%) y Cu (75%).

En relación a lo anteriormente planteado, el Cd presentó anomalías en los tres extractos. La concentración de Cd es baja en todos los extractos, por lo que cualquier pérdida durante la etapa de extracción secuencial pudo ser significativa, generando porcentajes de recuperación bajos. Además, en el extracto 3 los valores de Cd se encuentran cercanos al límite de detección de la técnica analítica empleada. Sin embargo, se debe destacar que a pesar de estos porcentajes de recuperación (73-196%), las concentraciones de Cd obtenidas en el procedimiento de extracción secuencial para las zonas estudiadas de la cuenca del Río Tuy, estarán por debajo de las reales por lo que un riesgo de contaminación o peligro ambiental por este metal siempre será mayor al reflejado en el presente trabajo.

En el caso del Cr y el Cu en los extractos 2 y 3, respectivamente, los porcentajes de recuperación obtenidos pueden deberse a problemas asociados a la parte instrumental (interferencias espectrales, efecto matriz y disminución de la relación señal ruido).

En general, se puede resaltar como la mayoría de los elementos dan porcentajes de recuperación entre 85 y 115%. En el extracto 1, Cr, Cu, Ni y Zn, en el extracto 2, Cu, Ni y Zn, finalmente en el extracto 3, Cr, Ni y Zn son los metales con valores de recuperación aceptables.

6.2. Distribución de los metales pesados estudiados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) en las distintas fracciones obtenidas a partir de la extracción secuencial BCR modificada.

A continuación se presenta la distribución de cada uno de los metales pesados estudiados en las diferentes fracciones de la extracción secuencial para los diferentes puntos de muestreo.

Los metales Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni y Cu se encontraron repartidos entre los 4 extractos de la extracción secuencial, lo que indica que estos metales se encuentran tanto en formas intercambiables, como asociados a carbonatos, unidos a óxidos de Fe y Mn, incorporados a la materia orgánica y a la fracción residual. A su vez, los metales Cr y V se encontraron distribuidos en 3 de los 4 extractos. Al extracto al cual no estuvieron asociados dichos metales fue al de intercambiables y carbonatos (extracto 1).

En la tabla N°14 se observan las concentraciones de V obtenidas en cada uno de los extractos, a partir de la extracción secuencial aplicada en el presente trabajo, en mg/Kg.

Para el V el mayor porcentaje se encontró en la fracción residual (figura 5). La distribución de este metal en las diferentes fracciones obtenidas en cada extracto presentó el siguiente orden: residual > materia orgánica > óxidos de Fe y Mn > intercambiables- carbonatos. Similar a lo reportado por Abdallah *et al.*, (2012) en los sedimentos del Delta del Río Nilo (Egipto), ya que dicho autor determinó que la distribución de V en los 4 extractos fue: residual > materia orgánica > intercambiables- carbonatos > reducibles.

Tabla N° 14. Concentración de V (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	<LD	<LD	4,1	75
Qda. Guayas	<LD	<LD	<LD	45
Qda. Cúa	<LD	6,1	13,3	121
Sta. Teresa	<LD	2,6	8,8	90
Río Guaire	<LD	<LD	<LD	82

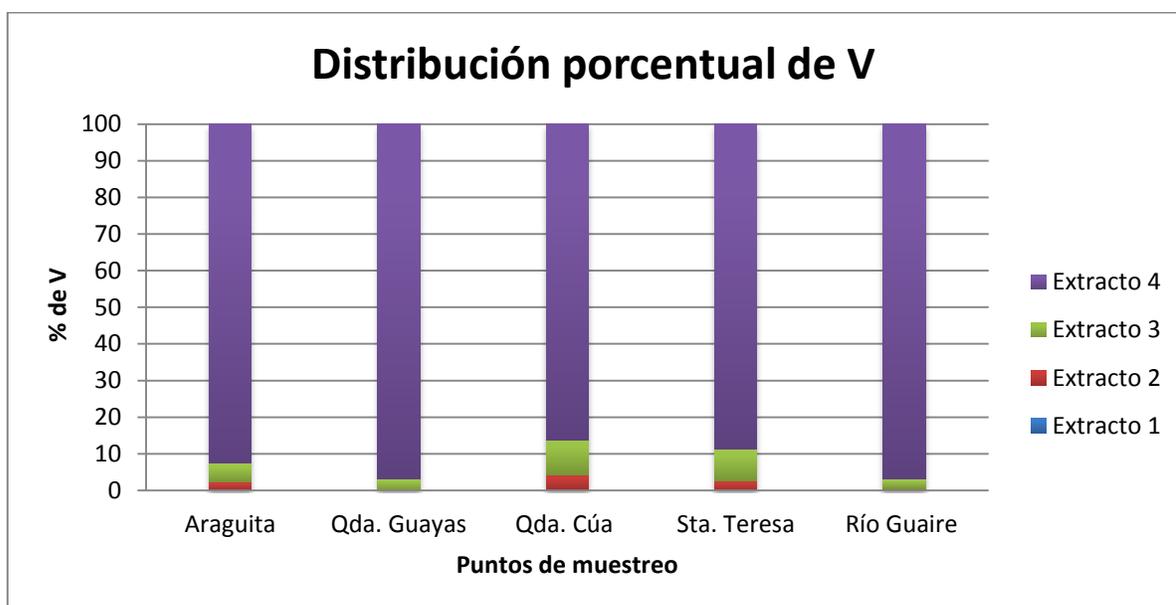


Figura 5. Distribución porcentual de V por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

Como se puede apreciar en la figura 5, en ninguno de los puntos de muestreo se encontró presente V en la fracción intercambiable – carbonatos (extracto 1) y los

porcentajes en los otros dos extractos (extracto 2 y 3) no fueron significativos, indicando que dicho metal presenta una baja biodisponibilidad.

En la tabla N° 15 se presentan las concentraciones de Cr en mg/Kg obtenidas en los diferentes extractos de la metodología empleada.

Tabla N°15. Concentración de Cr (mg/Kg).

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	0,276	7,5	9,4	101
Qda. Guayas	0,292	5,6	7,4	81
Qda. Cúa	0,268	8,2	11,5	113
Sta. Teresa	0,291	6,6	9,9	120
Río Guaire	0,298	6,9	9,3	139

El Cr presentó el mismo comportamiento para todos los puntos de muestreo estudiados, obteniéndose un mayor porcentaje en la fracción residual (figura 6). La especiación química operacional para el Cr fue en el siguiente orden: residual > materia orgánica > reducibles > intercambiables- carbonatos. Obteniendo porcentajes poco significativos en las primeras tres fracciones, indicando que este metal difícilmente pasaría a su forma soluble, por lo que no es considerado de riesgo para las zonas de estudio.

Márquez *et al.*, (2012) reportaron que el Cr en los sedimentos del Río Orinoco Medio estuvo presente en mayor proporción en la fracción de la materia orgánica que se puede atribuir a la facilidad de dicho metal para formar complejos orgánicos en los sedimentos; sin embargo, no descartan una proporción asociada a la fracción residual (sulfuros metálicos y minerales residuales, principalmente minerales de arcilla).

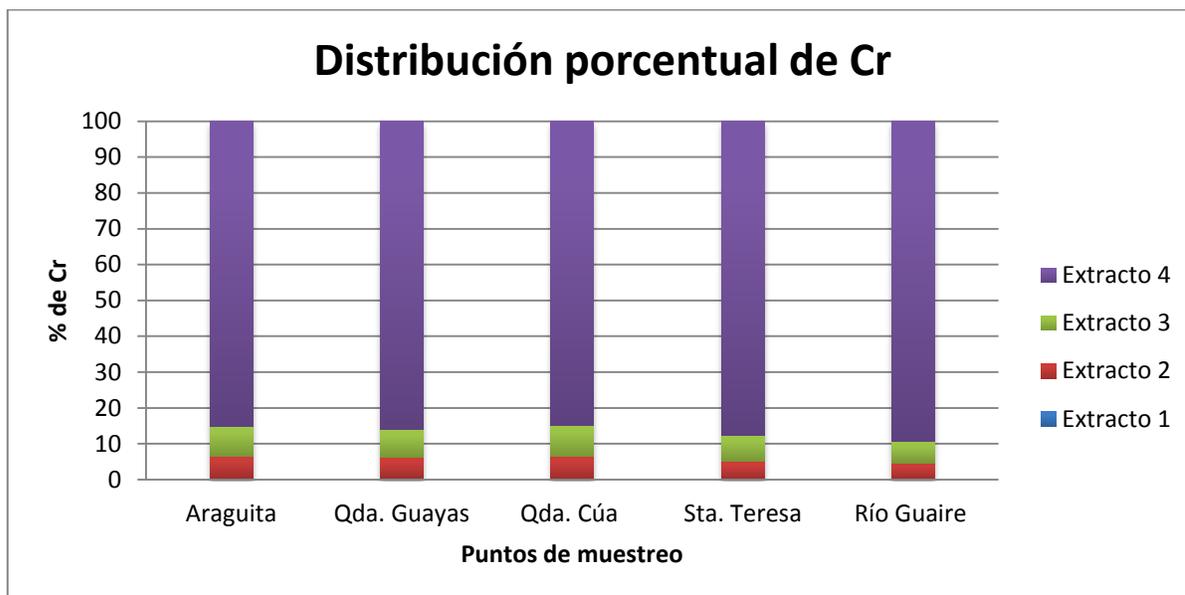


Figura 6. Distribución porcentual de Cr por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

En la tabla N° 16 se presentan las concentraciones de Zn en mg/Kg obtenidas en los diferentes extractos de la metodología empleada.

Tabla N°16. Concentración de Zn (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	4,8	0,30	10	78
Qda. Guayas	<LD	<LD	1	103
Qda. Cúa	65,1	34,18	21	146
Sta. Teresa	<LD	1,46	6	82
Río Guaire	6,9	1,97	9	108

El Zn predomina en la fracción residual (extracto 4) como se puede observar en la figura 7. El comportamiento en cada uno de los puntos de muestreo es variado; sin embargo, se puede destacar que en todas las zonas se obtuvo mayor porcentaje en la fracción residual, como se mencionó anteriormente. De acuerdo a esta asociación el Zn no presenta peligro de alteración ambiental en las zonas estudiadas a excepción de Qda. Cúa en donde se encontró un 25% de Zn en la fracción de mayor biodisponibilidad (extracto 1), lo que puede deberse a la cercanía de empresas metalmeccánicas (FAACA y metalmeccánica Krusco), en las cuales se emplea el Zn para el recubrimiento de piezas metálicas para protegerlas de la oxidación y corrosión.

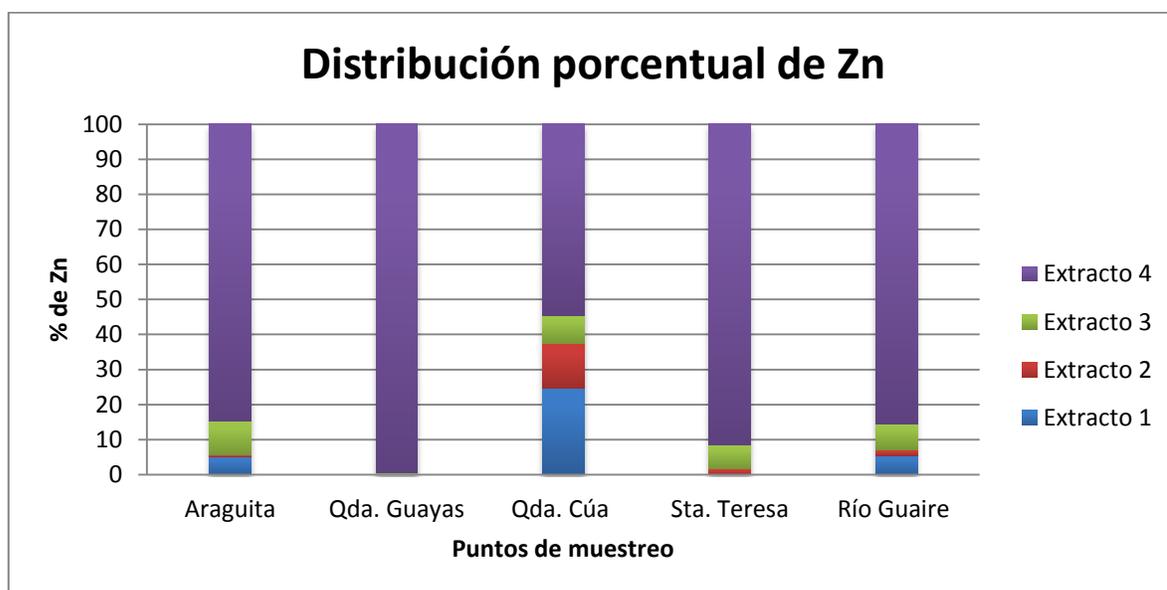


Figura 7. Distribución porcentual de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

En los sedimentos del Río Klang (Malasia), Abolfazl *et al.*, (2010) y del Río Jarama (Madrid, España), Gissera *et al.*, (2004), encontraron que el Zn predominaba en la

fracción residual, concordando de esta manera con los resultados obtenidos para el Zn en el presente trabajo.

A continuación se presentan las concentraciones en mg/Kg de Mn, para cada fracción de la extracción secuencial.

Tabla N°17. Concentración de Mn (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	157	80	40	143
Qda. Guayas	86	22	13	171
Qda. Cúa	114	36	19	133
Sta. Teresa	203	139	42	137
Río Guaire	179	47	29	83

En Araguaita, Sta. Teresa y Río Guaire la mayor concentración de Mn se encuentra en la fracción asociada a los metales intercambiables y carbonatos (figura 8). La distribución entre las fracciones fue: carbonatos e intercambiable > residual > reducibles > materia orgánica. Para Qda. Cúa y Qda. Guayas el orden difiere siendo: residual > carbonatos e intercambiable > reducibles > materia orgánica. Para todas las zonas existe una gran cantidad de Mn en la fracción asociada a intercambiables y carbonatos, indicando de esta manera un alta biodisponibilidad de este metal en las zonas estudiadas, generando así un peligro ambiental de posible contaminación por Mn. Márquez *et al.* (2012) encontró una buena correlación ($r=0,76$) entre carbonatos y Mn, asociando de esta manera dicho metal a estos compuestos. Mientras que en el presente trabajo no se observó buena correlación entre el carbono inorgánico referido a los carbonatos y el Mn, por lo que se asume que dicho metal está asociado a la fracción intercambiable.

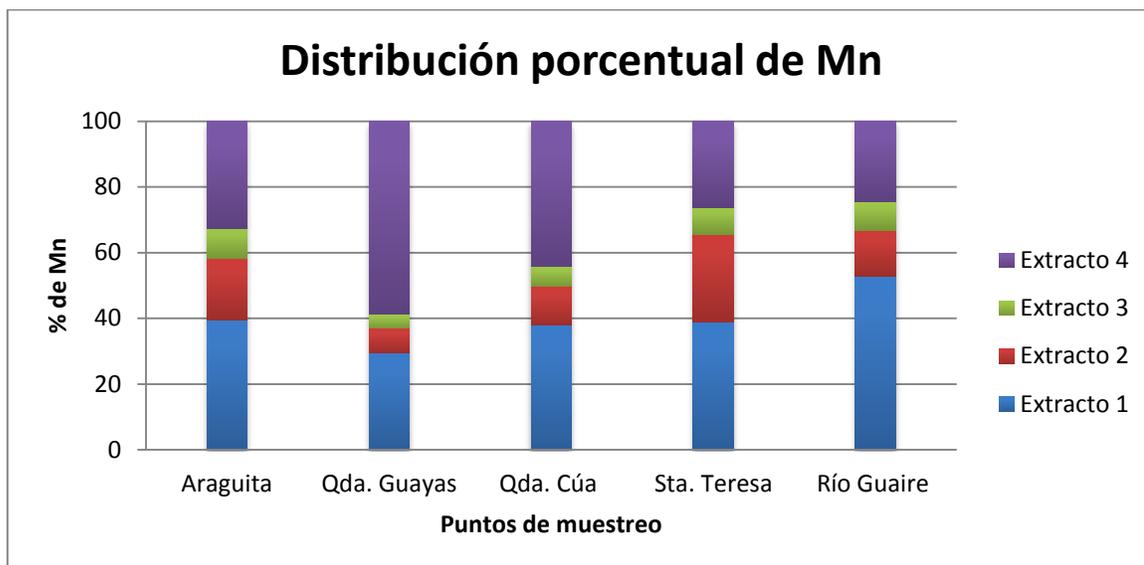


Figura 8. Distribución porcentual de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

Contrario a lo mencionado en el párrafo anterior, Chira (2010) para el caso del Mn en la cuenca del Río Torres-Vizcarra (Perú) predomina la fase ligada a óxidos de Fe y Mn y en menor proporción se tiene la fase ligada a la materia orgánica y a la fracción residual.

En la tabla N° 18 se presentan las concentraciones en mg/Kg de Fe en los extractos obtenidos a través de la metodología empleada.

Tabla N°18. Concentración de Fe (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	179	1567	1466	5271
Qda. Guayas	90	591	2042	5931
Qda. Cúa	153	1664	2449	5562
Sta. Teresa	46	1897	1557	5178
Río Guaire	66	1252	1102	6591

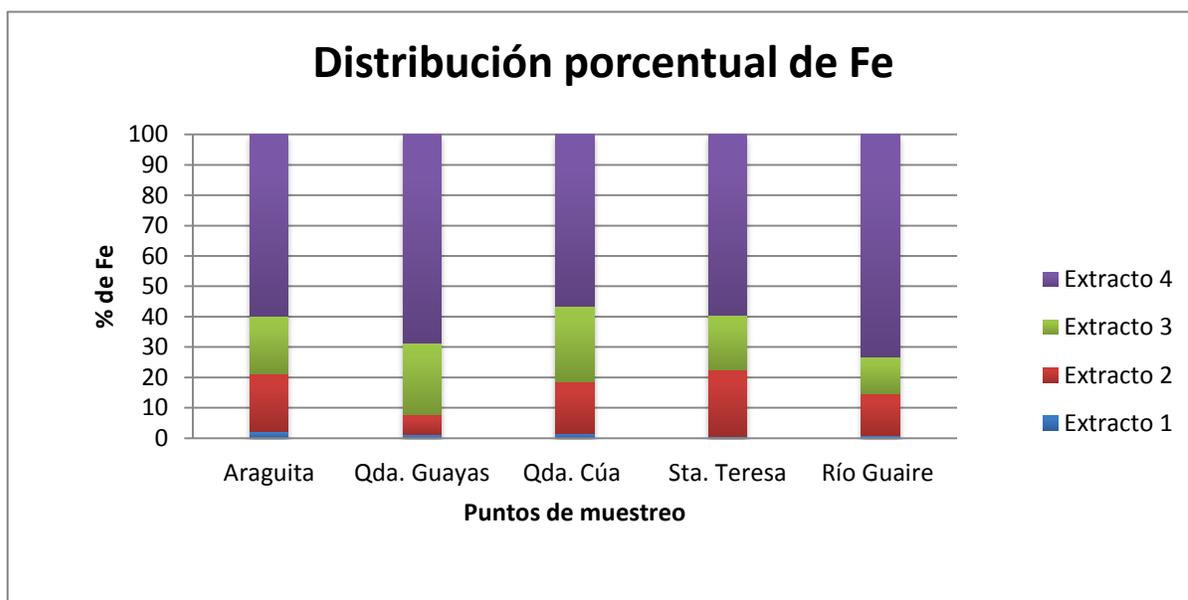


Figura 9. Distribución porcentual de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

En la gráfica anterior (figura 9) se puede observar como el Fe está asociado en mayor proporción a la fracción residual (extracto 4) en todos los puntos de muestreo. La distribución para las zonas Araguaita, Qda. Guayas y Qda. Cúa se encontró en el orden: residual> materia orgánica> reducibles> carbonatos e intercambiable, mientras que para Sta. Teresa y Río Guaire el orden fue: residual> reducibles>materia orgánica> carbonatos e intercambiable. Este metal pesado no presenta peligro para el medio ambiente ya que al obtener la mayor concentración (tabla N° 18) en la fracción residual esto nos indica una baja biodisponibilidad debido a que se necesitarían condiciones drásticas para que éste pase a su forma soluble y pueda incorporarse a la columna de agua.

Márquez *et al.* (2012), reportaron que la mayor concentración de Fe en porcentaje se encontraba asociada a la fracción residual en los sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela, indicando de esta manera que el Fe es de origen litogénico (asociado generalmente a arcillas), debido a las características mineralógicas presentes en la zona. Aunado a esto, indican que solo un rango de 0,04-1,97% de Fe estuvo presente en la fracción biodisponible, similar a los valores encontrados en el presente trabajo (1-2%).

A continuación se presentan las concentraciones en mg/Kg de Cd en los extractos obtenidos a través de la metodología empleada (tabla N°19).

Tabla N°19. Concentración de Cd (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	1,2	<LD	<LD	1,2
Qda. Guayas	0,9	<LD	<LD	1,6
Qda. Cúa	3,0	<LD	<LD	1,5
Sta. Teresa	1,5	<LD	<LD	1,2
Río Guaire	1,2	<LD	<LD	1,6

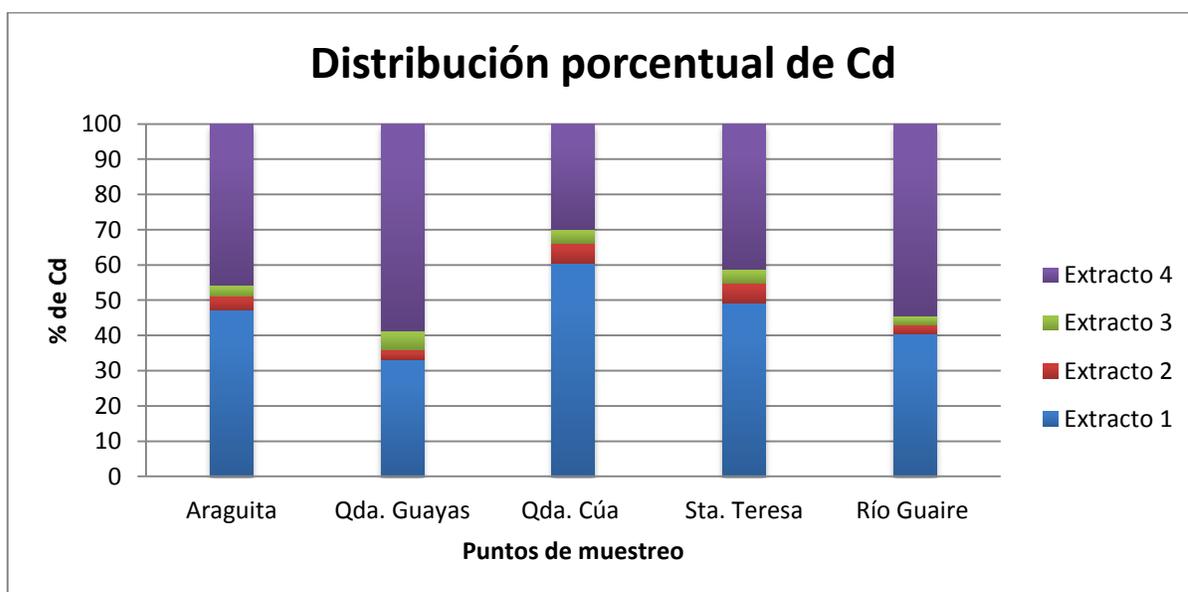


Figura 10. Distribución porcentual de Cd por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

El Cd se encontró en mayor proporción en las fracciones residual (extracto 4) y la asociada a carbonatos e intercambiables (extracto 1). Para las zonas Qda. Guayas y Río Guaire predomina la asociación de Cd a la fracción residual mientras que para las

zonas restantes (Araguita, Sta. Teresa y Qda. Cúa) se asocia en mayor proporción a carbonatos e intercambiables (figura 10). Lo que difiere de lo reportado por Chira (2010), quién encontró que el Cd aparece principalmente en las fases asociadas a los óxidos de Fe y Mn y a la materia orgánica en los sedimentos de cuenca del Río Torres-Vizcarra, Perú.

Márquez *et al.* (2012), indica que en el Río Orinoco la presencia de Cd puede estar relacionada a aguas de descargas, así como, al uso de fertilizantes en la agricultura que se desarrolla en las zonas aledañas de su cauce. Por lo que se puede relacionar de igual modo la presencia de dicho metal en las zonas de estudio de la cuenca del Río Tuy, ya que en las cercanías se desarrollan este tipo de actividades antrópicas. Aunado a esto, el elevado porcentaje de Cd en la fracción intercambiable y carbonatos puede deberse a la presencia de industrias del plástico que utilizan dicho metal como estabilizantes de plásticos como el PVC y manufactura mecánica (utilizado como recubrimiento) en los alrededores de las zonas de estudio de la cuenca del Río Tuy.

En la tabla N° 20 se pueden apreciar las concentraciones de Co para los 4 extractos de la extracción secuencial.

Tabla N°20. Concentración de Co (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	1,4	5,7	4,0	60
Qda. Guayas	1,3	2,6	5,2	77
Qda. Cúa	3,0	5,8	5,7	56
Sta. Teresa	1,4	8,1	3,5	51
Río Guaire	2,4	4,7	3,1	82

El Co se encontró de forma mayoritaria en el extracto 4 perteneciente a la fracción residual (figura 11). El porcentaje de Co en las fracciones restantes es bajo (1-13%) en relación a la fracción residual (79-80%), contrario a lo que reporta Chira (2010). Este autor señala que en los sedimentos del Río Torres- Vizcarra el Co se encuentra asociado en menor cantidad a la fracción residual mientras que la fase predominante está ligada a los óxidos de Fe y Mn.

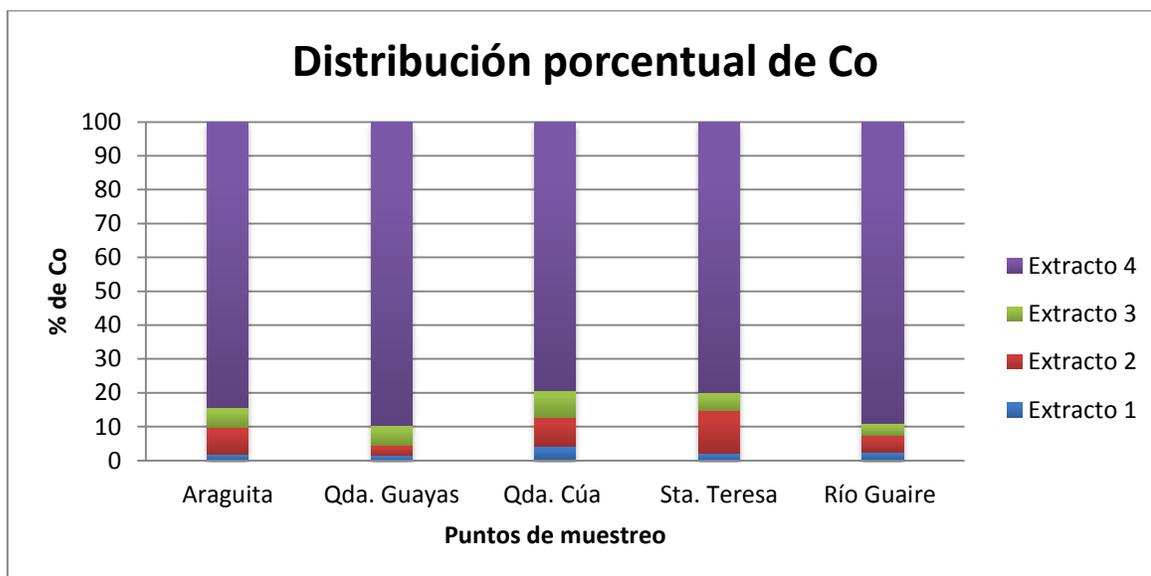


Figura 11. Distribución porcentual de Co por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

Márquez *et al.* (2012) indica que, el cobalto es un elemento que es raro encontrarlo aislado en la naturaleza. Frecuentemente está asociado con minerales de níquel (forbesita $[(Ni,Co)AsHO_4]$, siegenita $[(Co,Ni)_3S_4]$), plata (yacimientos hidrotermales: hauchecornita $[(Ni, Co, Bi)_4(S, Sb)_3]$), plomo (galena PbS), cobre (carrollita $[CuCo_2S_4]$, junto a calcosina (Cu_2S) y calcopirita $(FeCuS_2)$), hierro (vivianita $[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$, vallamaninita $[(Ni, Cu, Co, Fe)(S, Se)_2]$, mispiquel $[FeAsS]$).

En el presente trabajo el Co en la fracción residual se encuentra asociado al Fe ($r^2=0,84$) (apéndice K) por lo que se podría decir que se encuentra asociado a los minerales de Fe mencionados anteriormente.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, el Co posee una baja biodisponibilidad y movilidad en las zonas de estudio, lo que indica que difícilmente sea liberado al cuerpo de agua.

Las concentraciones de Ni en mg/Kg en cada extracto se observan en la Tabla N° 21.

Tabla N°21. Concentración de Ni (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	1,2	2,2	4,8	44,4
Qda. Guayas	1,9	1,2	3,8	44,6
Qda. Cúa	3,7	3,1	5,1	46,3
Sta. Teresa	1,6	4,2	7,8	55,2
Río Guaire	1,8	2,5	5,5	64,9

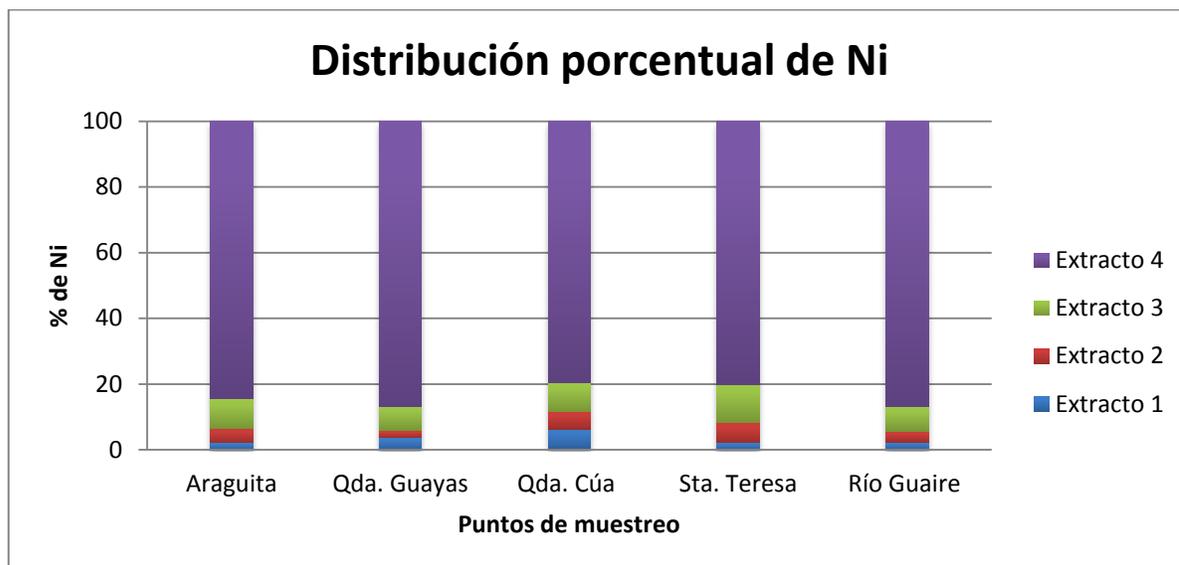


Figura 12. Distribución porcentual de Ni por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

En la figura 12 se puede observar que en todas las zonas de estudio se encontró mayor porcentaje de Ni en la fracción residual (extracto 4). Mientras que el porcentaje de Ni en las demás fracciones no fue significativo (2-11%). Los porcentajes elevados de dicho metal en la fracción residual representan un peligro de toxicidad bajo, ya que en esta fracción los metales se encuentran unidos fuertemente a la especie química y se necesitan condiciones ambientales drásticas para su liberación al cuerpo de agua.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo difieren de lo reportado por Márquez *et al.* (2012) en el Orinoco Medio quienes señalaron que el Ni se encuentra mayormente asociado a la materia orgánica.

En la tabla N° 22 se presentan las concentraciones de Cu en mg/Kg en los distintos extractos obtenidos mediante el procedimiento de extracción secuencial aplicado.

Tabla N° 22. Concentración de Cu (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	5,6	5,0	17,3	45
Qda. Guayas	39,0	1,7	21,6	42
Qda. Cúa	4,0	2,6	25,4	63
Sta. Teresa	2,2	1,2	14,1	46
Río Guaire	6,4	6,6	12,0	53



Figura 13. Distribución porcentual de Cu por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

El Cu presentó el mayor porcentaje en la fracción residual en todos los puntos de muestreo (figura 13). Sin embargo, en Qda. Guayas existe un porcentaje comparable entre el extracto 1 y 4 (37 y 40%, respectivamente). Provocando que en esta zona el Cu

pueda ser liberado a la columna de agua y por ende exista riesgos de contaminación por dicho metal.

Gismera *et al.* (2004) indicaron que en el Río Jarama (Madrid, España) el mayor porcentaje de Cu se encontró en la fracción residual, concordando de esta manera con lo observado en la figura 13, para las zonas de estudio.

A continuación, en la tabla N° 23 se presentan las concentraciones de Pb en mg/Kg en los distintos extractos obtenidos mediante el procedimiento de extracción secuencial aplicado.

Tabla N° 23. Concentración de Pb (mg/Kg)

Puntos de muestreo	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Araguita	<LD	<LD	<LD	10
Qda. Guayas	<LD	<LD	<LD	14
Qda. Cúa	<LD	<LD	10,4	<LD
Sta. Teresa	<LD	<LD	<LD	<LD
Río Guaire	<LD	<LD	11,3	23

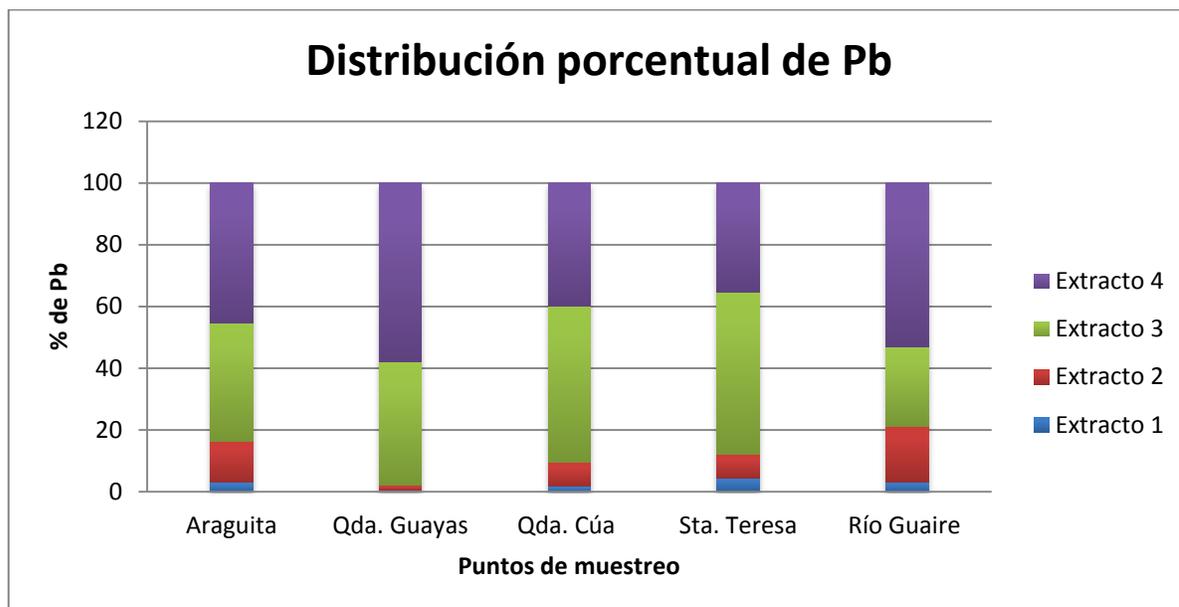


Figura 14. Distribución porcentual de Pb por extracto en los distintos puntos de muestreo de la Cuenca del Río Tuy.

El Pb se encontró mayoritariamente en la fracción asociada a la materia orgánica (Qda. Cúa y Sta. Teresa) y en la fracción residual (Araguita, Qda. Guayas y Río Guaire) (figura 14). Estas fracciones poseen una alta estabilidad y es poco probable que el Pb pase a su forma soluble. Para los sedimentos del Orinoco Medio se reportaron bajos porcentajes de Pb en la fracción biodisponible. El mayor porcentaje de Pb se obtuvo en la fracción residual, resultados consistentes con lo observado en esta investigación.

6.3. Correlación entre carbono orgánico (CO) y los metales estudiados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb)

Henríquez (2011) en su trabajo recomienda realizar la determinación de carbono orgánico (CO) para corroborar si los metales pesados (Al, Cr, Ni, Hg, Cu, Pb, Mn, Fe,

Cd, As y Zn) están asociados a la materia orgánica. Por ello, Nasser (2012) ^[65], determinó la concentración de CO, obteniendo una correlación negativa entre estos metales y la materia orgánica. Por lo cual dedujo que no existe una asociación entre la concentración determinada para los metales estudiados y la materia orgánica.

En el presente trabajo se realizó la correlación entre el CO obtenido por Nasser (2012) en las zonas de estudio y la concentración de los metales pesados en el extracto 3 (fracción asociada a la materia orgánica), observándose una buena correlación ($r^2 > 0,8$) de CO con Co, Fe, Cu y Cd, comprobando de ésta manera que dichos metales se encuentran asociados a la materia orgánica, lo que difiere de los resultados obtenidos por Nasser (2012). Al realizar una extracción secuencial en la cual se defina en un extracto la materia orgánica, es más efectivo evaluar la correlación entre los metales y el CO. El procedimiento de extracción secuencial empleado en el presente trabajo permite distinguir selectivamente a que fracción se encuentra asociado cada metal.

A continuación se presentan los gráficos de correlación entre CO y los metales Co, Fe, Cu y Cd (figuras 15, 16, 17 y 18).

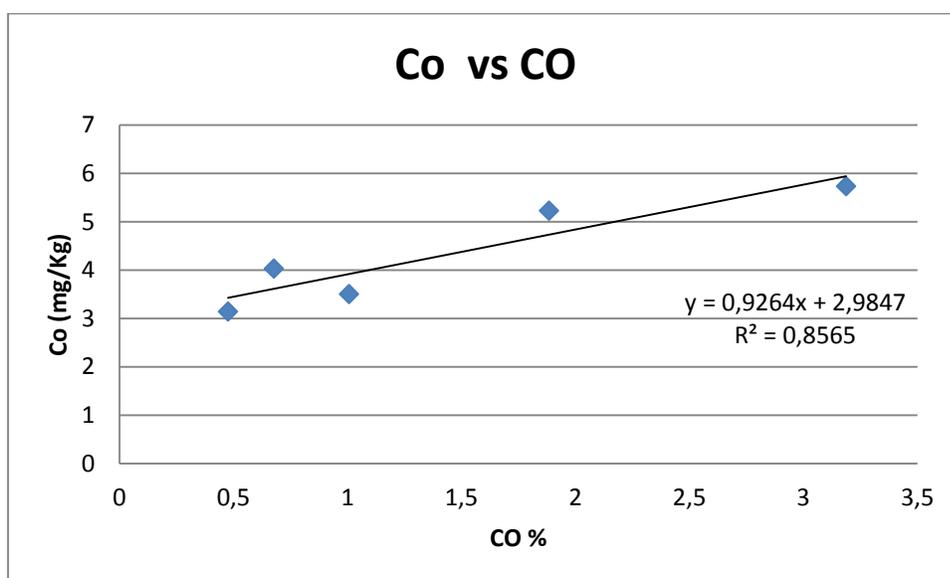


Figura 15. Relación entre CO y Co

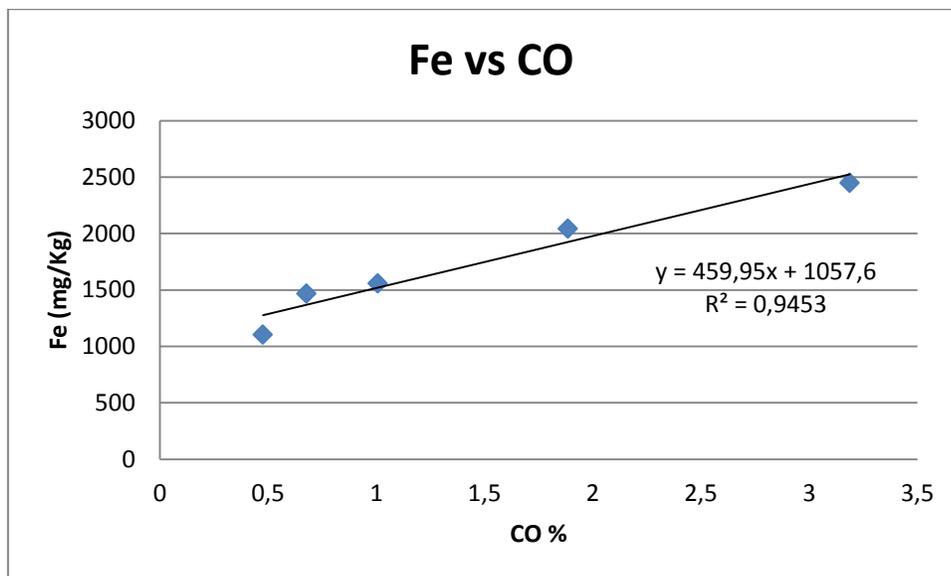


Figura 16. Relación entre CO y Fe

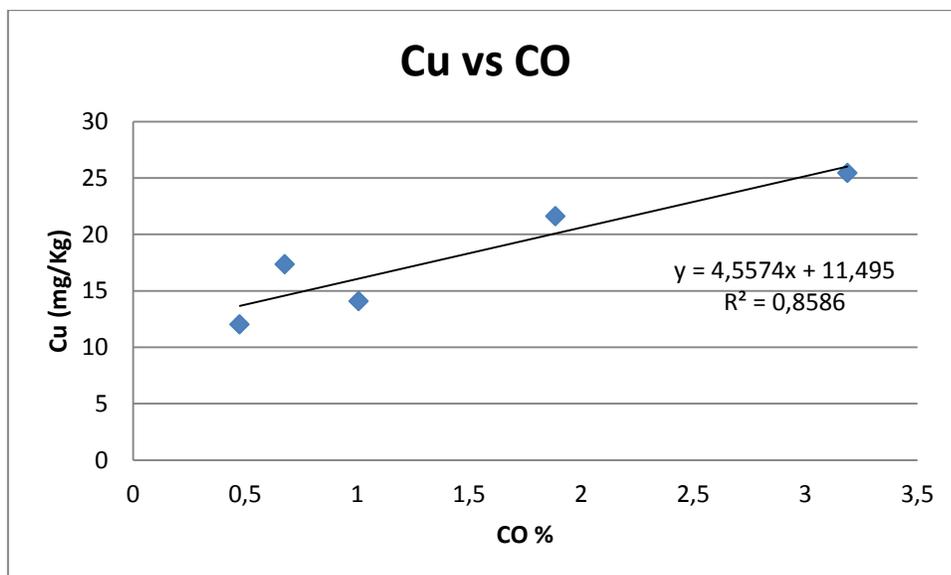


Figura 17. Relación entre CO y Cu

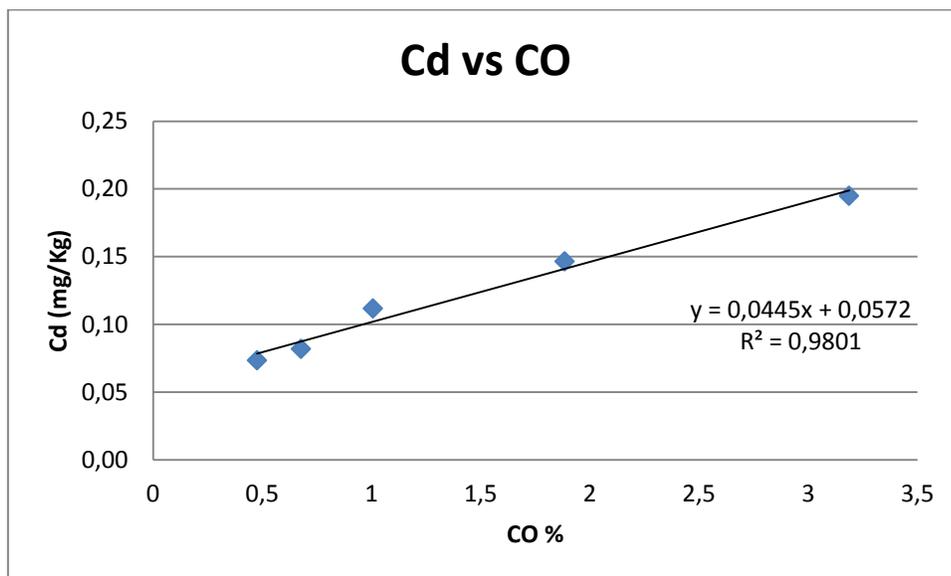


Figura 18. Relación entre Cd y CO

6.4. Residuo

Al finalizar los 4 pasos de la extracción secuencial BCR- modificada, aún se observó la presencia de un sólido insoluble. Por ello, se le realizó a dicho sólido de dos muestras seleccionadas (Sta. Teresa y Río Guaire) difracción de rayos X, obteniéndose los siguientes difractogramas (figuras 19 y 20).

Además, al residuo de las dos muestras seleccionadas se le realizó un procedimiento de digestión total y el análisis de metales pesados.

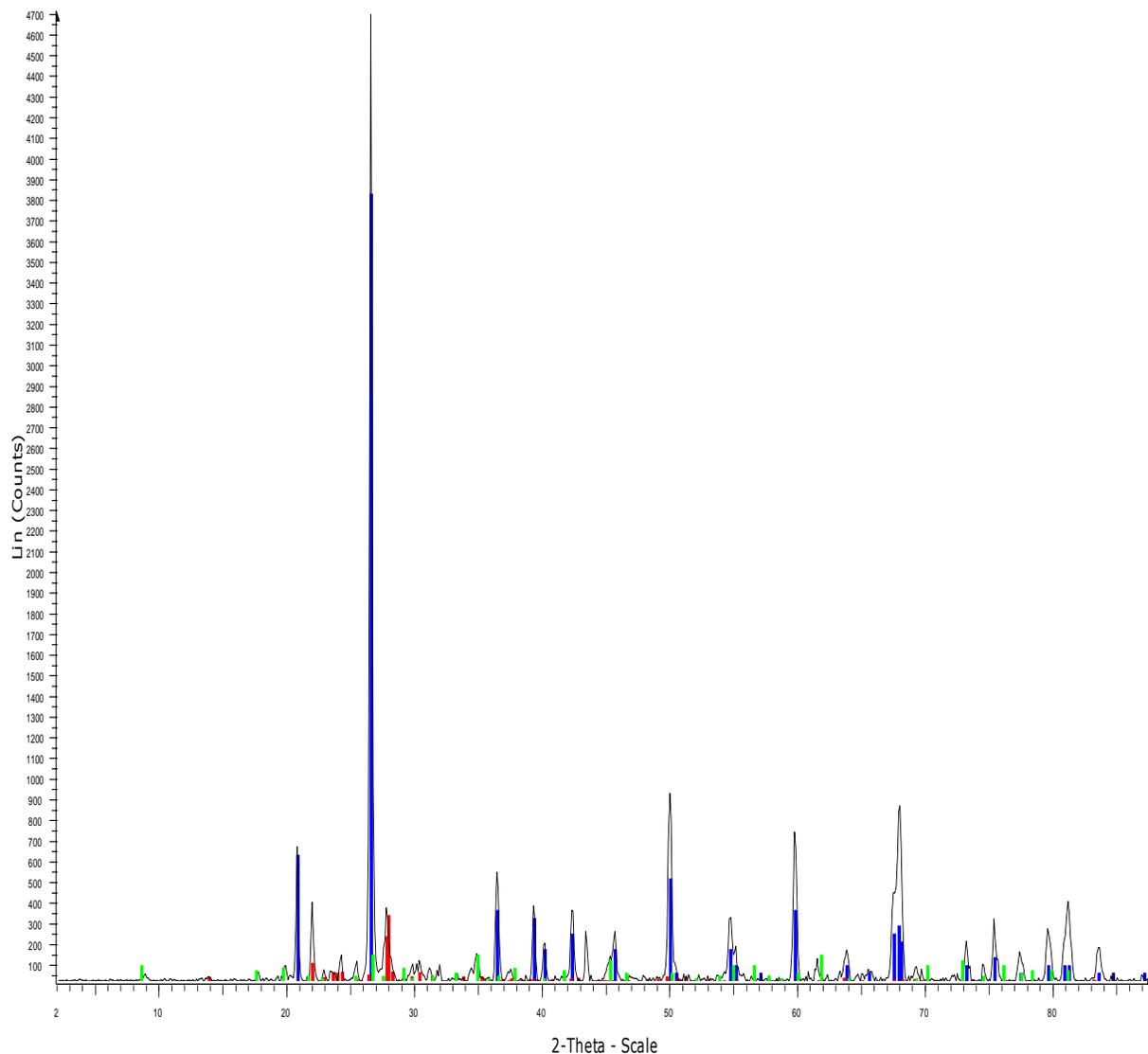
En los difractogramas se observó que el sólido residual contenía minerales como el cuarzo (SiO_2), la albita ($(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_8$) y la illita ($\text{K}(\text{AlFe})_2 \text{Al Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$) en ambos puntos de muestreo seleccionados. De los metales estudiados en el presente trabajo sólo el Fe se ve asociado a uno de los minerales detectados por difracción de Rayos X (illita).

Al realizar la determinación de los metales pesados estudiados se obtuvieron los valores observados en la tabla N° 24.

Tabla N° 24. Determinación de metales pesados en el residuo.

Metales pesados	Sta. Teresa	Río Guaire
Fe (mg/Kg)	266	117
Mn (mg/Kg)	<LD	<LD
Cd (mg/Kg)	<LD	<LD
Co (mg/Kg)	<LD	<LD
Cu (mg/Kg)	<LD	<LD
Ni (mg/Kg)	<LD	<LD
Pb (mg/Kg)	<LD	<LD
Zn (mg/Kg)	<LD	<LD
Cr (mg/Kg)	7	8
V (mg/Kg)	11	2

Residuo Sta. Teresa



File: residuo santa teresa.raw - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.100 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25.0 °C (Room) - Time Started: 0 s - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - - - - - Display par
Operations: Background 0.977,1.000 | Import
Quartz, syn - SiO₂ - Y: 81.42 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54060 - 46-1045 (*)
Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)Al(Si₃Al)3O₈ - Y: 6.82 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54060 - 41-1480 (I)
Illite - K(AlFe)2AlSi3O10(OH)2·H2O - Y: 2.69 % - d x by: 1.000 - WL: 1.54060 - 15-0603 (D)

Figura 19. Difractograma del residuo de Sta. Teresa obtenido en el paso 4 de la extracción secuencial BCR-modificada.

Residuo Río Guaire

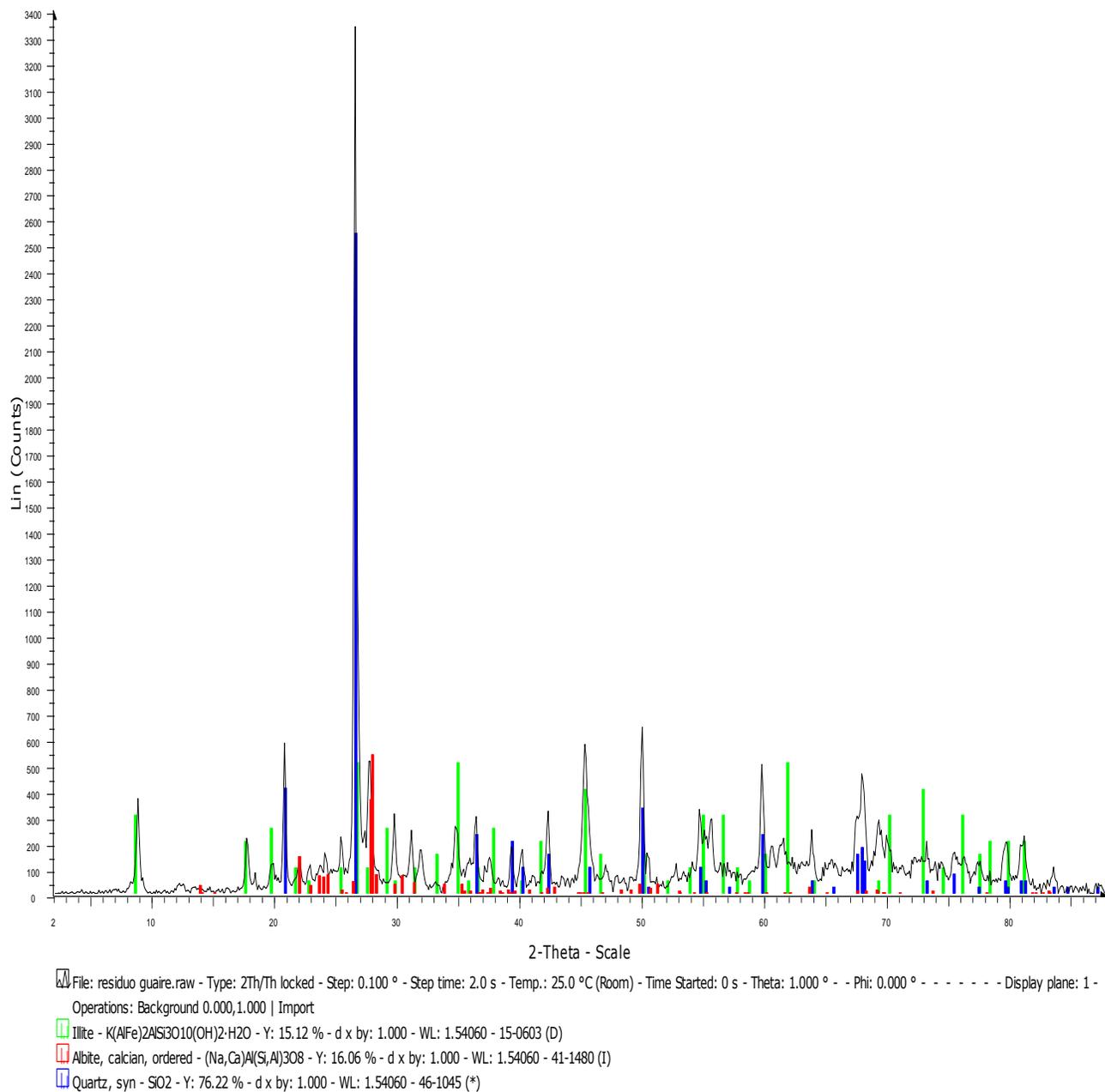


Figura 20. Difractograma del residuo de Río Guaire obtenido en el paso 4 de la extracción secuencial BCR-modificada.

Los valores de Fe encontrados pueden deberse a la presencia del metal en la estructura de la illita, como se señaló anteriormente. Además, los valores están a niveles de traza (266 y 117 mg/Kg) comparados con los obtenidos en el extracto 4 (5178 y 6591 mg/Kg) para Sta. Teresa y Río Guaire, respectivamente.

Los valores de Cu y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. Mientras que los valores de Cr y V pueden deberse a un remanente del extracto anterior, ya que se encuentran a niveles de traza (6- 8 mg/ Kg para el Cr y 2-11 mg/Kg para el V) respecto al extracto anterior (extracto 4) (120-138 mg/ Kg para el Cr y 82-89 mg/ Kg para el V).

De acuerdo a lo anteriormente mencionado, se puede decir que la concentración total de cada metal es la suma de las concentraciones obtenidas en cada uno de los extractos. Las concentraciones totales de los metales estudiados se presentan en la tabla N° 25.

Tabla N° 25. Concentraciones totales de los metales estudiados

Puntos de muestreo	Co	Zn	Cu	Ni	Mn	Pb	Cd	Cr	V	Fe
Araguita	71	92	73	52,6	401	23	2,5	119	81	8160
Qda. Guayas	86	103	105	51,5	292	24	2,6	94	46	8654
Qda. Cúa	70	266	95	58,2	301	20	4,9	133	141	9828
Sta. Teresa	64	89	64	68,8	520	11	3,0	137	101	8677
Río Guaire	92	126	78	74,6	338	44	3,0	155	85	9011

Concentraciones en mg/Kg

6.5. Índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento

En la tablas N° 26 y 28 se muestran los resultados obtenidos para el FE y el Igeo obtenidos teniendo en cuenta los valores base de Turekian y Wedepohl (1961) empleando como elemento para normalizar el Al.

Los resultados de FE indican que los sedimentos recolectados en las zonas de estudio se encuentran con deficiencia o moderado enriquecimiento en los metales pesados Fe, Mn y V. Pero a su vez, se encuentran moderada o significativamente enriquecidos en Cr, Pb, Cu y Zn. Además, poseen un enriquecimiento extremadamente alto en Cd mientras que el enriquecimiento de Co es significativo en algunas zonas de estudio (Araguita, Qda. Cúa y Sta. Teresa) y moderadamente alto en otras (Qda. Guayas y Río Guaire) (tablas N° 26 y 27).

Tabla N° 26. Valores de factor de enriquecimiento

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita	0,9	2,5	44,0	19,5	8,4	4,0	5,9	5,1	6,9	3,2
Qda. Guayas	0,8	1,6	40,8	20,9	10,7	3,5	5,6	5,0	4,8	1,6
Qda. Cúa	0,8	1,4	63,9	14,4	8,3	3,3	4,0	10,9	5,8	4,2
Sta. Teresa	1,1	3,5	56,9	19,5	8,2	5,8	3,2	5,4	8,8	4,5
Río Guaire	0,9	1,8	46,8	22,6	8,1	5,1	10,3	6,2	8,0	3,0

Tabla N° 27. Significado de los factores de enriquecimiento obtenidos.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita	DE	EM	EEA	ES	ES	EM	ES	ES	ES	EM
Qda. Guayas	DE	DF	EEA	EMA	ES	EM	ES	EM	EM	DE
Qda. Cúa	DE	DF	EEA	ES	ES	EM	EM	ES	ES	EM
Sta. Teresa	DE	EM	EEA	ES	ES	ES	EM	ES	ES	EM
Río Guaire	DE	DF	EEA	EMA	ES	ES	ES	ES	ES	EM

DE: Deficiencia de enriquecimiento. EM: Enriquecimiento moderado. ES: enriquecimiento significativo. EMA: Enriquecimiento moderadamente alto. EEA: Enriquecimiento extremadamente alto.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el Igeo, los sedimentos se clasifican de no contaminados a moderadamente contaminados con metales como Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr y V. De moderadamente contaminados a fuertemente contaminados con Cd (tablas N°28 y 27).

Tabla N° 28. Valores de índice de geoacumulación.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita	<0	<0	3,0	0,2	0,1	0,1	0,2	<0	0,1	<0
Qda. Guayas	<0	<0	3,1	0,2	0,1	0,1	0,2	<0	0,0	<0
Qda. Cúa	<0	<0	5,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<0
Sta. Teresa	<0	<0	3,5	0,2	0,1	0,1	0,1	<0	0,1	<0
Río Guaire	<0	<0	3,5	0,2	0,1	0,1	0,2	<0	0,1	<0

Comparando los resultados obtenidos del FE y el Igeo se puede decir que el enriquecimiento de los metales pesados estudiados proviene de fuentes naturales a excepción del Cd, el cual presentó tanto un alto enriquecimiento como un elevado índice de geoacumulación, el cual de acuerdo a los valores obtenidos indicó una fuerte contaminación, es decir que el enriquecimiento extremadamente alto proviene de fuentes antrópicas.

Recordando que las concentraciones de Cd obtenidas en el presente trabajo son inferiores (evaluación de la exactitud tabla N°13) a las concentraciones reales, este metal realmente representa un peligro de contaminación en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy.

Tabla N° 29. Significado de los índices de geoacumulación obtenidos.

Puntos de muestreo	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita	NC	NC	M	NC						
	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
	MC	MC	FC	MC						
Qda. Guayas	NC	NC		NC						
	a	a	FC	a	a	a	a	a	a	a
	MC	MC		MC						
Qda. Cúa	NC	NC		NC						
	a	a	FC	a	a	a	a	a	a	a
	MC	MC		MC						
Sta. Teresa	NC	NC		NC						
	a	a	FC	a	a	a	a	a	a	a
	MC	MC		MC						
Río Guaire	NC	NC		NC						
	a	a	FC	a	a	a	a	a	a	a
	MC	MC		MC						

NC a MC: No contaminado a moderadamente contaminado. M a FC: Moderado a fuertemente contaminado. FC: Fuertemente contaminado.

6.6. Código de evaluación de riesgos (CER)

La fracción del metal más móvil y de mayor biodisponibilidad es la asociada a intercambiables y carbonatos (extracto 1), lo que representa un riesgo de contaminación debido a su liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales. En las tablas N° 30 y 31, se presentan los valores de CER obtenidos para cada metal y el peligro ambiental que estos representan.

Para evaluar los riesgos ambientales de los metales pesados estudiados se empleó el Código de evaluación de riesgos (CER), obteniendo como resultado que para Araguaita los metales que presentaron los mayores porcentajes fueron Mn (39%) y Cd (47%), lo que indica un riesgo ambiental de medio a alto en relación a estos metales. A su vez,

para Qda. Guayas se obtuvo mayores porcentajes de Mn (30%), Cd (33%) y Cu (37%). Para Qda. Cúa los metales de mayor porcentaje fueron Mn (38%), Cd (61%) y Zn (25%). Por último, para Sta. Teresa y Río Guaire se encontró mayor porcentaje de los metales Mn y Cd. En Sta. Teresa los porcentajes fueron Mn (39%) y Cd (49%) mientras que para río Guaire fue Mn (53%) y Cd (40%).

Se puede observar como en todas las zonas los metales que presentan mayor riesgo ambiental son Mn y Cd. Estos metales pueden ser fácilmente incorporados a la cadena alimenticia y poner en peligro la biota.

Márquez *et al.* (2012) encontró valores entre 4,15- 71,59% en la fracción biodisponible para Mn, adsorbidos a la superficie de las partículas y asociados con los carbonatos. A su vez, de acuerdo a la correlación con el carbono inorgánico que refleja los carbonatos ($r=0,76$) confirmaron la asociación del Mn a estos compuestos. Los valores de Mn obtenidos en el presente trabajo para la fracción biodisponibles fueron de 30-53%. Al realizar la correlación con el carbono inorgánico que refleja el contenido de carbonatos no se observó ninguna asociación ($r= -0,28$). De esta manera, el Mn obtenido en la fracción biodisponible debe estar asociado a intercambiables y no a carbonatos.

Para el Cd tampoco se observó correlación con carbonatos ($r= -0,70$), por lo que dicho metal al igual que el Mn debe estar asociado a la fase intercambiable en el extracto 1.

Para el resto de los metales pesados estudiados (Cr, Ni, Pb, Zn, Co, Cu, Fe y V) el riesgo ambiental es bajo o ninguno en todos los puntos de muestreo.

Las concentraciones de Cd obtenidas en el presente trabajo oscilan entre 0,1 y 2,9 mg/Kg lo que se asemejan a las obtenidas por Henríquez (2011) 0,6 y 1,4 mg/Kg, tomando en cuenta que en ambos trabajos el esquema de extracción no es el mismo. Sin embargo, mediante el presente trabajo se puede discernir a que fracción está asociado dicho metal y el peligro ambiental que éste representa para el medio ambiente, lo que no pudo determinarse con el trabajo de Henríquez (2011).

Tabla N° 30. Valores de Código de evaluación de riesgos

Metales %	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita	2	39	47	2	8	2	3	5	0	0
Qda. Guayas	1	30	33	1	37	4	1	0	0	0
Qda. Cúa	2	38	61	4	4	6	2	25	0	0
Sta. Teresa	1	39	49	2	3	2	4	0	0	0
Río Guaire	1	53	40	3	8	2	3	5	0	0

Tabla N° 31. Significado de los valores de Código de evaluación de riesgos obtenidos.

Metales %	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Araguita	Bajo	Alto	Alto	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Ninguno	Ninguno
Qda. Guayas	Bajo	Medio	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Bajo	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Qda. Cúa	Bajo	Alto	Muy alto	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Medio	Ninguno	Ninguno
Sta. Teresa	Bajo	Alto	Alto	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Río Guaire	Bajo	Muy alto	Alto	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Ninguno	Ninguno

7. CONCLUSIONES

- La mayoría de los elementos estudiados en el presente trabajo (V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb) fueron encontrados en mayor porcentaje en la fracción residual. Mientras que los metales pesados Mn y Cd se encontraron en gran proporción en la fracción intercambiable y de carbonatos (extracto 1). En general el orden de la distribución por extractos para los metales V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni y Pb fue: residual > materia orgánica > óxidos de Fe y Mn > intercambiables- carbonatos. A excepción del Cd y el Mn en los cuales el orden fue: intercambiables- carbonatos > residual > óxidos de Fe y Mn > materia orgánica.
- No se observó buena correlación entre el carbono inorgánico (referidos a los carbonatos) determinado por Nasser (2012) y la concentración de los metales obtenidos en el extracto 1 (fracción intercambiable y de carbonatos), asumiendo de esta manera que los metales obtenidos en este extracto se encuentran asociados a la fracción intercambiable.
- Al establecer relación entre el carbono orgánico determinado por Nasser (2012) y la concentración de los metales obtenidos en el extracto 3 (fracción asociada a la materia orgánica) del presente trabajo, se obtuvo una buena correlación ($r^2 > 0,8$) para los metales Co, Fe, Cu y Cd, por lo que se concluye que la acumulación de éstos, se encuentra asociada a la materia orgánica.
- El índice de geoacumulación reflejó que los sedimentos de las zonas estudiadas se encuentran de no contaminados a moderadamente contaminados por V, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb y moderadamente a fuertemente

contaminados por Cd. Los resultados de FE indican que los sedimentos recolectados en las zonas de estudio se encuentran deficiente o moderado enriquecidos en los metales pesados Fe, Mn y V. Pero a su vez, se encuentran moderada o significativamente enriquecidos en Cr, Pb, Cu y Zn. Además, poseen un enriquecimiento extremadamente alto en Cd; mientras que el enriquecimiento de Co es significativo en algunas zonas de estudio (Araguita, Qda. Cúa y Sta. Teresa) y moderadamente alto en otras (Qda. Guayas y Río Guaire). De acuerdo al factor de enriquecimiento y al índice de geoacumulación, los sedimentos de fondo de la Cuenca de Río Tuy poseen un enriquecimiento de Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr y V proveniente de fuentes naturales, a excepción del Cd, el cual presentó valores elevados para ambos indicadores de contaminación.

- El riesgo ambiental que presentan los metales pesados en los sedimentos de la zona de estudio (Código de evaluación de riesgos (CER)), es alto o muy alto de Mn y Cd, y mediano, bajo o ninguno para V, Cr, Zn, Pb, Fe y Ni.

8. RECOMENDACIONES

- Completar el estudio mediante extracción química secuencial BCR modificada en las demás zonas de la cuenca del Río Tuy estudiadas por Henríquez (2011), incluyendo la pluma de sólidos suspendidos presentes en la desembocadura del Río Tuy.
- Determinar las bajas concentraciones de algunos de los elementos que se encuentran en las fracciones de la extracción secuencial, disminuyendo el volumen de solución de los extractos o utilizar mayor masa.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Molina, D. (2011) **Determinación de la distribución y variabilidad temporal de los metales pesados en la fase acuosa y la sólida de un cuerpo de agua contaminado. Caso zona media del Río Tuy.** Anteproyecto de trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. 19p.
- [2] Díaz, M. (1984). **Sedimentación fluvial.** Ciclo de seminarios de sedimentología, 1. Instituto geológico y minero de España. 194p.
- [3] Boggs, S. (1995) **Principles of sedimentology and stratigraphy.** Segunda edición. Prentice Hall. New Jersey. 774p.
- [4] Villaescusa, J., Gutiérrez, E., Flores, G. (1997). **Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA.** Ciencias Marinas, 23(1), 43-70. Universidad Autónoma de Baja California, México.
- [5] Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002). **Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures.** Trends in analytical chemistry, 21(6-7), 451-466.
- [6] Suárez, C. (2011). **Concentración total y biodisponible de metales pesados en sedimentos de la región de la Mojana.** Tesis de grado. Universidad de Córdoba. Colombia. 88p.
- [7] Ronquillo, M., Bonilla, N., Rosiles, R. Tornero, M., González, J. (2005). **Especiación de metales pesados en sedimentos de la presa Manuel Ávila Camacho.** Universidad Autónoma del Estado de México. 10p.

- [8] Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M. (1979). **Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals**. Analytical chemistry, 51(7), 844-851
- [9] López, P., Mandado, J. (2002). **Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas**. Revista Estudios Geológicos, 58, 133-144. Universidad de Zaragoza, España.
- [10] Cortés, S., Elosegí, A. (2009). **Conceptos y técnicas en ecología fluvial**. Rubes editorial. España. 444p.
- [11] González, A. (2010). **Composición química y disponibilidad ambiental de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia y Edo. Carabobo**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. 134p.
- [12] Muller, G. (1981). **Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und Seiner Nebenflüsse**. Chemiker- Zeitung, 6 (157-164)
- [13] Niño, Y. (2005). **Hidráulica fluvial y transporte de sedimentos**. Capítulo 3. Universidad de Chile. 75p.
- [14] <http://www.idean.gl.fcen.uba.ar/?p=2899>. (Consultado el 23 de mayo de 2013).
- [15] González, M. y Henríquez J. (2002). **Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén**. Departamento de Ingeniería Geográfica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Santiago.
- [16] Manahan, S. (2007). **Introducción a la Química Ambiental**. Editorial Reverté. Universidad Nacional Autónoma de México. 760p.

- [17] <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/YM4.html> (Consultado el 23 de mayo de 2013).
- [18] Bautista, F. (1999). **Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados**. Universidad Autónoma de Yucatán. México. 109p.
- [19] Guzmán, M. (2007). **Contaminación de suelos y agua: Su prevención con nuevas sustancias naturales**. Universidad de Sevilla, España. 243p.
- [20] Sans, R y Ribas, J. (1989). **Ingeniería ambiental: Contaminación y tratamientos**. Marcombo S.A. Barcelona, España. 148p.
- [21] Parra J. y Espinosa, L. (2007). **Acumulación De Pb, Cd Y Zn En Sedimentos Asociados a *Rhizophora Mangle*, en el río Sevilla, Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia**. Páginas 8. http://www.accefyn.org.co/revista/Vol_31/120/347-354.pdf
- [22] Rodríguez, R. (2000). **Aportaciones al conocimiento medioambiental de hidrosistemas de interés internacional situados en Castilla-La Mancha**. Tesis doctorales n° 105. Universidad de Castilla-La Mancha, España. 584p.
- [23] Ibarz, A. y Barbosa-Cánovas, G. (2005): **Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos**. Editorial Mundi- Prensa Libros. Madrid,. Páginas 865.
- [24] Área de Ingeniería Química (2006), Universidad Autónoma de Madrid. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQU/intercambioionico2006.pdf.
- [25] Laitinen, H. y Harris, W. (1982): **Análisis Químico**. Editorial Reverté. Páginas 638.
- [26] Moreno, R. (2009). **Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del Golfo de Cuare y su zona próxima costera, Estado Falcón**. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. 73p.

- [27] Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernández, J. (2007): **Química Analítica Cualitativa**. Editorial Paraninfo. Páginas 1072.
- [28] Rosas, H. (2001). **Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca de Llobregat**. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, España. 281p.
- [29] Henríquez, R. (2011). **Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Venezuela. 95p.
- [30] Aguado, B. (2012). **Especiación de metales pesados en sedimentos superficiales del sector Central del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela**. Tesis de grado. Universidad de Oriente. Venezuela. 88p.
- [31] Fernández, A. (2001). **Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla**. Universidad de Sevilla. España. 562p.
- [32] González, E., Tornero, M., Cruz, Y., Bonilla, N. (2009). **Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano**. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 25(1), 15-22.
- [33] Chira, J. (2010). **Metales biodisponibles en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra, departamentos de Ancash y Huánuco**. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, 13(26). Lima, Perú.
- [34] Vilar, S., Antezana, J., Carral, P., Álvarez, A. (2003). **Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos**. Boletín Geológico y Minero, 114 (4), 453-461. Madrid, España.

- [35] Marcano, N. (2006). **Estudio geoquímico de los sedimentos recientes depositados en la plataforma continental y talud deltaico frente al Delta del Orinoco, Venezuela.** Trabajo de grado de maestría. Universidad Central de Venezuela. 120p.
- [36] López-Sánchez, R., Rubio, R., Rauret, G. (1992). **Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments.** International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 46, 1115-1121.
- [37] Hlavay, J., Polyák, K., Bódog, I., Csók, Z. (1995). **Importance and determination of chemical species in solid samples.** Microchemical Journal, 51, 53-63.
- [38] Martín, R., Sánchez, D., Gutiérrez, A. (1998). **Sequential extraction procedure of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Ortigs River, Spain.** Talanta, 46, 1115-1121.
- [39] Murray, K., Cauvet, D., Lybeer, M., Thomas, J. (1999). **Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge River, Southeast Michigan.** Environmental Science Technology, 3, 987-992.
- [40] Rate, A., Robertson, A., Borg, A. (2000). **Distribution of heavy metals in near-shore sediments of the Swan River Estuary, western Australia.** Water, Air and Soul Pollution, 124. 155-168.
- [41] Sedykh, E., Starshinova, N., Bannykh, L., Ershova, E., Venitsianov, E. (2000). **Determination of heavy metals and their speciation in water resorvoirs using inductively coupled plama atomic emission spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry.** Journal of Analytical Chemistry, 55, 334-349.

[42] Kryc, K., Murray, R., Murray D. (2003). **Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P and Ba in five marine sedimentary reference materials: Results from sequential extraction.** Analytica Chimica Acta, 487(1), 117-128.

[43] Galán, E., Gómez- Ariza, J., González, I., Fernández-Caliani, J., Morales, E., Giraldez, I. (2003). **Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt.** Applied Geochemistry, 18, 409-421.

[44] Filgueiras, A., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002). **Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples.** The Royal Society of Chemistry, 4, 823-857.

[45] Skoog, D. (2002). **Introducción a la química analítica.** Editorial Reverté. España. 589p.

[46] Perin, G., Craboledda, L., Luchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M. L., Orio, A. (1985). **Heavy metal in the environment,** 2, 454-456.

[47] <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopia-de-plasma-icp-oes> (consultado el 1 de junio del 2013)

[48] Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001). **Principios de análisis instrumental.** Editorial McGraw- Hill. Quinta Edición, México. 1028p.

[49] Sánchez, M., De Luxan, M., Frías, M. (1986). **La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.** Revista científica del CSIC. España. 16p.

- [50] Jiménez, B. (2001). **La contaminación ambiental en México**. Editorial Limusa S.A. México. 926p.
- [51] Gissera, M. (2004). **Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures**. *Environmental Pollution*, 127, 175-182.
- [52] Yuan, C. (2004). **Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction**. *Environment International*, 30, 769–783
- [53] Abolfazl, N. (2010). **Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia**. *Microchemical Journal*, 95, 285–292.
- [54] Alonso, M. (2011). **Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry**. *Microchemical Journal*, 98, 234–239.
- [55] Abdallah, M. (2012). **Chemical speciation and contamination assessment of Pb and V by sequential extraction in surface sediment off Nile Delta, Egypt**. *Arabian Journal of Chemistry*. 8p.
- [56] Yang, J., Chen, L., Liu, L., Shi, W., Meng, X. (2014). **Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai**. *Ecotoxicology and Environmental*, 102, 129–135.

[57] Martínez, G., Rodríguez, L., Senior, W. (2002). **Especiación de Ca, Zn, Cr y Pb en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui, Venezuela.** *Interciencia*, 27(4), 173-179.

[58] De Freitas, F. (2008). **Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Estado Falcón.** Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. 112p.

[59] Márquez, A., García, O., Senior, W., Martínez, G., González, A. (2012). **Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela.** *Revista Científica de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia*, 20(1), 60-73.

[60] Rojas, M. (2013). **Determinación de la concentración de metales pesados en sedimentos superficiales de la bahía de río caribe, estado Sucre, Venezuela, por dos métodos de extracción química secuencial.** Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. 115p.

[61] www.eird.org/deslizamientos/pdf/spa/doc14615/doc14615-1ane.pdf (Consultado el 1 de junio del 2013)

[62] Nemati, K., Abu, N., Bin, M., Low, K. (2011). **Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia.** *Environ monit assess*, 176, 313-320.

[63] Rauret, G., López- Sánchez, J., Luck, D., Yli Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P. (2001). **The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu,**

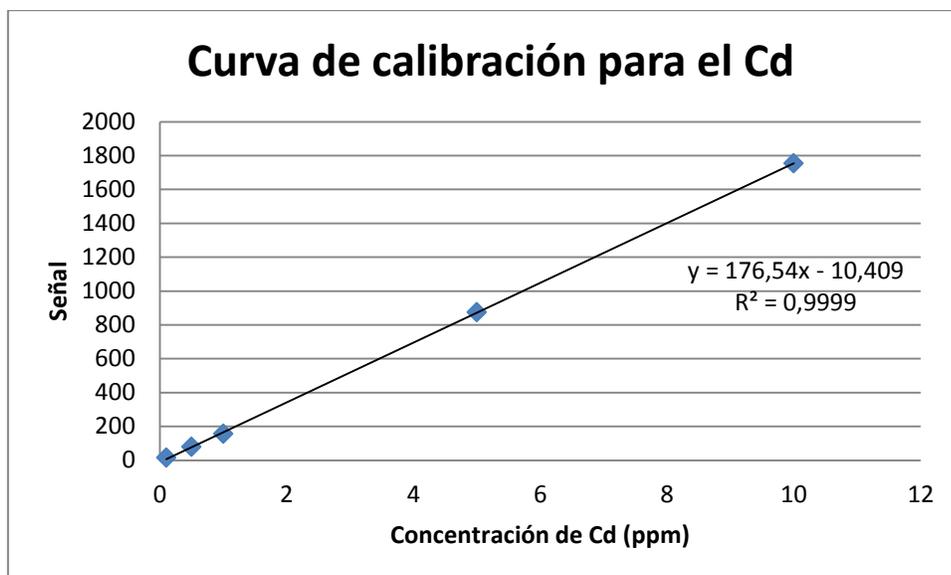
Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701. European Commission. Bruselas, Bélgica.

[64] <http://web.ua.es/es/lpa/docencia/practicas-analisis-exploratorio-de-datos-con-spss/practica-4-analisis-multivariante-con-spss-matriz-de-correlacion-y-regresion-lineal.html> (Consultado el 1 de mayo de 2014).

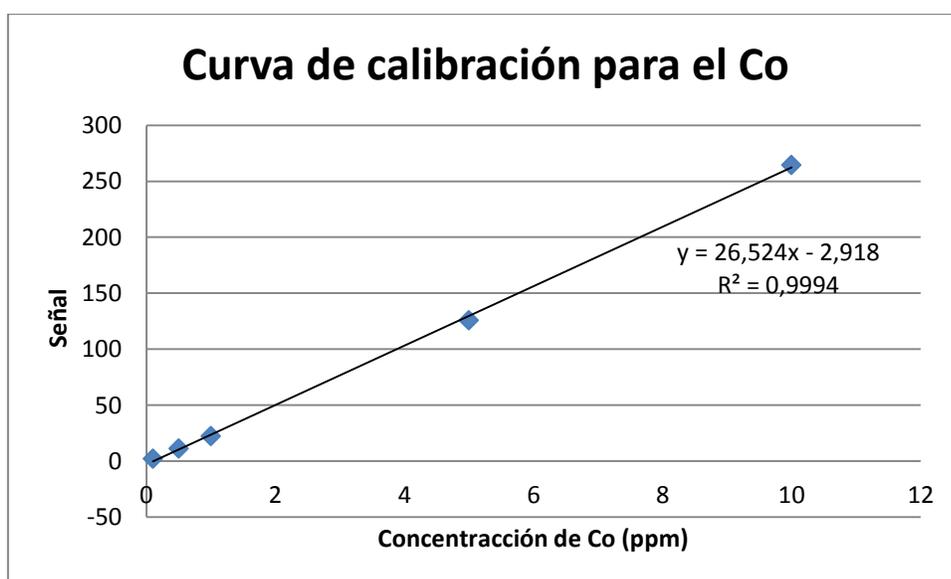
[65] Nasser, K. (2012). **Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.

10. APÉNDICE

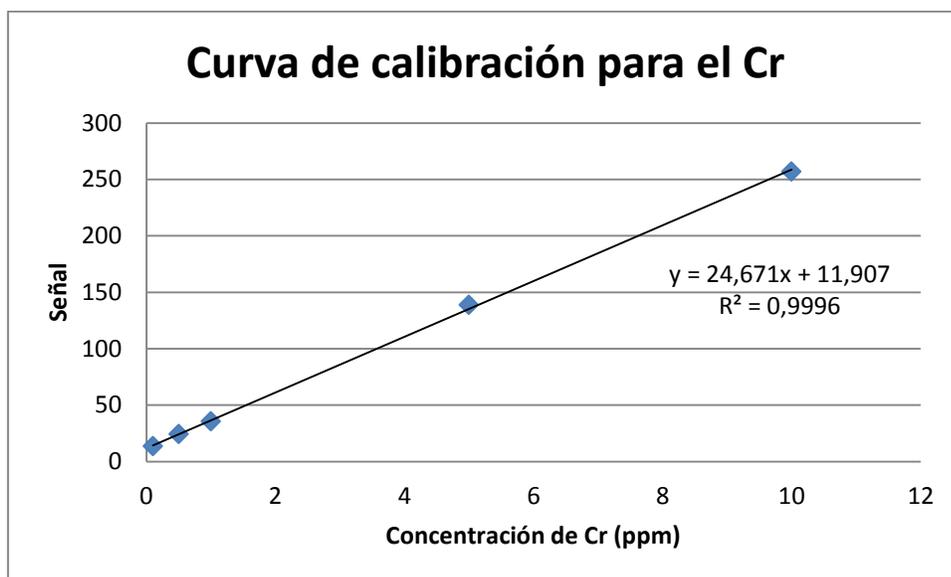
Apéndice A. Curva de calibración para el Cd



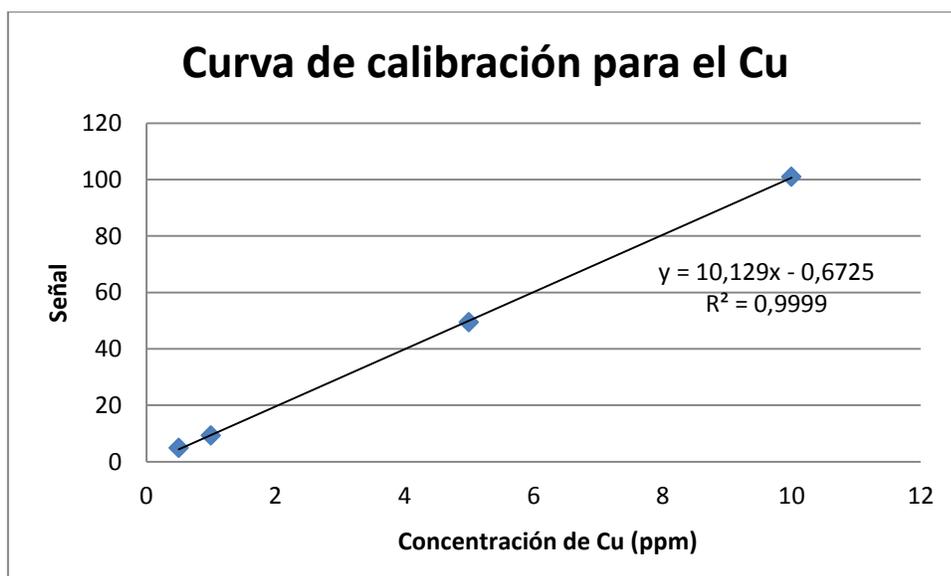
Apéndice B. Curva de calibración para el Co



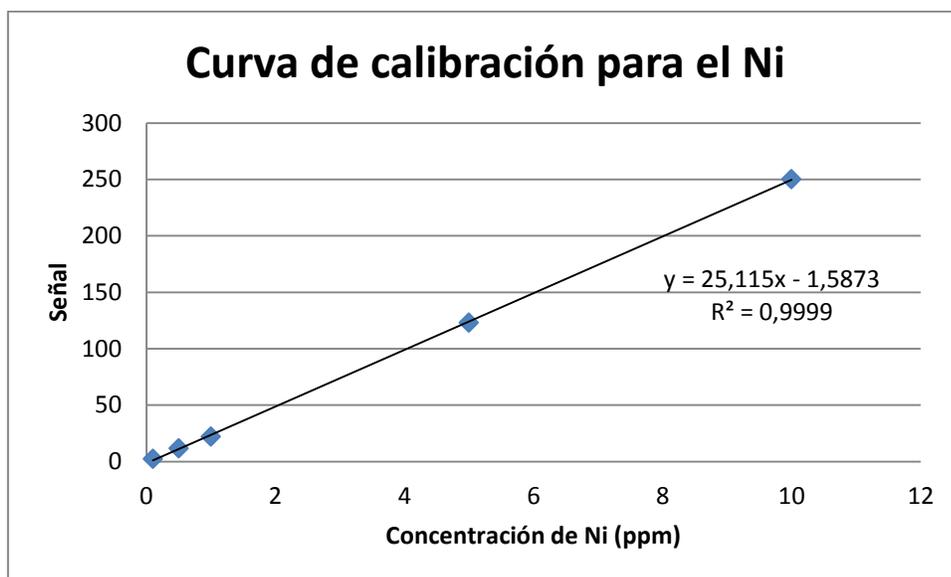
Apéndice C. Curva de calibración para el Cr



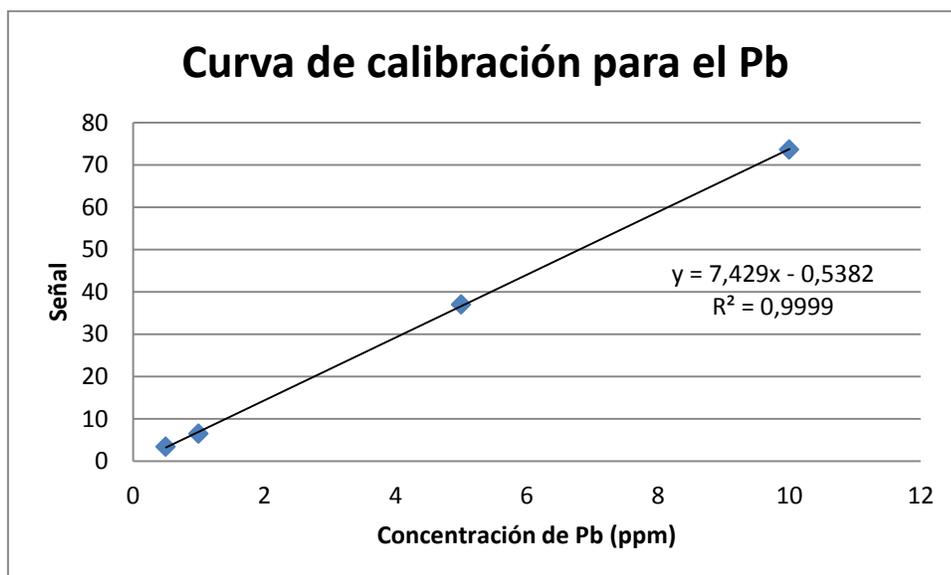
Apéndice D. Curva de calibración para el Cu



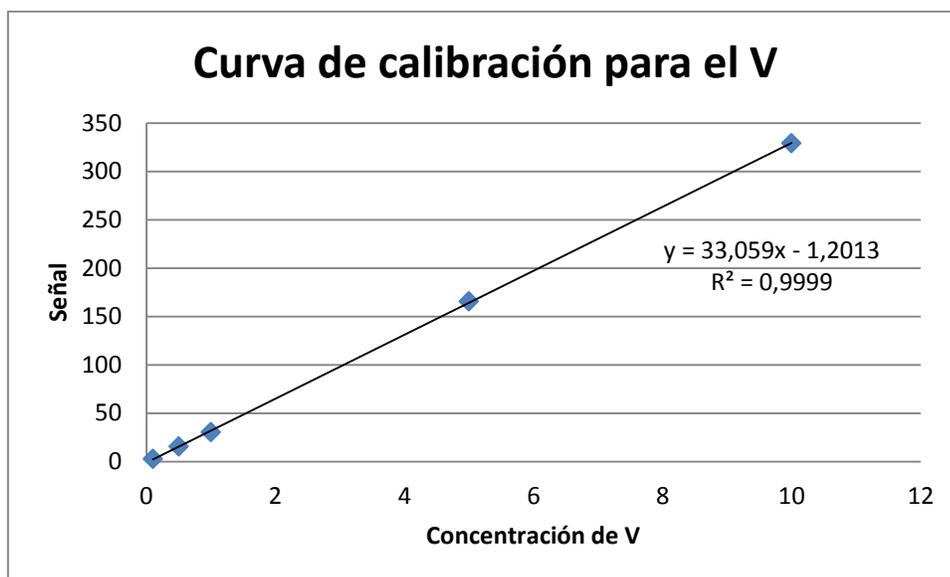
Apéndice E. Curva de calibración para el Ni



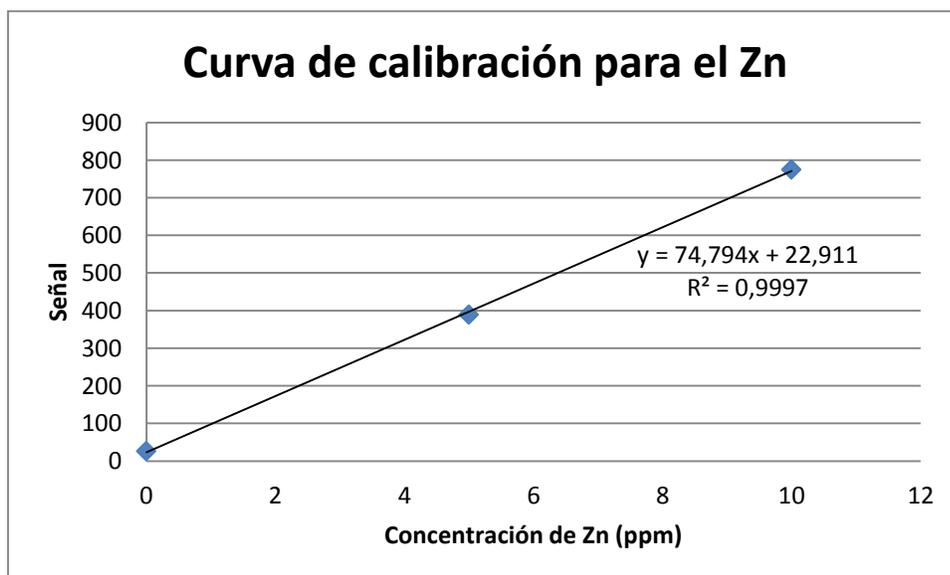
Apéndice F. Curva de calibración para el Pb



Apéndice G. Curva de calibración para el V



Apéndice H. Curva de calibración para el Zn



Apéndice I. Correlación de Pearson de los metales estudiados en el extracto 1 con carbono inorgánico determinado por Nasser (2012)

	Cinorg	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Hg
Cinorg	1										
Fe	-0,272	1									
Mn	-0,281	-0,420	1								
Cd	-0,702	0,377	-0,162	1							
Co	-0,249	0,227	-0,130	0,824	1						
Cu	0,670	-0,129	-0,735	-0,479	-0,416	1					
Ni	-0,377	0,268	-0,493	0,898	0,832	-0,083	1				
Pb	0,292	-0,183	0,640	-0,202	0,240	-0,514	-0,335	1			
Zn	-0,523	0,486	-0,366	0,965	0,869	-0,315	0,947	-0,212	1		
Cr	0,669	-0,863	0,325	-0,747	-0,437	0,343	-0,578	0,357	-0,766	1	
Hg	-0,008	-0,804	0,110	0,198	0,271	0,068	0,355	-0,067	0,113	0,464	1

Apéndice J. Correlación de Pearson de los metales estudiados en el extracto 3 con carbono orgánico determinado por Nasser (2012)

	% CO	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
% CT											
% CO	1										
Fe	0,972	1									
Mn	-0,696	-0,664	1								
Cd	0,990	0,978	-0,682	1							
Co	0,925	0,963	-0,762	0,910	1						
Cu	0,927	0,962	-0,696	0,903	0,993	1					
Ni	-0,279	-0,322	0,692	-0,212	-0,564	-0,535	1				
Pb	0,220	0,082	-0,632	0,115	0,261	0,241	-0,684	1			
Zn	0,526	0,382	-0,040	0,435	0,323	0,404	0,077	0,319	1		
Cr	0,357	0,245	0,294	0,299	0,112	0,207	0,413	-0,055	0,920	1	
V	0,663	0,596	0,036	0,659	0,406	0,469	0,431	-0,236	0,773	0,865	1

Apéndice K. Correlación de Pearson de los metales estudiados en el extracto 4

	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Fe	1									
Mn	-0,571	1								
Cd	0,911	-0,353	1							
Co	0,920	-0,294	0,798	1						
Cu	0,171	-0,479	0,329	-0,179	1					
Ni	0,594	-0,866	0,399	0,377	0,159	1				
Pb	0,950	-0,575	0,758	0,939	0,031	0,535	1			
Zn	0,327	-0,167	0,601	0,077	0,865	-0,062	0,134	1		
Cr	0,349	-0,946	0,176	0,033	0,486	0,880	0,309	0,108	1	
V	-0,232	-0,420	-0,117	-0,580	0,878	0,139	-0,338	0,570	0,555	1

Apéndice L. Correlación de Pearson de los metales estudiados en el extracto 2

	Fe	Mn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	V
Fe	1									
Mn	0,732	1								
Cd	0,602	0,062	1							
Co	0,962	0,872	0,499	1						
Cu	-0,04	-0,24	-0,38	-0,194	1					
Ni	0,905	0,784	0,579	0,958	-0,245	1				
Pb	-0,01	-0,16	-0,34	-0,109	0,9277	-0,068	1			
Zn	0,323	-0,33	0,918	0,154	-0,173	0,2551	-0,18	1		
Cr	0,681	0,023	0,699	0,456	0,3261	0,4072	0,2112	0,717	1	
V	0,655	0,075	0,98	0,519	-0,278	0,5475	-0,308	0,906	0,803	1

Apéndice M. Límite de detección para los metales (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn).

Metales pesados	Límite de detección (mg/L)
Cd	0,01
Co	0,06
Cr	0,001
Cu	0,2
Ni	0,009
Pb	0,2
V	0,05
Zn	0,0001