

ASPECTOS FISICOQUIMICOS DEL COMPORTAMIENTO DE Cu, Zn, Cd, Ni Y Pb EN LA ZONA DE MEZCLA DE UN VERTIDO URBANO

J. PÉREZ-PEÑA*, J. J. HERNÁNDEZ-BRITO y M. SUÁREZ DE TANGIL

*Departamento de Química. Facultad de Ciencias del Mar
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Apto. 550
Las Palmas de Gran Canaria*

RESUMEN.—Se ha estudiado la distribución de metales pesados en la zona de mezcla de un vertido urbano en aguas costeras. A partir de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta los datos de concentración para cada metal en función de la salinidad, se ha interpretado el comportamiento fisicoquímico de cada especie en la zona de dilución cercana al vertido, estableciéndose las ecuaciones de relación metal-salinidad.

También se ha realizado una correlación con la distribución de ortofosfato al objeto de determinar y confirmar las hipótesis sobre el comportamiento conservativo o no de las especies estudiadas.

SUMMARY.—The distribution of heavy metals in the mixing zone of an urban sewage outfall in coastal waters has been studied. From the obtained results and taking into account the concentration data for each metal as a function of the salinity, the physicochemical behaviour of each species in the dilution zone close to the sewage outfall has been interpreted with the establishment of the equations for the relationship between metal and salinity.

In order to determine and to confirm the hypotheses about the conservative or non-conservative behaviour of the heavy metals studied, a correlation with the distribution of orthophosphates has been carried out.

INTRODUCCION

El vertido de aguas residuales en el mar produce alteraciones de las características fisicoquímicas de las aguas receptoras modificándose sensiblemente durante el proceso de mezcla y dilución. Así, pueden presentarse procesos redox, de intercambio iónico, complejación, disolución, precipitación, etc. que alteran la especiación de los metales traza en el campo de dispersión, especiación que en definitiva, es la que controla la movilidad, toxicidad o reactividad de dichos metales.

Interactuando con estos procesos químicos, los procesos hidrodinámicos (advección y difusión turbulenta) dispersan los metales en la zona de mezcla. En vertidos directos en aguas poco profundas, este transporte está fuertemente codicionado por el régimen de vientos dominantes y factores meteorológicos¹.

La importancia que de cara a su comportamiento tiene el análisis de las distintas especies en que pueda presentarse un metal (disuelto, complejado, asociado a materia orgánica o inorgánica, etc.) ha llevado consigo el desarrollo de esquemas y modelos de especiación^{2,3} que se han aplicado a un determinado entorno⁴, resultando de particular interés los modelos de equilibrio calculados para la especiación química de metales traza en aguas anóxicas⁵ por ser éstas las de condiciones más próximas a las aguas costeras en el entorno de un vertido urbano.

En el presente trabajo se estudia la evolución de las concentraciones de Cu, Zn, Cd, Ni y Pb solubles en la zona de dilución de un vertido urbano en función de la salinidad. El comportamiento observado es explicado atendiendo a los efectos que el incremento de la fuerza iónica y la concentración de los iones mayoritarios puede producir sobre la especiación de los metales pesados. Además, se presentan las correlaciones respecto a nutrientes (ortofosfatos) en la misma zona, lo que permite dilucidar acerca del comportamiento conservativo o no de los metales estudiados.

PARTE EXPERIMENTAL

El área de estudio está localizada en la zona de dilución de un vertido urbano situado en la bahía de Las Palmas de Gran Canaria. El caudal aproximado es de 70 l/s descargados directamente sobre la línea de costa. Los puntos de muestreo se encuentran situados en una malla de 350 x 700 m. alrededor del punto de descarga, con distancias de separación de 50 m. en el eje x, y 100 m. en el eje y, coincidiendo éste con la línea de costa. La posición de cada punto ha quedado fijada mediante teodolitos instalados en tierra.

Las muestras han sido tomadas en los nudos de la red mediante botellas oceanográficas tipo Go-Flo de 5 litros de capacidad, recubiertas de materiales inertes que impiden la contaminación de las muestras, almacenándose posteriormente en frascos de polietileno.

Al objeto de efectuar posibles correcciones debidas al almacenaje de las muestras, los frascos fueron sometidos previamente a una operación de lavado realizándose pruebas antes y después de las determinaciones definitivas, obteniéndose resultados negativos por lo que puede concluirse que el proceso de almacenamiento no altera o desvirtúa las medidas analíticas efectuadas.

Posteriormente, se procedió al filtrado de las muestras en filtros tipo Nucleopore con tamaño de paso de 0.45 mm, previamente lavados con ácido. Para la determinación de los metales en disolución se ha seguido la técnica desarrollada por Danielsson y col.⁶ que utiliza APDC/DDDC como agentes complejantes y el freón como extractante orgánico manteniendo en disolución un pH de 4.5 mediante un tampón de ácido cítrico-citrato.

Al objeto de eliminar las posibles impurezas que puede introducir el ácido nítrico utilizado para romper el complejo APDC/metal en la fase orgánica, se redestila a baja temperatura. Para la realización de los análisis se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 603 y la precisión de las medidas para las distintas muestras entran dentro del rango previsto en las normas de APHA.AWWA.WPCF (American Public Health Association) en Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater⁷.

RESULTADOS Y DISCUSION

Resulta difícil modelar una distribución de concentraciones de metales pesados en aguas próximas a un vertido aunque por las características de la zona puede servir de pauta el comportamiento de dichos metales en aguas anóxicas por un lado, y el que siguen en proceso de mezcla en aguas naturales con agua de mar (variación creciente de salinidad) por otro⁸.

Así, es de esperar que se produzcan cambios notables en los equilibrios solubilidad —precipitación para metales traza en el límite de capa oxigenada/capa anóxica, equilibrios que están en buena medida controlados por la formación de bisulfuro— y/o polisulfurocomplejos, habiéndose observado que las concentraciones de Ni, Cd y Zn en el límite redox puedan sufrir disminuciones hasta de factores comprendidos entre 3 y 5^{9,10}.

Las distribuciones de concentración de los distintos metales estudiados, en función de la salinidad están representados en la Fig. 1-3, donde para cada metal se reflejan alrededor de 80 medidas. En dichas gráficas aparecen también las rectas teóricas del ajuste de datos junto con el coeficiente de correlación para cada una de ellas y la ecuación de dependencia metal-salinidad para cada caso, datos estos últimos que tienen especial relevancia en la interpretación de cada una de las distribuciones.

Al tratarse de un vertido urbano, se detectan rangos de valores esencialmente más altos que en otros tipos de aguas^{11,12}, observándose como comportamiento común en todas las distribuciones que los valores más altos de concentración de metal corresponden a las zonas de más baja salinidad, resultando lógico si tenemos en cuenta que éstas serán las más próximas al foco de vertido.

En cuanto a las características específicas de cada distribución cabe destacar los siguientes aspectos:

Cadmio y Cinc

La forma natural para el Cadmio en el medio ambiente es Cd⁺² y en el medio acuático puede seguir distintas vías: formación de precipitados insolubles en presencia de aniones selectivos (S⁼, SH⁻, etc.) o, en ausencia de ellos, adsorción sobre materia particulada y complejación con ligandos orgánicos.

Ello traería como consecuencia una disminución en la concentración de Cd disuelto en las aguas superficiales próximas al punto de mezcla. Sin embargo, y tal como se observa en la Fig. 1, en dicha zona la distribución de concentraciones muestra una correlación positiva con respecto a la salinidad.

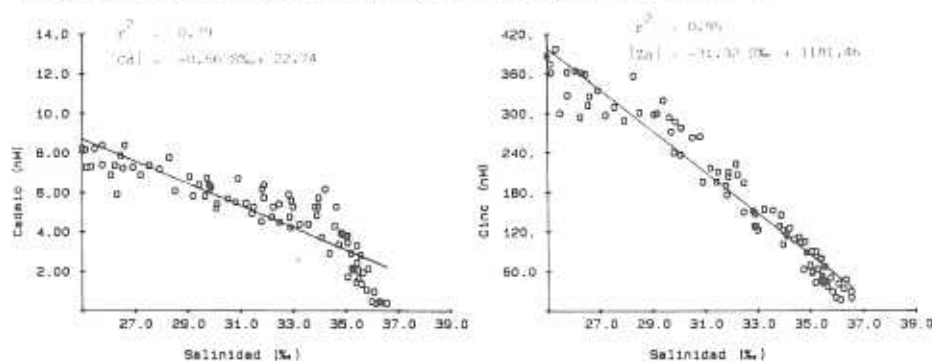


FIG. 1. Distribuciones de Cadmio y Zinc en función de la salinidad. Ecuaciones teóricas de dependencia y coeficientes de correlación.

Estos resultados, se interpretan en función de fenómenos competitivos con los anteriormente expuestos y descritos específicamente para el Cd; por un lado, pueden producirse procesos de desorción o desplazamiento de Cd^{2+} cambiante por Ca^{2+} o Mg^{2+} en la materia particulada y por otro la formación, en las condiciones de las aguas de vertido residual de clorocomplejos tipo $CdCl^+$ que son mucho más móviles y estables que los complejos orgánicos¹³.

En la zona del campo lejano que corresponde a los valores más elevados de salinidad y por lo tanto, con una composición de las aguas más cercana a las de las aguas oceánicas y no costeras, la distribución de concentraciones se explica ya sólo en términos de dilución y el comportamiento se aproxima al de un parámetro conservativo.

Este comportamiento «anómalo» del Cd queda reflejado en el valor tan bajo de r encontrado para su distribución.

Para el Zn podemos observar una conducta parecida, lo que es lógico si tenemos en cuenta las similares características químicas de ambos cationes, Zn^{2+} y Cd^{2+} , aunque el efecto es menos acusado que en el Cadmio.

Níquel y cobre

La Fig. 2 muestra las distribuciones de concentraciones encontradas para ambos metales y puede observarse cómo la conducta es similar, presentando particularmente el Ni un comportamiento en la mezcla o en el proceso de dilución casi ideal.

Aunque se ha descrito que la concentración y especiación del Ni depende de procesos competitivos tales como coagulación, precipitación, adsorción en óxidos de Fe-Mn, y complejación con ligandos orgánicos o inorgánicos¹³, la distribución de concentraciones en el área de estudio puede explicarse en términos de simple dilución y de un comportamiento conservativo. Estos resultados coinciden con los descritos por Brüggemann⁸ para el mismo metal en aguas anóxicas del Mar Báltico.

Para el cobre puede darse la misma explicación si bien una ligera disminución de la concentración en la zona de mezcla puede interpretarse en términos de formación de sulfatos insolubles.

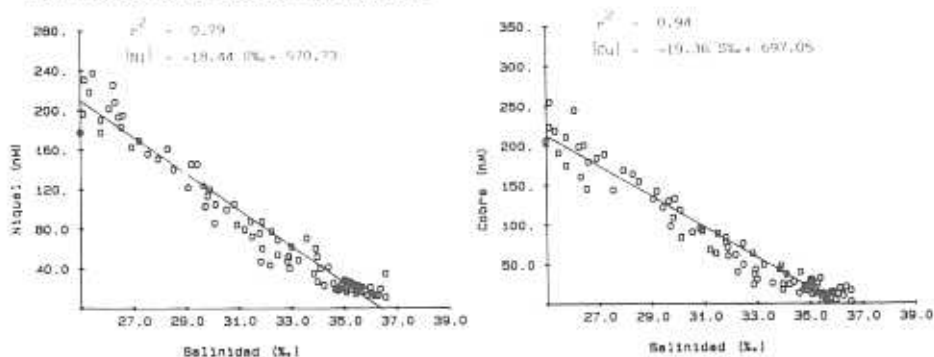


FIG. 2. Distribuciones de Níquel y Cobre en función de la salinidad. Ecuaciones teóricas de dependencia y coeficientes de correlación.

Plomo

La distribución observada para el plomo (Fig. 3) es completamente diferente de las anteriores y su comportamiento obedece probablemente a esquemas más complejos como demuestra el coeficiente de correlación $r^2 = 0.64$, para la recta de ajuste concentración de [Pb]-salinidad.

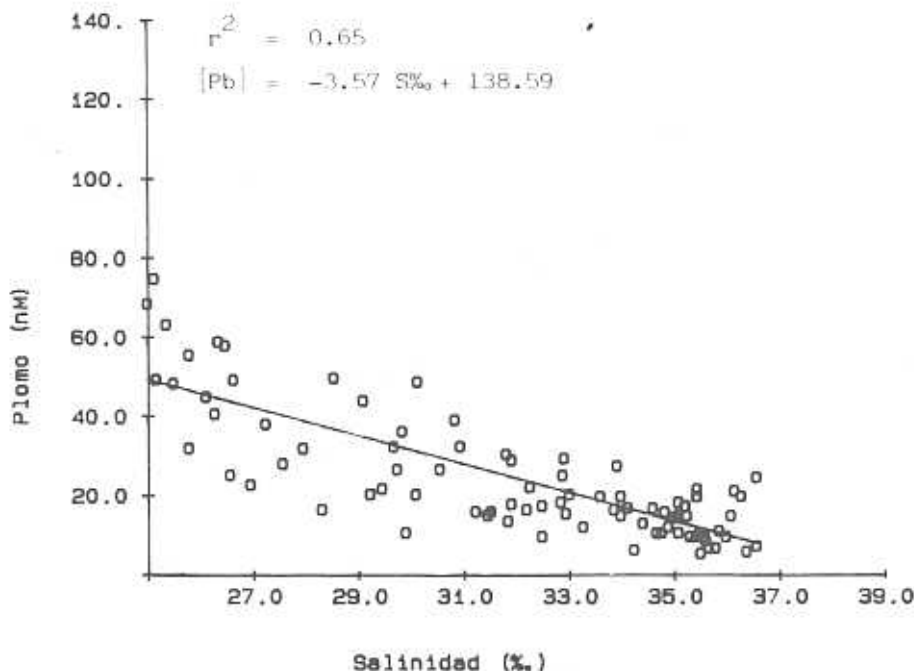


FIG. 3. Distribución de Plomo en función de la salinidad. Ecuación teórica de dependencia y coeficiente de correlación.

A tal distribución, que pone de manifiesto un carácter no conservativo para el plomo en el proceso de dilución y por lo tanto, un comportamiento no ideal en el proceso de mezcla, contribuyen entre otros, dos factores contrapuestos; por un lado, la tendencia del metal a asociarse a materia particulada, lo que llevaría a una correlación negativa con respecto a la salinidad en la zona próxima al vertido (donde abunda el material en suspensión), y por otro una fuente de entrada considerable por vía atmosférica dada la proximidad del área de muestreo a zonas de amplio tráfico, lo que llevaría a aumentar localmente las concentraciones de plomo.

Todo ello, produce una distribución más aleatoria, y menos secuencial que los casos anteriores.

Correlaciones con distribuciones de ortofosfatos

Para estudiar e interpretar el comportamiento de metales traza resulta de gran utilidad conocer la distribución de las concentraciones de ortofosfatos en el área de muestreo dado que se ha descrito una estrecha relación entre ambas especies¹¹.

Para confirmar la hipótesis de comportamiento de los metales estudiados se ha verificado una correlación entre las distribuciones de los mismos y la de PO_4^{-3} , realizada en un estudio previo¹⁵ y que tal como refleja la Fig. 4 muestra un comportamiento conservativo, lo que está de acuerdo con las características de esta especie en otras zonas¹¹.

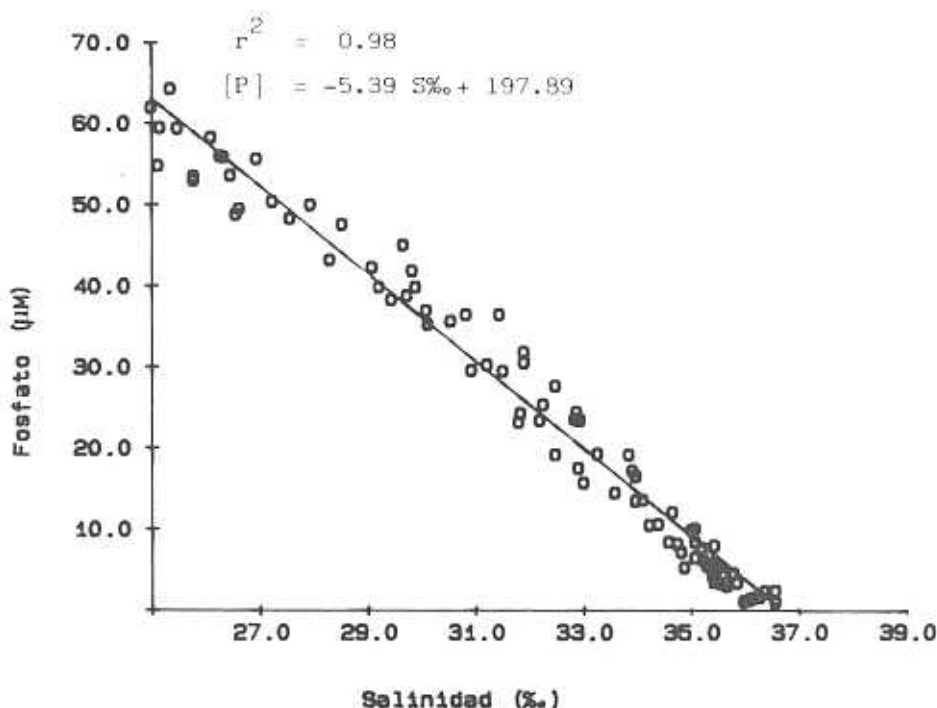


FIG. 4. Distribución de concentración de ortofosfatos en el área de muestreo en función de la salinidad.

Los resultados se expresan en la Fig. 5, donde se han representado las distribuciones de PO_4^{-3} - Ni por un lado y PO_4^{-3} - Cd por otro, por corresponder, dejando aparte el Pb por ser menos indicativo, a los dos casos extremos de comportamiento en los metales estudiados.

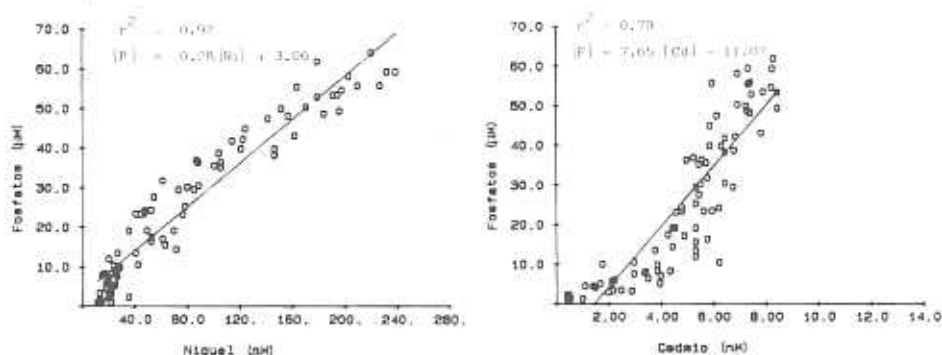


Fig. 5. Correlaciones cruzadas Niquel-Fosfatos y Cadmio-Fosfatos para el estudio del comportamiento conservativo. Ecuaciones de dependencia.

Como puede observarse, los resultados confirman las hipótesis realizadas, al mantenerse una estrecha relación lineal entre las especies que tienen un comportamiento conservativo (PO_4^{-3} - Ni, $r^2 = 0.92$) mientras que el ajuste es mucho peor para el caso del Cd, que estaba sometido a otros tipos de procesos en el área de mezcla.

CONCLUSIONES

En la zona de mezcla de un vertido urbano, el Ni esencialmente y, en menor medida el Cu, se comportan de forma casi ideal en el proceso de dilución presentándose como especie de carácter conservativo.

El Cd y el Zn, presentan correlaciones positivas con respecto a la salinidad, lo que indica la presencia de procesos de desorción, explicados para el caso del Cd en términos de formación de clorocomplejos tipo CdCl^+ solubles, competitivos estables y móviles. El comportamiento del Pb está influenciado por su afinidad a asociación con materia particulada y por el aporte externo de material.

Por último, se confirma la utilidad de evaluar la distribución de ortofosfatos, especie de carácter conservativo para la que los métodos analíticos desarrollados permiten una gran precisión en las medidas, para interpretar mediante las correlaciones adecuadas el comportamiento de metales traza en aguas costeras.

BIBLIOGRAFIA

1. PÉREZ-PEÑA, J.; HERNÁNDEZ-BRITO, J. J.; GONZÁLEZ-DÁVILA, M.; GELADO CABALLERO, M. D.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1989, 37, 63-73.
2. FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1980, 9, 219-224.

3. NÜRNBERG, H. W.; FREZENIUS, Z.: *Anal. Chem.*, 1983, 316, 557-563.
4. OBIOLS, J.; DEVESA, R.; SALAVET, J.: *Afinidad XLIV*, 1987, 409, 191-194.
5. MOREL, F. M.; WESTALL, J. C.; O'MELIA, C. R.; MORGAN, J. J.: *Environ. Sci. Technol.*, 1975, 9, 717-770.
6. DANIELSON, L. G.; MAGNUSSON, B.; WESTERLUND, S.: *Anal. Chim. Acta.*, 1979, 90, 47-57.
7. GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R.; CLESCERI, L. S.: en *Standard Methods for the Determination of Water and Wastewater* 16ª ed.; Ed. APHA, AWWA, WPCF; Washington, D. C. 1985.
8. BRÜGMANN, L.: *Marine Chemistry*, 1988, 23, 425-440.
9. KREMLING, K.: *Marine Chemistry*, 1983, 13, 87-108.
10. EMERSON, S.; JACOB, L.; TEBB, B. en *Trace Metals in Seawater*; Ed. Wong, C. S. et al. Plenum, New York, 1983.
11. BALLS, P. W.: *Continent. Shelf. Res.*, 1987, 7, 685-698.
12. VEATS, P. A.; CAMPBELL, J. A.: *Marine Chemistry*, 1983, 12, 43-58.
13. MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. en *Heavy Metals in Natural Waters*; Springer-Verlag: New York, 1984.
14. BALLS, P. W.: *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 1985, 20, 717-728.
15. PÉREZ-PEÑA, J.; HERNÁNDEZ BRITO, J. J.; GONZÁLEZ-DÁVILA, M.: *Proceeding of Symposium «Chemistry of the Mediterranean»*, Yugoslavia, 1988.

Trabajo recibido en julio de 1989

Aceptado en agosto de 1989