

APLICACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EN EL MEDIO MARINO

Fatiha Oudghiri¹, M^a Rocío Rodríguez Barroso²

¹Université de la Réunion, Unité Mixte Processus Infectieux en Milieu Insulaire Tropical, Plateforme Technologique CYROI, 94791 Sainte Clotilde, France.

²Departamento Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Edificio CASEM, Polígono Río San Pedro, s/n, España.

Abstract

One of the most challenging environmental issues in pollution incidents is to quickly obtain analytical data in order to evaluate possible mitigation, remedial, and compensatory measures to manage the negative impact on a specific area. Thus, predictive or screening tools are gaining importance because they are able to estimate the quality or contamination levels of certain environmental scenarios in short periods of time, for example, in environmental monitoring plans for coastal systems, riverbeds, and so on.

The aim of the present study is to apply the novel technique in the process of monitoring coastal and estuarine sediments. For this purpose the first objective of the present study was to assess the applicability of thermogravimetric analysis (TGA), ATR-FTIR spectroscopy and the hyphenated technique TGA-FTIR as alternative tools for simultaneous screening of the physico-chemical analysis and pollution levels in marine sediments. The results of this study has confirmed that these methods offers a series of advantages over other standard methods of analysis such since, it allows monitoring of an area with low costs, reduced time requirements and with little equipment.

Keywords: Novel technique, Marine sediments, TGA-FTIR, Screening.

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los contaminantes presentes en las zonas marinas costeras y portuarias tienen un origen antropogénico, debi-

do a la presión humana, urbanización turismo, agricultura, pesca, transporte marítimo, e industria.

Actualmente, uno de los principales retos en la ciencia aplicada a la protección del medio ambiente es la evaluación rápida de los posibles niveles de contaminación en los ecosistemas ante un determinado accidente ambiental. Esta disponibilidad de datos objetivos en un corto espacio de tiempo permitiría la toma de decisiones y el establecimiento de posibles medidas paliativas, reparadoras y compensatorias para minimizar su impacto negativo.

En este sentido las herramientas de preselección están adquiriendo mayor relevancia ya que pueden ser capaces de estimar la calidad o los niveles de contaminación de determinados escenarios ambientales en cortos periodos de tiempo. Las técnicas de análisis instrumental como puedan ser los análisis termogravimétricos (ATG) acoplados con espectrometría de infrarrojo (FTIR) están teniendo mucho éxito como herramienta predictiva y alternativa a la caracterización mediante métodos estandarizados de sustratos sólidos, como pueden ser los sedimentos de zonas de estuarios con mayor influencia de contaminación antropogénica. Estas técnicas presentan una serie de ventajas, en comparación con los métodos tradicionales de análisis, ya que permiten identificar y estimar cuantitativamente compuestos químicos en los sedimentos de una forma rápida, con poca cantidad de muestra y sin pretratamientos de las mismas.

METODOLOGÍA

Los análisis físico-químicos de los sedimentos marinos procedentes de los puertos de Cádiz se llevaron a cabo siguiendo los métodos estándar [1,2,3,4].

Los análisis ATG-FTIR se llevaron a cabo mediante un analizador termogravimétrico acoplado con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utilizando el método desarrollado por Oudghiri et al., 2016 [5].

La evaluación del grado de contaminación también se realizó mediante el índice de carga contaminante (PLI). Este último ha sido ampliamente utilizado para evaluar el nivel de contaminación y polución en sedimentos costeros y estuarinos. Un valor de PLI > 1

76 indica la presencia de contaminación mientras que $PLI < 1$ indica la ausencia de contaminación por metales. La ecuación utilizada para calcular el PLI fue desarrollada por Tomlinson et al., 1980 [6].

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}$$

donde CF es el factor de contaminación, n el número de elementos analizados.

Un material de referencia de sedimento marino PACS-2, procedente del puerto de Esquimalt y certificado por el Consejo Nacional de Investigación de Canadá, ha sido utilizado para la verificación del método.

DISCUSIÓN / CONCLUSIONES

Las curvas de análisis termogravimétrico (ATG) y su primera derivada (DTG) durante la degradación térmica de muestras de sedimentos a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ se presentan en la *Figura 1*. La curva ATG está caracterizada por dos etapas que ocurren en los rangos de temperatura de $200\text{--}650^\circ\text{C}$ y $650\text{--}900^\circ\text{C}$. La primera pérdida de peso está relacionada principalmente con la descarboxilación de compuestos orgánicos y la deshidroxilación de minerales arcillosos, mientras que la segunda pérdida corresponde a la volatilización de carbonatos (Oudghiri et al., 2014). Los valores calculados de ATG se resumen en la Tabla 1.

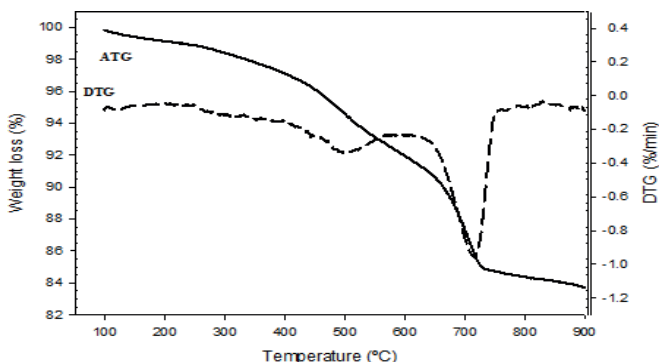


Figura 1. Curvas ATG y DTG durante la degradación térmica de sedimentos.

Se propone una representación gráfica (*Figura 2*) para predecir la contaminación por metales pesados en los sedimentos portuarios. Para este propósito, se obtuvieron los resultados del análisis termogravimétrico de 14 muestras de sedimento, y se seleccionaron dos rangos de temperatura (W_1 , pérdida de peso (%) en el intervalo 200–650°C y W_2 , pérdida de peso (%) en el intervalo 650–900°C) (*Tabla 1*) como representativos de las posibles características singulares de los sedimentos. Las muestras con mayores valores de W_1 se caracterizaron por una prevalencia de la fracción fina y elevado contenido de metales, mientras que las muestras con mayores valores de W_2 destacan por presentar una composición predominantemente arenosa, y, en general, un bajo contenido de metales, puestos de manifiesto a través del índice de carga de contaminación (PLI). este tipo de diagramas se ha mostrado como una herramienta útil para estimar cualitativamente el grado de contaminación de los sedimentos marinos afectados por vertidos antropogénicos. [7].

Tabla 1: Pérdidas de peso correspondientes a ambos rangos de temperatura (°C) en los sedimentos analizados.

<u>Stations</u>	ΔW_1 (%) (200–650°C)	ΔW_2 (%) (650–900°C)	<u>W_{total}</u> (%) (200–900°C)
S1	8.97	11.10	20.07
S2	8.31	10.79	19.1
S3	9.08	10.99	20.07
S4	8.20	11.56	19.76
S5	8.48	11.37	19.85
S6	5.72	8.66	14.38
S7	8.80	10.98	19.78
S8	7.56	10.94	18.5
S9	7.87	10.88	18.75
S10	9.21	10.83	20.04
S11	3.17	9.59	12.76
S12	8.71	9.13	17.84
S13	8.71	11.40	20.11
S14	8.53	6.90	15.43
PACS-2	7.16	2.77	9.93

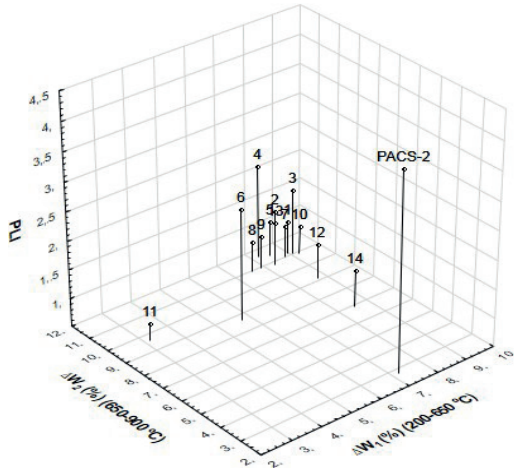


Figura 2. Representación 3D (% W1 (200-650°C), %W2 (650-900°C), PLI) de zonas contaminada utilizando W1 (200-650°C), %W2 (650-900°C y índice de carga contaminante (PLI).

Los análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) (Figura 3), demostraron ser una herramienta alternativa para la detección simultánea de los compuestos orgánicos y carbonatos en sedimentos, tales como carbono orgánico, arcillas y los grupos carboxilatos (COO^-), donde pueden unirse los contaminantes metálicos.

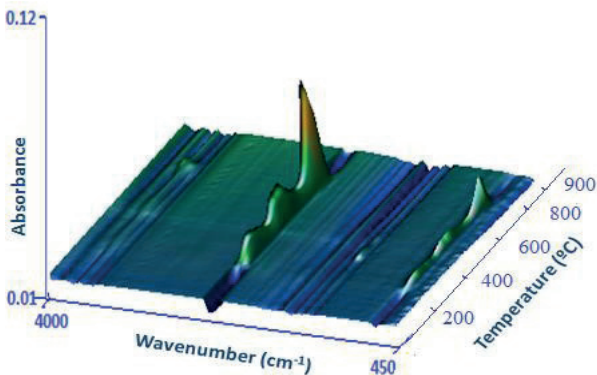


Figura 3. Espectros FTIR tridimensionales de gases emitidos

La técnica ATG-FTIR se ha demostrado como una herramienta útil para la detección simultánea, rápida y fiable del grado de contaminación de estos sedimentos. Además, permite una estimación indirecta de los parámetros físico-químicos en un corto período de tiempo y con una reducción en el costo económico en reactivos y otros consumibles.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H.E. Gaudette, W.R. Flight, L. Toner, D.W. Folger, An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments, *J. Sediment. Petrol.* 44 (1974) 249–253.
- [2] APHA-AWA-WCPF, American Public Health Association Water Works Association and Water Pollution Control Federation: Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed. Washington, DC, 1992.
- [3] M. Wiesmann, K. Nehring, *Agrikulturchemisches Praktikum*, Paul Parey, Berlin, 1951.
- [4] U. Förstner, G.T.W. Wittmann, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Singer-Verlag, Berlin, 1983.
- [5] Tomlinson, D. C., Wilson, J. G., Harris, C. R. and Jeffery, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeruntersuchungen*, 33, 566–575.
- [6] F. Oudghiri, N. Allali, J.M. Quiroga, M.R. Rodríguez-Barroso, 2016. TG-FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment. *Infrared Physics & Technology*, 78, 268–274.
- [7] F. Oudghiri, J.L. García-Morales, N. Allali, M.R. Rodríguez-Barroso, Investigation on possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis, *Int. J. Environ. Res.* 8 (2014) 1093– 1104.