

VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016)
VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem



Efecto de las nanopartículas de magnetita en el comportamiento de metales pesados en suelos contaminados

Effect of magnetite nanoparticles on heavy metals behavior in contaminated soils

Javier Pérez-Esteban¹, Bibiana Caballero-Mejía², Alberto Masaguer¹, Ana Moliner^{1*}

¹ Dpto. de Producción Agraria, Unidad de Edafología. ETSI Agraria, Alimentaria y de Bio-sistemas.

Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Complutense s/n 28040 Madrid. ana.moliner@upm.es

² Facultad de Ciencias, Escuela de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia (Medellín)

Resumen

En los últimos años se ha propuesto la aplicación de nanopartículas de hierro y otros óxidos metálicos como adsorbentes para la retención de metales pesados en suelos y aguas. Entre estas, las nanopartículas de magnetita pueden separarse fácilmente del suelo mediante la aplicación de un campo magnético externo, permitiendo la recuperación de sus metales asociados. Este trabajo pretende conocer el efecto de la aplicación de nanopartículas de magnetita y su separación magnética en la reducción del contenido en metales (Cu, Pb, Zn) y As en suelos contaminados. Se incubaron muestras de tres suelos mineros, con diferentes dosis de nanopartículas de magnetita (0, 25 y 50 g kg⁻¹) y diferente contenido de humedad (seco y capacidad de campo). Se evaluó también el efecto del tiempo de contacto entre el suelo y la magnetita a lo largo de 15, 30 y 45 días. Se separaron las diferentes fracciones utilizando un electroimán y se determinaron en ellas los contenidos totales de metales mediante ICP-OES. La magnetita aplicada consiguió separar con el campo magnético una importante cantidad de suelo y reducir considerablemente la concentración de metales, especialmente con la dosis más alta y a capacidad de campo. El tiempo de contacto no produjo efectos significativos. La utilización de nanopartículas de magnetita y su separación magnética podría resultar útil para reducir los niveles de contaminación por metales en el suelo.

Palabras clave: contaminación, metales pesados, arsénico, magnetita, nanopartículas.

Abstract

In recent years it has been proposed the application of nanoparticles of iron and other metallic oxides as sorbents for the retention of heavy metals in soil and water. Among these, magnetite nanoparticles can be easily separated from soil by an external magnetic field, allowing for the recovery of their associated metals. This work aims to study the effect of the application of magnetite nanoparticles and their magnetic separation on the reduction of metals (Cu, Pb, Zn) and As content in contaminated soils. Samples collected from three mine soils were incubated with magnetite nanoparticles at different application rates (0, 25 and 50 g kg⁻¹) and with different moisture (dry and at field capacity). The effect of contact time between soil and magnetite was also evaluated along 15, 30 and 45 days. Different fractions were separated using an electromagnet and total content of metals was determined in them by ICP-OES. The magnetite managed to separate with the magnetic field an important amount of soil and to considerably reduce metals concentration, especially at the highest application rate and at field capacity. Contact time did not produce significant effects. The use of magnetite nanoparticles and their magnetic separation can be a useful tool for the reduction of metal contamination levels in soils.

Keywords: contamination, heavy metals, arsenic, magnetite, nanoparticles.

Introducción

Los suelos procedentes de explotaciones mineras suelen presentar elevados niveles de contaminación por metales pesados, lo que afecta gravemente a la vegetación y supone un riesgo para la salud humana y animal y de lixiviación de metales a las aguas subterráneas. Es necesario aplicar técnicas efectivas y respetuosas con el medio ambiente para reducir la concentración de metales y recuperar estos suelos.

La nanotecnología proporciona nuevos tipos de materiales sin las limitaciones que tienen otros materiales convencionales. Estos nanomateriales tienen dimensiones menores de 100 nm, presentando a esta escala nanométrica un significativo cambio en sus propiedades físicas, químicas y biológicas, además de una mayor superficie específica [1], [2]. Las nanopartículas de hierro de valencia cero y óxidos metálicos, como los óxidos de hierro, manganeso, aluminio, titanio, magnesio y cerio, se consideran adsorbentes prometedores para la eliminación o inmovilización de metales pesados y otros contaminantes en suelos y aguas, debido a su gran superficie de adsorción y a su alta reactividad [2].

La magnetita es un mineral constituido por Fe(II) y Fe(III) que se encuentra de manera natural en la litosfera o producida por la reducción incompleta de los compuestos de Fe(III) o por procesos biogénicos [3]. Es ferrimagnética a temperatura ambiente, por lo que se ve fuertemente atraída por los campos magnéticos. Las nanopartículas de magnetita pueden volverse superparamagnéticas debido a su pequeño tamaño, lo que les hace responder a un campo magnético externo permitiendo así una fácil separación y recuperación por un campo magnético de bajo gradiente [2].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la aplicación de nanopartículas de magnetita y su separación magnética en la reducción del contenido en metales (Cu, Pb, Zn) y As en suelos contaminados de origen minero.

Material y métodos

Se han utilizado muestras de tres suelos contaminados de explotaciones mineras:

Antigua Pilar (Colmenarejo, Madrid), Cuesta de la Plata (Bustarviejo, Madrid) y Cabezo Rajao (La Unión, Murcia). Las muestras fueron recogidas de los 20 cm superficiales en varios puntos alrededor de la escombrera de las minas. En el laboratorio se homogeneizaron, secaron al aire y tamizaron a < 2 mm. En estas muestras iniciales se determinó la textura, pH y conductividad eléctrica (CE) en extracto 1:2,5 (p/p) y la concentración total de metales (Fe, Cu, Pb, Zn) y As mediante digestión con *aqua regia* en microondas y medición en ICP-OES (Tabla 1).

Tabla 1 – Propiedades de los suelos contaminados y de la magnetita

Propiedades	Colmenarejo	Bustarviejo	La Unión	Magnetita
Arcilla (%)	7,1	2,5	10,8	-
Arena (%)	79,3	82,4	73,9	-
Textura	Arena franca	Arena franca	Franco arenosa	-
pH	5,8	3,6	4,6	6,84
CE (dS m ⁻¹)	0,05	0,16	3,42	1,38
Fe (mg kg ⁻¹)	30419	131758	83734	(54%)
As (mg kg ⁻¹)	2795	7445	287	<ld
Cu (mg kg ⁻¹)	2838	2227	356	755
Pb (mg kg ⁻¹)	127	2811	7191	178
Zn (mg kg ⁻¹)	240	10292	9825	118

Para realizar el ensayo, en botes de centrifuga se añadieron 10 g de cada muestra de suelo y se mezclaron con nanopartículas de magnetita de 20-30 nm (IoLiTec nanomaterials) en tres dosis diferentes (0, 25 y 50 g kg⁻¹). Las mezclas se prepararon tanto en seco como a capacidad de campo (CC) para comprobar el efecto de la humedad. También se evaluó el efecto del tiempo de contacto entre el suelo y la magnetita mediante la incubación de las muestras durante 15, 30 y 45 días. Todos los tratamientos se realizaron por triplicado. Tras la incubación de las muestras, éstas se secaron y se determinó el pH y la CE. Se procedió a la separación de las partículas magnetizadas utilizando un electroimán (solenoides TDS-F06A) conectado a un generador de corriente continua a 6,6 V y aplicando varias pasadas hasta que ya no se adherían más partículas al imán. Se recogieron y pesaron la fracción adherida al imán y la remanente en el suelo, determinando en ellas el contenido total en metales.

Resultados y discusión

La Tabla 2 muestra la cantidad de suelo extraído con el electroimán en cada uno de los tratamientos.

Tabla 2 – Peso de la fracción extraída con el imán (% de suelo inicial) después de incubación en 2 estados de humedad. Promedio de los tres tiempos de incubación

Suelo	Magnetita g/kg suelo	Seco	CC
		%	%
Colmenarejo	0	0,5	0,4
	25	31,6	41,4
	50	41,6	68,6
Bustarviejo	0	16,9	19,5
	25	50,2	66,1
	50	60,3	77,6
La Unión	0	2,6	3,2
	25	39,5	61,6
	50	57,8	85,2

En el suelo de Bustarviejo una importante cantidad de partículas quedó adherida al imán incluso sin añadir magnetita, lo que puede deberse a un alto contenido en minerales ferrimagnéticos. Este suelo contiene una elevada concentración total de Fe (Tabla 1), que podría provenir de óxidos y otros minerales de Fe con alta o moderada susceptibilidad magnética positiva, como magnetita, maghemita, hematita, goetita, pirrotita o siderita, y por tanto, capaces de ser atraídos por campos magnéticos de baja intensidad [3], [4]. En cambio, en los otros dos suelos el imán no consiguió separar cantidades tan grandes. No obstante, al añadir magnetita, en todos los suelos se consiguió extraer una gran cantidad de material, especialmente cuando se añadía en dosis más altas y con el suelo a capacidad de campo, llegando a separar hasta un 85% en peso. Se observó también que la mayoría de las partículas atraídas por el imán pertenecían a las fracciones más finas, donde abundan los óxidos de Fe y otros minerales magnetizables, aunque en los tratamientos en húmedo se consiguió atraer algunas partículas más gruesas, posiblemente debido a que la humedad permitió distribuir con mayor uniformidad la magnetita, recubriendo con ella dichas partículas. El tiempo de contacto no influyó en el peso de muestra atraída por el imán.

En las Figuras 1 y 2 se observa que en los tratamientos sin magnetita de los suelos de Colmenarejo y de La Unión, donde no

se llegó a separar cantidades importantes de material con el imán (Tabla 2), la concentración final de metales (Cu, Zn y Pb) y As se mantuvo generalmente similar a la inicial, excepto el Pb en Colmenarejo. En cambio, en el suelo de Bustarviejo sin la adición de magnetita sí se consiguió reducir el contenido en metales. Los metales retirados podrían pertenecer a la fracción adsorbida en la superficie de óxidos de Fe o de otros minerales ferrimagnéticos existentes de forma natural en este suelo.

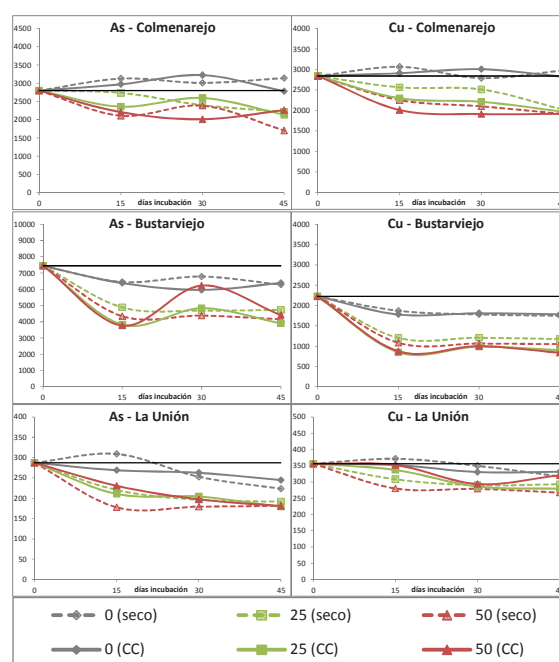


Figura 1 – Concentración de As y Cu (mg kg^{-1}) en la fracción remanente en el suelo tras aplicar el electroimán.

La aplicación de nanopartículas de magnetita potenció sustancialmente la retirada de metales de todos los suelos estudiados, dejándolos con una concentración considerablemente menor que la inicial. La magnetita añadida podría haber adsorbido los metales en su superficie, o recubrir partículas del suelo con metales asociados, permitiendo así su separación magnética. En las muestras en seco, la concentración final de metales fue ligeramente inferior al aplicar la dosis más alta de magnetita (50 g kg^{-1}) que con la dosis baja (25 g kg^{-1}). Sin embargo, en las muestras con humedad a capacidad de campo, no se apreciaron importantes diferencias entre las dosis de magnetita. Un mayor contenido de humedad permitió alcanzar concentraciones ligeramente

más bajas en algunos casos, aunque con una escasa diferencia. Sin embargo, si se

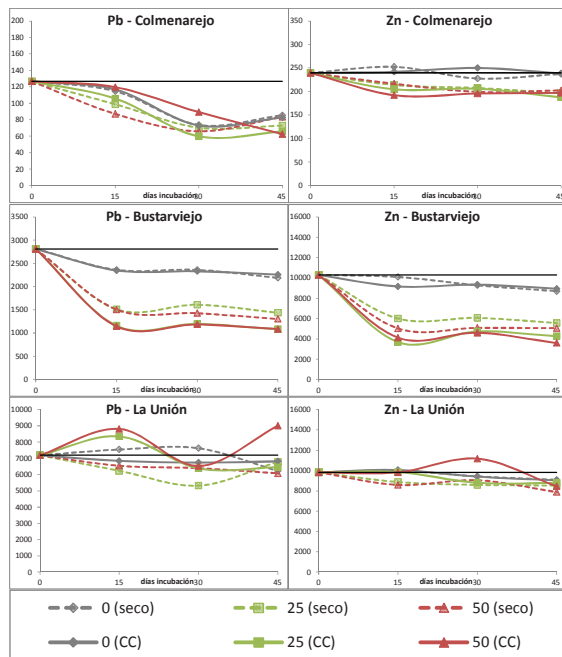


Figura 2 – Concentración de Pb y Zn (mg kg^{-1}) en la fracción remanente en el suelo tras aplicar el electroimán.

considera el mayor peso de material extraído con el imán a capacidad de campo (Tabla 2), la cantidad total de metales retirada aumentó considerablemente con el contenido de humedad. No se apreció que el tiempo de contacto entre el suelo y la magnetita afectara a la concentración final de metales. La concentración de otros metales pesados (Fe, Ag, Cd, Co, Mn) no mostrados en estas gráficas también se redujo con la adición de magnetita y su separación magnética, mientras que otros como el Ni y el Cr aumentaron debido al alto contenido de estos metales presente en la magnetita y su liberación en el suelo.

Conclusiones

Los resultados de este estudio demuestran que la utilización de nanopartículas de magnetita y su posterior separación magnética puede resultar una herramienta muy útil para reducir los niveles de contaminación por metales pesados y As en suelos afectados por la actividad minera. Incluso, en algunos suelos contaminados de elevada susceptibilidad magnética podrían retirarse estos contaminantes sin la adición de magnetita o aplicada en dosis muy pequeñas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Marimar Albarrán y al Dpto. de Medio Ambiente del INIA por la utilización del ICP-OES. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CTM201347874-C-1R).

Referencias bibliográficas

- [1] Cundy, A., Hopkinson, L, Whitby, R, 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 400: 42–51.
- [2] Qu, X, Alvarez, PJJ, Li, Q, 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *WATER RESEARCH* 47: 3931–3946.
- [3] Bautista, F, Cejudo-Ruiz, R, Aguilar-Reyes, B, Gogichaishvili, A, 2014. El potencial del magnetismo en la clasificación de suelos: una revisión. *BOLETÍN DE LA SOCIEDAD GEOLÓGICA MEXICANA* 66 (2): 365–376.
- [4] Sierra, C, Martínez-Blanco, D, Blanco, JA, Gallego, JR, 2014. Optimisation of magnetic separation: A case study for soil washing at a heavy metals polluted site. *CHEMOSPHERE* 107: 290–296.