

Utilización de nanopartículas de magnetita en la descontaminación de suelos afectados por actividad minera

Use of magnetite nanoparticles for decontamination of soils affected by mine activity

Javier Pérez-Esteban¹, Bibiana Caballero-Mejía², Inés Sanchís¹, 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

La aplicación de nanopartículas de Fe a suelos contaminados por metales pesados y metaloides ha sido ampliamente propuesto para su inmovilización en suelos. Basado en el uso de nanopartículas de hierro en aguas y efluentes contaminados por metales pesados y metaloides para luego separar las partículas mediante imanes, se está empezando a ensayar la utilización de esta técnica en suelos. En este estudio se utilizaron 2 suelos de la Comunidad de Madrid, 2 dosis de nanopartículas de magnetita (5 y 10%), 3 niveles de humedad (seco, capacidad de campo y saturación) y 4 periodos de incubación (4, 10, 20 y 40 días). Después de cada periodo, se secaron las muestras y se separó una fracción atraída por un electroimán. Se determinó Cu y Zn en el suelo restante. Se observó que el imán atraía cantidades relativamente altas de suelo y que la cantidad de Cu y Zn en el suelo disminuía. Se observó que al incrementar la cantidad de magnetita que se añadía, el nivel de humedad y el tiempo de incubación, también aumentaba la reducción de metales en suelos por lo que estas 3 variables se puede modificar para optimizar la extracción de metales en suelos contaminados.

Palabras clave: nanopartículas, magnetita, metales pesados, metaloide, suelo contaminado

Abstract

The application of Fe nanoparticles to soils contaminated by heavy metals and metalloids has been widely proposed for its immobilization in the soil. Due to the utilization of iron nanoparticles in heavy metal and metalloids contaminated waters, to later separate the particles by means of magnets, the use of this technique in soils is beginning to be tested. In this study, 2 soils from the Community of Madrid, 2 doses of magnetite nanoparticles (5% and 10%), 3 moisture levels (dry, field capacity and saturation) and 4 incubation periods (4, 10, 20 and 40 days) were used. After each period, the samples were dried and the fraction attracted by an electromagnet was separated. Cu and Zn were determined in the remaining soil. It was observed that the magnet attracted relatively high amounts of soil and that the amount of Cu and Zn in the soil decreased. It was observed that increasing the amount of magnetite added, the humidity level and the incubation time, also increased the reduction of metals in soils. For this reason, these variables can be modified in order to optimize the extraction of metals from soils.

Keywords: nanoparticles, magnetite, heavy metals, metalloids, contaminated soil

Introducción

La actividad minera ha dejado tras su abandono elevadas cantidades de pasivos, con cantidades elevadas de metales pesados y arsénico que afectan a los suelos y la vegetación de zonas aledañas. Una forma de remediación de dichos suelos ha sido la excavación de los terrenos contaminados para su tratamiento, lo que resulta medioambientalmente destructivo y caro. Alternativamente existen otras técnicas menos destructivas que a menudo implican largos periodos de tiempo como puede ser la fitorremediación. Existen diversas técnicas de fitorremediación en función de cómo y en qué parte de la planta se acumulan los metales. Además, no todas las plantas son capaces de adsorber todos los metales de la misma forma y en ocasiones se utilizan compuestos químicos o la misma actividad microbológica para que los metales y metaloides estén más disponibles [1,2]. Paralelamente se desarrollan técnicas para descontaminar aguas, y una de dichas técnicas es la utilización de nanopartículas basadas en óxidos de Fe. El uso de nanopartículas magnéticas (MNP) como materiales adsorbentes para abordar problemas ambientales ha recibido una atención creciente debido a su capacidad de adsorción de iones metálicos y arsénico y su fácil separación de soluciones acuosas usando un imán siendo adecuado para extraer selectivamente iones de metales pesados de aguas residuales o efluentes industriales [3,4,5]. Su uso para la separación de metales pesados en suelos contaminados no está tan extendido, pero podemos encontrar algunos estudios que utilizan nanopartículas de magnetita que tiene su superficie modificada (Shipley et al. 2011; Fan et al. 2016).

El objetivo de este trabajo fue investigar la capacidad de las nanopartículas de magnetita para adsorber los metales y metaloides presentes en suelos contaminados y su retirada del suelo mediante electroimanes.

Materiales y métodos

Se han utilizado muestras de dos suelos contaminados de explotaciones mineras de la Comunidad de Madrid con características muy distintas. El muestreo se realizó en los 20 cm superiores de antiguas escombreras tomando 10 submuestras para obtener una muestra compuesta. Posteriormente en el laboratorio las 10 submuestras se mezclaron, se homogenizaron, se secaron al aire y se pasaron por un tamiz de 2 mm. En dichas muestras se determinó la textura, pH y conductividad eléctrica (CE) en extracto 1:2,5 (p/p) y se hizo un fraccionamiento de metales pesados en los suelos [8]. También se determinó la concentración total de metales (Cu y Zn) mediante digestión con *aqua regia* en microondas y medición en ICP-OES (Tabla 1).

El ensayo se llevó a cabo en botes de centrífuga añadiendo 10 g de muestra de suelo y tres dosis diferentes de nanopartículas de magnetita (0, 5% y 10%) de 20-30 nm (IoLiTec nanomaterials). Las mezclas se prepararon con 3 niveles de humedad diferentes (0, capacidad de campo (CC) y saturación (S) 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 4, 10, 20 y 40 días. Todos los tratamientos se realizaron por triplicado. Se prepararon 12 repeticiones de cada tratamiento para poder sacrificar 3 repeticiones cada periodo de incubación. Finalizado el periodo de 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 (solenóide 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

A continuación (Tabla 1) se muestran las características de los suelos utilizados en el ensayo. Se trata de suelos con textura gruesa, de pH ácido y sin problema de sales

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

Propiedades	Colmenarejo	Bustarviejo	Magnetita
Arcilla (%)	7,1	2,5	-
Arena (%)	79,3	82,4	-
Clase textural	Arena franca	Arena franca	-
pH	5,8	3,6	6,84
CE (dS m ⁻¹)	0,05	0,16	1,38

Respecto a la distribución de metales en las distintas fracciones del suelo se observa que el Cu en el suelo de Bustarviejo (Tabla 2) se encuentra presente principalmente en la fracción residual (mas del 50%), que es la mas inerte, y en la fracción unido a óxidos de hierro por lo que podría ser susceptible de ser retirado del suelo por un imán, incluso sin la adición de la magnetita. Sin embargo, en el suelo de Bustarviejo está principalmente en la fracción residual y prácticamente la misma cantidad está asociada a la materia orgánica y a los óxidos de hierro.

Tabla 2 – Fraccionamiento de Cu en los suelos (mg kg⁻¹)

	Colmenarejo	Bustarviejo
Soluble	4,17	1,12
Intercambiable	279	10,3
Soluble al ácido	376	4,83
Unido a óxidos de hierro	1844	43,0
Unido a materia orgánica	408	35,6
Residual	636	1684
Suma de fracciones	3547	1779
Total	3202	2496

Por otra parte, el Zn en el suelo de Colmenarejo (Tabla 3) está en las fracciones más lábiles, aunque en bajas concentraciones, siendo la fracción unida a los óxidos de hierro la mayoritaria. Por otra parte, en el suelo de Bustarviejo el Zn está presente en concentraciones elevadas, principalmente en la fracción residual.

Tabla 3 – Fraccionamiento de Zn en los suelos (mg kg⁻¹)

	Colmenarejo	Bustarviejo
Soluble	0,35	1,99
Intercambiable	4,81	6,02
Soluble al ácido	1,2	2,0
Unido a óxidos de hierro	31,2	50,4
Unido a materia orgánica	12,6	55,3
Residual	183	9156
Suma de fracciones	233	9272
Total	239	11486

Al separar la la fracción atraída por el electroimán, se retira la magnetita y supuestamente los óxidos de hierro presentes en el suelo. Ambas fracciones pueden tener metales adsorbidos, ya sea porque inicialmente estaban asociados a los óxidos de hierro, o porque se han transferido durante el periodo de incubación.

Al observar los datos referentes al Cu que queda sin retirar en el suelo de Bustarviejo (Tabla 4), vemos en primer lugar que ya desde el principio hay una disminución importante de Cu en los primeros días con respecto al inicial y esa disminución continua suavemente durante el periodo de incubación. A mayor cantidad de magnetita, la retirada de Cu es también mayor. En cuanto al efecto de la humedad, se observa que hay una ligera disminución, pero aún así, a valores de humedad más elevados, se retiran cantidades ligeramente superiores de Cu con ambas concentraciones de magnetita.

Tabla 4. Concentración de Cu mg kg⁻¹ en el suelo de Bustarviejo después de separar la fracción imantada

t (día)	Suelo seco		Capacidad de campo		Saturación	
	% magnetita		% magnetita		% magnetita	
	5	10	5	10	5	10
4	1595	1516	1580	1416	1517	1297
10	1519	1387	1518	1304	1489	1365
20	1455	1342	1907	1409	2240	1615
40	1411	1331	1266	1247	1245	1492

El Zn se encuentra abundantemente en el suelo de Bustarviejo (Tablas 3 y 5), aunque mayoritariamente en la fracción residual. En este caso se observa claramente el efecto del tiempo de incubación disminuyendo casi a la mitad la concentración de Zn en el suelo. Incluso en seco la concentración disminuye con el tiempo de incubación. Dado que en estas

condiciones la transferencia de metales a los óxidos de hierro es bastante improbable, el mecanismo es posiblemente a través de la imantación de las partículas que contenían Zn de forma adsorbida. En condiciones de saturación, el tratamiento con la dosis elevada de magnetita tiene menor capacidad de extracción de Zn. Posiblemente, en condiciones de saturación, el Fe(III) de la magnetita se reduce a Fe(II), disminuyendo la capacidad de imantar partículas colindantes.

Tabla 5. Concentración de Zn mg kg⁻¹ en el suelo de Bustarviejo después de separar la fracción imantada

t días	Suelo seco		Capacidad de campo		Saturación	
	% magnetita		% magnetita		% magnetita	
	5	10	5	10	5	10
4	11035	10862	10539	10555	10659	8512
10	10968	10713	10535	9006	10712	9143
20	9147	8945	9536	7460	9707	8449
40	7553	6741	7508	7485	7470	7873

En el suelo de Colmenarejo el Cu disminuye en los primeros días de incubación, incluso en el suelo seco. Parece indicar que se retira todo el Cu asociado inicialmente a los óxidos de hierro. A partir la dosis de magnetita y el grado de humedad tienen un efecto muy ligero

Tabla 6. Concentración de Cu mg kg⁻¹ en el suelo de Colmenarejo después de separar la fracción imantada

t (días)	Suelo seco		Capacidad de campo		Saturación	
	% magnetita		% magnetita		% magnetita	
	5	10	5	10	5	10
4	2963	2846	2841	2442	2534	2492
10	2960	2880	2617	2493	2630	1982
20	2891	2787	2437	2206	2519	2203
40	2963	2852	2441	2323	2817	2370

El Zn, que no es un elemento mayoritario en el suelo de Bustarviejo (Tabla 7), muestra una disminución en el suelo al aumentar la humedad y al aumentar la concentración de magnetita. El tiempo de incubación en que la magnetita está en contacto con el suelo también afecta a la retirada de Zn de este suelo.

Tabla 7. Concentración de Zn mg kg⁻¹ en el suelo de Colmenarejo después de separar la fracción imantada

t días	Suelo seco		Capacidad de campo		Saturación	
	% magnetita		% magnetita		% magnetita	
	5	10	5	10	5	10
4	233	226	197	190	218	198
10	225	218	197	201	189	162
20	203	208	169	170	186	168
40	187	209	169	154	185	155

Conclusiones

El ensayo demuestra que el uso de imanes puede ser un método efectivo en la descontaminación de suelos, en concreto para la retirada de Cu y Zn, y que incluso podría llevarse a cabo sin la adición de magnetita.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CTM201347874-C-1R).

Referencias bibliográficas

- [1] Prasad, M.N.V. and Freitas, H.M. 2003. Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. ELECTRON J BIOTECHNOL. 6 (3): 285-321.
- [2] Kidd, P., Barcelo, J., Bernal, M. P., Navari-Izzo, F., Poschenrieder, C., Shilev, S. 2009. Trace element behaviour at the root-soil interface: implications in phytoremediation. ENVIRON EXPER BOT. 67:243-259.
- [3] Pecini, E.M., Springer, V., Brigante, M., Avena M. 2017. Arsenate interaction with the surface of nanomagnetic particles. High adsorption or full release. J ENVIRON ENG. 5: 4917-4922.
- [4] Jabasingh A. S., Ravi, A., Yimman, A. 2017. Magnetic hetero-structures as prospective sorbents to aid arsenic elimination from life water streams. WAT SCI. (in press).
- [5] Dave, P. N. and Chopda, L. V. 2014. Application of Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals. Review article. J NANOTECHNOL. 1:1-14.
- [6] Shipley, H. J., Engates, K. E. and Guettner, A. M. 2011. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. J NANOP RES. 13: 2387-2397.
- [7] Fan L, Song J, Bai W, Wang S, Zeng M, Li X, Zhou Y, Li H, Lu H (2016) Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil. ENVIRON RES. 145: 18-25.
- [8] Tessier, A., Cambel, P. G. C. and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. ANAL CHEM. 51 (7): 844-851.