

## **Extracción de Elementos Potencialmente Tóxicos en un suelo contaminado con Creosota**

### ***Potentially Toxic Elements extraction in a Creosote contaminated soil***

**Madrid, Fernando<sup>1</sup>; Lacorte, Silvia<sup>2</sup>; Villaverde, Jaime<sup>1</sup>; Morillo, Esmeralda\*<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> GRUPO COIMed. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC. Avda. Reina Mercedes 10. Sevilla, 41012, Spain.

<sup>2</sup> Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona, Spain

#### **Resumo / Resumen**

En los emplazamientos de residuos peligrosos comúnmente están presentes contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. El objetivo del presente estudio fue evaluar el rendimiento de varios derivados de la  $\beta$ -ciclodextrina (CD) y el ramnolípido JBR 425 (RL) sobre las tasas de extracción de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) en un suelo con una contaminación mixta. La extracción de EPTs con los diferentes extractantes probados fue similar a la obtenida con una solución de fondo de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  como electrolito. Sin embargo, la extracción de EPTs por los RLs fue mucho mayor en ausencia del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . En presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ , los RLs forman unas estructuras en forma de vesículas gigantes que precipitan sobre superficies específicas del suelo, reduciendo la extracción de EPTs. El As fue el único EPT estudiado que no fue removido del suelo por ninguno de los extractantes, quizás debido a estar en forma aniónica. Tras los tratamientos de extracción, se determinó la disponibilidad de los EPTs residuales del suelo (EDTA, pH=7). Zn y Cd, los más móviles, fueron menos disponibles, mientras que no se observó efecto significativo sobre el Cu y el Pb, probablemente por los fuertes complejos que forman con la materia orgánica del suelo. Los EPTs más asociados a los óxidos de Fe y Al (Ni, Cr y As), incrementaron su disponibilidad en los suelos tratados con RLs, debido a la movilización de estos óxidos.

Palabras Clave: Elementos Potencialmente Tóxicos, Creosota, Extracción de contaminantes, ciclodextrinas, ramnolípidos.

#### **Abstract**

Hazardous waste sites are commonly contaminated with both organic and metal pollutants. The objective of the current study was to evaluate the performance of several cyclodextrins ( $\beta$ -CD derivatives) and the rhamnolipid JBR 425 (RL) on the removal rates of several potentially toxic elements (PTEs) in a soil with a mixed contamination. PTE extraction with all the tested extractants was similar to that obtained with the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  background solution alone. However, PTEs extraction by RLs was much higher in the absence of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution. In the presence of  $\text{Ca}^{2+}$ , RLs form giant vesicle-like structures which precipitate on specific soil surfaces, decreasing PTEs extraction. However, As was not removed from the soil by any of the extractants used, probably due to its presence in soils as anionic compounds. The availability of PTEs after the extraction treatments was measured. Zn and Cd, the more mobile PTEs, were less available after any treatment; no effect on Cu and Pb availability was observed, probably due to their strong complexes with organic matter; Ni, Cr, and As, those more associated to Fe and Al oxides, increased their availability in soils treated with RLs (25, 50, and 200%, respectively), due to the mobilization of these co-existing metals in the presence of the biosurfactant.

Keywords: Potentially toxic Elements, Creosote, Contaminant extraction, Cyclodextrins, Rhamnolipids.

## Introducción

La creosota se ha usado durante muchos años como un agente protector de la madera. Se trata de una mezcla compleja de compuestos orgánicos producidos por la carbonización a alta temperatura de carbón bituminoso, que contiene aproximadamente un 85% de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), 10% de compuestos fenólicos y 5% de heterociclos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre. Además, en los residuos procedentes del tratamiento de maderas también suelen estar presentes algunos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) asociados con el uso de conservantes químicos inorgánicos de la madera que contienen arsénico, siendo los más comunes: Arsenato de cobre cromado (CCA), arsenato de cobre amoniacal (ACA) y arsenato de cobre-zinc amoniacal (ACZA).

El lavado de suelos *ex situ* es una técnica de recuperación que puede ser usada para la descontaminación tanto de compuestos orgánicos como EPTs, siendo más apropiado para suelos con un contenido de grava y arena de al menos el 50%. Para ello se usan distintos tipos de extractantes (compuestos orgánicos, ácidos, tensioactivos, etc.) para eliminar dichos contaminantes. Tanto biosurfactantes como ciclodextrinas (CDs) han demostrado ser extractantes efectivos para PAHs y EPTs. En el caso de CDs, se ha demostrado la capacidad de algunos de sus derivados para formar complejos con metales al mismo tiempo que extraen compuestos orgánicos en suelos co-contaminados [1]. Asimismo, algunos estudios han descrito el potencial de ciertos surfactantes, tales como la surfactina y los ramnolípidos (RLs), como candidatos para la eliminación de metales de suelos y sedimentos [2], ya que tienen la capacidad de formar complejos con EPTs. RLs es el grupo de biosurfactantes más citados en la literatura para la extracción de EPTs.

El objetivo específico del presente estudio fue el de evaluar la acción de distintas CDs y el RL JBR 425 en las tasas de eliminación de siete EPTs (Cd, Cr, Cu, Pb,

Zn, Ni, As) de un suelo contaminado con creosota y otros conservantes inorgánicos de la madera.

## Materiales y métodos

El suelo utilizado procede de una antigua planta de tratamiento de madera situada en el término de Andújar (Jaen, 38° 01' 39.1'' N 4° 03' 58.6'' W). La creosota se usó durante casi 100 años para impregnar las traviesas de ferrocarril con objeto de conservarlas e impermeabilizarlas. La muestra de suelo fue tomada a una profundidad de 0-20 cm. Tras su homogeneización el suelo se secó al aire, se molió, se pasó por un tamiz de 2 mm y se almacenó a -20°C. Las propiedades generales de este suelo contaminado se presentan en la Tabla 1. El suelo tiene carácter básico (pH 8,14), con un contenido de carbonato cálcico de 23,2% y un elevado contenido en materia orgánica (8,11%). Según su textura se clasifica como un suelo franco arenoso.

Tabla 1. Características físicoquímicas y contenido de EPTs (agua regia, mg kg<sup>-1</sup>) del suelo contaminado (la desviación estándar se presenta entre paréntesis).

MO (%)	8.11 (0.30)
CaCO <sub>3</sub> (%)	23.2 (3.1)
pH	8.14 (0.16)
Arcilla (%)	10.4 (1.3)
Limo (%)	14.8 (2.8)
Arena fina (%)	8.10 (1.17)
Arena gruesa (%)	66.7 (3.0)
CCC (cmol kg <sup>-1</sup> )	7.51 (0.64)
Cr	41.3 (5.9)
Cu	289 (55)
Ni	31.1 (4.6)
Pb	1127 (123)
Zn	402 (32)
Cd	1.30 (0.10)
As	93.6 (4.6)

Se llevaron a cabo tres extracciones sucesivas usando un electrolito y soluciones acuosas de 3 CDs diferentes y el RL JBR 425. Se extrajeron en tubos de vidrio Corex 0,3 g de suelo con 15 ml de disoluciones 0,01 M de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, β-CD, HP-β-CD, RAMEB o RL. Los experimentos de extracción se llevaron a cabo por triplicado. Los tubos de vidrio se colocaron

en un agitador orbital a 200 rpm durante 20 h a una temperatura constante de 20°C. Tras centrifugar a 6000 rpm durante 10 min, se tomó el sobrenadante y se analizó el contenido de EPTs. Otros 15 ml de soluciones frescas de electrolito, CDs o RL se añadieron a las muestras de suelo. En total se realizaron tres extracciones sucesivas y los extractos se analizaron de manera individual. Para la determinación de los EPTs, 10 ml del sobrenadante fueron digeridos con 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado, y se mantuvo a reflujo durante 1h.

Tras las tres extracciones el suelo fue lavado con agua desionizada para eliminar los residuos de los extractantes, y se secó al aire para determinar el contenido de EPTs disponibles tras los distintos tratamientos usando una solución de EDTA 0,05 M a pH 7,00.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los contenidos pseudototales de EPTs presentes en el suelo contaminado. Estos valores excedían las concentraciones consideradas como normales en suelos y aquellas que son consideradas tóxicas para las plantas, excediendo incluso los valores de fondo establecidos en diferentes países en suelos para usos no agrícolas. Llama especialmente la atención la concentración de Pb que excede los valores normales en 32,2 veces, y de As que se los superan en 15,6 veces.

La Tabla 2 muestra el porcentaje de EPTs extraídos del suelo tras tres extracciones sucesivas con varios extractantes, en relación con su contenido pseudototal individual (extraído con agua regia). Ninguno de los extractantes usados extrajo As, mientras que el Cu solo fue extraído por los RL. En el presente estudio los porcentajes de EPTs extraídos con las diferentes CDs fueron similares a los extraídos por la disolución de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, indicando que las CDs empleadas no ejercen un efecto extractante diferente al del electrolito utilizado.

Cuando el electrolito de fondo estaba presente en las extracciones de EPTs con

RL tampoco fue estadísticamente diferente, lo que contrasta con los resultados obtenidos en otros estudios que demostraban su viabilidad para la extracción de metales en suelos.

Tabla 2. Porcentajes de EPTs extraídos del suelo contaminado tras tres extracciones sucesivas con diferentes extractantes (Desviación estándar entre paréntesis). n.d.: no detectado; \*no preparado en Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 M.

Extractante	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n.d.	7.71 (1.63)	2.16 (0.38)	n.d.	3.23 (0.22)	0.32 (0.21)	2.71 (0.62)
BCD	n.d.	4.28 (1.18)	1.32 (0.43)	n.d.	2.60 (0.55)	0.40 (0.09)	3.13 (1.06)
HPBCD	n.d.	7.81 (2.40)	2.87 (1.69)	n.d.	3.71 (1.02)	0.53 (0.14)	2.64 (0.48)
RAMEB	n.d.	3.36 (1.78)	1.01 (0.64)	n.d.	2.46 (0.76)	0.21 (0.06)	2.06 (0.71)
RL	n.d.	9.72 (2.41)	1.37 (0.23)	0.62 (0.25)	6.40 (1.73)	0.50 (0.02)	3.95 (0.92)
RL (H <sub>2</sub> O)*	7.02 (0.25)	21.3 (4.54)	5.43 (0.63)	14.4 (0.90)	6.98 (0.90)	12.9 (0.81)	13.2 (1.22)

Una posible razón de esta diferencia entre nuestros resultados y aquellos previamente reportados podría estar relacionada con el hecho de usar en nuestro estudio la solución de RL preparada en Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 M para simular la fuerza iónica de la solución del suelo. Cuando la solución de RL se prepara en presencia de Ca<sup>2+</sup> se forman gigantes estructuras tipo vesícula (en el rango de μm) debido al autoensamblaje de moléculas de RL [3], produciéndose su adsorción y/o precipitación sobre determinadas superficies en el suelo. Con objeto de confirmar esta posibilidad, los EPTs fueron extraídos con disoluciones de RLs preparadas en ausencia de electrolito. Los resultados obtenidos se incluyen también en la Tabla 2. En este caso, se extrajo hasta un 21,3% del contenido de Cd pseudototal, sobre un 13% de Pb y Zn, sobre 7% de Cu y Ni, y un 5,43% de Cr, con la secuencia: Cd > Zn ≥ Pb > Cu ≥ Ni > Cr.

### Disponibilidad de EPTs

Tras los distintos tratamientos con los diferentes extractantes, se determinó el contenido de EPTs disponibles en el suelo, ya que ello nos indica el riesgo de un posible lixiviado de EPTs a través del perfil del suelo tras el proceso de lavado. En la Tabla 3 se muestra el contenido de EPTs disponibles en el suelo inicial y tras los tratamientos de lavado.

Tabla 3. Contenido de EPTs disponibles ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en el suelo inicial y tras las tres extracciones sucesivas con distintos extractantes (desviación estándar entre paréntesis).

	Inicial	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	BCD	HPBCD	RAMEB	RL
<b>Cr</b>	0.24 (0.03)	0.27 (0.02)	0.20 (0.01)	0.27 (0.11)	0.22 (0.02)	0.52 (0.02)
<b>Cu</b>	35.4 (3.4)	36.1 (1.0)	36.8 (1.5)	37.6 (0.1)	35.3 (0.7)	40.8 (2.1)
<b>Ni</b>	0.29 (0.03)	0.21 (0.01)	0.19 (0.01)	0.25 (0.02)	0.26 (0.09)	0.41 (0.01)
<b>Pb</b>	266 (22)	292 (7)	301 (13)	291 (1)	274 (13)	283 (25)
<b>Zn</b>	38.3 (3.6)	27.5 (0.4)	29.0 (1.6)	29.8 (0.3)	25.9 (0.8)	31.0 (1.4)
<b>Cd</b>	0.32 (0.02)	0.27 (0.02)	0.28 (0.03)	0.28 (0.04)	0.25 (0.03)	0.26 (0.02)
<b>As</b>	1.03 (0.07)	2.20 (0.22)	2.06 (0.16)	2.00 (0.26)	2.18 (0.11)	3.08 (0.16)

La disponibilidad de Zn y Cd disminuyó tras los tratamientos con todos los extractantes, aunque no de manera significativa. Ambos metales presentan propiedades similares y se conoce que son más móviles que otros metales en suelos, y probablemente una fracción importante de su contenido inicialmente disponible ha sido ya retirada por los diferentes extractantes. En el caso de Cu y Pb, el efecto de los extractantes sobre su disponibilidad no fue estadísticamente significativo. Ambos metales forman fuertes complejos con la materia orgánica, y este suelo presenta un alto contenido (8,11%), por lo que su disponibilidad no ha cambiado con los tratamientos. La disponibilidad de Ni, Cr y As se incrementó un 25%, 50% y 200%, respectivamente, cuando el suelo había sido previamente extraído con RL. El Cr generalmente se encuentra asociado a los óxidos de Fe y Al. El Ni está asociado principalmente a los óxidos de Fe y Mn. También el As se retiene en los sitios de adsorción de los minerales de carga variable (óxidos de Fe, Mn y Al, materiales alófanos, imogolita) así como sobre los bordes de filosilicatos y carbonatos [4], pero tiene una fuerte afinidad por las superficies de minerales de Fe. Según Ochoa-Loza y col. (2007) [5], los RL también se adsorben sobre las superficies de óxidos y minerales de la arcilla. La presencia de RL inhibe la formación de precipitados de hidróxidos de Fe y Al [6],

lo que reducirá la adsorción de As, Ni y Cr, aumentando su extracción del suelo.

## Conclusiones

El efecto de cualquier tratamiento de recuperación usado para la eliminación de contaminantes hidrofóbicos en suelos co-contaminados por EPTs tendrá efecto sobre la extracción y disponibilidad de estos últimos, y este hecho ha de ser considerado para evitar una posible contaminación secundaria sobre el entorno circundante o un aumento de toxicidad en el suelo tratado que pueda afectar a un proceso de biorrecuperación posterior de los contaminantes orgánicos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a ADIF (Ministerio de Fomento) por las facilidades para el muestreo del suelo contaminado. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (cofinanciado con fondos FEDER) bajo el proyecto de investigación CTM2013-42599-R.

## References

- [1] Prochowicz D, Kornowicz A, Justyniak I, Lewiński J. 2016. Metal complexes based on native cyclodextrins: Synthesis and structural diversity. *Coord. Chem. Rev.* 306: 331-345.
- [2] Sarubbo LA, Rocha Jr RB, Luna JM, Rufino RD, Santos VA, Banat IM, 2015 Some aspects of heavy metals contamination remediation and role of biosurfactants. *Chem. Ecol.* 31: 707-723.
- [3] Rodrigues AI, Gudiña EJ, Teixeira JA, Rodrigues LR, 2017. Sodium chloride effect on the aggregation behaviour of rhamnolipids and their antifungal activity. *Scientific Reports* 7, Article number 12907.
- [4] Pigna M, Caporale AG, Cavalca L, Sommella A, Violante A, 2015. Arsenic in the soil environment: mobility and phytoavailability. *Environ. Engin. Sci.* 32: 551-563.
- [5] Ochoa-Loza FJ, Noordman WH, Janssen DB, Brusseau ML, Maier RM, 2007. Effect of clays, metal oxides, and organic matter on rhamnolipid biosurfactant sorption by soil. *Chemosphere* 66: 1634-1642.
- [6] Wang S, Mulligan CN, 2009. Rhamnolipid biosurfactant- enhanced flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings, *Process Biochem.* 44: 296-301.