

Explorando los sedimentos contaminados como una fuente potencial de recursos: un enfoque de procesamiento de minerales para la recuperación de materiales críticos

Exploring polluted sediments as a potential resource: a mineral processing approach for the recovery of critical materials

Diego Baragaño^{1*}, Edgar Berrezueta² y Juan María Menéndez-Aguado³

¹ Escuela Politécnica de Ingeniería de Minas y Energía, Universidad de Cantabria, Bivr. Ronda Rufino Peón 254, 39300 Torrelavega, Cantabria, Spain.

diego.baragano@unican.es

² Instituto Geológico y Minero de España (IGME, CSIC), C/Matemático Pedrayes 25, 33005 Oviedo, Asturias, Spain.

e.berrezueta@igme.es

³ Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo, C/Gonzalo Gutiérrez Quirós, 33600 Mieres, Asturias, Spain.

maguado@uniovi.es

*Corresponding author

ABSTRACT

Several metal(loid)s, such as arsenic, cadmium, copper, lead, and zinc, can be found in low concentrations in marine sediments and pose an environmental threat. However, these elements have economic value, leading to the use of physico-chemical separation processes for recovery. To date, magnetic separation has not been used effectively for this purpose. This study aimed to apply wet high-intensity magnetic separation (WHIMS) to extract these elements from contaminated sediments collected in the Avilés estuary in North Spain. A 50 kg composite sample was analyzed through wet-sieving and ICP-MS, revealing that the majority of the material (62%) was in the 125–500 μm grain size fraction, which revealed lower concentrations of these elements compared to the <125 μm fraction, the most contaminated one. Then, WHIMS was applied to both grain size fractions at different voltage intensities, resulting in excellent recovery rates, especially for the coarser fraction. Microscopy analysis indicated that magnetic separation concentrated metal-enriched particles with high iron content into a smaller volumen of sediment. These results suggest that magnetic separation is a feasible option for the recovery of metal(loid)s from contaminated sediments, offering a dual benefit of restoring the coastal area and retrieving valuable materials.

Key-words: sediments, magnetic separation, remediation, metals recovery, pollution.

Geogaceta, 74 (2023), 111-114

<https://doi.org/10.55407/geogaceta98292>

ISSN (versión impresa): 0213-683X

ISSN (Internet): 2173-6545

Introducción

Las zonas costeras son importantes desde un punto de vista ecológico y económico debido a sus especies de plantas y animales únicas, tierra fértil, agua dulce y potencial para el turismo (Anbuselvan *et al.*, 2018). Sin embargo, las actividades humanas como la industria, la agricultura y la eliminación de residuos pueden

afectar negativamente la calidad del sedimento y dañar la fauna y la salud humana.

Metales y metaloides como As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden ser liberados en el ambiente y encontrarse en los sedimentos debido a las actividades antrópicas, y su presencia supone una amenaza para la salud humana y el medio ambiente debido a su persistencia y efectos a largo plazo (Mossinger *et al.*, 2013).

RESUMEN

Metal(oid)es como el arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc, pueden suponer una amenaza medioambiental al presentarse en sedimentos marinos. Sin embargo, estos elementos también tienen valor económico, lo que ha generado un interés en su recuperación mediante el empleo de técnicas físico-químicas, aunque la separación magnética no ha sido empleada hasta ahora. En este trabajo, se aplicó la separación magnética de alta intensidad de campo en vía húmeda (WHIMS) para recuperar los metal(oid)es de sedimentos contaminados recogidos en el estuario de Avilés en el norte de España. Una muestra fue analizada mediante tamizado húmedo y análisis ICP-MS, mostrando que el 62% del material se corresponde con la fracción granulométrica 125–500 μm , con concentraciones inferiores a las observadas en la fracción <125 μm , la más contaminada. Después, se trataron las dos fracciones granulométricas a diferentes intensidades, obteniéndose excelentes resultados de recuperación elemental, especialmente para la granulometría más gruesa. El análisis microscópico indicó que la separación concentró partículas enriquecidas con metal(oid)es y hierro en un volumen reducido de sedimento. Estos resultados sugieren que la separación magnética es una opción viable para la recuperación de metal(oid)es de sedimentos contaminados, brindando un doble beneficio: la restauración de la zona costera y la recuperación de materiales valiosos.

Palabras clave: sedimentos, separación magnética, remediación, recuperación de metales, contaminación.

Fecha de recepción: 06/02/2023

Fecha de revisión: 20/04/2023

Fecha de aceptación: 26/05/2023

2001). Además, la extracción de metales de los sedimentos contaminados es una oportunidad para recuperar material valioso y fomentar el concepto de economía circular.

Aunque se han utilizado varios procesos de separación física para limpiar sedimentos contaminados, principalmente el cribado, la flotación, las extracciones asistidas por ultrasonidos o los hidrociclones, la extracción magnética no se ha aplicado con éxito hasta ahora (Akci *et al.*, 2015). Sin embargo, este enfoque se ha probado con eficacia en la remediación de suelos (Baragaño *et al.*, 2021).

El área de Avilés (Asturias-España), seleccionada como zona de estudio debido a su importancia industrial, durante decenas de años, se ha visto afectada (calidad del aire, suelo y sedimentos) por estas actividades. De acuerdo a Baragaño *et al.* (2022), la orilla izquierda del río de Avilés, cerca de una fundición de Zn, los sedimentos revelan una contaminación por metal(o)idos que superaron los niveles de referencia (Tabla I). Los sedimentos característicos de la zona están constituidos por una arena media formada por la fragmentación de limolitas triásicas, calizas jurásicas y conglomerados silíceos del Jurásico Medio (Flor-Blanco *et al.*, 2013).

En este contexto, el principal objetivo de este trabajo es comprobar la viabilidad de la separación magnética de alta intensidad para recuperar As y metales de un sedimento contaminado utilizando herramientas geoquímicas y mineralógicas.

Metodología

Para realizar los experimentos se recolectó, en una primera fase, una muestra de sedimento de 50 kg. Esta muestra se tamizó en vía húmeda para la obtención de las fracciones granulométricas <125, 125–500 y 500–2000. Estas fracciones se sometieron a análisis químicos mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) previa digestión ácida (aqua regia) para la determinación de las concentraciones de As, Cd, Cu, Pb y Zn. Posteriormente, se seleccionaron las fracciones fina e intermedia para someterlas a una separación física con el objetivo de concentrar los elementos objetos de estudio en una masa de sedimento reducida. En este sentido, se empleó un separador magnético de alta intensidad de campo en vía húmeda (WHIMS 3X4L, OUTOTEC)

a dos valores de voltaje diferentes (10% y 30%), obteniendo dos fracciones diferentes: fracción magnética (MF) y fracción no magnética (NMF). Estas muestras también se sometieron al mismo análisis químico mediante ICP-MS.

Finalmente, se generó una probeta embutiendo en resina la MF obtenida al menor voltaje probado (10%), la cual ha sido observada mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5600 SEM) con el objetivo de identificar la mineralogía de las partículas enriquecidas en los elementos de interés.

Resultados y discusión

El análisis químico del sedimento ha revelado que los niveles de As, Cd, Cu, Pb y Zn superan el límite Probable Effect Levels (PEL) establecido por las Guías Canadienses para la Protección de la Vida Acuática (CCME, 2001). Esta legislación, ampliamente utilizada para evaluar los sedimentos desde un punto de vista químico, establece dos valores límite: uno para indicar un alto riesgo de daño ambiental (TEL) y otro para alertar sobre el riesgo potencial de alcanzar el valor de intervención PEL (TEL).

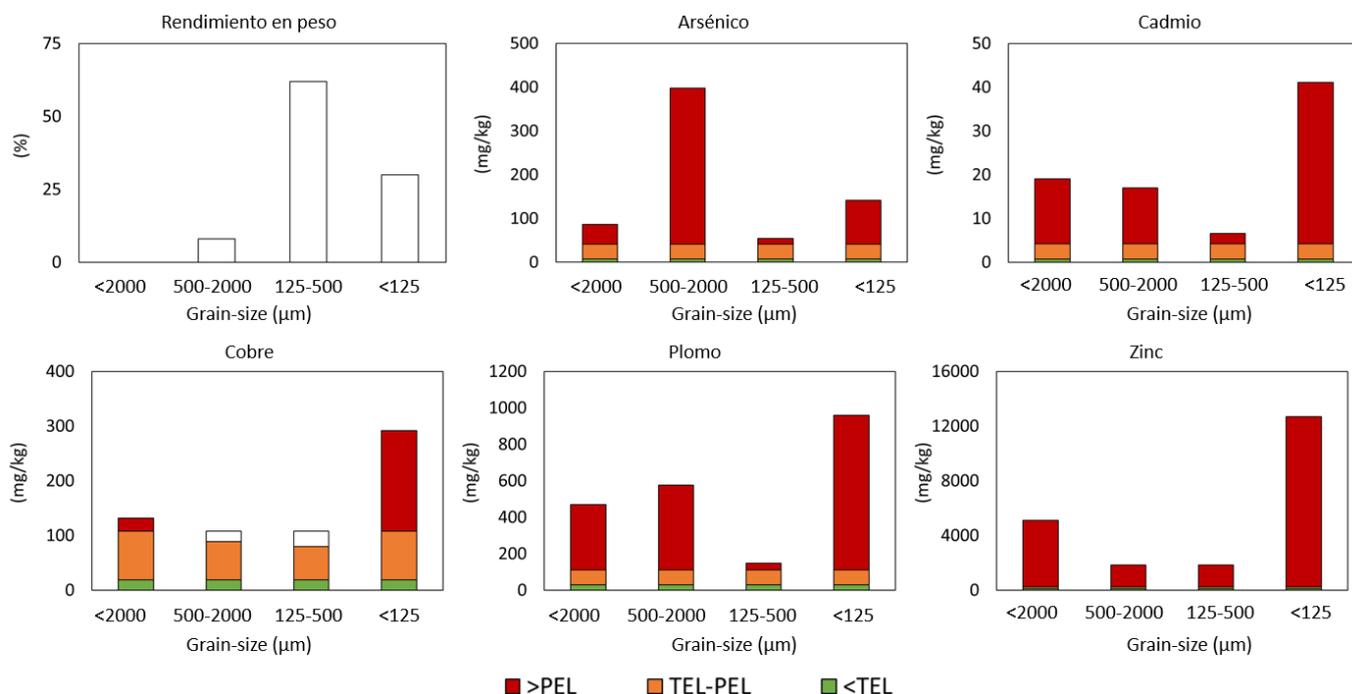


Fig. 1.- A) Rendimiento en peso de las tres fracciones granulométricas obtenidas mediante el tamizado en vía húmeda del sedimento contaminado obtenido para la elaboración del trabajo. Las concentraciones de B) arsénico, C) cadmio, D) cobre, E) plomo, y F) zinc se presentan gráficamente según una escala de colores donde se indica en color verde la concentración inferior al límite TEL, en naranja las concentraciones entre los límites TEL y PEL, y en color rojo las concentraciones que superan el límite PEL. Ver figura en color en versión web.

Fig. 1.- A) Weight recovery of the three grain-size fractions obtained by wet-sieving of the contaminated sediment. B) Arsenic, C) Cadmium, D) Copper, E) Lead, and F) Zinc concentrations are graphically presented on a color scale where the concentration below the TEL limit is indicated in green, the concentrations between the TEL and PEL limits are indicated in orange, and the concentrations exceeding the PEL limit are indicated in red. See color figure on web.

Después de realizar el tamizado en vía húmeda, se descubrió que la fracción granulométrica mayoritaria es la fracción 125-500 μm , que representa el 62% del sedimento, mientras que la fracción gruesa (500-2000 μm) solo representa el 8% (Fig. 1A). Por lo tanto, no se ha empleado la fracción gruesa para el análisis de separación magnética debido a su baja presencia y la imposibilidad de escalar la técnica desde un punto de vista económico. El análisis químico de las fracciones granulométricas muestra un claro enriquecimiento en la fracción más fina, <125 μm (Fig. 1B-1F), aunque algunos elementos tienen una elevada presencia en la fracción gruesa, como es el caso del As (Fig. 1B). Por lo tanto, la separación granulométrica permitiría eliminar el 8% del sedimento con concentraciones muy elevadas de uno de los elementos más peligrosos para el medio ambiente.

Cabe reseñar que el análisis de Cu muestra que las concentraciones de este metal disminuyen por debajo del PEL en dos de las fracciones granulométricas (Fig. 1D), siendo muy relevante en el caso de la fracción 125-500 μm debido a la elevada cantidad presente en el sedimento (62% en peso).

En la Tabla I se muestran las concentraciones de las fracciones magnéticas obtenidas tras las separaciones. De los resultados se desprende que la aplicación de la técnica de separación magnética ha permitido reducir las concentraciones de los elementos objeto de estudio en

la fracción NMF, incluso por debajo del límite PEL en el caso de As, Cd, Cu y Pb para la fracción granulométrica 125-500 μm . Por otro lado, las concentraciones en la fracción MF muestran valores más elevados, debido a la concentración de los elementos de interés en volúmenes más reducidos (como expresan los valores de rendimiento en peso en la Tabla I).

Los resultados para la fracción granulométrica 125-500 μm han sido excelentes, probablemente debido a la combinación de partículas contaminantes antropogénicas con otras geogénicas de carácter diamagnético, lo que facilita la separación. Sin embargo, para la fracción más fina los resultados son peores, posiblemente debido a la elevada presencia de contaminación y a las limitadas diferencias en las propiedades magnéticas entre las partículas de carácter antropogénico.

Por último, a partir del análisis mineralógico se han identificado partículas enriquecidas en los elementos de interés, principalmente partículas con altos contenidos de Zn. En la Fig. 2 se muestra un ejemplo de estas partículas ricas en Zn, así como los espectros obtenidos tras varios análisis semicuantitativos. De estos espectros se desprende que la partícula puede ser una escoria metalúrgica resultante de las actividades industriales llevadas a cabo en el entorno del emplazamiento en el pasado. En este sentido, el sulfuro de Zn identificado a partir del primer espectro podría corresponder al mineral no altera-

do por el proceso metalúrgico, quedando alojado dentro de la escoria. Es importante destacar la presencia de Fe identificada en el cuarto espectro, ya que este elemento proporciona propiedades para/ferro-magnéticas a la partícula, permitiendo su separación mediante la técnica de separación magnética.

Conclusiones

Las zonas costeras afectadas representan una gran preocupación desde un punto de vista ambiental que eventualmente necesitará ser resuelta. Uno de los problemas más urgentes es generado por las actividades de dragado, que son cruciales para el mantenimiento adecuado de los puertos y bahías y generan grandes cantidades de sedimentos considerados como desechos tóxicos debido a la presencia de metales y otros contaminantes. Para resolver este problema, estos sedimentos pueden ser aprovechados como recursos valiosos a través de la separación magnética.

Los resultados muestran que tanto el As como los metales Cu, Pb y Zn, fueron recuperados de los sedimentos obtenidos en una zona altamente impactada usando un separador magnético de alta intensidad húmedo. Los contaminantes se concentraron en una pequeña porción del sedimento probablemente debido a las propiedades ferromagnéticas de las partículas de sedimento contaminadas,

| Fracción granulométrica | V (%Vmax) | Fracción magnética | Rendimiento en peso (%) | As (ppm) | Cd (ppm) | Cu (ppm) | Pb (ppm) | Zn (ppm) |
|-------------------------|-----------|--------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| PEL | | | | 41.6 | 4.21 | 108 | 112 | 271 |
| <125 μm | 10 | MF | 13 | 197 | 73 | 537 | 1600 | 22000 |
| | | NMF | 87 | 136 | 36 | 271 | 870 | 9770 |
| | 30 | MF | 29 | 218 | 65 | 487 | 1480 | 19400 |
| | | NMF | 71 | 115 | 28 | 213 | 673 | 7550 |
| 125-500 μm | 10 | MF | 5 | 224 | 32 | 265 | 882 | 9780 |
| | | NMF | 95 | 18 | 3 | 27 | 78 | 907 |
| | 30 | MF | 10 | 135 | 24 | 253 | 766 | 7520 |
| | | NMF | 90 | 7 | 4 | 25 | 66 | 810 |

Tabla I.- Rendimiento en peso y concentraciones de As, Cd, Cu, Pb y Zn en las fracciones magnéticas obtenidas tras la aplicación de la técnica de separación magnética a dos voltajes diferentes (10% y 30%). También se indican las concentraciones límite establecidas por el PEL.
Table I.- Weight recovery and concentrations of As, Cd, Cu, Pb, and Zn in the magnetic fractions obtained after magnetic separation technique was applied at two different voltages (10% and 30%). The Probable Effect Levels (PEL) established limit concentrations are also indicated.

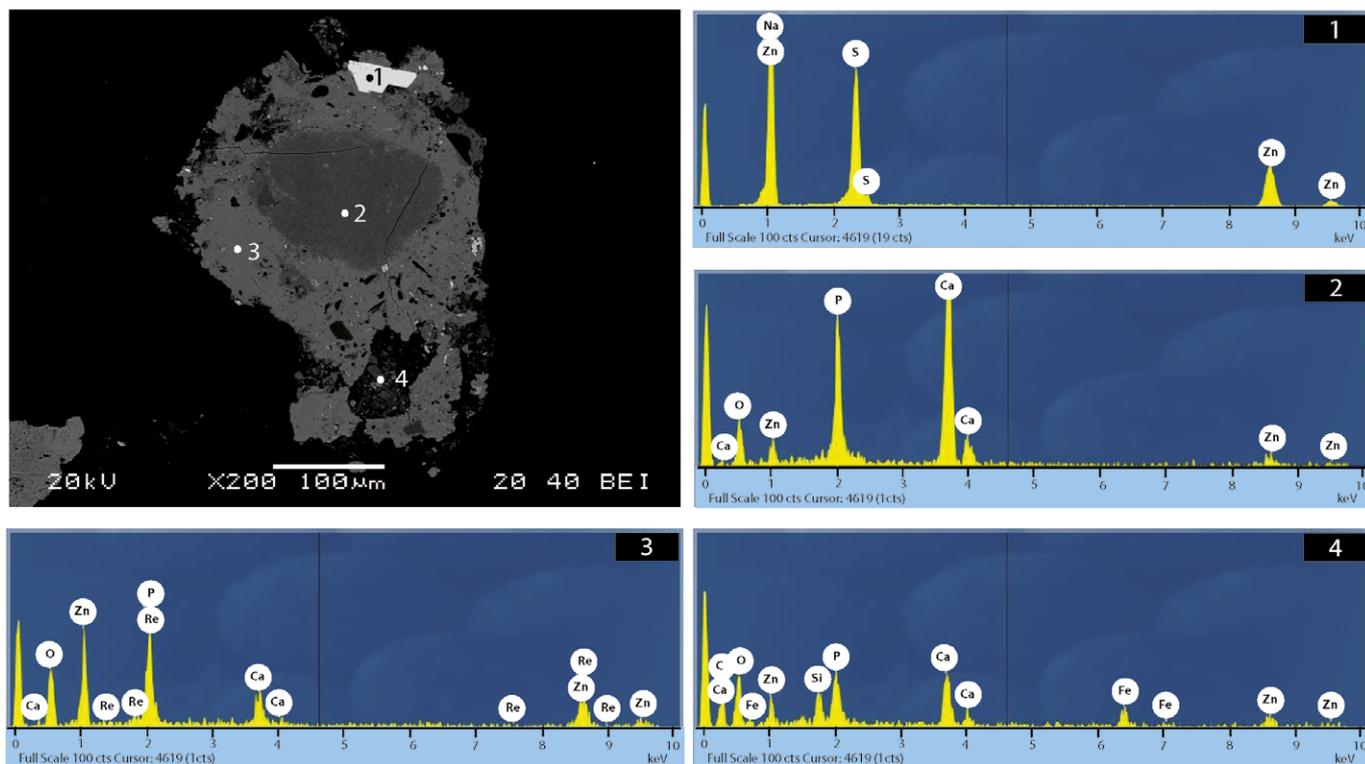


Fig. 2.- Partícula identificada en la fracción magnética que muestra contenidos elevados de Zn y Fe en su composición.
 Fig. 2.- Particle identified in the magnetic fraction displaying high levels of Zn and Fe in its composition.

tal y como indica la presencia de Fe en las partículas enriquecidas en algunos elementos de interés, como el Zn. Por lo tanto, la ventaja del método es doble: las partículas enriquecidas con Zn detectadas en la fracción magnética pueden ser sometidas a procesos metalúrgicos para la recuperación de Zn, y los sedimentos no contaminados pueden ser reutilizados como material valioso para múltiples usos, como materiales de relleno o construcción. Estos aspectos deberán contemplarse en futuros trabajos.

Contribución de los autores

Todos los autores han contribuido en la conceptualización, metodología, análisis, interpretación y discusión de resultados, del trabajo y en la redacción del presente artículo.

Agradecimientos

La presente investigación no ha recibido ayudas específicas provenientes de

agencias del sector público, sector comercial o entidades sin ánimo de lucro.

Los autores agradecen a la Unidad de Microscopía Electrónica de los Servicios-Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo y al laboratorio de la unidad del IGME-CSIC de Oviedo por su apoyo técnico.

D. Baragaño agradece a European Union-NextGenerationEU, Ministerio de Universidades, y Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia, a través de la Universidad de Oviedo por la beca postdoctoral Margarita Salas (Ref. MU-21-UP2021-030 32892642).

Agradecemos los comentarios de dos revisores anónimos que han contribuido a mejorar la calidad final de este artículo.

Referencias

Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V. y Beolchini, F. (2015). *Journal of Cleaner Production* 86, 24–36. <https://doi.org/f6v9rx>
 Anbuselvan, N., Senthil Nathan, D. y Sridharan, M. (2018). *Marine Pollution Bul-*

letin 131, 712-726.

<https://doi.org/gdwkwx>

Baragaño, D., Ratié, G., Sierra, C., Chrastny, V., Komárek, M. y Gallego, J.R. (2022). *Journal of Hazardous Materials* 424, 127413. <https://doi.org/j8cz>

Baragaño, D., Gallego, J.R., Menéndez-Aguado, J., Marina, M.A. y Sierra, C. (2021). *Chemical Engineering Journal* 408, 127325. <https://doi.org/ghgtbq>

CCME, 2001. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water Quality Index 1.0, Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.

Flor-Blanco, G., Flor, G. y Pando, L. (2013). *Geo-Marine Letters* 33, 143-157.

<https://doi.org/f4tpbj>

Gao, M., Sun, Q., Wang, J. y Ding, S. (2021). *Science of The Total Environment* 782, 146930. <https://doi.org/gp9x6q>

Mossinger, J., White, M. y Goymer, P. (2013). *Nature* 504, 35. <https://doi.org/qcx>

Mulligan, C.N., Yong, R.N. y Gibbs, B.F. (2001). *Journal of Hazardous. Materials* 85, 145–163. <https://doi.org/b7mfng>