

NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LA REMEDIACIÓN DE SITIOS CONTAMINADOS CON METALES E HIDROCARBUROS

Gerardo Daniel López, UTN, Facultad Regional Santa Fe, gerardo.lopez@nanotek.ws

María Florencia Goddio, Nanotek S.A., flor.goddio@hotmail.com

Susana Graciela Gervasio, INTEC, sgervasio@santafe-conicet.gov.ar

Resumen— Se presentan los resultados de los estudios experimentales implementados para evaluar la aptitud y factibilidad de aplicación del tratamiento de oxidación química nanocatalizada (nanocatox) a muestras de suelo contaminado con hidrocarburos (HTP) y metales. El mismo proviene de un sitio refulado con arenas y lodos del Riachuelo (Buenos Aires), por lo que se requiere un proceso de descontaminación para recibir la correspondiente autorización de uso. Los parámetros operativos determinantes para nanocatox incluyeron la dosificación de insumos (nanopartículas de base hierro como catalizador y H₂O₂ como oxidante); temperatura de operación; intensidad de agitación y tiempos de residencia. Las muestras de suelo tratado, de lixiviados y del agua efluente de los procesos de tratamiento fueron analizadas para comparar los tenores remanentes respecto de las concentraciones iniciales de metales e hidrocarburos. Las concentraciones remanentes de HTP en las aguas de proceso son <5mg/l, cadmio y cromo <0,05mg/l, plomo y arsénico <0,01mg/l. En muestras de suelo tratado se tienen valores remanentes de HTP <150 mg/kg, plomo 8,4mg/kg, arsénico <0,1mg/kg, cadmio <1mg/kg y cromo 2,8 mg/kg. En los lixiviados todos los valores de HTP y metales son inferiores a los límites de detección de la técnica analítica. De acuerdo con estos resultados, se verifica experimentalmente la viabilidad del tratamiento desarrollado.

Palabras clave— nanotecnología, remediación, suelos.

1. Introducción

Ya en 2005, un estudio encargado por la U.S. Environmental Protection Agency [1] había detectado más de quince ensayos de remediación a escala de campo que involucraban nanopartículas de hierro, además de numerosos estudios a nivel de investigación y desarrollo para tratamiento de aguas de desechos y sitios contaminados. Esto sitúa al nanohierro como la más exitosa de las nanopartículas usadas con este propósito hasta el momento, incluyendo sus diversas formas: nanohierro cerovalente, nanohierro *core – shell* (el interior de cada nanopartícula es hierro cerovalente y cada partícula presenta una cáscara externa de maghemita, magnetita u otros óxidos), suspensiones y emulsiones de nanohierro y partículas bimetálicas, como por ejemplo hierro – paladio.

Desde un punto de vista práctico, las aplicaciones maduras de nanohierro en remediación ambiental se pueden clasificar en tres grandes tipos: el empleo del nanomaterial como reactivo [2], su uso como catalizador [3] y el aprovechamiento de otras características, como su carácter paramagnético [4].

A fines del siglo XX, la utilización como reactivo de nanopartículas metálicas, como el hierro cerovalente, focalizó la atención de la comunidad académica por su potencial para el tratamiento de un rango considerable de contaminantes en suelos, aguas de desecho y napas contaminadas. La forma más usual de empleo ha sido la de generación de barreras reactivas permeables diseñadas para interceptar y remediar plumas de contaminación subsuperficiales. A diferencia de los sistemas convencionales basados en extraer material contaminado, tratarlo y volver a recolocararlo en el sitio, esta técnica de mitigación pasiva *in situ* resulta muchos menos costosa en términos operativos que los tratamientos *ex situ* y es menos susceptible de provocar eventuales diseminaciones de contaminantes. Estas barreras han sido utilizadas para mitigar diversos tipos de contaminantes, incluyendo algunos compuestos recalcitrantes respecto de las remediaciones biológicas, como los hidrocarburos clorados, los compuestos aromáticos nitrados, los bifenilos policlorados, los pesticidas, e inclusive metaloides tóxicos [5] y metales pesados como el cromo hexavalente.

A partir de una extensión conceptual del uso de nanopartículas de hierro en barreras reactivas permeables que se ha descrito, hemos sustentado el desarrollo de tecnologías de nueva generación para la remediación ambiental, con soluciones innovadoras, eficientes técnicamente y competitivas económicamente, para mitigación de impactos ambientales negativos cuya complejidad inhibe la aplicación de tecnologías convencionales.

En particular, el empleo del nanohierro (nanoFe^0) en remediación ambiental de suelos y napas contaminados con hidrocarburos y metales se fundamenta en su efecto como catalizador, en base al cual hemos desarrollado el proceso denominado nanocatox[®] para reflejar el mecanismo de oxidación nanocatalizada y se puede aplicar indistintamente como ISCO u OSCO (*In Situ Nanocatalysed Chemical Oxidation* u *On Site Nanocatalysed Chemical Oxidation*). La diferencia entra las dos alternativas es que el tratamiento *on site* se basa en la división conceptual del tratamiento nanotecnológico en dos fases: la primera maximiza la extracción de contaminantes de la matriz sólida para tenerlos disponible en una matriz líquida, de manera que los fenómenos controlantes, como la difusión de especies químicas y la homogeneidad de la temperatura, se aceleren en la fase siguiente, logrando lapsos totales de tratamiento significativamente inferiores a los demandados por un trabajo *in situ*, es decir sin remoción de suelo contaminado.

2. Materiales y Métodos

Sobre la base de los conceptos desarrollados en la introducción, se implementó una serie de ensayos a escala banco para evaluar la aptitud y factibilidad de aplicación del tratamiento de oxidación química nanocatalizada a muestras de suelo contaminado con hidrocarburos (HTP) y metales. El mismo proviene de un sitio refulado con arenas y lodos del Riachuelo (Buenos Aires), por lo que se requiere un proceso de descontaminación para recibir la correspondiente autorización de uso. Los parámetros operativos determinantes evaluados incluyeron la dosificación de insumos (nanopartículas de base hierro como catalizador y peróxido de hidrógeno como oxidante); la temperatura de operación; la intensidad de agitación y los tiempos de residencia. Las muestras de suelo tratado, de lixiviados y del agua efluente de los procesos de tratamiento fueron analizadas para comparar los valores remanentes con los tenores iniciales de metales e hidrocarburos.

La validación de la tecnología para este caso se basó en el cumplimiento de los criterios de mitigación establecidos por AySA en sus “Normas de Calidad de los Desagües Cloacales para descarga a desagües y cuencas” y la Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, elaborada por el Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment de Holanda (internacionalmente referidas como las “Dutch Guidelines”).

El lote de muestras de suelo contaminado con hidrocarburos y metales pesados, representativas del problema a mitigar y debidamente acondicionadas en envases plásticos, fueron analizadas para determinar los valores iniciales de contaminación.

Sobre las muestras caracterizadas inicialmente, se implementó un proceso que consiste en una combinación de *chemical enhanced soil washing* (lavado de suelo químicamente intensificado) con *nanocatalysed chemical oxidation* (oxidación química nanocatalizada), la cual se incrementa en varios órdenes de magnitud la capacidad oxidante del peróxido de hidrógeno, mediante la acción catalítica del nanohierro. Se ensayaron cuatro alternativas de proceso, variando las proporciones relativas de peróxido y nanocatalizador.

Se llevó a cabo una operación por lotes, con recuperación, acondicionamiento y reuso de las aguas de proceso, lo que reduce el impacto ambiental del procedimiento global ya que solo resulta necesario suministrar un pequeño volumen de *make up* luego de cada lote de tratamiento. En el eventual escalado del proceso, el tamaño de cada lote de tratamiento (toneladas de tierra por ciclo) dependerá del volumen total de suelo a tratar, del espacio disponible para sedimentación y de la urgencia del comitente para finalizar el trabajo de mitigación.

3. Resultados y Discusión

La caracterización inicial de las muestras recibidas dio los siguientes resultados. En términos generales las muestras eran levemente ácidas (pH = 6), contenían un 75% de materia seca y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs según su sigla en inglés) estaban en el rango de entre 0,2 y 0,5 mg/kg, explicando así el característico olor a hidrocarburos del material recibido. También se determinó la presencia de metales no deseables sobre la base de masa seca (MS), resultando en los siguientes valores: 34 mg/kg MS de cromo total, <33,5 mg/kg MS de plomo, <0,28 mg/kg MS de cadmio y <0,21 mg/kg MS de arsénico. En cuanto al material orgánico, se determinó la presencia de tolueno (<2,5 µg/g MS), etilbenceno (<2,5 µg/g MS), benceno (<2,5 µg/g MS), o-xileno (<2,5 µg/g MS), p-xileno + m-xileno (<2,5 µg/gMS). Los Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) detectados fueron 6,1 g/kg MS, indicando una contaminación dos órdenes de magnitud superiores a las admisibles por la autoridad de aplicación.

Para llevar a cabo los ensayos analíticos, se definieron tres tipos de muestras: aguas de proceso (con y sin acondicionamiento final), suelo tratado (muestras sólidas en base seca) y lixiviado de suelo tratado. Los resultados para cada clase de muestra se resumen en las tablas siguientes y se discuten a continuación:

3.1. Aguas de proceso

En este caso el objetivo fue determinar si como destino final de las aguas de proceso (luego de finalizado el tratamiento de todos los lotes) podía ser la descarga a cuerpos receptores, según los criterios establecidos por las “Normas de Calidad de los Desagües

Cloacales de AySA”. Para cada una de las alternativas de tratamiento evaluadas experimentalmente se estableció la siguiente codificación:

Muestras “M” seguida de un número (ej: M3), corresponden a aguas de proceso “crudas” (es decir, tal como salen luego del ciclo de tratamiento).

Muestras “M” seguida de un número y una letra A (ej: M4A), corresponden a aguas de proceso “acondicionadas” (es decir, con una etapa final de ajuste, que incluye el pH, luego de dejar el ciclo de tratamiento).

La tabla 1 presenta los resultados obtenidos, expresados en mg/l. De acuerdo a los valores reportados, se verifica que todas las muestras de agua de proceso presentan parámetros inferiores a los establecidos en las normativas de referencia.

Tabla 1. Análisis cuantitativo de aguas de proceso

Parámetros	M3	M3A	M4	M4A	M5	M5A	M6	M6A
Arsénico (As)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cadmio (Cd)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo total (Cr)	0,11	<0,05	0,16	<0,05	0,09	<0,05	0,09	<0,05
Plomo (Pb)	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	0,10	<0,01	0,12	<0,01
HTP	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Fuente: elaboración propia

3.2. Suelo tratado

La codificación de muestras responde al uso de una letra “M” seguida de un número, identificando a cada una de las cuatro alternativas de procesamiento.

Tabla 2. Análisis cuantitativo de suelos tratados

Parámetros	Método	unidad	LQM	TV	M3	M4	M5	M6
Arsénico	EPA 7061	mg/kg	0,10	29	1,79	1,98	< 0,10	1,89
Cadmio	EPA 7130	mg/kg	1,0	0,8	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Cromo total	EPA 7190	mg/kg	2,0	100	8,0	4,2	2,8	2,9
Plomo	EPA 7420	mg/kg	2,0	85	11,2	14,4	9,7	8,4
HTP	EPA 9071 B/1664	mg/kg	10,0	n/d	184,0	197,2	149,5	166,6

Fuente: elaboración propia

Notas a Tabla 1: LQM es el límite de detección de cada técnica analítica empleada y TV son los *Target Values* (valores objetivo) establecidos por las Normas Holandesas para los metales

De acuerdo con los valores reportados en la tabla 2, se verifica que todos los valores remanentes en muestras tratadas se encuentran por debajo de lo requerido en las normas holandesas para los metales analizados.

En cuanto a los hidrocarburos totales de petróleo (HTP), se debe aclarar que si se requiere una mitigación superior a la de la mejor muestra tratada (M5), la cual exhibe un 97,6% de reducción, esto es totalmente factible con tan solo ajustar la dosificación de reactivos y, eventualmente, incrementar en algunos minutos el tiempo de residencia por cada lote.

3.3. Lixiviados de suelo tratado

La codificación de muestras responde al uso de una letra “M” seguida de un número, identificando a cada una de las cuatro alternativas de procesamiento.

La tabla 3 incluye los criterios fijados en las Dutch Guidelines, para valores correspondientes a *shallow waters* en la Tabla 1a: *Target values and background concentrations - soil/sediment and groundwater for metals*. Sin embargo, como algunos de estos valores están por debajo de los límites de detección (LQM) del instrumental analítico utilizado, también se incluyen para comparación los valores admisibles establecidos en las Normas de Calidad de los Desagües Cloacales de AySA.

Tabla 3. Análisis cuantitativo de lixiviados de suelos tratados

Parámetros	Unidad	LQM	TV	AYSA	M3	M4	M5	M6
Arsénico	mg/l	0,01	<0,01	<0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cadmio	mg/l	0,05	<0,0004	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo total	mg/l	0,02	0,001	2,2	0,14	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Plomo	mg/l	0,05	0,015	0,5	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
HTP	mg/l	0,1	n/d**	n/d**	<0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Fuente: elaboración propia

Notas a Tabla 1: LQM es el límite de detección de cada técnica analítica empleada; TV son los *Target Values* (valores objetivo) establecidos por las Normas Holandesas para los metales; Cromo total en normativa AySA = 0,2 mg/l Cr⁶⁺ + 2 mg/l Cr³⁺

De la tabla 3 se deducen las siguientes observaciones. Los valores de arsénico en todos los lixiviados se encuentran por debajo de lo requerido por las normas holandesas, para aguas subterráneas. Los valores de cadmio, cromo y plomo se encuentran por debajo de los límites de detección del instrumental analítico empleado. Todos los valores de metales, en el lixiviado de suelos tratados, cumplen con la normativa AySA en cuanto a los criterios de salubridad. El valor remanente de HTP en todos los casos está por debajo del LQM del instrumental analítico utilizado.

4. Conclusiones y recomendaciones

Los resultados discutidos en el apartado precedente permiten concluir que la eficacia del tratamiento de remediación nanocatalizada propuesto ha sido validado experimentalmente, ya que tanto el suelo tratado como las aguas de proceso y los eventuales lixiviados que se generarían en el sitio al re-depositar este cumplen con todos los criterios de calidad de suelos y aguas de referencia, tanto nacionales como internacionales.

5. Referencias

- [1] WATLINGTON, K. (2005), *Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment*, USEPA, Washington, USA.
- [2] LÓPEZ, G. D. (2014). Nanohierro cerivalente para remediación in situ de compuestos organoclorados recalcitrantes. *Anales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA*, eBook UNL, Santa Fe.
- [3] LÓPEZ, G.D., PAGANO, G.; TOBÍAS, H. (2007). Remediación nanocatalizada de suelos con hidrocarburos. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Buenos Aires, n. 93, p. 39-50
- [4] LÓPEZ, G. D. (2018). Nanoiron for Site Remediation: Bench Scale Assessment and Field Applications. En LITTER, M., QUICI, N. Y MEICHTRY, M. (Ed.) *Iron nanomaterials for water and soil treatment*, Pan Stanford Publishing. p. 149 – 176.
- [5] MORGADA, M.; LEVY, I.; SALOMONE, V.; FARÍAS, S.; LÓPEZ, G. D.; LITTER, M. (2009). Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today*, Elsevier; v. 143, n. 3-4, p. 261-268.