



ELECTRO QUIMICA
MEXICANA
S.A. DE C.V.

BOLETIN TECNICO



Remediación de Suelos

oxidación química "in-situ" de suelos contaminados (usando peróxido de hidrógeno)

Introducción

Los suelos contaminados con hidrocarburos (residuos del petróleo, solventes, pesticidas, preservativos de madera, etc.) presentan uno de los desafíos más difíciles para los especialistas de la remediación. Esto es particularmente verdad cuando la contaminación se ha separado profundamente debajo de la superficie, haciendo la excavación costosa o impráctica. Las tecnologías funcionando actualmente tienen defectos serios.

Opcion de Tecnología	Defectos importantes
Lavado del suelo	Produce un tratamiento/ disposición que necesitan efluentes acuosos
Extracción del vapor	Requiere el tratamiento de los vapores extraídos
Biotreatment	Proceso muy largo (años) Difícil de supervisar y de controlar Los resultados contrarios se asociaron a toxicidad, a biodegradabilidad, a solubilidad, y a disponibilidad nutriente
Landfilling	Disponibilidad que disminuye de los vertederos convenientes Aumento de Costos en el transporte y la disposición
Incineración	Proceso de permiso muy largo y difícil Altos costes de capital

El uso del H_2O_2 para oxidar químicamente los contaminantes en productos mineralizados (CO_2 , fragmentos orgánicos fácilmente biodegradables) ofrece un número de ventajas sobre estos métodos de tratamiento recién mencionados:

Ventajas de la descontaminación del suelo por oxidación química:

- El reactivo usado (H_2O_2) es barato, fácilmente disponible, y los productos de descomposición son Oxígeno y Agua
- La química del proceso (reactivo de Fenton) se ha sabido por más de 50 años y su aplicabilidad a una variedad amplia de contaminantes está bien documentada;
- El proceso se aplica y se controla fácilmente;
- El tratamiento ocurre rápidamente, durando a partir de algunas horas a algunas semanas;

- El proceso no produce ningún residuo, y se puede adaptar al grado de retiro del contaminante deseado. Esto permite que sea utilizado en forma sinérgica con otras tecnologías tales como lavado de biotratamiento del suelo.

Principios del fondo

La base del proceso incluye el reactivo de Fenton, por el que el catalizador de metal de transición esté provisto por los óxidos de hierro dentro del suelo o agregados por separado como sal de hierro solubilizada. La oxidación ocurre en la interfaz del suelo (en el caso de DNAPL) y dentro del agua subterránea (en el caso de los orgánicos absorbidos). El proceso se relaciona con los métodos UV del fotólisis usados en la remediación de la agua subterránea en que ambos procesos están considerados las tecnologías avanzadas de la oxidación (AOTs). Por la definición, AOT generan los radicales altamente reactivos, de breve duración del oxhidrilo (.OH) que degradan incluso los orgánicos más recalcitrantes.

Discusión

Lo que sigue es una descripción de las variables que afectan el uso de la tecnología.

1. Efecto del H₂O₂: cociente de la dosis del contaminante

Este parámetro se relaciona con la eficacia del tratamiento puesto que el H₂O₂ es generalmente el componente de costo más caro. Y debido a la complejidad de la composición del suelo, el proceso es intrínsecamente menos eficiente que el de reacciones acuosas. Esto da lugar a cocientes eficaces del peso de 5-50: 1 para los tratamientos del suelo contra 1-5: 1 para los tratamientos acuosos. Típico de la mayoría de las reacciones químicas, la eficacia aumenta con concentraciones más altas del contaminante y disminuye cuando el nivel final deseado es más riguroso.

2. Efecto de la concentración del H₂O₂

Al contrario de lo que sucede en los usos acuosos de la reacción de Fenton donde la fuerza de la solución de la alimentación del H₂O₂ no tiene ningún efecto, en usos del suelo la cantidad de agua presente en la mezcla es crítica. Este aspecto fue caracterizado para el tratamiento de suelos contaminados por Richard Watts en la universidad del estado de Washington. Dos sistemas fueron estudiados: un 1) volumen de agua bajo/concentración alta de sólidos, que utilizó el H₂O₂ 25-50%; y 2) altos volúmenes/baja concentración, que utilizó el H₂O₂ de 0.5 - del 2%. Fue observado que el volumen más bajo del agua (una concentración más alta del H₂O₂) proporcionó tiempos de reacción más rápidos (horas contra días/semanas) pero menos uso eficiente del H₂O₂. La segunda conclusión importante era que el volumen más bajo del agua (una concentración más alta del H₂O₂) proporcionó el retiro perceptiblemente mayor de contaminantes tipo DNAPL. Las pautas generales siguientes fueron producidas para aplicar el proceso en un modo ex-situ.

Conc. inicial de TPH (mg/kg)	Conc. del H2O2.	Volumen del H2O2 (galones/tonelada de suelo)
300 - 800	0.5%	800
800 -1300	1%	2000
1300 -1800	1%	2400
1800 -2300	1%	3200

Contaminante Organico	Conc. inicial de TPH (mg/kg)	Conc. del H2O2.	Vol H2O2 (galones /tonelada de suelo)
Gasolina/diesel	1000 - 2000	25%	48
Motor/aceites hidráulicos	200 - 1000	35%	48
Motor/aceites hidráulicos	1000 - 2000	50%	96

3. Efecto del tipo del suelo

El tipo de suelo afecta el proceso de muchas maneras, siendo el más obvio la disponibilidad del hierro. Los varios estudios han demostrado que los suelos cristalinos (especialmente éstos que contienen los óxidos del hierro del goethite y de la hematita) catalizan con eficacia la reacción. La arena de la sílica fue también utilizada en un estudio. Los suelos amorfos

(e.g., arcillas) son menos eficaces. Si el hierro suplemental es necesario, los índices del uso de 0.5 - 2 gms-Fe²⁺ por Kilogramo-suelo son recomendados.

Un segundo efecto del tipo del suelo se relaciona con su capacidad buffer o tapon (alcalinidad del carbonato). Esto tiene dos efectos: 1) Las reacciones de Fenton se realizan de la mejor forma posible en pH 2-4 y en cambio no suceden en > pH 7-8 (a menos que se utilicen ciertos complejos quelados de hierro); y 2) iones del carbonato son limpiadores fuertes del radical libre y retardan con eficacia las reacciones de Fenton. Así, los suelos altamente alcalinos (e.g., éstos que contienen piedra caliza) pueden requerir ácido mineral agregado a la zona de la contaminación para traer el pH en la gama óptima. Tal ajuste del pH no es necesario para los suelos bajos de la alcalinidad puesto que el pH deseado es obtenido rápidamente por los fragmentos del ácido orgánico que la reacción consigue una vez en curso.

Un tercer efecto del tipo del suelo se relaciona con el contenido orgánico del carbón (humus). Puesto que el radical del oxhidrilo es relativamente no selectivo en sus reacciones, debemos contar que hay competencia entre los orgánicos del fondo natural y los contaminantes de hidrocarburo. A medida que el cociente de concentración de orgánicos del suelo - orgánicos contaminantes, también va a aumentar la cantidad requerida de H₂O₂. Sin embargo, Watts, et.al no observaron ningún efecto significativo con los niveles del contaminante de 500 - 2000 mg/kg sobre un contenido orgánico de carbono en el suelo de 0.1 - 1.3%.

4. Efecto del tiempo de reacción

Teóricamente, los usos del reactivo de Fenton siguen una ecuación de primer orden (es decir, el retiro del contaminante es una relación lineal a la dosis del H₂O₂). Sin embargo, hay factores que hacen que los resultados se desvíen del modelo. El primero es la concentración del catalizador de hierro. En la mayoría de los casos, la adición suplemental de hierro al suelo proporcionará ahorros en eficacia del H₂O₂ y longitud del proyecto. El segundo factor se relaciona con la polaridad de los contaminantes orgánicos. Hay evidencia de que los tiempos de reacción pueden depender de la desorción de los orgánicos fijados por adsorción de las partículas del suelo en la fase acuosa. Esto es constante con las características sabidas del reactivo de Fenton, y explica por qué, todas las cosas que son iguales, orgánicos tipo DNAPL reaccionan más lentamente que los hidrocarburos ligeros (semanas contra horas). Sin embargo, según lo discutido arriba, esto puede ser compensado bajando la relación líquido/suelo (que aumenta la concentración de la alimentación del H₂O₂). Incidentalmente, este trabajo sugirió que otros (no del tipo Fenton) mecanismos de reacción puedan ser parcialmente responsables de la oxidación de tales contaminantes no polares.

Resumiendo, los factores siguientes se pueden utilizar para reducir los tiempos de reacción: un H₂O₂ más alto, cocientes de dosis del contaminante, dosis más altas del catalizador del hierro, y una relación mas baja de líquido / sólidos del suelo (concentraciones más altas de alimentación de H₂O₂).

5. Efecto del tipo del contaminante.

La remediación del suelo con H₂O₂ se ha demostrado en los tipos siguientes de orgánicos:

Solventes tratados con cloro (TCE, PCE)

Municiones (TNT, RDX)

Pesticidas (chlorophenoxy, atrazine, pendimethalin)

Residuos del petróleo (BTEX, PAH, TPH, MTBE, combustible diesel)

Preservativos de madera (PCP, creosote)

Misceláneo. (PWB, phenolics)

6. Efecto de otros parámetros

Aunque sigue habiendo mucho trabajo para identificar y caracterizar estas otras variables, podemos derivar un cierto conocimiento a través de las reacciones acuosas del reactivo de Fenton. Por ejemplo, el pH óptimo es 2-4, y la temperatura óptima es 10-20 deg-C. También sabemos eso de sistemas altamente contaminados (donde hay un mas grande potencial para las reacciones con el suelo), eficacia del H₂O₂ realizando la oxidación en una manera directa o sino en un modo lento, continuo - en comparación con la adición del H₂O₂ de una vez.

Consideraciones prácticas

Aunque la descontaminación del suelo con H₂O₂ es relativamente fácil de emplear, las razones siguientes implican que el proceso en realidad es mas complicado:

El componente principal del costo (requerimientos de H₂O₂) no es una función lineal de niveles de contaminación. Según lo discutido arriba, hay un número de parámetros a considerar -- tipo del suelo, relación líquido:suelo, el tipo del contaminante, tiempos de reacción. Perfilar estas variables requiere estudios cuidadosamente (que usan experimentos multivariable, de niveles múltiples del diseño factorial).

Los costos incurridos como resultado de la longitud del proyecto, el uso del H₂O₂, y apremios especiales del sitio presentarán ventajas y desventajas. Éstos se deben evaluar cuidadosamente para desarrollar los parámetros de proceso que proporcionan la mayor ventaja con el menor costo.

Dado que la eficiencia disminuye exponencialmente al tratar con niveles de ppb del contaminante residual, puede haber sinergia en combinar esta tecnología con otras tecnologías más convenientes para quitar niveles muy bajos de orgánicos. Los ejemplos de tecnologías complementarias incluyen el biotratamiento, lavado del suelo, y fotólisis UV (del agua subterránea). Elegir una combinación apropiada y la determinación del punto óptimo de la transición requiere estudio cuidadoso.

Localizar los apremios, especialmente consideraciones geohidráulicas, afectará el cómo se aplica la tecnología. Los usos "in-situ" (que tratan el suelo en el mismo lugar usando rociadores, regaderas o inyectoros) tienen las ventajas de menos exposición de los trabajadores, de menos impacto de los apremios del sitio, y típicamente menor costo. Los usos Ex-situ (que excavan el suelo y que lo tratan por lotes en un mezclador, una pila de leach, un etc. superficiales) tienen las ventajas de mayor control del proceso y el riesgo reducido de lixiviar los contaminantes o los productos de la degradación en el agua subterránea. **NOTA:** Para reducir estos riesgos, los métodos de proceso subsuperficiales de entrega y de control se han adaptado para esta tecnología. Éstos incluyen: sparging vertical/horizontal, pozos de la recirculación, paredes permeables del tratamiento, el fracturar hidráulico, el mezclarse realizado del suelo, y dispersión de la inyección/de la impregnación. Elegir y la aplicación de los mejores métodos requiere los servicios de un geohydrologist que se especializa en el campo.

Otra consideración práctica se relaciona con la seguridad de aplicar soluciones concentradas del H₂O₂ a los suelos. La reacción puede ser fuerte, con la evolución rápida del dióxido de oxígeno, del vapor y de carbono. Se debe tener especial cuidado en asegurar la ventilación adecuada de estos gases. Si es posible, el H₂O₂ se debe agregar por etapas o en una manera continua lenta, controlada.

Conclusiones

La adaptación del reactivo de Fenton de tratar contaminaciones líquidas a tratar suelos contaminados se ha demostrado con éxito para los hidrocarburos. La tecnología se ha demostrado para quitar los contaminantes orgánicos fijados por adsorción sobre suelos y para degradarlos a CO₂ o a compuestos más polares que sean susceptibles a tratamientos posteriores. Comparado a las tecnologías actualmente usadas, el proceso ofrece las ventajas relacionadas con la simplicidad, el costo, y la gama de la eficacia.