

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

REMEDIACIÓN DE CONTAMINANTES PERSISTENTES MEDIANTE MÉTODOS HÍBRIDOS

Alazne Galdames Iglesias

2021

Directores: Prof. José Luis Vilas Vilela

Prof. Leire Ruiz Rubio

A mi familia

Resumen

El cese de la actividad industrial ha dejado atrás una gran cantidad de sitios contaminados en la periferia de las áreas urbanas (*brownfields*), que se caracterizan por suelos con altas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos (contaminación mixta). Habitualmente se encuentran varios tipos de estos contaminantes de forma simultánea.

Algunos de los contaminantes presentes en el suelo y las aguas subterráneas de mayor problemática por su persistencia y recalcitrancia son los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs), el petróleo y productos derivados, solventes clorados, pesticidas, pesticidas organoclorados, clorofenoles, policlorobifenilos y metales pesados, cuya remediación representa un desafío debido a las interacciones con el suelo y los sedimentos de estos contaminantes.

El uso de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) como agente para remediar suelos y aguas subterráneas contaminados se ha revelado como un método altamente efectivo que presenta varias ventajas frente a otras tecnologías de remediación. Aunque los resultados a menudo se basan en un objetivo de contaminantes limitado, existe una gran brecha entre la cantidad de contaminantes probados con nZVI a nivel de laboratorio y los remediados a nivel piloto y de campo. El trabajo publicado hasta ahora se ha limitado en gran medida a compuestos relativamente simples (hidrocarburos clorados de dos carbonos y similar).

El nZVI posee una baja estabilidad coloidal que se acentúa en condiciones ambientales, reduciendo significativamente su aplicabilidad. Otra de las debilidades de los sistemas nanoparticulados de hierro cerovalente radica precisamente en su alta reactividad, ya que en presencia de oxígeno reaccionan fuertemente y tienden a pasivarse, disminuyendo su eficacia.

En los últimos años, se han incorporado recubrimientos biodegradables a las superficies nZVI para promover una mayor dispersión de las nanopartículas, aumentar su estabilidad y proteger los centros reactivos hasta el contacto con el contaminante objetivo. Se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar recubrimientos de polímeros efectivos con el fin de maximizar la capacidad de remediación de nZVI. En general, la gran reactividad de la superficie y la fuerte interacción entre partículas de los sistemas nZVI dificultan la selección del recubrimiento a emplear, ya que no muchos polímeros pueden cumplir el requisito específico de garantizar su buena dispersabilidad. Los nZVI estabilizados con polímero tienen el beneficio de ofrecer una gran versatilidad en términos de su uso

en ubicaciones con diferentes características y diferentes tipos de contaminantes debido a sus propiedades coloidales mejoradas en comparación con los nZVI sin recubrir.

La investigación sobre tecnologías de remediación con un coste efectivo viene siendo un reto durante décadas. Cada sitio contaminado tiene sus propias características relacionadas con la tipología de los contaminantes, los niveles de concentración de estos, las características hidrogeológicas del medio ambiente, las propiedades biogeoquímicas del suelo, etc. La heterogeneidad natural del suelo se suma a esta complejidad, por tanto, cada sitio contaminado requiere de un diseño específico para abordar su descontaminación lo que pone de relieve la necesidad de encontrar nuevas formulaciones que mejoren las prestaciones del nZVI para cada sitio en particular.

El estudio de la capacidad degradadora de las nZVI frente a contaminantes recalcitrantes y difíciles de abordar mediante otras tecnologías como el lindano, de gran problemática a nivel mundial, los HAPs, TPHs y metales pesados, ha sido abordado en esta tesis mediante el empleo de nuevas formulaciones nanopartícula-polímero y de micropartículas en base hierro. La optimización o personalización de las propiedades de la superficie del nanohierro han servido para promover una mayor reactividad de las nanopartículas frente al lindano en disolución y frente a los HAPs en el suelo, bajo unas condiciones específicas. Los diferentes perfiles de reacción mostrados por los distintos tipos de nanopartículas ponen de relieve la posibilidad de obtener un material adaptado a las condiciones de cada sitio en particular y para contaminantes objetivo concretos.

Esta tesis incluye el desarrollo de un estudio a escala piloto en un suelo real contaminado. En este estudio se ha propuesto una nueva tecnología innovadora basada en el uso combinado de nanopartículas de hierro cerovalente y biorremediación en configuración de biopila dinámica para la degradación de contaminantes. Los polímeros empleados en la estabilización del nZVI pueden servir como fuente de alimento para los microorganismos empleados en la biorremediación, actuando como enmiendas, por lo que el planteamiento de la combinación de estas dos tecnologías con posibles efectos sinérgicos cobra sentido y ha sido abordado en esta tesis. La metodología empleada ha mostrado gran efectividad principalmente en la degradación de HC y algunos HAPs en un corto período de tiempo, en entornos con contaminación mixta.

Abstract

The industrial activity has left behind a large number of contaminated sites on the periphery of urban areas (brownfields), where the soils are characterized by high concentrations of organic and inorganic compounds (mixed contamination). Usually several types of these pollutants are found simultaneously.

Some of the pollutants present in the soil and groundwater that are most problematic due to their persistence and recalcitrance are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), oil and derived products, chlorinated solvents, pesticides, organochlorine pesticides, chlorophenols, polychlorobiphenyls and heavy metals, whose remediation represents a challenge because of the interactions with the soil and sediments of these pollutants.

The use of zerovalent iron nanoparticles (nZVI) as an agent to remediate contaminated soils and groundwater has proven to be a highly effective method which exhibits several advantages over other remediation technologies. Although results are often based on a limited contaminant target, there is a large gap between the number of contaminants tested with nZVI at the laboratory level and those remediated at the pilot and field level. The work published so far has been largely limited to relatively simple compounds (for example two-carbon chlorinated hydrocarbons).

Nano zerovalent iron has a low colloidal stability that is accentuated under ambient conditions, significantly reducing its applicability. Another disadvantage of the zerovalent iron nanoparticulate systems lies precisely in their high reactivity, since under oxygen presence they react strongly and tend to passivate, reducing their effectiveness. In recent years, biodegradable coatings have been incorporated into nZVI surfaces to promote greater dispersion of nanoparticles, increase their stability, and protect reactive centers until contact with the target contaminant. Some efforts have been made to develop effective polymer coatings in order to maximize the remediation ability of nZVI. In general, the great reactivity of the surface and the strong interaction between particles of nZVI systems make it difficult to select the coating to be used, considering that many polymers cannot meet the specific requirement of achieving good dispersibility. nZVIs stabilized with polymers have the benefit of offering great versatility in terms of use in locations with different characteristics and different types of contaminants due to their improved colloidal properties compared to uncoated nZVIs.

Research on cost-effective remediation technologies has been a challenge for decades. Each contaminated site has its own characteristics related to the typology

of pollutants, their concentration levels, hydrogeological characteristics of the environment, biogeochemical properties of the soil, etc. The natural heterogeneity of the soil is added to this complexity. Therefore, each contaminated site requires a specific design to address its decontamination, which highlights the need to find new formulations that improve the performance of nZVI for each particular site.

The study of the degrading capacity of nZVI against recalcitrant contaminants that are difficult to deal with using other technologies such as lindane, PAHs, TPHs and heavy metals, has been contemplated in this thesis through the use of new iron-based nanoparticle-polymer and microparticle formulations. The optimization or customization of the properties of nano iron surface has served to promote a greater reactivity of the nanoparticles against lindane in solution and against PAHs in the soil, under specific conditions. The different reaction profiles shown by the different types of nanoparticles highlight the possibility of obtaining a material adapted to the conditions of each particular site and for specific target contaminants.

This thesis includes the developing of a pilot-scale study in a real contaminated soil. In this study, a new innovative technology has been proposed based on the combined use of zerovalent iron nanoparticles and bioremediation in a dynamic biopile configuration for the degradation of pollutants. The polymers used in the stabilization of nZVI can serve as a food source for the microorganisms used in bioremediation, acting as amendments, so the approach of combining these two technologies with possible synergistic effects makes sense and has been addressed in this thesis. The employed methodology has shown great effectiveness mainly in the degradation of HC and some PAHs and in a short period of time, in environments with mixed contamination.

Laburpena

Industria-jarduera bertan behera uzteak kutsadura-gune ugari utzi ditu hiri-eremuen periferian (gune industrialak), non konposatu organiko eta ez-organikoen kontzentrazio altuak dituzten lurzoruak (kutsadura mistoa) batzen diren. Normalean hainbat motako kutsatzaileak aurkitzen dira aldi berean.

Lurrean eta lurpeko uretan dauden konposatuen artean iraunkortasun eta kaltegarritasun altua erakusten dituzten kutsatzaileak hidrokarburo aromatiko poliziklikoak (HAP), olioak eta produktu eratorriak, disolbatzaile kloratuak, pestizidak, pestizida organokloratuak, klorofenolak, poliklorobifeniloak eta metal astunak dira. Kutsatzaile hauen erremediazio prozesuak erronka bat suposatzen du, hauek lurzoruarekin eta sedimentuekin azaltzen dituzten elkarrekintzak direla eta.

Kutsatutako lurzoruak eta lurpeko urak erremediatzeko burdinazko nanopartikula zerovalenteak (nZVI) agente gisa erabiltzea oso metodo eraginkorra dela frogatu da, beste zenbait konponketa-teknologiaren aurrean abantaila ugari aurkezten dituenak. Emaizak askotan kutsatzaileen helburu mugatu batean oinarritzen badira ere, alde handia dago laborategi mailan nZVIekin probatutako kutsatzaile kopuruaren eta pilotu eta zelai mailan konpondutakoaren artean. Orain arte argitaratutako lana konposatu nahiko sinpleetara (bi karbono klorodun hidrokarburo eta horrelakoetara) mugatu da neurri handi batean.

Burdinezko nanopartikulak egonkortasun koloidal baxua du, giro-baldintzetan areagotzen dena, aplikagarritasuna nabarmenki murriztuz. Burdinazko nanopartikula zerovalenteak dituzten sistemen beste desabantaila bat erreaktibitate handian datza. Oxigenoaren aurrean bortizki erreaktionatzen baitute eta pasibatze joera baitute, haien eraginkortasuna murriztuz.

Azken urteetan, estaldura biodegradagarriak nZVI gainazalaren erantsi dira nanopartikulen sakabanaketa handiagoa sustatzeko, haien egonkortasuna areagotzeko eta zentro erreaktiboak babesteko kutsatzailearekin kontaktuan egon arte. nZVIren bidezko erremediatze prozesua maximizatzeko helburuarekin polimero estaldura eraginkorrak garatzeko ahalegin handia egin da. Oro har, gainazalaren erreaktibitate handiak eta nZVI sistemen partikulen arteko elkarrekintza handiak zaildu egiten dute erabili beharreko estalduraren hautaketa, polimero askok ez baitute sakabanagarritasun ona bermatzeko berriazko baldintza betetzen. Polimeroz egonkortutako nZVIek erabilera desberdinak eskaintzeko abantaila dute, hauekezaugarri desberdinak eta kutsatzaile mota desberdinak dituzten kokapenetara ailega daitezke propietate koloidalak hobetzearekin ondorioz estali gabeko nZVIekin alderatuz.

Errentagarria den konponketa teknologien inguruko ikerketa erronka izan da hamarkadetan. Kutsatutako gune bakoitzak ezaugarri desberdinak ditu kutsatzaileen tipologiaren, kutsatzaile kontzentrazio mailen, ingurune ezaugarri hidrogeologikoen, lurzoruaaren propietate biogeokimikoen, etaberen araberrakok izan daitekeenak. Lurzoruaaren heterogeneotasun naturalak konplexutasun hori gehitzen du. Hori dela eta, kutsatutako gune bakoitzak bere deskontaminazioari aurre egiteko diseinu zehatza behar du, eta horrek nabarmentzen du nZVIren errendimendua hobetzeko gune zehatz bakoitzerako formulazio berriak aurkitzeko beharra.

nZVIen gaitasun degradatzailearen azterketa garatu da tesi honetan mundu mailan arazo larriak sortzen dituzten eta beste metodo batzuen bidez tratatzeko zailak diren kutsatzaileekin, hala nola, lindanoa, PAHak, TPHak eta metal astunak. Horretarako, burdin berrien erabilera oinarritutako nanopartikula-polimero eta mikropartikulen formulazioak garatu dira. Nanoburdinaren gainazalaren propietateak optimizatzeak edo pertsonalizatzeak nanopartikulen disoluzioan eta lurraan dauden HAPen kontrako nanopartikulen erreaktibitate handiagoa sustatzeko balio izan du, baldintza zehatzetan. Nanopartikula mota desberdinek erakusten dituzten erreakzio profilen araberragune jakin bakoitzeko etakutsatzaile zehatzetarako egokitutako materiala lortzeko aukera nabarmentzen dute.

Tesi honetan, laborategiaren eta erreallitatearen arteko aldea gaintu da, eskala pilotuko ikerketa garatuz lurzoru kutsatu erreall batean. Ikerketa honetan teknologia berritzaile berri bat proposatu da, non burdin nanopartikula zerovalenteak eta bioerremerediazioa konbinatu den biopilen konfigurazio dinamikoanoinarritzen dena kutsatzaileak degradatzeko. Burdin nanopartikula zerovalenteak egonkortzeko erabilitako polimeroek bioerremerediazioan erabilitako mikroorganismoentzako elikagai-iturri gisa balio dezakete, zuzenketa gisa jokatuz, beraz, bi teknologia horiek efektu sinergiko posibleekin konbinatzeko planteamenduak zentzua du eta honetan jorratu da tesia. Eraginkortasun handia erakutsi duen metodologia ezarri ahal izan da batez ere HC eta PAH batzuen degradazioan eta denbora tarte laburrean, kutsadura mistoa duten inguruneetan.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Características inherentes del suelo	3
1.2. Impacto de la contaminación del suelo	5
1.3. Técnicas de rehabilitación de suelos	10
1.3.1. <i>Bioventing</i>	11
1.3.2. Biorremediación mejorada.....	13
1.3.3. Fitorremediación.....	13
1.3.4. Oxidación Química <i>in situ</i> (ISCO).....	14
1.3.5. Separación electrocinética.....	15
1.3.6. Fractura ambiental.....	17
1.3.7. Lavado de suelos.....	17
1.3.8. Extracción de vapor del suelo (SVE) y <i>Air sparging</i>	18
1.3.9. Solidificación/estabilización.....	18
1.3.10. Tratamiento térmico <i>in situ</i>	19
1.3.11. <i>Bioslurping</i>	20
1.3.12. Reducción química <i>in situ</i> (ISCR).....	21
1.3.13. Pozos direccionales.....	22
1.3.14. Extracción multifase dual (DME).....	23
1.3.15. Atenuación natural monitorizada.....	24
1.4. Limitaciones de las técnicas de descontaminación tradicionales	24
1.5. Hierro cerovalente	25
1.6. Nanohierro cerovalente y nanorremediación	28
1.7. Bibliografía	40
Capítulo 2. Síntesis de nanopartículas modificadas	57
2.1. Introducción	59
2.1.1. Nanopartículas de hierro modificadas.....	59
nZVI recubiertas con polímeros sintéticos.....	61
nZVI recubiertas con polímeros naturales.....	62
2.2. Experimental	
2.2.1. Materiales.....	64
2.2.2. Síntesis de nanopartículas.....	65
Estabilización <i>in situ</i>	66
Estabilización por absorción.....	66

2.3. Resultados y discusión.....	68
2.3.1. Síntesis de nanopartículas de hierro.....	68
Evaluación de la agitación sobre la dispersión del sistema.....	68
Evaluación del efecto del orden de inyección de los reactivos.....	72
Evaluación del efecto de la concentración de FeCl ₂	74
Reducción de la concentración de NaBH ₄	79
Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción.....	84
Evaluación del efecto del almacenamiento y lavados post síntesis...	91
2.3.2. Síntesis de nanohierro estabilizado.....	92
Carboximetil celulosa (CMC).....	93
Poliaspartato (PAP).....	95
Poliácido acrílico (PAA).....	97
Polietilen glicol (PEG).....	102
Politetrametilen glicol (PTMG).....	107
Evaluación de la estabilidad.....	109
Evaluación de la reactividad.....	110
Caracterización de nanopartículas comerciales.....	112
2.4. Bibliografía.....	121
Capítulo 3. Degradación de lindano	125
3.1. Introducción.....	127
3.1.1. Alcance e impacto de la contaminación por lindano.....	120
3.1.2. Toxicidad.....	129
Efectos sobre la salud humana y principales vías de exposición.....	130
3.1.3. Legislación actual sobre lindano.....	131
3.1.4. Capacidad de transporte en el medio ambiente.....	131
3.1.5. Síntesis de lindano.....	133
3.1.6. Estructura del lindano.....	135
3.1.7. Eliminación del lindano.....	139
Mecanismos de eliminación.....	139
Métodos de eliminación del lindano.....	142
3.2. Experimental.....	144
3.2.1. Reactivos, estándares y materiales.....	144
3.2.2. Síntesis de nanopartículas y preparación de muestras.....	146
3.3.3. Degradación de lindano por medio de nanopartículas de hierro.....	147
3.3. Resultados y discusión.....	148
3.3.1. Degradación de lindano empleando nanopartículas de hierro.....	148

3.3.2. Efecto del recubrimiento de las nZVI en la degradación del lindano	156
3.4. Bibliografía	166
Capítulo 4. Degradación de hidrocarburos policíclicos aromáticos	
.....	173
4.1. Introducción	175
4.1.1. Estructura y propiedades físico-químicas de los HAP	176
4.1.2. Origen de los HAP	180
4.1.3. Toxicidad	181
4.1.4. Transporte de los HAP a través del suelo	181
4.1.5. Técnicas de descontaminación de HAPs	184
4.1.6. Nanopartículas de hierro cerovalente	185
4.2. Experimental	186
4.2.1. Materiales	186
4.2.2. Síntesis de nanopartículas	187
4.2.3. Análisis mediante cromatografía de gases—espectrometría de masas	187
4.2.4. Preparación de las muestras de suelo	188
Adición de los HAP al suelo	189
Adición de nano/micropartículas	189
4.2.5. Degradación de HAP usando partículas de ZVI	189
4.2.6. Evaluación de la reactividad de N25S y micropartículas frente a los HAPs	190
A. Evaluación de la reactividad de partículas en MeOH	190
B. Evaluación de la reactividad de nanopartículas en suelo	191
B1. Adición simple de nanopartículas	191
B2. Adición múltiple de nanopartículas	191
C. Evaluación de la reactividad de micropartículas en suelo	192
D. Evaluación de la adición de diferentes cantidades de partículas	192
4.3. Resultados y discusión	193
4.3.1. A. Reactividad de nano/micropartículas en MeOH	194
4.3.2. B. Degradación de HAP mediante nanopartículas en el suelo	195
B1. Adición simple de nanopartículas	197
B2. Adición múltiple de nanopartículas	198
4.3.3. C. Degradación de HAP mediante micropartículas en el suelo	202
4.3.4. D. Evaluación de la adición de diferentes cantidades de nano/micropartículas en el suelo	205

4.4. Bibliografía.....	210
Capítulo 5. Inmovilización de metales y metaloides mediante nZVI y biorremediación.....	217
5.1. Introducción.....	221
5.1.1. Origen de la contaminación por metales.....	222
5.1.2. Movilidad de los metales a través del suelo.....	223
5.1.3. Inmovilización con nZVI.....	226
5.2. Experimental	227
5.2.1. Caracterización inicial del suelo y metodología.....	228
5.3. Resultados y discusión.....	234
5.4. Bibliografía.....	243
Capítulo 6. Nanobiopila a escala piloto.....	247
6.1. Introducción.....	249
6.1.1. Biorremediación mediante compost.....	250
6.1.2. Biopilas.....	252
6.1.3. Nanobiorremediación.....	253
6.2. Experimental.....	255
6.2.1. Metodología.....	255
Selección del suelo.....	255
Extracción y cribado del suelo.....	261
Determinación de la composición y estructura del suelo.....	262
Caracterización del nanohierro.....	267
Caracterización del compost.....	267
Implementación de la nanorremediación.....	270
Implementación de la biorremediación.....	272
Construcción de la nanobiopila.....	274
6.3. Resultados y discusión.....	278
6.3.1. Evaluación del tratamiento con nanopartículas.....	278
Evolución de HAP.....	280
Evolución de hidrocarburos alifáticos.....	281
Evolución de hidrocarburos aromáticos.....	283
Evolución de hidrocarburos totales.....	284
6.3.2. Evaluación del proceso de biorremediación.....	284
6.4. Bibliografía.....	294

Capítulo 7. Conclusiones y consideraciones finales.....	299
Contribuciones.....	305

Lista de abreviaturas

FAO:	Food and Agriculture Organization
AEMA:	Agencia Europea de Medio Ambiente
JRC:	Joint Research Centre
ISO:	International Organization for Standardization
EPA:	Environmental Protection Agency
OCDE:	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
OSHA:	Occupational Safety and Health Administration
IARC:	International Cancer Research Agency
USDA:	United States Department of Agriculture
RSU:	Residuos sólidos Urbanos
AOP:	Advanced Oxidation Processes
ISCO:	<i>In situ</i> Chemical Oxidation
ISCR:	<i>In situ</i> Chemical Reduction
SVE:	Soil Vapour Extraction
P & T:	Pump and Treat
ERH:	Electric Resistance Heating
TCH:	Thermal Conductivity Heating
LNAPL:	Light Non-Aqueous Phase Liquid
DNAPL:	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
PRB:	Permeable Reactive Barrier
DME:	Dual Multiphase Extraction
MPE:	Multiphase Extraction
MNA:	Monitored Natural Attenuation
BTEX:	Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
HCH:	Hexaclorociclohexano

HAP:	Hidrocarburo Aromático Policíclico
BaP:	Benzo[a]pireno
BaA:	Benzo[a]antraceno
FA:	Fluoranteno
SVOC:	Semi Volatile Organic Compound
VOC:	Volatile Organic Compound
VOCI:	Volatile Organic Chloride
TPH:	Total Petroleum Hydrocarbons
PCE:	Percloroetileno
TCE:	Tricloroetileno
PCP:	Pentaclorofenol
PCB:	Policlorobifenilo
DDT:	Dicloro didifenil tricloroetano
DCE:	Dicloroetileno
DCA:	Dicloroacetato
CB:	Clorobenceno
DCB:	Diclorobenceno
TCB:	Triclorobenceno
TeCCH:	Tetraclorociclohexeno
DCCD:	Diclorociclohexadieno
PCCH:	Pentaclorociclohexano
PeCCH:	Pentaclorociclohexeno
MTBE:	Metil tercbutil éter
BDE209:	Decabromofenil éter
BDE47:	Tetrabromodifenil éter
PBDE:	Poli bromodifenil éter
TNT:	Trinitrotolueno

BHT:	Butil hidroxitolueno
TC:	Tetraciclina
XG:	Goma de xantana
GG:	Goma guar
PVP:	Poli (N-vinilpirrolidona)
PSS:	Poliestireno sulfonato
PMMA:	Poli (metil metacrilato)
PMAA:	Poli (ácido metacrílico)
PV3A:	Poli (vinil alcohol-vinil acetato-co-ácido itacónico)
PAM:	Poliacrilamida
PEG:	Polietilenglicol
PTMG:	Politetrametilenglicol
PAA:	Poli (ácido acrílico)
PAP:	Poliaspartato
CMC:	Carboximetil celulosa
PEAD:	Polietileno de alta densidad
FBC:	Factor de Bioconcentración
Ec_x:	Inhibición del crecimiento en función de la tasa media de crecimiento específico
LOEC:	Lower Observed Effect Concentration
NOEC:	No Observed Effect Concentration
VIE-B:	Valor Indicativo de Evaluación B
nZVI:	Nanozerovalent Iron/Nanohierro cerovalente
ZVI:	Zerovalent iron/Hierro cerovalente
BNP:	Bimetallic Nanoparticles/Nanopartículas bimetálicas
EZVI:	Emulsified zerovalent Iron/Nanohierro cerovalente emulsionado
TEM:	Transmission Electron Microscopy

SEM:	Scanning Electron Microscopy
DRX:	Difracción de Rayos X
VSM:	Vibrating Sample Magnetometry
HPLC:	High Performance Liquid Chromatography
SPME:	Solid Phase Microextraction
SPE:	Solid Phase Extraction
ICP-MS:	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-OES:	Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy
FID:	Flame Ionization Detector
GC:	Gas Chromatography
GC/MS:	Gas Chromatography/Mass Spectrometry
HS-SPME:	Headspace-Solid Phase Microextraction

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

“Sé el cambio que quieres ver en el mundo.”

Mahatma Gandhi

Capítulo 1

Introducción

Las acciones llevadas a cabo para promover la protección del medio ambiente se han dirigido fundamentalmente a la conservación de la calidad del agua y del aire, siendo más novedosa la adopción de medidas en materia de suelos. La importancia medioambiental del suelo radica en que este medio ejerce, entre otras, una función de interfase reguladora del resto de compartimentos ambientales.

1.1. Características inherentes del suelo.

Se denomina suelo a la parte superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de los seres vivos que se asientan sobre él [1].

La formación del suelo se produce gracias a procesos como la deposición eólica, la sedimentación, la meteorización, y la deposición de material orgánico, dando lugar a diferentes composiciones [2]. Los organismos vivos presentes en el suelo, con sus procesos vitales y metabólicos, contribuyen a la meteorización de los minerales, a la vez que la putrefacción y fermentación de vegetales y animales enriquecen el

sustrato. Además de estos componentes, el suelo está compuesto por agua y aire intersticiales que afectan a los factores físico-químicos de las rocas. La influencia de todos estos factores da como resultado la formación de una estructura en niveles superpuestos con una composición química y biológica definida. La interacción entre el conjunto de características de litología y relieve, clima y biota dan lugar a la formación de diferentes tipos de suelo.

De manera general, los componentes del suelo se pueden dividir en sólidos, líquidos y gaseosos. La parte sólida del suelo viene representada por el denominado "esqueleto mineral del suelo". Los componentes principales de esta fase son silicatos, óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio, carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos, cuya presencia o ausencia y su abundancia, condicionan el tipo de suelo y su evolución. Además, el suelo en su parte sólida, está compuesto por complejos órgano-minerales provenientes de la materia orgánica muerta superficial (humus).

La estructura de un suelo está definida por la distribución de las distintas partículas sólidas que lo conforman. La disposición de las partículas según su tamaño (textura) dará lugar a una serie de propiedades específicas de cohesión, adherencia, absorción y retención de agua, etc. De este modo, los materiales finos darán lugar a arcillas y limos, los tamaños medios darán lugar a texturas arenosas y los materiales gruesos estarán formados por fragmentos de roca madre sin degradar y su rango de tamaños variará en mayor medida [3].

El suelo puede ser ácido, neutro o alcalino, lo que viene determinado por la roca madre (componente inorgánico del suelo) y condiciona estrechamente las especies vegetales que pueden vivir sobre el mismo.

La fracción líquida del suelo está formada por una disolución acuosa de sales en la que los iones predominantes son Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , etc. además de por una amplia serie de sustancias orgánicas. Esta fase actúa como medio de transporte de sustancias químicas a través del medio [4]. El agua se encuentra en el suelo en tres formas diferentes:

- Formando enlaces moleculares con los componentes del suelo. Esta agua no está disponible para las raíces de las plantas.
- Retenida entre partículas, cuya textura puede determinar el grado de retención. Esta agua es asimilable por las plantas.
- Agua intersticial. Esta agua posee una mayor movilidad y su destino natural es percolar hacia los acuíferos más profundos. El transporte vertical se puede producir de dos formas que se dan en mayor o menor medida en

función del tipo de suelo: lixiviación producida por el agua que se infiltra desde la superficie y penetra verticalmente, arrastrando sustancias que se depositan sobre todo por adsorción, y la capilaridad, que es el ascenso vertical del agua y se produce sobre todo en zonas con climas donde se alternan estaciones húmedas con estaciones secas.

La fracción gaseosa está constituida, fundamentalmente, por los gases atmosféricos y tiene gran variabilidad en su composición, en función del equilibrio en la formación de oxígeno/dióxido de carbono. En el suelo la presencia de oxígeno es menos abundante que en la atmósfera, al contrario que para el caso del dióxido de carbono. Esto es consecuencia del ciclo de respiración de los seres vivos presentes en el suelo. En suelos con mal drenaje se produce una acumulación de otros gases como el metano o el óxido nitroso.

1.2. Impacto de la contaminación del suelo.

La importancia del suelo radica en que en su seno tienen lugar gran parte de las transformaciones de la energía y de la materia de todos los ecosistemas [5]. El suelo es un recurso esencial del entorno natural en el cual se produce la mayoría del alimento mundial, así como servicios ambientales esenciales para el abastecimiento de agua, la regulación del clima y la conservación de la biodiversidad [6,7]. La regeneración del suelo es muy lenta, por lo que se considera un recurso escaso debido a que está sometido a constantes procesos de degradación y destrucción, tanto de origen natural como provocados por la actividad antropogénica.

La contaminación del suelo y las aguas subterráneas por sustancias tóxicas o peligrosas, incluso en pequeñas cantidades [8], puede provocar problemas ambientales y de seguridad alimentaria y, en consecuencia, afectar a la salud humana. Los contaminantes integrados en el suelo representan en muchos casos un volumen veinte o treinta veces superior a la generación anual actual [9], además, la mezcla y la difusión a través del terreno multiplica el alcance final de la contaminación agravando significativamente el problema.

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Food and Agriculture Organization, FAO) el 33 % de los suelos del planeta están degradados [10]. En el año 2005, la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) estimó en 2 millones los emplazamientos potencialmente contaminados existentes en Europa [11].

En mayo de 2013, el Instituto para el Medioambiente y la Sostenibilidad perteneciente al Joint Research Centre (JRC) de la Comisión Europea [12], estimó en más de 2,5 millones el número de emplazamientos potencialmente contaminados en la UE, de los cuales el número de los identificados como contaminados ronda los 342.000. El coste necesario estimado para gestionar la remediación de estos emplazamientos asciende a 6 billones de Euros por año [12].

Se estima que en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV) hay más de 12.400 emplazamientos potencialmente contaminados, de los cuales casi 11.500 son susceptibles de estar alterados en su calidad. Los emplazamientos potencialmente contaminados suponen, aproximadamente, el 18 % de la totalidad del suelo útil [13]. A pesar de que este análisis se centra en los suelos excavados por motivos de saneamiento, que son los asociados a las intervenciones marcadas por la normativa vigente, se tiene constancia de que en la CAPV existen otra gran cantidad de emplazamientos con una gran carga ambiental asociada, como son los vertederos (públicos y privados), las celdas de seguridad, los cuales también en un futuro a corto y medio plazo puedan ser susceptibles de tratamiento.

En un estudio a nivel Europeo [12] se determinó que la eliminación y el tratamiento de residuos contribuyen a más del 37 % de la contaminación del suelo contribuyendo de manera similar los residuos municipales y los residuos industriales. De forma general, se estableció que las actividades industriales y comerciales aportaban el 33,3 % de la contaminación, seguidas del almacenamiento (10,5 %). El análisis sectorial de la contaminación del suelo, reveló que los sectores industrial y comercial contribuían en más medida, siendo el sector de producción uno de los principales contribuyentes con alrededor del 60 % de la contaminación del suelo, mientras que el sector de servicios tiene una participación del 33 % y el sector minero contribuye con alrededor del 7 %.

Profundizando en el sector de la producción, el estudio reveló que las industrias de textiles, cuero, madera y papel son de menor importancia para la contaminación local del suelo (alrededor del 5 %), mientras que las industrias del metal constituyen una fuente importante de contaminación (13 %), seguida de las industrias químicas (8 %), la industria petrolera (7 %) y la producción de energía (7 %). En el caso del sector servicios, las estaciones de servicio son las fuentes de contaminación más frecuentes (15 %), seguidas de las estaciones de servicio de automóviles (alrededor del 6 %) [12].

A comienzos de los años 90, muchos países empezaron a tomar conciencia de los riesgos potenciales asociados a la contaminación del suelo y a desarrollar

legislación específica en esta materia. En concreto a nivel Estatal, se desarrolló la Ley 10/98 que en su título V regulaba por primera vez aspectos referidos a la declaración de suelos contaminados [14]. Este documento otorgaba a las comunidades autónomas las competencias en materia de declaración, delimitación e inventario de los suelos, y contemplaba la reparación de la contaminación del suelo como uno de los objetivos. A partir de esta Ley se han sucedido una serie de acciones de mejora en este ámbito, reflejadas en el Real Decreto 9/20051, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados [15]. Posteriormente, se estableció en España la Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y suelos contaminados [16]. A nivel de la CAPV, se promulgó la Ley 1/20052, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo que, posteriormente, fue sustituida por la Ley 4/2015, de 25 de junio, de idéntica denominación, que tiene como finalidad la protección del suelo de la Comunidad Autónoma del País Vasco, previniendo la alteración de sus características químicas derivada de acciones de origen antrópico [17]. El capítulo VII de la citada Ley 4/2015, de 25 de junio, recoge los instrumentos de la política de suelos responsabilidad de las administraciones públicas, con el fin de hacer efectivos los principios sobre los que se basan sus actuaciones en la materia y contempla, al igual que su antecesora, el inventario de suelos con actividades o instalaciones potencialmente contaminantes del suelo.

Estas normativas establecieron los indicadores necesarios para la regulación de la investigación y recuperación en materia de suelos contaminados y permitieron, de este modo, dotar a las Administraciones de herramientas para remediar el problema de contaminación, que en gran parte habían heredado de periodos anteriores con intensa actividad industrial y escasa sensibilización ambiental.

La distribución de los contaminantes que afectan al suelo es similar a la de las aguas subterráneas, siendo los principales contaminantes los metales pesados y el aceite mineral, que contribuyen conjuntamente a alrededor del 60 % en la contaminación del suelo y al 53 % de la contaminación del agua subterránea. Los fenoles y los cianuros tienen una baja contribución a la contaminación, sin embargo, los compuestos benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), los hidrocarburos clorados (CHC) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) tienen contribuciones similares a la contaminación del suelo, que varían entre 8 y 11 % y suman hasta 40 %. En la contaminación de las aguas subterráneas, su aporte ronda el 45 %, oscilando entre el 6 % para los HAP y el 15 % para BTEX [12].

Los residuos están a menudo esparcidos por diferentes puntos de la geografía, sin que en muchos casos se conozca la ubicación de los vertidos, la cantidad depositada y las condiciones en que se realizaron [18].

El cese de la actividad industrial ha dejado atrás una gran cantidad de sitios contaminados en la periferia de las áreas urbanas (*brownfields*) [19], que se caracterizan por suelos con altas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos (contaminación mixta). Habitualmente se encuentran varios tipos de estos contaminantes de forma simultánea. Esta contaminación, mixta en muchos casos, se estudia de manera simplista, ya que se tiende a realizar análisis sobre un único contaminante o un tipo de contaminación (orgánica, inorgánica), evaluando los contaminantes por separado. Sin embargo, la contaminación mixta genera una serie de problemas añadidos complicando el diagnóstico de los contaminantes presentes, la evaluación de la ecotoxicidad y el impacto ambiental y la determinación de las tecnologías de remediación a aplicar. Desde un punto de vista analítico, el análisis de suelos y matrices relacionadas es una cuestión relativamente compleja debido, fundamentalmente, a los problemas derivados de la complejidad de la matriz a analizar que pueden resultar en recuperaciones no cuantitativas de analitos o en la falta de exactitud y reproducibilidad de los resultados como consecuencia de interferencias en la etapa de detección y cuantificación.

Actualmente, tanto las caracterizaciones como las evaluaciones de la calidad/salud del suelo como el impacto de las perturbaciones provocadas por la contaminación y la eficacia de los procesos remediadores aplicados en los suelos contaminados se enfocan, no solo en parámetros físico-químicos, sino también en parámetros biológicos que intervienen en el funcionamiento y la sostenibilidad del suelo, así como hacia ensayos biológicos de ecotoxicidad. Por ello, la comunidad científica y las organizaciones y agencias ambientales internacionales han asumido que la evaluación de la salud del suelo no puede basarse únicamente en análisis químicos de muestras ambientales, dado que ésta aproximación no ofrece indicación alguna sobre los graves efectos que los contaminantes químicos provocan sobre los organismos y la biodiversidad. Los indicadores biológicos tienen una mayor sensibilidad y velocidad de respuesta frente a los cambios en el sistema, permitiendo una evaluación correcta de la salud del suelo. De entre los organismos centinela más ampliamente utilizados en programas de seguimiento de la calidad de suelos, llevados a cabo en las últimas décadas podemos destacar especies como *Eisenia fetida* [21, 22]. El peligro potencial que los contaminantes pueden ejercer sobre los invertebrados terrestres (mortalidad) se ha evaluado durante los últimos

años mediante el uso de protocolos estándar o ensayos de toxicidad aguda regulados por la International Organization for Standardization (ISO), por la Agencia de Protección medioambiental de Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA), y por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), desarrollados en lombrices [22]. Estas herramientas, basadas en estimaciones de la toxicidad mediante el empleo de variables de respuesta como la inhibición del crecimiento, expresado como aumento logarítmico de la biomasa o tasa media de crecimiento específico (ECx), la concentración mínima con efecto observado (LOEC) y la concentración sin efecto observado (NOEC), entre otras, se utilizan tanto en la evaluación de riesgos como en la regulación de contaminantes químicos nuevos o ya existentes [23]. Otros ensayos estándar son los de toxicidad aguda [24], y los ensayos de reproducción [25]. Estos ensayos estándar, como los de reproducción, son necesarios para monitorizar la biorremediación de suelos contaminados.

La investigación sobre tecnologías de remediación con un coste efectivo continúa siendo un reto [26]. Cada sitio contaminado tiene sus propias características relacionadas con la tipología de los contaminantes, los niveles de concentración de estos, las características hidrogeológicas del medio ambiente, las propiedades biogeoquímicas del suelo, etc. La heterogeneidad natural del suelo se suma a esta complejidad. Las propiedades del suelo, como la textura, el grado de desarrollo de la estructura, la capacidad de retención de agua y/o las propiedades químicas, pueden ser determinantes para la difusión de contaminantes y, lo que es más importante, para su grado de fijación a la matriz mineral y orgánica del suelo. Esto puede ser positivo cuando da como resultado una difusión reducida y una alta estabilización biogeoquímica de los contaminantes en los suelos, pero al mismo tiempo limita cuando el objetivo es eliminar la contaminación del suelo. Por ejemplo, los suelos arcillosos ricos en silicatos altamente reactivos y/o que contienen modificadores del pH como los carbonatos, pueden retener contaminantes orgánicos fácilmente degradables en complejos organominerales primarios y secundarios, lo que dificulta su descomposición biológica dentro de la matriz del suelo. En este marco, los contaminantes en suelos y sedimentos se pueden encontrar de seis maneras diferentes: como contaminantes particulados, como películas líquidas, adsorbidas, absorbidas, disueltas en el agua intersticial de los poros, o como fases sólidas en los poros. Para cada caso, el comportamiento del contaminante es diferente, por lo que su peligrosidad debe evaluarse en función de su movilidad y disponibilidad, que está determinada por diferentes procedimientos químicos y mineralógicos.

1.3. Técnicas de rehabilitación de suelos.

La rehabilitación de suelos contaminados comprende un conjunto de procedimientos que, mediante la contención, retirada o destrucción de las sustancias contaminantes, permite la recuperación total o parcial de las funciones del suelo. El gran número de técnicas existentes puede agruparse en función de sus características de operación o finalidad. Así, según el objetivo del tratamiento, un grupo está formado por las tecnologías de inmovilización o contención de los contaminantes, mientras que otro comprende los diferentes tratamientos para eliminarlos, mediante su retirada o su transformación.

Por otro lado, de acuerdo con la ubicación del suelo durante su tratamiento, existen dos tipos de técnicas, las que se aplican sobre el suelo contaminado en su posición de origen, *in situ*, y las que se emplean con posterioridad a la excavación del terreno, *ex situ*. Además, los tratamientos *ex situ* pueden llevarse a cabo sobre el propio terreno (*on site*) o en otro lugar (*off site*). Los tratamientos *ex situ* presentan, entre otros inconvenientes, la emisión incontrolada de partículas o vapores provocada por la excavación y la dificultad de llevarla a cabo si la contaminación se extiende cerca de tuberías, líneas eléctricas o cimentaciones de edificios. Otro inconveniente es el encarecimiento derivado de ésta y del transporte, si el tratamiento se efectúa fuera del emplazamiento, así como de los costes del vertido del suelo y del material de relleno, si éste se deposita en un vertedero. A pesar de todos estos inconvenientes los tratamientos *ex situ* todavía se utilizan con cierta asiduidad porque la excavación es fácil de llevar a cabo, puede ser efectuada rápidamente y es capaz de eliminar la contaminación de forma clara y demostrable, garantizando la ausencia de responsabilidad legal en el futuro.

El tratamiento de los suelos contaminados se ha llevado a cabo mayoritariamente mediante excavación y vertido. Durante el período 2005-2008 se ha estimado que se han excavado, aproximadamente, 3,2 millones de toneladas de tierras en 131 emplazamientos potencialmente contaminados en la CAPV, de las cuales unos 1,8 millones de toneladas han sido retiradas por motivos de saneamiento. El 61,1 % de las tierras excavadas se depositó en vertederos, frente al 34,7 % que fue reutilizado, tanto fuera como dentro del propio emplazamiento. Un 3,7 % fue gestionado como residuo peligroso y, por último, el 0,5 % restante fue objeto de algún tipo de tratamiento o gestión no definida.

En cualquier caso, existe una clara evolución hacia un empleo creciente de las técnicas de descontaminación, mediante retirada o destrucción de los

contaminantes, frente a la inmovilización o contención; así como de la aplicación de las técnicas *in situ* frente a su aplicación *ex situ*. Los tratamientos de inmovilización o contención de los contaminantes pueden consistir desde el empleo de barreras impermeables hasta la estabilización química. La contención puede ser un procedimiento eficaz y económico para lograr la disminución del riesgo al impedir la migración de los contaminantes. Sin embargo, dado que no produce su eliminación, si los resultados no son satisfactorios, se puede incurrir en futuras responsabilidades legales.

Los tratamientos de descontaminación que persiguen la eliminación del riesgo mediante la transformación de los contaminantes del suelo en productos no peligrosos emplean fundamentalmente procesos térmicos o biológicos. Los procesos biológicos persiguen la biotransformación de los contaminantes en productos inocuos. Dichos procesos permiten el tratamiento tanto de la zona saturada del suelo como de la zona insaturada, y pueden aplicarse sobre el suelo excavado y el agua subterránea bombeada a la superficie o *in situ*. La rehabilitación biológica de los suelos presenta, normalmente, la ventaja de producir una menor alteración de las características naturales de los mismos que la mayoría de las otras técnicas. Su inconveniente suele ser su lentitud, sobre todo si se trata de procesos anaerobios, mientras que, cuando se trata de tratamientos aerobios, en general más recomendables, suelen aparecer dificultades en el suministro del oxígeno necesario.

No existe una técnica claramente superior en prestaciones a las demás, sino que su competitividad depende básicamente del binomio suelo-contaminante [27]. Es decir, solamente tras el conocimiento de las características del vertido, del contaminante y del medio físico implicados resulta posible seleccionar el procedimiento idóneo para la rehabilitación de un suelo contaminado. Algunas de las técnicas más relevantes que existen actualmente en el mercado se describen a continuación.

1.3.1. Bioventing

El *bioventing* se basa en la inyección de un gas en el subsuelo para promover condiciones aeróbicas o anaeróbicas (Figura 1.1), mejorando el proceso de biodegradación de los contaminantes [28,29].

El *bioventing* aeróbico es un proceso selectivo para la degradación de contaminantes que lo hacen en presencia de oxígeno. Al suministrar oxígeno al suelo contaminado, los microbios oxidan los contaminantes obteniendo un aporte

de energía y carbono para su crecimiento. El oxígeno es introducido en el subsuelo a través de pozos de inyección (Figura 1.2). Los contaminantes típicamente remediados mediante bioventing aeróbico son combustibles e hidrocarburos de petróleo, disolventes no halogenados, como benceno, acetona, tolueno y fenol; disolventes halogenados, como el 1,2-dicloroetano, diclorometano y clorobenceno; y compuestos orgánicos semivolátiles (*semi-volatile organic compounds, SVOC*), como algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAP).

El *bioventing* anaeróbico es eficaz frente a algunos compuestos clorados que no pueden tratarse eficazmente mediante *bioventing* aeróbico. Los microbios pueden degradar estos contaminantes directamente a través de un proceso de dechloración reductora anaeróbica o a través de una ruta co-metabólica anaeróbica [29]. La dechloración reductora anaeróbica es un mecanismo marcado por la eliminación secuencial de iones de cloro de una molécula. En algunos casos, es el propio microorganismo el que degrada directamente los contaminantes, mientras emplea como fuentes de energía y carbono otros compuestos denominados "co-metabolitos", si bien estos organismos generalmente, no obtienen ningún beneficio del contaminante degradado. El *bioventing* anaeróbico es una tecnología que puede ser útil para tratar compuestos clorados, como el percloroetileno (PCE), el tetracloroetileno (TCE), pentaclorofenol (PCP), algunos bifenilos policlorados (PCB) y pesticidas, como el lindano y el diclorodifeniltricloroetano (DDT).



Figura 1.1. Implementación de *bioventing* [30].

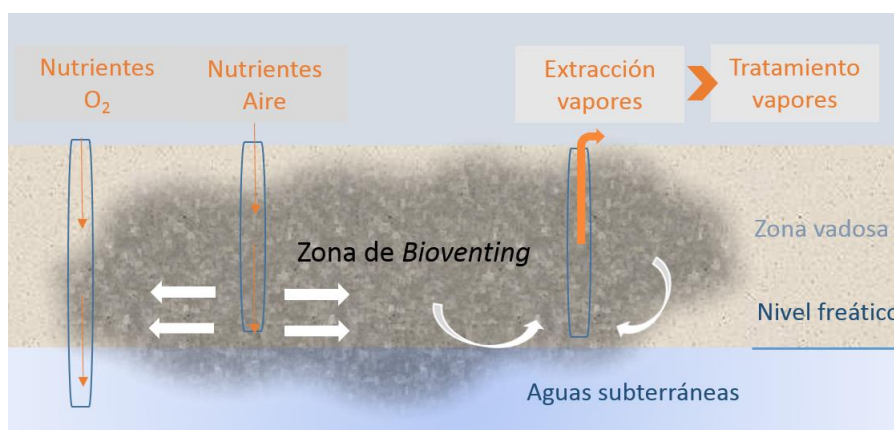


Figura 1.2. Esquema de sistema de *bioventing*.

1.3.2. Bioremediación mejorada

Durante la bioremediación mejorada, la biodegradación se facilita mediante la manipulación del entorno microbiano. Por lo general, se emplean enmiendas, como aire, sustratos orgánicos, nutrientes y otros compuestos que mejoran el tratamiento [31–33]. Una de las estrategias que se puede emplear en algunos casos, es la adición de cultivos microbianos especializados (bioaumentación).

Estas metodologías son especialmente efectivas para remediar contaminación residual presente en suelos, lodos y aguas subterráneas, siendo los contaminantes a tratar hidrocarburos del petróleo, solventes, pesticidas, conservantes de madera HAP, SVOC no halogenados [34,35].

1.3.3. Fitorremediación

La fitorremediación utiliza plantas para limpiar ambientes contaminados (Figura 1.3). Ciertas plantas pueden eliminar o descomponer productos químicos nocivos cuando sus raíces absorben agua y nutrientes del suelo, sedimentos y aguas subterráneas. Las plantas emplean procesos naturales para la transformación de algunos compuestos, almacenándolos en sus raíces, tallos y hojas (Figura 1.4) [36,37].

Las plantas son capaces de abordar la remediación de diferentes tipos de contaminantes, como metales, pesticidas, explosivos y petróleo. La eficacia de la fitorremediación está limitada a niveles de contaminación bajos puesto que altas concentraciones de contaminantes pueden afectar al crecimiento de la planta, lo que conlleva un aumento significativo en el tiempo de remediación.



Figura 1.3. Fitorremediación basada en cultivos de remediación de suelos [30].

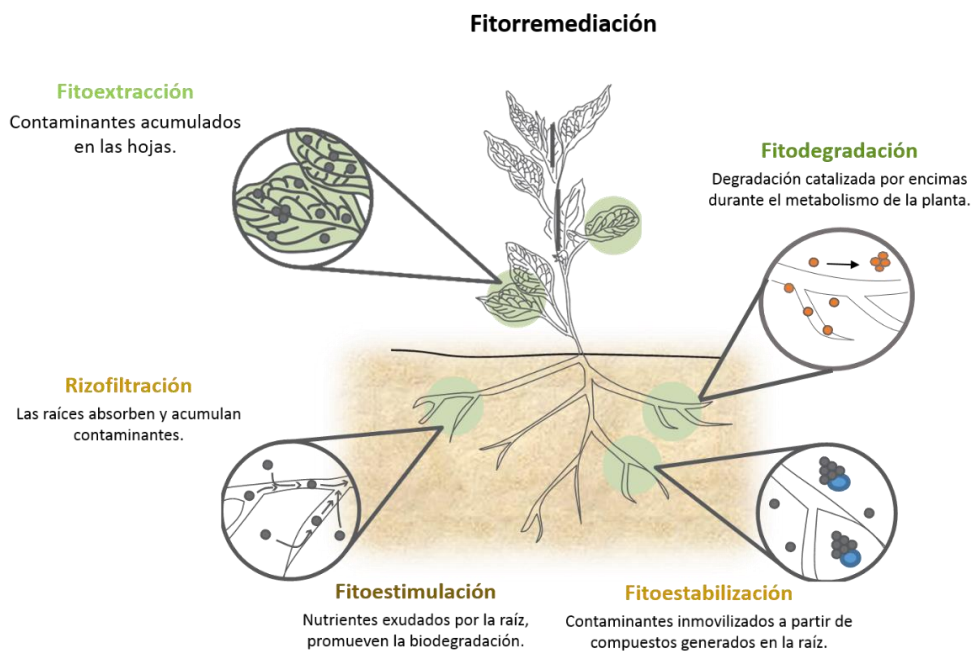


Figura 1.4. Esquema de los diferentes mecanismos de fitorremediación. Imagen modificada a partir de [38].

1.3.4. Oxidación Química *in situ* (ISCO)

La oxidación química se realiza empleando productos químicos oxidantes capaces de transformar contaminantes nocivos reduciendo su toxicidad. El tratamiento *in situ* implica que se realiza en el lugar de origen de la contaminación y tiene la ventaja de que no requiere de la excavación del suelo o del bombeo del agua subterránea para su descontaminación [39,40].

Es habitual que después de los tratamientos ISCO, se realice una limpieza adicional de la contaminación residual mediante otras metodologías como la atenuación natural monitorizada.

Los cuatro oxidantes principales utilizados para ISCO son permanganato, persulfato, peróxido de hidrógeno y ozono. Los tres primeros oxidantes se inyectan habitualmente en forma líquida, mientras el ozono es un gas con gran capacidad oxidante. Los oxidantes se inyectan bajo tierra mediante bombeo a través de pozos de inyección (Figura 1.5), de manera que el oxidante se extiende posteriormente al suelo circundante y a través del agua subterránea, donde se mezcla y reacciona con los contaminantes.

Esta metodología permite tratar contaminantes como compuestos orgánicos semivolátiles halogenados y no halogenados, solventes clorados (tricloroetano y tetracloroetano), además de combustibles y compuestos derivados de la gasolina (benceno, tolueno, etilbenceno, metil tercbutil éter (MTBE) y xilenos).

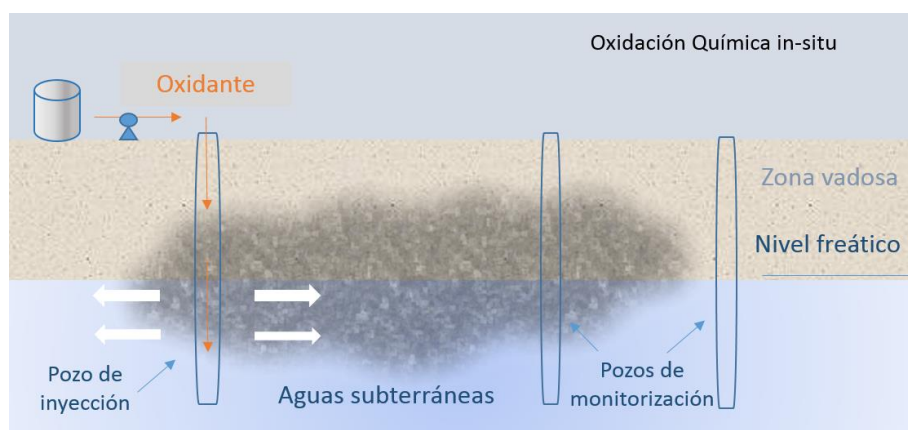


Figura 1.5. Esquema del proceso de Oxidación Química in-situ (ISCO).

1.3.5. Separación electrocinética

La separación electrocinética es una tecnología emergente que se basa en la aplicación de una corriente continua de baja intensidad a través del suelo que permite separar y extraer metales pesados, radionucleidos y contaminantes orgánicos de suelos, lodos y sedimentos insaturados (Figura 1.6). La corriente se aplica a través de pares de electrodos que se implantan a cada lado de la masa de suelo contaminada [41].

Durante la electro-migración, especies químicas cargadas positivamente, como metales, iones de amonio y algunos compuestos orgánicos, se mueven hacia el cátodo, mientras que los productos químicos con carga negativa, como cloruro,

cianuro, fluoruro, nitrato y especies orgánicas con carga negativa, migran hacia el ánodo (Figura 1.7).

Esta tecnología se puede aplicar a rangos de concentración de contaminantes desde unos pocos ppm hasta concentraciones mayores de 10.000 ppm, pero puede no ser efectivo para tratar múltiples contaminantes con concentraciones significativamente diferentes. La eficacia de este método puede verse afectada en suelos con una alta capacidad de intercambio catiónico, alta capacidad de amortiguación, con un elevado contenido en materia orgánica, salinidad y una muy baja humedad. Los contaminantes abordables mediante separación electrocinética son metales pesados (cadmio, cromo) y algunos tricloroetilenos (TCE).



Figura 1.6. Remediación electrocinética del suelo [30].

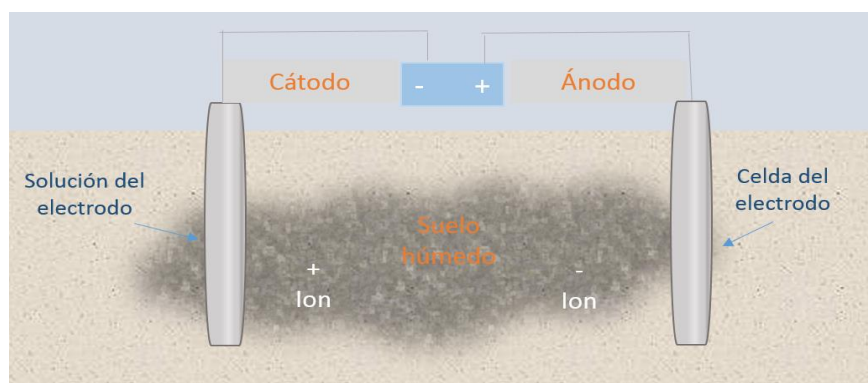


Figura 1.7. Esquema del proceso de remediación electrocinética

1.3.6. Fractura ambiental

La fractura ambiental se basa en el empleo de técnicas para crear aberturas en un lecho de roca o tierra con baja porosidad efectiva, como arcilla, para ayudar a la limpieza del suelo y el agua subterránea. Esta técnica se puede utilizar para realizar un tratamiento primario seguido de tecnologías más eficientes como el bombeo y tratamiento (P&T), la oxidación química *in situ* (ISCO) o la reducción química *in situ* (ISCR), la biorremediación *in situ*, o la extracción de vapor del suelo (SVE). El hecho de proporcionar una mejor conectividad con la contaminación en un área de roca madre contaminada mediante una fractura puede reducir la cantidad de pozos de extracción P&T que deben instalarse para realizar un tratamiento posterior. La fracturación hidráulica ambiental utiliza agua o un fluido a base de agua para inducir fracturas. Un fluido hidráulico comúnmente utilizado es una mezcla de agua y gel de goma guar.

1.3.7. Lavado de suelos

Los tratamientos de lavado *in situ* del suelo se basan en inundar los suelos contaminados con una solución que mueve los contaminantes a un área donde se eliminan (Figura 1.8). La solución de lavado puede ser sólo agua o agua con aditivos como ácidos, bases o tensioactivos. El proceso comienza con la perforación de pozos de inyección y pozos de extracción en la zona donde se ha encontrado la contaminación. El equipo de lavado del suelo bombea la solución de lavado a través de los pozos de inyección pasando a través del suelo y recogiendo los contaminantes a lo largo de su trayecto a medida que avanza hacia los pozos de extracción. Los pozos de extracción recogen la solución de lavado mezclada con los contaminantes y se trata la mezcla mediante un sistema de tratamiento de aguas residuales para eliminar los contaminantes. Una vez los contaminantes son tratados o eliminados, el agua tratada puede reciclarse. Dado que este proceso es circular, los sistemas de lavado a menudo se denominan sistemas de inyección/recirculación.

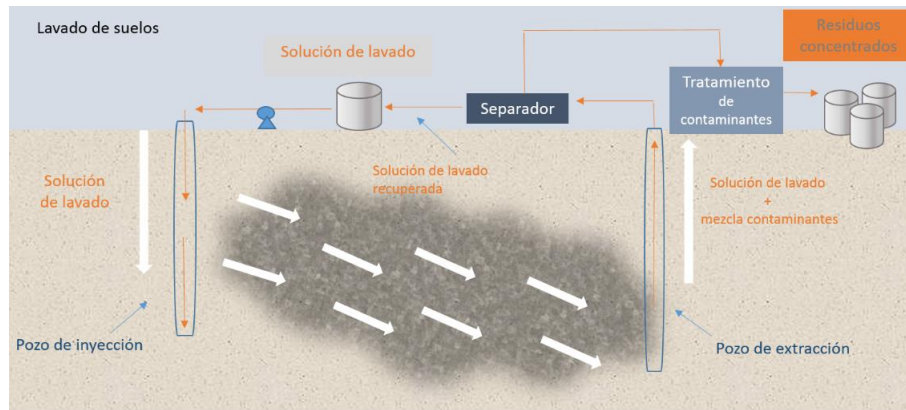


Figura 1.8. Esquema de la técnica de lavado de suelos.

1.3.8. Extracción de vapor del suelo (SVE) y Air Sparging

La extracción de vapor del suelo es una técnica que se implementa *in situ*, en la cual se aplica vacío como método para controlar el flujo de aire para tratar compuestos orgánicos volátiles (VOC) y compuestos orgánicos semivolátiles de la zona vadosa a la superficie [42]. El aire contaminado es desplazado a la superficie y se pasa a través de un separador vapor/líquido para posteriormente tratar el aire mediante adsorción con carbón activo o por sistemas de oxidación térmica. El agua que se genera mediante el separador de líquidos debe ser también tratada. SVE implica perforar uno o más pozos de extracción en el suelo contaminado a una profundidad por encima de la capa freática y algo menos de 1 m por debajo de la superficie del suelo.

El *air sparging* se basa en la introducción de aire a través de uno o varios pozos por debajo de la capa freática mediante bombeo con un compresor de aire instalado en la superficie [43]. El aire bombeado desplaza los vapores contaminantes presentes en las aguas subterráneas. Finalmente se extrae la mezcla de aire y vapores que posteriormente se tratan. A menudo, SVE y *air sparging* se implementan conjuntamente. Estos procedimientos requieren de largos tiempos de ejecución, dependiendo de la carga de contaminantes, las dimensiones del área contaminada, la densidad y humedad del suelo, que puede limitar la eficacia en el movimiento de los vapores. Los contaminantes tratados mediante estas metodologías son los compuestos orgánicos volátiles y algunos combustibles.

1.3.9. Solidificación/Estabilización

Este procedimiento engloba una serie de métodos de limpieza que tienen como finalidad evitar o retrasar la liberación de productos químicos nocivos de los

residuos, como suelos contaminados, sedimentos y lodos. Estos métodos generalmente no destruyen los contaminantes. En cambio, impiden su lixiviación por encima de un nivel de seguridad. La tecnología de solidificación se basa en encapsular los residuos para formar un material sólido empleando sustancias aglutinantes como el cemento, asfalto, cenizas y arcilla. La estabilización también implica la mezcla de residuos con aglutinantes empleando aquellos cuya reacción química con los residuos impida que se liberen al medio ambiente. Los contaminantes más frecuentemente tratados mediante solidificación/estabilización son los radionucleidos, metales tóxicos como el cromo, plomo y cadmio, y algunos compuestos orgánicos como los PCBs.

1.3.10. Tratamiento térmico *in situ*

El tratamiento térmico *in situ* es aplicable mediante cinco tecnologías diferentes: calentamiento mediante resistencia eléctrica (ERH) (Figura 1.9), inyección y extracción de vapor, calentamiento por conductividad térmica (TCH), calentamiento por radiofrecuencia y vitrificación. Con la excepción de la vitrificación, todas estas tecnologías de tratamiento se basan en la adición de calor al suelo para aumentar la eficiencia en la eliminación de contaminantes volátiles y semivolátiles [44].

Los métodos de tratamiento térmico *in situ* calientan el suelo contaminado a temperaturas muy altas. El calor evapora los contaminantes químicos y el agua de manera que su transporte a través del suelo es más fácil. Los vapores de los contaminantes y del agua son llevados a los pozos de recolección y finalmente a la superficie aplicando un vacío (se puede emplear *SVE/Air Sparging*). Los vapores son tratados en la superficie mediante otras metodologías. Este proceso puede facilitar la remediación tanto del suelo como del agua subterránea. Los vapores pueden condensarse de nuevo en productos químicos líquidos y reutilizarse. Esta técnica resulta efectiva para el tratamiento de VOC, de algunos pesticidas y de mercurio [45].



Figura 1.9. Instalaciones para tratamiento térmico empleando la metodología de calentamiento mediante resistencia eléctrica (ERH) [30].

1.3.11. Bioslurping

El *bioslurping* es una tecnología de remediación de implementación *in situ*, que constituye una adaptación de las técnicas de deshidratación mediante vacío. *Bioslurping* emplea simultáneamente vacío mejorado, extracción y recuperación para eliminar LNAPL (Líquido ligero en fase no acuosa) de la fase libre de la capa freática y la zona vadosa [46–48]. Se basa en la extracción de vapor para eliminar los vapores de alta volatilidad de la zona vadosa, y se puede combinar con *bioventing* para estimular la biodegradación de hidrocarburos menos volátiles en la zonas insaturadas y zonas capilares. Al eliminar el producto libre y abordar la contaminación residual en el mismo paso, el *bioslurping* puede aumentar la eficiencia y reducir los costos y los tiempos de tratamiento en comparación con las técnicas de remediación por etapas de hidrocarburos. Los componentes principales de un sistema de *bioslurping*, diseñado para extraer agua subterránea, producto libre, y gas del suelo en la misma corriente de proceso, incluyen la recuperación (“*slurper*”) mediante pozo (s) con un “tubo *slurp*”; una bomba de vacío capaz de extraer líquidos y vapores (generalmente una bomba de anillo líquido); unidades de separación de líquido/vapor y aceite/agua y, finalmente, unidades para el tratamiento de agua y vapor, si fuera necesario. Esta técnica permite tratar productos derivados del petróleo en una capa flotante de LNAPL.

1.3.12. Reducción química *in situ* (ISCR)

La reducción química *in situ* utiliza agentes químicos con potencial reductor para transformar los contaminantes en sus formas menos tóxicas o menos móviles. Este proceso se desarrolla mediante la transferencia de electrones del agente reductor al contaminante, promoviendo que este se reduzca, de manera que el agente seleccionado debe tener la capacidad de ceder electrones (oxidarse) en el medio en que se produzca la reacción. La modalidad *in situ* de este tratamiento ofrece la ventaja de no requerir el excavado de grandes zonas de suelo, ni el bombeo del agua subterránea para posteriormente tratarlos [41].

La metodología ISCR se puede emplear para limpiar contaminantes disueltos en el agua, además de DNAPL (Líquido denso en fase no acuosa) como el TCE, que no son fácilmente solubles en el agua subterránea. La implementación de los agentes reductores se puede realizar por inyección directa o mediante la construcción de una barrera permeable reactiva (PRB) (Figuras 1.10 y 1.11).



Figura 1.10. Barreras permeables reactivas con nZVI para el tratamiento de plumas de contaminación [30].

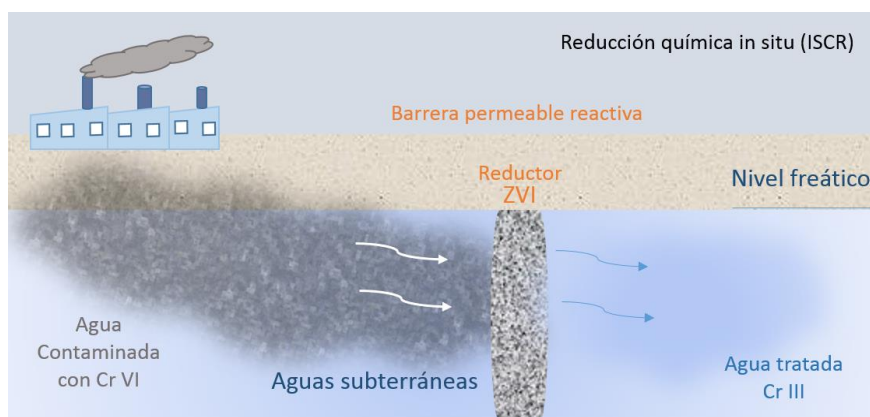


Figura 1.11. Esquema de la implementación de la técnica de reducción química *in situ* (ISCR) mediante barreras permeables reactivas empleando como reductor ZVI para el tratamiento de aguas contaminadas con Cr VI.

Los agentes reductores más ampliamente empleados son: soluciones a base de hierro y sulfato, micro y nanohierro cerovalente (nZVI), aceite vegetal, etc. En algunos casos, se propicia un entorno reductor mediante la inyección de nutrientes como melaza y suero lácteo para producir una bioaumentación microbiana.

Esta técnica proporciona buenos resultados para el tratamiento de compuestos inorgánicos (metales pesados y metaloides como Cr(VI) y As, respectivamente), y compuestos orgánicos (compuestos clorados y explosivos como trinitrotolueno (TNT)), incluidos algunos compuestos que son resistentes a la degradación natural.

1.3.13. Pozos direccionales

La perforación direccional no representa una tecnología de remediación específica, pero es una técnica que supone una nueva herramienta de suministro del reactivo a emplear en la descontaminación, mediante métodos de perforación cuyo empleo no es convencional en entornos ambientales. En éste caso, las técnicas de perforación están dirigidas a construir pozos con un posicionamiento horizontal o en ángulo [49]. Esto permite alcanzar contaminantes no accesibles por perforación vertical directa. Este tipo de perforación puede ser utilizada para mejorar otras tecnologías como el bombeo de agua subterránea, *bioventing*, SVE, etc. Extremadamente versátiles en su aplicación, los pozos perforados direccionalmente han evolucionado para poder inyectar una gran variedad de agentes químicos, bombear aire al agua subterránea contaminada para acelerar los procesos microbianos, aumentar o eliminar el vapor en el suelo contaminado y de esta manera reducir la carga química en los suelos afectados. En contraste, su aplicación es mucho más costosa

que los pozos verticales convencionales, y su implementación es más compleja, de manera que la puesta en marcha de este procedimiento suele requerir de personal altamente especializado.

1.3.14. Extracción Multifase Dual (DME)

La extracción multifase (MPE) es un término genérico que incluye tecnologías que extraen VOC del suelo, vapor y agua subterránea, simultáneamente [50]. La recuperación del agua subterránea se logra bombeando a través de unos pozos que van desde la capa freática a la zona vadosa. La extracción del vapor del suelo se lleva a cabo generando un vacío y, aplicando una mayor presión se genera un gradiente en el sistema que afecta a la volatilización, disolución y transporte, que permite abordar tanto la contaminación en la zona vadosa como en la zona saturada remediando tanto el vapor disuelto, como las fases acuosas y no acuosas.

Las principales ventajas que ofrece el empleo de MPE como una alternativa de remediación con respecto a los métodos de bombeo convencionales son:

- Incremento en las tasas de recuperación de agua subterránea.
- Incremento en el radio de influencia de pozos individuales de recuperación de agua subterránea.
- Remediación de contaminantes volátiles de fase residual ubicados arriba y debajo de la masa de agua.
- Remediación simultánea de suelos y aguas subterráneas.

En los sistemas DME para el tratamiento de líquidos y/o vapores, se utiliza un sistema de alto vacío para eliminar el líquido y el gas de baja permeabilidad o formaciones heterogéneas de ambos.

Una vez extraídos, los compuestos orgánicos en fase líquida y el agua subterránea se separan y se tratan. El tratamiento generalmente se combina con biorremediación, purga de aire o *bioventing* cuando los contaminantes objetivo incluyen hidrocarburos de cadena larga. El uso de extracción en doble fase puede acortar el tiempo de limpieza significativamente. Los contaminantes susceptibles de ser tratados mediante esta tecnología son VOC, productos de petróleo en fases separadas y vapor de hidrocarburos del subsuelo.

1.3.15. Atenuación Natural Monitorizada (MNA)

Se conoce como atenuación natural monitorizada al proceso de monitorización exhaustiva de la disminución o atenuación de los contaminantes como consecuencia del efecto del desarrollo normal de los procesos naturales del suelo y las aguas subterráneas [51]. El proceso se monitoriza tomando muestras del suelo y agua subterránea y realizando los análisis pertinentes para detectar las variaciones en los parámetros de interés. La atenuación natural ocurre en la mayoría de los sitios contaminados, pero resulta más efectiva en aquellos sitios en los que se ha eliminado la fuente de contaminación. Los procesos típicos de atenuación natural son la sorción, evaporación, dilución, la transformación química y la biodegradación.

1.4. Limitaciones de las técnicas de descontaminación tradicionales.

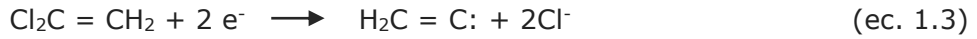
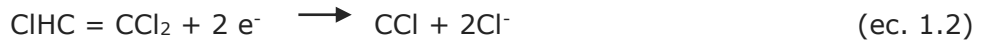
Muchas de las técnicas de tratamiento de suelos habitualmente utilizadas están limitadas en su aplicabilidad por la presencia de un porcentaje elevado de partículas finas (arcillas y limos). Así, por ejemplo, un material demasiado arcilloso es demasiado impermeable y presenta serias dificultades para su manipulación (excavación, homogeneización, cribado, lavado, mezcla, etc.). Sin embargo, es en estas fracciones en las que tiende a concentrarse la contaminación.

Aunque todas estas tecnologías están disponibles en el mercado, a menudo se tienen que emplear varias de ellas para abordar la contaminación mixta presente en la mayoría de emplazamientos contaminados, lo cual encarece los tratamientos y, en muchos casos, alarga los períodos de remediación. La selección de una técnica de remediación de un suelo contaminado depende totalmente del tipo de contaminante que se pretende eliminar, siendo en ocasiones necesario recurrir a gran cantidad de técnicas para acometer la recuperación de suelos que presentan diversidad de contaminantes. La presencia de una mezcla compleja de contaminantes en un mismo sitio suele hacer inviable económica y técnicamente la aplicación de medidas de recuperación. Posiblemente este hecho promueva de alguna manera que, en la actualidad, la opción más utilizada siga siendo la excavación y deposición en vertedero, al resultar una opción rápida en el tiempo y económica, aunque medioambientalmente insostenible y poco eficiente. Además, implica el desplazamiento de la contaminación de una zona a otra, sin abordar su tratamiento. En este aspecto, las nuevas directrices europeas van dirigidas al fomento de nuevas estrategias contrarias a la excavación y vertido. Esto se hace patente en documentos como la Hoja de Ruta hacia una Europa Eficiente en el Uso

de Recursos, enmarcada en la Estrategia Europa 2020 de la Comisión Europea [52], que tiene por objetivo que los residuos se gestionen como recursos, se reciclen más tipos de materiales y se elimine prácticamente la descarga en vertederos (Programa Horizonte 2020 "Growing a low carbon, resource efficient economy with sustainable supply of raw materials: Preparing and promoting innovation procurement for soil decontamination") [53], Estatales (ENCYT) [54] y Autonómicas (National/regional Innovation Strategies for Smart Specialization, RIS3; Cohesion Policy 2014-2020; Protección de ecosistemas) [55] y enfatizan la necesidad de desarrollar líneas de investigación dirigidas, fundamentalmente, a innovar en tecnologías de descontaminación y recuperación de emplazamientos contaminados que, además de ser eficaces, sean económica y medioambientalmente aceptables.

1.5. Hierro cerivalente.

El uso de hierro cerivalente (ZVI) para aplicaciones ambientales se describió por primera vez en 1972 [56]. Años más tarde, se demostró la degradación del tricloroetileno en presencia de hierro de valencia cero. Este fue considerado el punto de partida de numerosos estudios posteriores en esta área para la remediación de aguas subterráneas contaminadas con cloruros orgánicos volátiles (VOCI) [57–59]. Por ejemplo, se llevó a cabo la degradación de diferentes hidrocarburos alifáticos halogenados con nZVI [60] y se describió el mecanismo de degradación de PCE, tricloroetileno, cis-dicloroetileno (cis-DCE) y trans-dicloroetileno (trans-DCE) [61]. Posteriormente se comprobó la reducción de la concentración de nitrato en presencia de nZVI [62]. El hierro reduce a los compuestos clorados mediante un mecanismo de deshalogenación reductiva a través de dos posibles vías, la hidrogenólisis [63] y la eliminación reductiva o dihaloeliminación. La hidrogenólisis de compuestos clorados implica la sustitución de un átomo de cloro por uno de hidrógeno (ec. 1.1) [64]. En la dihaloeliminación (α o β) [61], los átomos de cloro son liberados sin la adición de hidrógeno. La β -eliminación, se da en etanos clorados y da lugar a la formación de cloruros vinílicos (ec. 1.2), mientras que la α -eliminación está típicamente asociada a compuestos cuyos átomos de cloro están localizados en el mismo carbono y da como resultado la formación de un radical carbeno que propicia la formación rápida de eteno como producto final (ec. 1.3), evitando la formación de cloruros vinílicos.



La deshalogenación reductiva transcurre típicamente seguida de una reacción de hidrogenación, posterior a la α o β -eliminación, que se basa en la adición de hidrógeno a través de un doble o triple enlace carbono-carbono, a menudo catalizada por otro metal o por hidrógeno atómico, dando lugar a compuestos con una insaturación más baja [65,66].

Estos mecanismos son posibles gracias a tres fuentes de electrones principales [66], la oxidación directa del hierro elemental en la superficie del metal transfiere electrones a el compuesto reducido y permite que se produzca el proceso de deshalogenación, y la reacción del ZVI con el agua produciendo hidrógeno en estado gaseoso [65], promueve la formación de oxihidróxidos de hierro que dan lugar a la formación de una capa de este compuesto en la superficie de la partícula, lo que le confiere la estructura núcleo-corteza típica de las partículas de hierro (Figura 1.12). El hidrógeno puede actuar como reductor para las reacciones de deshalogenación.

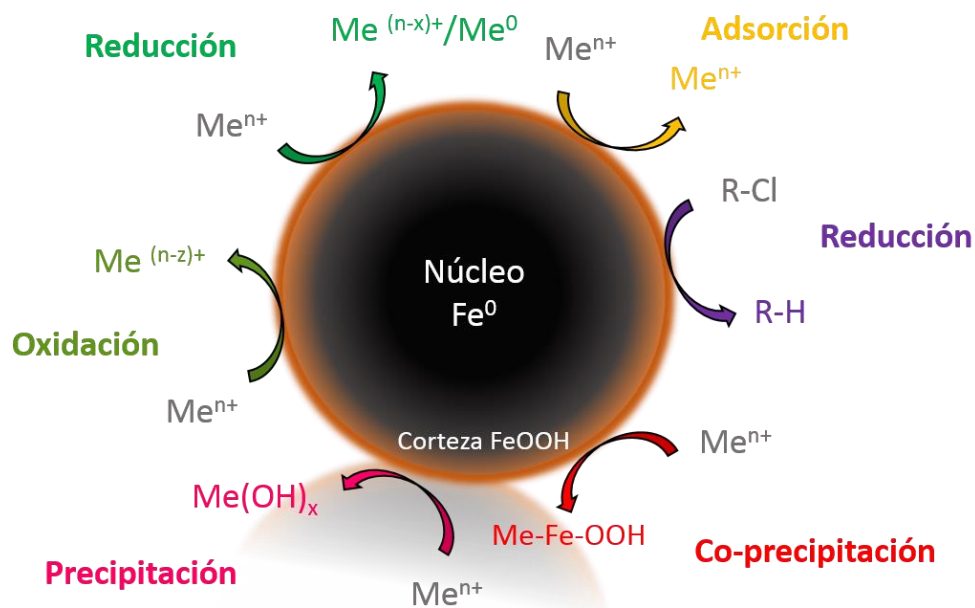
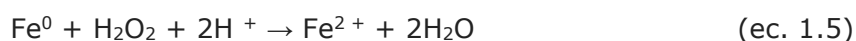


Figura 1.12. Estructura núcleo-corteza de una partícula de hierro cerovalente y mecanismos de degradación de contaminantes clorados y de metales. Modificado a partir de [67].

El hierro de valencia cero es económico, no es tóxico y es un reactivo reductor con potencial de reducción estándar (E_0) de $-0,44$ V. Las propiedades de las nanopartículas de hierro cerovalente que constituyen un gran atractivo para su uso en la remediación medioambiental, se basan en su gran reactividad frente a diferentes familias de contaminantes. La reactividad del hierro cerovalente se basa en su capacidad de oxidarse a hierro ferroso o férrico que proporciona electrones disponibles para reducir otros compuestos que, a través de la reacción de Fenton, producen oxidantes fuertes capaces de reaccionar con contaminantes haciéndolos inofensivos [68]. Esto permite abordar la descontaminación en la mayoría de los sitios heterogéneamente contaminados.

En una primera reacción, el ZVI reacciona con O_2 para producir H_2O_2 (ec.1.4). En consecuencia, el peróxido de hidrógeno formado se reduce a agua al reaccionar con ZVI (ec.1.5) o puede reaccionar con el Fe^{2+} , reacción de Fenton, produciendo (radicales hidroxilo ($\cdot OH$)) (ec.1.6). Esta última reacción, ecuación 1.6, podría degradar una cantidad considerable de contaminantes orgánicos debido a su fuerte capacidad oxidante.



A escala piloto e industrial se utilizó, inicialmente, hierro granular. Este material se empleó como barrera permeable reactiva (PRB) frente a hidrocarburos clorados, metales y metaloides (arsénico, cromo, uranio, etc.) [69,70], compuestos nitroaromáticos [71] o percloratos, entre otros [60,66,72–75]. Sin embargo, este método presenta varias limitaciones relacionadas con las restricciones derivadas de la propia construcción de las PRB que, a menudo, no es capaz de llegar a las zonas requeridas para abordar la descontaminación de manera eficaz [67]. En este contexto, muchos estudios han demostrado que el uso de nZVI puede suponer una mejora significativa de la efectividad en la descontaminación con respecto a otros materiales y técnicas empleados con anterioridad.

1.6. Nanohierro cerovalente y nanorremediación

El nZVI presenta varias ventajas frente a otras tecnologías de remediación relacionadas, principalmente, con su tamaño nanométrico, el cual facilita su transporte a través de los pequeños espacios existentes en un medio poroso [76]. En los acuíferos habituales, el diámetro de poro varía, aproximadamente, de 200 nm para un acuífero de limo, hasta 100.000 nm para un acuífero de grava. Las nanopartículas podrían, por tanto, fluir a través de poros que son imposibles para otras partículas de mayor tamaño. Otra de las ventajas relacionadas con el tamaño del nZVI es su elevada superficie específica. La superficie específica aumenta a medida que disminuye el diámetro de la partícula aumentando el posible número de centros reactivos para abordar la contaminación.

El uso de nanopartículas de hierro cerovalente como agente para remediar suelos y aguas subterráneas contaminados se ha revelado como un método altamente efectivo. El principal atractivo para el uso de este tipo de nanopartículas en remediación radica en su habilidad para degradar contaminantes a productos menos perjudiciales a través de su reducción. Las nZVI son más efectivas que las ZVI a macroescala, el polvo de hierro o las limaduras de hierro, en condiciones ambientales similares [77-79].

De hecho, considerando la relación exponencial entre el área superficial específica y el radio de una nanopartícula, la disminución en el tamaño de partícula en comparación con las micropartículas aumenta la superficie por gramo varios órdenes de magnitud [80].

Generalmente, debido a efectos de tamaño, efectos de superficie y gran energía libre superficial, las nanopartículas en medio acuoso tienden a agregarse. Esto genera una pérdida de eficiencia que podría comprometer la ventaja de partida de las nanopartículas [81,82]. Esta baja estabilidad coloidal es aún peor en condiciones ambientales, reduciendo significativamente su aplicabilidad [56]. Otra de las dificultades de los sistemas nanoparticulados de hierro cerovalente radica, precisamente, en su alta reactividad, ya que en presencia de oxígeno reaccionan fuertemente y tienden a pasivarse, disminuyendo su eficacia. Se han realizado esfuerzos en la síntesis y aplicación del nZVI, especialmente explorando nuevos enfoques con el fin de reducir su agregación durante el proceso de tratamiento [83]. En este sentido, en las últimas décadas la investigación se ha centrado en mejorar las propiedades del nanohierro a través de diferentes estrategias, facilitando su aplicación en el campo de la remediación. Como resultado, se han obtenido nanomateriales altamente eficientes y versátiles. Entre los posibles

sistemas de nanopartículas, la reactividad y disponibilidad de las nZVI han logrado resultados muy interesantes y prometedores que los hacen particularmente atractivos para la remediación de contaminantes subsuperficiales (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Resumen de los contaminantes remediados mediante materiales basados en nZVI.

Contaminantes	Referencias
Metales pesados y metaloides	
As	[84,85]
Pb + Zn	[86]
Pb	[87]
Cr(VI)	[88–91]
Pb + Cd + Cr	[91]
Sb(V)	[92]
U	[93]
Hg	[94]
Ni	[95]
Ag	[95]
Cd	[94]
Otros compuestos inorgánicos	
Perclorato	[94]
Nitrato	[94]
Compuestos Orgánicos (pesticidas, HC clorados, colorantes, etc.)	
PAHs	[96–98]
TCE	[99]
TCE + PCB	[100]
Ibuprofeno	[101]
DDT	[102,103]
TNT	[104]
2,3,7,8-TCDD	[105]
TCC	[94]
Bromoformo	[94]
Cloroformo	[94]
Dibromoclorometano	[94]
Diclorometano	[94]
Dihlorobromometano	[94]
Clorometano	[94]
N-nitrosodimetilamina	[95]
Hexaclorobenceno	[95]
PCB	[106]
DDT	[95]
Lindano	[107,108]
Pentaclorofenol	[95]
Crisoidina	[94]
Tropaeolina	[94]

Los estudios realizados frente a diferentes contaminantes han corroborado la eficiencia de nZVI para la remediación de aguas subterráneas y suelos contaminados [83,109,110] convirtiéndose el uso de nZVI en uno de los métodos más prometedores para la remediación de suelos y aguas subterráneas, tanto en Europa como en los Estados Unidos [111]. Aunque los resultados, a menudo, se basan en un objetivo de contaminantes limitado, existe una gran brecha entre la cantidad de contaminantes probados con nZVI a nivel de laboratorio y los remediados a nivel piloto y de campo.

El uso del nanohierro abre, por tanto, una nueva vía para la mejora de los tratamientos *in situ* mediante la inyección del nZVI para remediar la contaminación de los suelos y aguas subterráneas [112,113]. El tratamiento de nanorremediación mediante inyección requiere del establecimiento del área de inyección para, posteriormente, inyectar suspensiones altamente concentradas del material de manera que sea capaz de llegar a los contaminantes diana transformándolos en menos tóxicos o reduciendo su movilidad [67]. Esta tecnología de remediación requiere de la optimización del contacto nanopartícula-contaminante para lo cual es necesario realizar una serie de pasos previos que, a menudo, consisten en soportar las nanopartículas en una fase acuosa para mejorar su transporte a través del medio [67]. En las últimas décadas, el desarrollo de materiales de tamaño nanométrico ha facilitado la aplicación de tecnologías de remediación basadas en nanomateriales altamente eficientes y versátiles [114,115].

Las nanopartículas de hierro cerovalente utilizadas para la remediación de suelos y aguas subterráneas se pueden clasificar en tres grupos principales: a) nanopartículas bimetálicas a base de hierro (BNP), b) nanopartículas de hierro emulsionado (EZVI) y c) nanohierro cerovalente recubierto de polímero, en el que el polímero aumenta la estabilidad de la suspensión y la movilidad de las partículas [116].

a) Nanopartículas bimetálicas a base de hierro

Las BNP están formadas por dos metales diferentes que, unidos, presentan un efecto sinérgico que les concede una serie de propiedades singulares adecuadas para mejorar la degradación de diferentes contaminantes. Las partículas bimetálicas están compuestas, generalmente, de hierro y un metal noble como paladio (Pd), platino (Pt), níquel (Ni), plata (Ag) o cobre (Cu). Los metales nobles tienen la función de catalizar la reacción de reducción que lleva a la degradación de contaminantes. Se ha estudiado ampliamente a escala de laboratorio el uso de las

BNP para la degradación de contaminantes, demostrándose su eficacia para la remediación de contaminantes halogenados comunes como clorobencenos [117], bifenilos policlorados (PCB) [118,119], compuestos alifáticos clorados (PCE, TCE, etc.) [102,120,121] y metales como el cromo [122].

Entre las BNP de más amplio uso para la remediación de contaminantes están las BNP de Fe/Pd, ya que su disponibilidad comercial facilita su accesibilidad. Se han dedicado varios estudios de laboratorio al estudio de la degradación de compuestos orgánicos halogenados mediante el uso de nanopartículas bimetálicas Fe/Pd [109,123,124], demostrándose que el uso de estas nanopartículas aumenta la tasa de degradación del TCE de 10 a 100 veces [123,125]. En estudios en los que se comparó la reactividad de las BNP con la reactividad de partículas de tamaño micrométrico, se determinó que las BNP ofrecían una mayor reactividad frente a los contaminantes [126–129].

Las BNP Fe/Ni también han demostrado una alta eficacia en la degradación de compuestos como el decabromodifenil éter (BDE209) [130], TCE en medio acuoso, determinando que la degradación mediante el uso de BNP fue 50-80 veces más rápida que cuando se usaba nanohierro en las mismas condiciones [121]. Las nanopartículas Fe/Ni se usaron para degradar colorantes [130–133], logrando la eliminación del 71,2 % del colorante Scarlet 4BS [134] y un aumento de la tasa de degradación con respecto a la lograda por las nanopartículas y micropartículas de hierro para el colorante Orange G [135]. Dong *et al.* [136] propusieron un mecanismo (Figura 1.13) para la eliminación de antibióticos en un estudio en el que se describió que el uso de las BNP Fe/Ni reducía la concentración de tetraciclina en agua en mayor medida que el nZVI.

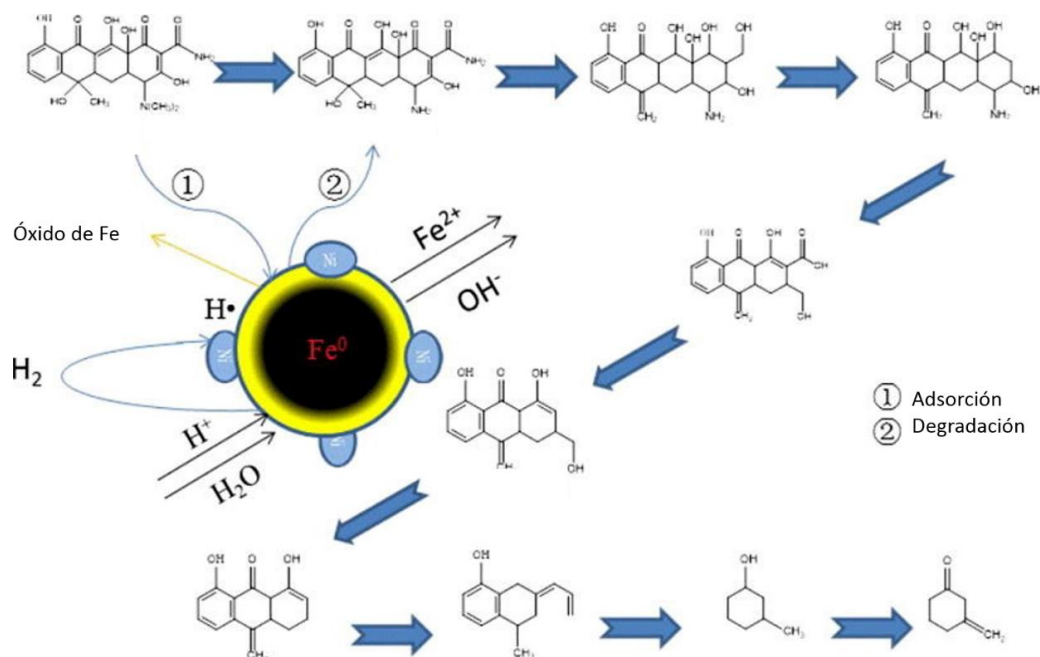


Figura 1.13. Mecanismo de degradación de la tetraciclina en presencia de nanopartículas bimetálicas Fe/Ni. Reproducido con permiso de Dong *et al.* [136].

El empleo de BNP Fe/Cu para la degradación de Cr(VI) en muestras de suelo también ha sido estudiado, siendo la tasa de eliminación de Cr (VI) superior al 99 % en 10 minutos [83].

Otro tipo de BNP que han sido eficaces son las BNP de Fe/Ag, que se han utilizado para desbromar dos PBDE, BDE-209 y éter de 2,2', 4,4'-tetrabromodifenilo (BDE-47). En el estudio realizado se determinó que, aproximadamente, el 97 % de BDE-209 y el 78 % de BDE-47 se degradaron en presencia de estas BNP asistidas con microondas [137].

A pesar de que la mayor parte de las investigaciones se han llevado a cabo a escala de laboratorio, existen ya estudios a escala piloto y a escala de campo [138]. Elliot *et al.* llevaron a cabo un estudio de campo en el que trataron agua subterránea contaminada con nanopartículas Fe/Pd mediante alimentación por gravedad [139]. El estudio reflejó una cierta eliminación de TCE, aunque los autores también informaron de la necesidad de utilizar concentraciones de nanopartículas más altas y un patrón de dosificación más frecuente, para lograr una reducción de contaminantes más relevante.

Aunque diferentes estudios han tratado el uso de nanopartículas bimetálicas para la remediación de acuíferos y aguas subterráneas, solo hay unos pocos dedicados a la remediación de suelos (Tabla 1.2). Uno de los estudios más relevantes sobre la aplicación de BNP para la remediación de suelos y aguas subterráneas se realizó en

tres instalaciones de la Marina de los EE. UU. [138]. El uso de BNP disminuyó la concentración de PCE, TCE y otros contaminantes secundarios. La concentración promedio de compuestos orgánicos volátiles disminuyó en un 74 % después de seis meses de pruebas.

Sin embargo, estas nanopartículas bimetalicas presentan varias desventajas derivadas de su estabilidad, como una corta vida útil debido a la pasivación de la superficie [138,121], cambios estructurales, [117] y un riesgo ambiental asociado al metal secundario, especialmente para las BNP de Fe/Ni [121].

Tabla 1.2. Resumen de ensayos a escala piloto y de campo para nanopartículas bimetalicas (BNP).

Compuesto remediado	Descenso de la Conc.	Método de Adición	Sitio	Notas	Tiempo de Estudio	Ref.
TCE	96%	Alimentado por gravedad	Aguas subterráneas	Necesita elevadas dosis de BNP	*	[139]
PCE,TCE; Otros	*	*	Suelo y aguas subterráneas	*	*	[138]
VOCs	74%	*	*	*	6 meses	[138]
VOC (etano, TCE, TCA, DCE, DCA)	65-96%	Alimentado por gravedad, recirculado	Aguas subterráneas	Pd/Fe BNP	1 año	[140]
VC	50-99%	Inyección	Aguas subterráneas	Pd/Fe BNP	6 meses	[141]

(*): No hay datos

b) nZVI emulsionado

Entre los productos basados en nanopartículas de hierro más ampliamente empleados en la remediación medioambiental, suscita gran interés el nanohierro emulsionado de valencia cero [142,143]. EZVI está formado por un recubrimiento graso líquido que rodea las nanopartículas en disolución acuosa, formando unas gotitas de emulsión biodegradables que son estabilizadas mediante la utilización de un tensioactivo (Figura 1.14). De esta manera, el nZVI se presenta en una emulsión de agua y aceite que facilita el transporte a través de las zonas contaminadas y reduce la pasivación del nZVI [144] en el trayecto hacia el contaminante diana. EZVI puede obtenerse a partir de ZVI macroscópico, a microescala o nanoescala, o como una combinación de ambos, lo que resulta interesante desde el punto de vista de los costes de fabricación. El uso de formulaciones en las que se combinan micro y nanopartículas reduce el costo de los

materiales sin perder los beneficios proporcionados por el hierro a nanoescala, ya que las micropartículas son menos costosas [116]. Estas emulsiones son capaces de degradar hidrocarburos clorados [145]. Las membranas de aceite que recubren la nanopartícula son hidrofóbicas, lo que las hace semejantes a algunos contaminantes comunes como DNAPL o TCE, de modo que las gotas de EZVI son miscibles con estos contaminantes. Cuando las gotas de emulsión se ponen en contacto con TCE, se produce la mezcla, facilitando la difusión de TCE en el interior de la gota donde, en contacto con el hierro de valencia cero, se degrada. Se establece un gradiente de concentración debido a la difusión de TCE dentro de la gota y la posterior migración de los subproductos de reacción a la fase acuosa circundante, mejorando así el proceso de degradación [145]. El uso de aceite vegetal para este tipo de emulsiones representa una ventaja adicional, ya que puede mejorar los procesos de biodegradación [146,147].

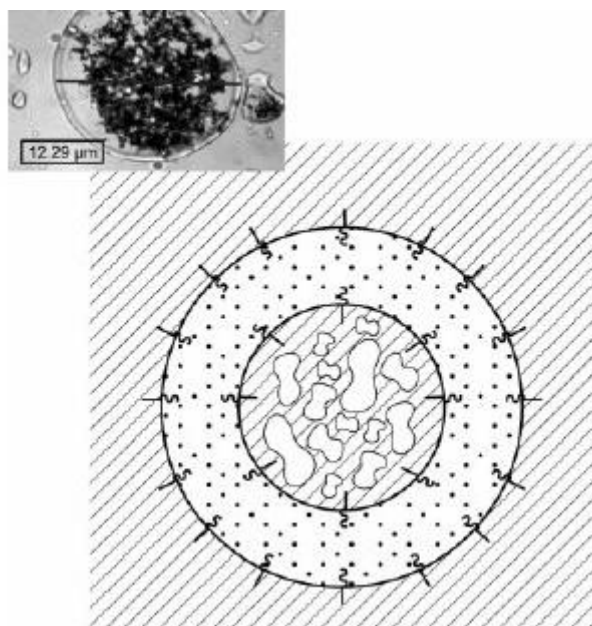


Figura 1.14. Nanohierro emulsionado (ENZVI) [147].

EZVI se ha utilizado para limpiar suelos contaminados y aguas subterráneas en varios emplazamientos, principalmente en EEUU (Tabla 1.3). En un experimento de campo realizado en Parrick Island (Carolina del Sur, EEUU) [148], se redujeron las concentraciones de PCE y TCE mediante la aplicación de EZVI utilizando, para ello, dos métodos diferentes de inyección: inyección neumática e inyección directa. Se obtuvo una disminución significativa en las concentraciones de PCE y TCE (> 85% en ambos casos) en aguas subterráneas. Sin embargo, se detectaron incertidumbres en las estimaciones debido a una posible movilización de DNAPL

durante y después del proceso de inyección EZVI [148]. De manera similar, en una prueba con EZVI introducido por inyección neumática de alta presión [149], una concentración inicial de TCE de 150,000 µg/L se redujo a 3,580 µg/L (97,61 %).

En una iniciativa de remediación de suelos y aguas subterráneas desarrollada en la Estación de la Fuerza Aérea de Cabo Cañaveral (Florida, EE. UU.), se produjeron reducciones efectivas de contaminantes cuando se aplicó ENZVI a una DNAPL. La concentración de TCE en el suelo se redujo a más del 80 %, mientras que la concentración de TCE en el agua subterránea se redujo en un 60 % [149].

Tabla 1.3. Resumen de ensayos a escala piloto y de campo para las partículas de nano hierro emulsionado (ENZVI).

Compuesto remediado	Descenso de la Conc.	Método de adición	Sitio	Notas	Lugar	Ref.
TCE, TCA, DCE, DCA	TCE y TCA >65–96%	Alimentado por gravedad, recirculado	Aguas subterráneas	nZVI recubiertas de polímero	Naval Air Station Jacksonville (FL, EEUU)	[149]
PCE, TCE	PCE > 85% TCE > 85%	Iny. neumática /Iny. directa	Aguas subterráneas	Falta certeza en las estimaciones	Parrick Island (SC, EEUU)	[148]
TCE	TCE >80% (DNAPL) TCE >60% (aguas subterráneas)	*	DNAPL, aguas subterráneas	*	Cape Canaveral Air Force Station (FL, EEUU)	[145]
TCE	TCE >95%	*	*	*	Patrick Air Force Base (FL, EEUU)	[149]
VOC clorados	>86%	Iny. neumática	Suelo y aguas subterráneas	2,5 años monitorizando	Marine Corps Recruit Depo. Parris Island (SC, EEUU)	[148]

(*): No hay datos

c) Partículas de nZVI recubiertas de polímero.

Las nanopartículas presentan una alta reactividad debido a su gran área de superficie, siendo esta característica crucial para la rápida degradación de los contaminantes, en comparación con el hierro cerovalente o las micropartículas [149]. A pesar de su efectividad como agente descontaminante, los nZVI presentan algunas debilidades, incluida la falta de estabilidad, su rápida pasivación y movilidad limitada, ya que las nanopartículas tienden a agregarse rápidamente en la solución de agua. Además, el hierro de valencia cero tiene una alta afinidad por el oxígeno. Esta tendencia a oxidarse rápidamente provoca una pasivación de las nanopartículas en contacto con el aire o en medio acuoso [56]. Para reducir estos problemas, se han utilizado diferentes recubrimientos de polímeros como estrategia para proteger las nanopartículas contra la oxidación y promover un mayor grado de dispersión. De hecho, las nanopartículas estabilizadas con polímeros presentan una mayor estabilidad en suspensión acuosa y son más fácilmente transportables a través del suelo que las nZVI no recubiertas [83,150], lo que conlleva un aumento de la capacidad de remediación. El grado de estabilización de las nanopartículas depende del estabilizante empleado por lo que una selección adecuada del polímero a emplear también es un factor extremadamente importante. A la hora de elegir un polímero es necesario considerar como punto de partida indispensable que sea biocompatible y biodegradable, para no crear problemas medioambientales adicionales. Además, la presencia de polímeros, principalmente de biopolímeros, podría mejorar la biodegradación, ya que pueden servir como fuente adicional de nutrientes y energía para los microorganismos empleados en la biorremediación [151]. Por tanto, el planteamiento de la combinación de la tecnología del nZVI y la biorremediación con posibles efectos sinérgicos cobra sentido.

En los últimos años, se han incorporado recubrimientos biodegradables a las superficies nZVI, para promover una mayor dispersión de las nanopartículas, aumentar su estabilidad y proteger los centros reactivos hasta el contacto con el contaminante objetivo. Se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar recubrimientos de polímeros efectivos con el fin de maximizar la capacidad de remediación de nZVI. En general, la gran reactividad de la superficie y la fuerte interacción entre partículas de los sistemas nZVI dificultan la selección del recubrimiento a emplear, ya que no muchos polímeros pueden cumplir el requisito específico de garantizar su buena dispersabilidad. Varios tensioactivos y polímeros se han utilizado con éxito como estabilizadores de nZVI y, según los resultados de la remediación, el recubrimiento con polímeros, tanto naturales como sintéticos, da lugar a mejores resultados de remediación [83].

En el recubrimiento de nZVI se han utilizado polímeros sintéticos como la polivinilpirrolidona (PVP), el sulfonato de poliestireno (PSS), el poliácido acrílico (PAA) y sus derivados, o la carboximetilcelulosa (CMC), entre otros. Además, se han utilizado algunos biopolímeros, como el almidón, la goma de xantana o la goma guar [152–154]. Las nanopartículas de valencia cero estabilizadas con polímeros se han estudiado ampliamente para la remediación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. De hecho, varios estudios han informado sobre la remediación de hidrocarburos clorados (TCB, PCE, TCE, DCE, VC, DCA y lindano) y contaminantes inorgánicos en el suelo y el agua subterránea [155,156].

Se han llevado a cabo algunas pruebas piloto y a gran escala utilizando nZVI estabilizado (Tabla 1.4). La mayoría de las pruebas piloto y a gran escala se han llevado a cabo en EEUU, estando algunos de los ensayos más recientes en progreso o con resultados sin publicar.

En Hamilton Township, Nueva Jersey (EEUU), se inyectaron nZVI en dos fases en una prueba con una duración de 30 días. Los resultados mostraron una disminución en la concentración de contaminantes clorados de hasta el 90 % [78]. Se desarrollaron otras pruebas llevadas a cabo en la Estación Aérea Naval de Jacksonville (EE. UU.) y en la Estación de Ingeniería Aérea Naval de Lakehurst (EE. UU.). Ambas áreas presentaron altos niveles de TCA, DCE, TCE y PCE. Después del ensayo, los niveles de contaminación disminuyeron en un 80-90 % [138]. En Europa, se han realizado muy pocas pruebas a gran escala. En 2007, se probó nZVI estabilizado con poliácido acrílico en Bornheim (Alemania) para remediar PCE procedente de la industria aeroespacial. La contaminación estaba extendida sobre un área de varios kilómetros cuadrados, hasta una profundidad de 20 m, y la eficiencia del proceso de remediación fue del 90% [157]. Además, la zona se monitorizó nuevamente 2 años después de la aplicación de nZVI, y se observó una reducción adicional en las concentraciones de contaminantes. Otra prueba desarrollada en la UE se llevó a cabo en la República Checa (Horice y Pisečna). En dos áreas contaminadas (7 y 2 km²), se construyeron 82 pozos de inyección y se inyectaron 300 kg de nZVI. Los resultados revelaron una reducción de la contaminación de 60-75 % y 90 % para Horice y Pisečna, respectivamente [157].

Tabla 1.4. Resumen para los ensayos a escala piloto y de campo realizados utilizando nZVI recubiertas con polímero.

Compuesto remediado	Descenso de la Conc.	Método de Adición	Sitio	Notas	Lugar	Ref.
Compuestos clorados	>90%	Inyección en dos fases		30 días	Hamilton Township, New Jersey (EEUU)	[158]
TCA, DCE, TCE, PCE	80–90%	*	Suelo	*	Naval Air Engineering Station of Lakehurst (EEUU)	[138]
TCA, DCE, TCE, PCE	80–90%	*	Suelo	*	Naval Air Station of Jacksonville (EEUU)	[138]
PCE	90%	*	Suelo	2 años después, más reducción	Bornheim, Alemania (Europa)	[157]
PCE, TCE, DCE	60–75% para Horice y 90% para Pisečna	Inyección (82 pozos)	Suelo	*	Czech Republic (Horice y Pisečna)	[157]
Compuestos clorados	>90%	*	*	30 días	Hamilton Township, New Jersey (EEUU)	[158]

(*): No hay datos

En cuanto a la aplicabilidad de nZVI han de realizarse las siguientes consideraciones:

- El poder reductor de las nanopartículas de hierro tiene aplicación en el tratamiento de diferentes tipos de contaminación como hidrocarburos organohalogenados (disolventes: percloroetileno, tricloroetileno, etc.) con rendimientos muy elevados, metales pesados (As, Cr, Pb, Hg, Co, Cu, etc.), pesticidas clorados, organofosfatos, nitroaminas, compuestos nitroaromáticos, p-clorofenol, bifenilos policromados, PCB, antibióticos derivados de β -lactama y nitroimidazol, tintes orgánicos, aniones inorgánicos (por ejemplo, nitrato), radionucleidos (por ejemplo, uranio, etc.). De acuerdo a este potencial de descontaminación las nZVI permiten tratamientos de contaminación mixta de varias de estas familias de contaminantes con la dosificación y dimensionamiento adecuados.
- Además, pueden emplearse en estrategias tanto *in situ* como *ex situ*, si bien la primera aporta la ventaja de que las nanopartículas pueden inyectarse fácilmente en el suelo como un *slurry*.
- Además, presentan la ventaja de que son capaces de tratar determinadas familias de contaminantes que constituyen un serio problema ambiental y socio-económico, dado que el tratamiento de determinados productos tiene

un coste muy elevado. Así, la gestión de residuos catalogados como especiales (por ejemplo, PCB) requiere de agentes especializados (a veces en otros países) y su tratamiento supone unos costes muy importantes.

Estas consideraciones muestran que el desarrollo de la nanotecnología tenga un potencial de aplicación y proyección hacia el mercado medioambiental muy relevante. La transferencia de esta tecnología hacia emplazamientos con diferentes compuestos contaminantes es inmediata, precisando en cada caso un estudio de sus rendimientos y particularidades.

En cuanto a un análisis coste-beneficio de la tecnología es complicado de definir en este punto del desarrollo, puesto que el cálculo de la inversión y los costes de operación necesarios para la fabricación de nanopartículas son ahora mismo inciertos. Sin embargo, los resultados confirman la hipótesis de la elevada reactividad del nZVI y, por lo tanto, implica la necesidad de bajas relaciones de producto frente al volumen de suelo a tratar. El desafío en este campo pasa por ampliar los procesos en los que el nZVI es efectivo y lograr producir el nanohierro en una cantidad lo suficientemente grande como para que las reducciones de precios se vuelvan factibles. Otro de los campos de mejora es el establecimiento de métodos para el control y aseguramiento de la calidad del producto a emplear, tales como el tamaño de partícula, la reactividad, la carga superficial y la movilidad. Para obtener un material altamente eficaz es necesario incluir entre los requisitos la optimización o personalización de las propiedades de la superficie del nanohierro como la hidrofobicidad, el grupo funcional, etc. para promover un transporte eficiente en el subsuelo bajo las condiciones específicas de cada sitio en particular y para contaminantes objetivo concretos. Este trabajo incluye el estudio de velocidad de reacción, mecanismo y efecto de factores ambientales (p. ej., pH, fuerza iónica, contaminantes competidores) en la transformación de contaminantes ambientales específicos. Como se ha comentado previamente, el trabajo publicado hasta ahora se ha limitado en gran medida a compuestos relativamente simples (hidrocarburos clorados de dos carbonos y similar). Los estudios sobre los mecanismos de reacción en la interfaz nanopartícula-agua todavía son escasos [94]. Es necesario explorar la viabilidad de usar nZVI para el tratamiento de aromáticos halogenados compuestos, PCB, dioxinas, pesticidas, HAP y otros contaminantes orgánicos complejos. La remediación de sitios contaminados con metales también presenta interesantes desafíos, dada la influencia de los fenómenos de absorción y desorción y de las interacciones con el suelo y los sedimentos de estos contaminantes. Evaluar el destino del nanohierro representa otro punto que debe acaparar la atención y que, a pesar de su relevancia, hasta la fecha prácticamente no se han

realizado estudios que determinen el destino y la ecotoxicidad de estos materiales a largo plazo.

Aunque el hierro es el quinto elemento más utilizado después del hidrógeno, carbono, oxígeno y calcio y, además, forma parte de muchas moléculas biológicas, estando presente en el cuerpo humano en proteínas de tipo hemo, como la hemoglobina de la sangre, mioglobina, enzimas hemo, etc., dada su alta reactividad constituye un objeto de estudio y evaluación en cuanto a sus posibles efectos en la salud humana y en el medio ambiente.

La baja toxicidad de nZVI preserva las características del suelo, por lo que la aplicación posterior de otros procesos como la biorremediación que pueden complementar el tratamiento no se ve comprometida.

1.7. Bibliografía

1. Crespo, C. *Mecánica de suelos y cimentaciones*; Limusa, Ed.; 5ª.; Mexico, 2004.
2. López, F.; Rubio, J.M.; Cuadrat, J.M. *Geografía Física*; Cátedra, Ed.; Madrid, 1992.
3. Rabot, E.; Wiesmeier, M.; Schlüter, S.; Vogel, H.J. Soil structure as an indicator of soil functions: A review. *Geoderma* 2018.
4. Bronick, C.J.; Lal, R. Soil structure and management: A review. *Geoderma* 2005.
5. Gretel, V.W. Soil. En *Food, Farming And Religion*; Routledge: Abingdon, Oxon; New York, NY: Routledge, 2018. | Series: Routledge environmental humanities, 2018; pp. 33-47.
6. Angers, D.A.K.B.D. Soil Structure. *East African Agric. J.* 1944, 9, 189-195, doi:10.1080/03670074.1944.11664380.
7. Brussaard, L.; de Ruiter, P.C.; Brown, G.G. Soil biodiversity for agricultural sustainability. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2007, 121, 233-244, doi:10.1016/j.agee.2006.12.013.
8. Sheikhavandi, T. Soil Contamination. En *Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering*; 2014; pp. 173-199 ISBN 9781466673373.

9. European Commission Soil Contamination: Impacts on Human Health. *Sci. Environ. Policy* 2013.
10. FAO *Estado Mundial del Recurso Suelo (EMRS). Resumen Técnico*; 2016; ISBN 978-92-5-308960-4.
11. EEA European Environment Agency: (The European Environment)- State and Outlook 2005. 2005, 27.
12. Panagos, P.; Van Liedekerke, M.; Yigini, Y.; Montanarella, L. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *J. Environ. Public Health* 2013, 2013, 1-11, doi:10.1155/2013/158764.
13. *Departamento de Desarrollo Económico, Sostenibilidad y Medio Ambiente. Plan de suelos contaminados del País Vasco 2007-2012. Gobierno Vasco; 2007.*
14. *Jefatura del estado. BOE núm. 96, de 22 de abril; Spain, 1998; p. 13372 a 13384.*
15. Ministerio de Educación y Ciencia; Instituto Geológico y Minero de España; Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria; Ministerio de Medio Ambiente Guía Técnica de aplicación del RD 9 / 2005 , de 14 de enero , por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *Bol. Of. del Estado* 2007, 0-121.
16. *Jefatura del Estado. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.; Spain, 2011.*
17. Samper, M.B. Disposiciones Generales. *Régimen Local. Esquemas* 2019, 279, 19-23, doi:10.2307/j.ctv9zchd1.4.
18. Essington, M.E. Environmental Soil Chemistry. *Soil Sci.* 1997, 162, 229-231, doi:10.1097/00010694-199703000-00009.
19. Kretchik, J.T. Brownfields. *Chem. Heal. Saf.* 2002, doi:10.1016/S1074-9098(02)00287-3.
20. Roberts, B.L.; Wyman Dorough, H. Relative toxicities of chemicals to the earthworm *Eisenia foetida*. *Environ. Toxicol. Chem.* 1984, doi:10.1002/etc.5620030109.

21. Chakra Reddy, N.; Venkateswara Rao, J. Biological response of earthworm, *Eisenia foetida* (Savigny) to an organophosphorous pesticide, profenofos. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2008, doi:10.1016/j.ecoenv.2008.01.003.
22. Hirano, T.; Tamae, K. Earthworms and Soil Pollutants. *Sensors* 2011, *11*, 11157-11167, doi:10.3390/s111211157.
23. Spurgeon, S.L.; Jones, R.C.; Ramakrishnan, R. High throughput gene expression measurement with real time PCR in a microfluidic dynamic array. *PLoS One* 2008, doi:10.1371/journal.pone.0001662.
24. Martínez-Morcillo S., Rodríguez Testón J.L., Míguez Santiyán M.P., Soler F., P.-L.M. Desarrollo del ensayo de toxicidad estandarizado OECD nº 207 en lombriz de tierra expuesta al pesticida organofosforado Dimetoato . *Rev. Toxicol* 2019, *39*, 106-110.
25. Cuevas Díaz, M. del C.; Ferrera Cerrato, R.; Roldán Martín, A.; Rodríguez Vázquez, R. Ensayo de toxicidad subcrónica con la lombriz de tierra. En *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo. La experiencia en México*; Cantú, I.P.R.& A.M., Ed.; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat)., 2008; pp. 209-225.
26. Sepúlveda, T.V.; Trejo, J.V. *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*; Editores, J., Ed.; 2002.
27. Dermont, G.; Bergeron, M.; Mercier, G.; Richer-Lafèche, M. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.* 2008, *152*, 1-31, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.043.
28. Epa Bioventing Principles and Practice. *Bioventing Des. EPA* 1995.
29. Lee, M.D.; Swindoll, C.M. Bioventing for in situ remediation. *Hydrol. Sci. Journal/Journal des Sci. Hydrol.* 1993, doi:10.1080/02626669309492674.
30. *Tecnalia Comprehensive study of the state of art technologies for soil decontamination.*; 2016.
31. Martín Moreno, C.; González Becerra, A.; Blanco Santos, M.J. Biological treatments for contaminated soils: hydrocarbon contamination. Fungal applications in bioremediation treatment. *Rev. Iberoam. Micol. organo la Asoc. Esp. Espec. en Micol.* 2004.

32. Polonio, J.C.; Polli, A.D.; Bulla, L.M.C.; Rosseto, P.; Dos Santos, C.M.; Rhoden, S.A.; Pamphile, J.A.; Conte, H. Potencial biorremediador de microorganismos: Levantamento de resíduos industriais e urbanos tratáveis no município de Maringá-PR. *BBR - Biochem. Biotechnol. Reports* 2014, 3, 31, doi:10.5433/2316-5200.2014v3n2p31.
33. Rosa, M.S.L.; Nunes, L.A.O.; Silva, I.B.C.L.; Figueiredo, F.C.; dos Santos Junior, J.R. Biorremediation of Emerging Pollutants With the Use of Structured Materials. *Periódico Tche Química* 2017, 14 (28), 88-104.
34. Bracho, M.; Díaz, L.; Soto, M. Biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y heterocíclicos por *Pseudomonas* spp . Biodegradation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas* spp . *Cienc.* 12(4), 269 - 275, 2004 2004, doi:10.1046/j.1462-2920.2002.00366.x.
35. Lozano, N.P. Biorremediación de ambientes contaminados con petróleo Biorremediation of environment polluted with petroleum. *Tecnogestión, Una mirada al Ambient.* 2005, 2 (1), 51-55.
36. Núñez López, R.A.; Vong, Y.M.; Ortega Borges, R.; Olguín, E.J. Fitorremediación: fundamentos y aplicaciones. *Fitorremediacion* 2004, doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
37. Bernal, M., Clemente, R., Vázquez, S., & Walker, D. Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas* 16(2), doi:10.7818/ECOS.131.
38. *Unidad Tecnológica de agua y Medio Ambiente. Manual de tecnologías de remediación de suelos contaminados. Fundación Chile. Gobierno de Chile.*;
39. Bennedsen, L.R. In situ Chemical Oxidation. En *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*; Elsevier, 2014; pp. 13-74.
40. Devi, P.; Das, U.; Dalai, A.K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Sci. Total Environ.* 2016, 571, 643-657, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.032.
41. Mulligan, C.N.; Yong, R.N.; Gibbs, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Eng. Geol.* 2001, doi:10.1016/S0013-7952(00)00101-0.

42. Ordóñez, J. Aguas Subterráneas Contaminadas Con Disolventes Clorados. *IGME* 2017, 245-258.
43. Suthersan, S. In Situ Air Sparging. En *Remediation Engineering*; CRC Press, 1996.
44. Coquelet, B.; Alesi, E. Tratamiento in situ del suelo y de las aguas subterráneas. *Ing. y Gestión Medioambient.* 2013, 1-4.
45. Mendoza, J.L.; Navarro, A.; Viladevall, M.; Doménech, L.M. Caracterización y tratamiento térmico de suelos contaminados por mercurio. VI Simposio del Agua en Andalucía. *IGME* 2005, 1077-1088.
46. Gidakos, E.; Aivalioti, M. Large scale and long term application of bioslurping: The case of a Greek petroleum refinery site. *J. Hazard. Mater.* 2007, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.110.
47. Yen, H.K.; Chang, N. Bin; Lin, T.F. Bioslurping model for assessing light hydrocarbon recovery in contaminated unconfined aquifer. I: Simulation analysis. *Pract. Period. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste Manag.* 2003, doi:10.1061/(ASCE)1090-025X(2003)7:2(114).
48. Place, M.; Hoepfel, R.; Chaudhry, T.; McCall, S.; Williamson, T. *Application Guide for Bioslurping, Principles and Practicdes of Bioslurping, Addendum: Use of Pre-Pump Separation for Improved Bioslurper System Operation*; Port Hueneme, CA, 93043, 2003.
49. Lubrecht, M.D. Horizontal directional drilling: A green and sustainable technology for site remediation. *Environ. Sci. Technol.* 2012, doi:10.1021/es203765q.
50. Rahbeh, M.E.; Mohtar, R.H. Application of multiphase transport models to field remediation by air sparging and soil vapor extraction. *J. Hazard. Mater.* 2007, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.098.
51. Jørgensen, K.S.; Salminen, J.M.; Björklöf, K. Monitored natural attenuation. *Methods Mol. Biol.* 2010, doi:10.1007/978-1-60761-439-5_14.
52. Hoja de ruta hacia una Europa eficiente en el uso de los recursos. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica competitiva. 2011, *112*, 1-18.

53. *Horizon 2020 Work Programme 2018-2020. Climate action, environment, resource efficiency and raw materials. Part 12.*; Bruselas;
54. *Ley 14/2011, de 1 de junio, de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación.*; Spain, 2011; p. 54387.
55. *National/regional innovation strategies for smart specialisation (RIS3). Cohesion Policy 2014-2020*; Bruselas, 2013.
56. Saleh, N.; Kim, H.; Phenrat, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D.; Lowry, G. V. Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe⁰ Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 3349-3355, doi:10.1021/es071936b.
57. Gillham, R.W.; O'Hannesin, S.F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Groundwater* 1994, doi:10.1111/j.1745-6584.1994.tb00935.x.
58. O'Hannesin, S.F.; Gillham, R.W. Long-term performance of an in situ «iron wall» for remediation of VOCs. *Ground Water* 1998, doi:10.1111/j.1745-6584.1998.tb01077.x.
59. Tratnyek, P. Permeable Reactive Barriers of Iron and Other Zero-Valent Metals. En *Environmental Science and Pollution Control Series*; 2003; Vol. 26, pp. 371-421.
60. Orth, W. S.; Gillham, R.W. Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰. *Environ. Sci. Technol* 1996, 30, 66-71, doi:doi:10.1021/es950053u.
61. Arnold, W.A.; Roberts, A.L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environ. Sci. Technol.* 2000, doi:10.1021/es990884q.
62. Hwang, Y.H.; Kim, D.G.; Shin, H.S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* 2011, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.078.
63. Roberts, A.L.; Totten, L.A.; Arnold, W.A.; Burris, D.R.; Campbell, T.J. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. *Environ. Sci. Technol.* 1996, doi:10.1021/es9509644.
64. Orth, W.S.; Gillham, R.W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. *Environ. Sci. Technol.* 1996, doi:10.1021/es950053u.

65. Liu, Y.; Majetich, S.A.; Tilton, R.D.; Sholl, D.S.; Lowry, G. V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.* 2005, doi:10.1021/es049195r.
66. Matheson, L.J.; Tratnyek, P.G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* 1994, doi:10.1021/es00061a012.
67. O'Carroll, D.; Sleep, B.; Krol, M.; Boparai, H.; Kocur, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* 2013, doi:10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
68. Keenan, C. R.; Sedlak, D.L. Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen. *Environ. Sci. Technol* 2008, 42, 1262–1267, doi:doi:10.1021/es7025664.
69. Cantrell, K.J.; Kaplan, D.I.; Wietsma, T.W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *J. Hazard. Mater.* 1995, doi:10.1016/0304-3894(95)00016-N.
70. Gould, J.P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.* 1982, doi:10.1016/0043-1354(82)90016-1.
71. Bandstra, J.Z.; Miehr, R.; Johnson, R.L.; Tratnyek, P.G. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distributions in batch experiments. *Environ. Sci. Technol.* 2005, doi:10.1021/es049129p.
72. Agrawal, A.; Tratnyek, P.G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 1996, doi:10.1021/es950211h.
73. Johnson, T.L.; Scherer, M.M.; Tratnyek, P.G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 1996, doi:10.1021/es9600901.
74. Alonso, F.; Beletskaya, I.P.; Yus, M. Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides. *Chem. Rev.* 2002, doi:10.1021/cr0102967.
75. Alowitz, M.J.; Scherer, M.M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(vi) reduction by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 2002, doi:10.1021/es011000h.
76. Elliott, D.W.; Zhang, W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4922-4926, doi:10.1021/es0108584.

77. Deng, B.; Hu, S. Reductive Dechlorination of Chlorinated Solvents on Zerovalent Iron Surfaces. En *Physicochemical Groundwater Remediation*; Kluwer Academic Publishers: Boston, 2005; pp. 139-159.
78. EPA Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. *U.S. Environ. Prot. Agency* 2008.
79. Cundy, A.B.; Hopkinson, L.; Whitby, R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci. Total Environ.* 2008, *400*, 42-51, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.002.
80. Macé, C.; Desrocher, S.; Gheorghiu, F.; Kane, A.; Pupeza, M.; Cernik, M.; Kvapil, P.; Venkatakrishnan, R.; Zhang, W. Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediat. J.* 2006, *16*, 23-33, doi:10.1002/rem.20079.
81. Lowry, G.V.; Casman, E.A. Nanomaterial Transport, Transformation, and Fate in the Environment. En *Nanomaterials: Risks and Benefits*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2009; pp. 125-137.
82. Tratnyek, P.G.; Johnson, R.L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 2006, doi:10.1016/S1748-0132(06)70048-2.
83. Zhao, X.; Liu, W.; Cai, Z.; Han, B.; Qian, T.; Zhao, D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 2016, *100*, 245-266, doi:10.1016/j.watres.2016.05.019.
84. Zhang, M.; Wang, Y.; Zhao, D.; Pan, G. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄) particles. *Chinese Sci. Bull.* 2010, *55*, 365-372, doi:10.1007/s11434-009-0703-4.
85. Gil-Díaz, M.; Diez-Pascual, S.; González, A.; Alonso, J.; Rodríguez-Valdés, E.; Gallego, J.R.; Lobo, M.C. A nanoremediation strategy for the recovery of an As-polluted soil. *Chemosphere* 2016, *149*, doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.106.
86. Mar Gil-Díaz, M.; Pérez-Sanz, A.; Ángeles Vicente, M.; Carmen Lobo, M. Immobilisation of Pb and Zn in Soils Using Stabilised Zero-valent Iron Nanoparticles: Effects on Soil Properties. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2014, *42*, 1776-1784, doi:10.1002/clen.201300730.

87. Wang, Y.; Fang, Z.; Kang, Y.; Tsang, E.P. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. *J. Hazard. Mater.* 2014, *275*, 230-237, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.056.
88. Zhu, F.; Li, L.; Ma, S.; Shang, Z. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles. *Chem. Eng. J.* 2016, *302*, doi:10.1016/j.cej.2016.05.072.
89. Singh, R.; Misra, V.; Singh, R.P. Removal of Cr(VI) by Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) From Soil Contaminated with Tannery Wastes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2012, *88*, 210-214, doi:10.1007/s00128-011-0425-6.
90. Su, H.; Fang, Z.; Tsang, P.E.; Zheng, L.; Cheng, W.; Fang, J.; Zhao, D. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2016, *318*, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.07.039.
91. Chen, C.-F.; Binh, N.T.; Chen, C.-W.; Dong, C.-D. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using sodium persulfate activated by temperature and nanoscale zero-valent iron. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2015, *65*, 375-383, doi:10.1080/10962247.2014.996266.
92. Dorjee, P.; Amarasiriwardena, D.; Xing, B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry (IC–ICP-MS) study. *Microchem. J.* 2014, *116*, 15-23, doi:10.1016/j.microc.2014.03.010.
93. Zhang, Z.; Liu, J.; Cao, X.; Luo, X.; Hua, R.; Liu, Y.; Yu, X.; He, L.; Liu, Y. Comparison of U(VI) adsorption onto nanoscale zero-valent iron and red soil in the presence of U(VI)–CO₃/Ca–U(VI)–CO₃ complexes. *J. Hazard. Mater.* 2015, *300*, 633-642, doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.058.
94. Li, X.; Elliott, D.W.; Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. 2006, 111-122, doi:10.1080/10408430601057611.
95. Zhang, W. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanoparticle Res.* 2003, *5*, 323-332, doi:10.1023/A:1025520116015.

96. Pardo, F.; Santos, A.; Romero, A. Fate of iron and polycyclic aromatic hydrocarbons during the remediation of a contaminated soil using iron-activated persulfate: A column study. *Sci. Total Environ.* 2016, 566-567, 480-488, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.197.
97. Chang, M.-C.; Shu, H.-Y.; Hsieh, W.-P.; Wang, M.-C. Remediation of Soil Contaminated with Pyrene Using Ground Nanoscale Zero-Valent Iron. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2007, 57, 221-227, doi:10.1080/10473289.2007.10465312.
98. Peluffo, M.; Pardo, F.; Santos, A.; Romero, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 2016, 563-564, 649-656, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.034.
99. Chowdhury, A.I.A.; Krol, M.M.; Kocur, C.M.; Boparai, H.K.; Weber, K.P.; Sleep, B.E.; O'Carroll, D.M. nZVI injection into variably saturated soils: Field and modeling study. *J. Contam. Hydrol.* 2015, 183, 16-28, doi:10.1016/j.jconhyd.2015.10.003.
100. Kustov, L.M.; Finashina, E.D.; Shuvalova, E. V.; Tkachenko, O.P.; Kirichenko, O.A. Pd-Fe nanoparticles stabilized by chitosan derivatives for perchloroethene dechlorination. *Environ. Int.* 2011, 37, 1044-1052, doi:10.1016/j.envint.2011.05.003.
101. Machado, S.; Pacheco, J.G.; Nouws, H.P.A.; Albergaria, J.T.; Delerue-Matos, C. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. *Sci. Total Environ.* 2015, 533, 76-81, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.091.
102. Yang, S.-C.; Lei, M.; Chen, T.-B.; Li, X.-Y.; Liang, Q.; Ma, C. Application of zerovalent iron (Fe⁰) to enhance degradation of HCHs and DDX in soil from a former organochlorine pesticides manufacturing plant. *Chemosphere* 2010, 79, 727-732, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.046.
103. Han, Y.; Shi, N.; Wang, H.; Pan, X.; Fang, H.; Yu, Y. Nanoscale zerovalent iron-mediated degradation of DDT in soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 6253-6263, doi:10.1007/s11356-015-5850-3.
104. Jiamjitrpanich, W.; Parkpian, P.; Polprasert, C.; Laurent, F.; Kosanlavit, R. The tolerance efficiency of *Panicum maximum* and *Helianthus annuus* in TNT-contaminated soil and nZVI-contaminated soil. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 2012, 47, 1506-1513, doi:10.1080/10934529.2012.680320.

105. Binh, N.D.; Imsapsangworn, C.; Kim Oanh, N.T.; Parkpian, P.; Karstensen, K.; Giao, P.H.; DeLaune, R.D. Sequential anaerobic-aerobic biodegradation of 2,3,7,8-TCDD contaminated soil in the presence of CMC-coated nZVI and surfactant. *Environ. Technol.* 2016, 37, 388-398, doi:10.1080/09593330.2015.1070918.
106. Gomes, H.I.; Ottosen, L.M.; Ribeiro, A.B.; Dias-Ferreira, C. Treatment of a suspension of PCB contaminated soil using iron nanoparticles and electric current. *J. Environ. Manage.* 2015, 151, 550-555, doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.015.
107. San Román, I.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Galdames, A.; Goiti, E.; Ocejó, M.; Moragues, M.; Alonso, R.M.; Vilas, J.L.; Román, I.S.; et al. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. *Chemosphere* 2013, 93, 1324-1332, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.050.
108. San Román, I.; Galdames, A.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Vilas, J.L.; Alonso, R.M. Effect of coating on the environmental applications of zero valent iron nanoparticles: the lindane case. *Sci. Total Environ.* 2016, 565, 795-803, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.034.
109. Hydutsky, B.W.; Bishop, E.J.; Schrick, B.; Blough, J.L.; Mallouk, T.E. Zero-valent metal nanoparticles for soil and groundwater remediation. *ACS, Div. Environ. Chem. - Prepr. Ext. Abstr.* 2004, 44 (2), 163-164.
110. Hennebel, T.; Simoen, H.; De Windt, W.; Verloo, M.; Boon, N.; Verstraete, W. Biocatalytic dechlorination of trichloroethylene with bio-palladium in a pilot-scale membrane reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 2009, doi:10.1002/bit.22138.
111. Lefevre, E.; Bossa, N.; Wiesner, M. R.; Gunsch, C.K. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities. *Sci. Total Env.* 2016, 565, 889-901, doi:doi:10.1016/j.scitotenv.2016.02.003.
112. Otto, M.; Floyd, M.; Bajpai, S. Nanotechnology for site remediation. *Remediation* 2008, doi:10.1002/rem.20194.
113. Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M. anotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Heal. Perspect* 2009, 117, 1813-1831, doi:doi:10.1289/ehp.0900793.

114. Araújo, R.; Castro, A.C.M.; Fiúza, A. The Use of Nanoparticles in Soil and Water Remediation Processes. *Mater. Today Proc.* 2015, 2, 315-320, doi:10.1016/j.matpr.2015.04.055.
115. Trujillo-Reyes, J.; Peralta-Videa, J.R.; Gardea-Torresdey, J.L. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *J. Hazard. Mater.* 2014, 280, 487-503, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.029.
116. Comba, S.; Di Molfetta, A.; Sethi, R. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. *Water. Air. Soil Pollut.* 2011, doi:10.1007/s11270-010-0502-1.
117. Zhu, B.-W.; Lim, T.-T. Catalytic Reduction of Chlorobenzenes with Pd/Fe Nanoparticles: Reactive Sites, Catalyst Stability, Particle Aging, and Regeneration. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 7523–7529, doi:doi:10.1021/es0712625.
118. Choi, H.; Al-Abed, S. R.; Agarwal, S.; Dionysiou, D.D. Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs. *Chem. Mater* 2008, 20, 3649–3655, doi:doi:10.1021/cm8003613.
119. Zhuang, Y.; Ahn, S.; Seyfferth, A.L.; Masue-Slowey, Y.; Fendorf, S.; Luthy, R.G. Dehalogenation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl by bimetallic, impregnated, and nanoscale zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 2011, doi:10.1021/es104312h.
120. Wang, C.-B.; Zhang, W.-X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2154-2156.
121. Schrick, B.; Blough, J.L.; Jones, A.D.; Mallouk, T.E. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles. *Chem. Mater.* 2002, doi:10.1021/cm020737i.
122. Zhu, F.; Li, L.; Ma, S.; Shang, Z. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles. *Chem. Eng. J* 2016, 302, 663–669, doi:doi:10.1016/j.cej.2016.05.072.

123. Hydutsky, B.W.; Mack, E.J.; Beckerman, B.B.; Skluzacek, J.M.; Mallouk, T.E. Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 2007, doi:10.1021/es0704075.
124. Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron Nanoparticles to the Oil/Water Interface. *Nano Lett.* 2005, 5, 2489–2494, doi:doi:10.1021/nl0518268.
125. Sun, Y.P.; Li, X.Q.; Zhang, W.X.; Wang, H.P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2007, 308, 60-66, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.05.029.
126. Lien, H.-L.; Zhang, W. Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles. *J. Environ. Eng.* 2005, 131, 4–10, doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(4).
127. Zhang, W.X.; Elliott, D.W. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation* 2006, doi:10.1002/rem.20078.
128. Lien, H.L.; Zhang, W.X. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. *J. Environ. Eng.* 1999, doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:11(1042).
129. Lien, H.-L.; Zhang, W. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2001, 191, 97-105, doi:10.1016/S0927-7757(01)00767-1.
130. Xie, Y.; Fang, Z.; Cheng, W.; Tsang, P. E.; Zhao, D. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Sci. Total Environ.* 2014, 485–486, 363–370, doi:doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.039.
131. Foster, S.L.; Estoque, K.; Voecks, M.; Rentz, N.; Greenlee, L.F. Removal of synthetic azo dye using bimetallic nickel-iron nanoparticles. *J. Nanomater.* 2019, doi:10.1155/2019/9807605.
132. Niksefat, M.; Ayati, B. Reduction and reuse of Fe–Ni bimetallic nanoparticles oxide and evaluating its ability in acid red 14 removal. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 2016, doi:10.1002/ep.12407.

133. Sarvari, H.; Goharshadi, E. K.; Samiee, S.; Ashraf, N. Removal of methyl orange from aqueous solutions by ferromagnetic Fe/Ni nanoparticles. *Phys. Chem. Res.* 2018, *6*, 33–446, doi:doi:10.22036/pcr.2018.108928.143.
134. Lin, Y.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2012, *381*, 30–35, doi:doi:10.1016/j.jcis.2012.05.035.
135. Bokare, A.D.; Chikate, R.C.; Rode, C. V.; Paknikar, K.M. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 2008, doi:10.1016/j.apcatb.2007.10.033.
136. Dong, H.; Jiang, Z.; Zhang, C.; Deng, J.; Hou, K.; Cheng, Y.; Zhang, L.; Zeng, G. Removal of tetracycline by Fe/Ni bimetallic nanoparticles in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, *513*, 17–12, doi:doi:10.1016/j.jcis.2017.11.021.
137. Luo, S.; Yang, S.; Sun, C.; Gu, J.-D. Improved debromination of polybrominated diphenyl ethers by bimetallic iron–silver nanoparticles coupled with microwave energy. *Sci. Total Environ.* 2012, *429*, 300–308 doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.051., doi:doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.051.
138. Gavaskar, A.; Tatar, L.; Condit, W. *Cost and Performance Report Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation.*; Port Hueneme, CA, 2005.
139. Elliott, D.W.; Zhang, W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2001, *35*, 4922–4926, doi:10.1021/es0108584.
140. Otero-González, L.; García-Saucedo, C.; Field, J.A.; Sierra-Álvarez, R. Toxicity of TiO₂, ZrO₂, Fe₀, Fe₂O₃, and Mn₂O₃ nanoparticles to the yeast, *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemosphere* 2013, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.075.
141. Wei, Y.T.; Wu, S.C.; Chou, C.M.; Che, C.H.; Tsai, S.M.; Lien, H.L. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study. *Water Res.* 2010, *44*, 131–140, doi:10.1016/j.watres.2009.09.012.

142. Geiger, C.L.; Clausen, C.A.; Reinhart, D.; Brooks, K.; Clausen, C.; Huntley, C.; Filipek, L.; Krug, T.; O'Hara, S.; Majors, D.; et al. Reductive dehalogenation of DNAPLS using emulsified zero-valent iron. In Proceedings of the Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds; 2002.
143. Reinhart, D. R.; Clausen, C.; Geiger, C. L.; Quinn, J.; Brooks, K. Zero-valent metal emulsion for reductive dehalogenation of DNAPLs. 2004.
144. Singh, R.; Misra, V. Stabilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles: Role of Polymers and Surfactants. En *Handbook of Nanoparticles*; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp. 985-1007 ISBN 9783319153384.
145. O'Hara, S.; Krug, T.; Quinn, J.; Clausen, C.; Geiger, C. Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zero-valent iron. *Remediation* 2006, doi:10.1002/rem.20080.
146. Dong, J.; Wen, C.; Liu, D.; Zhang, W.; Li, J.; Jiang, H.; Qin, C.; Hong, M. Study on degradation of nitrobenzene in groundwater using emulsified nano-zero-valent iron. *J. Nanoparticle Res.* 2015, doi:10.1007/s11051-014-2829-9.
147. Quinn, J.; Geiger, C.; Clausen, C.; Brooks, K.; Coon, C.; O'Hara, S.; Krug, T.; Major, D.; Yoon, W.S.; Gavaskar, A.; et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 2005, doi:10.1021/es0490018.
148. Su, C.; Puls, R.W.; Krug, T.A.; Watling, M.T.; O'Hara, S.K.; Quinn, J.W.; Ruiz, N.E. A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles. *Water Res.* 2012, doi:10.1016/j.watres.2012.06.051.
149. Jacqueline Quinn, NASA Jacqueline Quinn, N.; Suzanne O'Hara, Thomas Krug, GeoSyntec Consultants; Suzanne O'Hara, Thomas Krug, G.C.; Christian Clausen, Cherie Geiger, University of Central Florida; Christian Clausen, Cherie Geiger, U. of C.F.; Kathleen Brooks, ASRC Kathleen Brooks, A. Emulsified Zero-Valent Iron (EZVI) Treatment of Chlorinated Solvent DNAPL Source Areas Disponible en: <https://clu-in.org/download/techfocus/reduction/patrick-air-force-base.pdf> (accessed on Mar 20, 2019).

150. Adusei-Gyamfi, J.; Acha, V. Carriers for nano zerovalent iron (nZVI): synthesis, application and efficiency. *RSC Adv.* 2016, 6, 91025–91044, doi:doi:10.1039/C6RA16657A.
151. Shi, Z.; Fan, D.; Johnson, R.L.; Tratnyek, P.G.; Nurmi, J.T.; Wu, Y.; Williams, K.H. Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *J. Contam. Hydrol.* 2015, 181, 17-35, doi:10.1016/j.jconhyd.2015.03.004.
152. Comba, S.; Dalmazzo, D.; Santagata, E.; Sethi, R. Rheological characterization of xanthan suspensions of nanoscale iron for injection in porous media. *J. Hazard. Mater.* 2011, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.060.
153. Zhong, L.; Oostrom, M.; Truex, M.J.; Vermeul, V.R.; Szecsody, J.E. Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. *J. Hazard. Mater.* 2013, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.028.
154. Xue, D.; Sethi, R. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 2012, doi:10.1007/s11051-012-1239-0.
155. Crane, R.A.; Scott, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 2012, 211-212, 112-125, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
156. Tosco, T.; Petrangeli Papini, M.; Cruz Viggi, C.; Sethi, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *J. Clean. Prod.* 2014, 77, 10-21, doi:10.1016/j.jclepro.2013.12.026.
157. Bardos, P.; Bone, B.; Daly, P.; Elliott, D.; Jones, S.; Lowry, G.; Merly, C.A. *A Risk/Benefit Appraisal for the Application of Nano-Scale Zero Valent Iron (nZVI) for the Remediation of Contaminated Site*; NANOREM Project, 2014.
158. U.S. Epa Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. *U.S. Environ. Prot. Agency* 2008, 1-17.

Capítulo 2

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MODIFICADAS

"No veo lógico rechazar datos porque parezcan increíbles".

Fred Hoyle

Capítulo 2

Síntesis de nanopartículas modificadas

2.1. Introducción

En las últimas décadas, la síntesis y mejora de las propiedades de las nanopartículas metálicas en base hierro ha experimentado un gran avance gracias a su potencial en aplicaciones relacionadas con el medio ambiente. Las propiedades de las nanopartículas de hierro están estrechamente unidas a su tamaño, forma y dispersión, aspectos que se pueden controlar a través de los diferentes métodos de síntesis. Son numerosos los avances que se han conseguido en cuanto a los métodos de síntesis y modificación de su superficie destinados a controlar sus propiedades a través de su forma, dimensiones, composición, etc. [1–3].

2.1.1. Síntesis de nanopartículas de hierro modificadas

La síntesis de nanopartículas sólidas se realiza preferentemente por vía húmeda, ya que el medio líquido permite un mayor contacto entre los reactivos, lo que afecta a la homogeneidad de los productos [4]. Los métodos químicos de síntesis de nanopartículas de hierro cerivalente, de manera general, tienen en común que se

llevan a cabo en dos etapas: la nucleación y, posteriormente, el crecimiento de átomos metálicos [5]. Cada una de estas etapas se puede desarrollar de manera desigual, de manera que es posible obtener nanopartículas metálicas de tamaño variado [6].

La reproducibilidad de la síntesis es uno de los puntos que pueden generar inconvenientes, principalmente de cara a la industrialización del proceso [7]. El tipo de nanopartículas a obtener a partir del control de los parámetros de la reacción (temperatura, presión, pH, concentraciones, tiempo de reacción, etc.) es un aspecto sensible que debe ser estudiado con el fin de controlar el proceso.

La reacción más común para sintetizar nanopartículas metálicas es la reducción de cationes metálicos por medio de una base fuerte (agente reductor). La obtención de nanopartículas de hierro mediante la reducción de sales de hierro con borohidruros [7], especialmente de sodio, ha sido ampliamente utilizada. La ventaja de este método es su relativa simplicidad y el no precisar de grandes exigencias de equipamiento o instrumentación para su síntesis, aspecto importante teniendo en cuenta que las aplicaciones medioambientales requieren de la utilización de elevadas cantidades de reactivos, siendo por lo tanto especialmente sensibles a su coste.

Las nanopartículas sintetizadas mediante este método tienden a agregarse, perdiendo parte de su capacidad de acción frente a los contaminantes. Las fuertes fuerzas de atracción entre nZVI, principalmente interacciones magnéticas, pueden inducir la aglomeración de las nanopartículas formando agregados de tamaño micro, lo que podría reducir la movilidad y por lo tanto la efectividad de las nanopartículas en la remediación [8,9]. Por otro lado, las nZVI tienen una gran afinidad por el oxígeno del medio, lo que puede mermar su capacidad reductora frente a los contaminantes. La baja estabilidad coloidal unida a la posible pasivación debida a su alta reactividad frente al oxígeno reduce significativamente su aplicabilidad [10].

Para superar estas limitaciones, y mejorar su rendimiento in situ, se han desarrollado nuevos tipos de sistemas nZVI. Algunas de las nanopartículas de hierro de valencia cero utilizadas para la remediación del suelo y las aguas subterráneas se recubren de polímero, consiguiéndose el aumento de la estabilidad de la suspensión y la movilidad de las partículas. En un estudio comparativo de ensayos de campo en los que se abordó la descontaminación de acuíferos empleando diferentes tipos de nanohierro se concluyó que la modificación del nanohierro con moléculas orgánicas mejoraba su eficiencia del 61 % al 91 % [11]. La descontaminación de nitrato mediante hierro modificado con PAA evidenció una mayor reducción de nitrato (99 %) para el hierro modificado con PAA frente al nanohierro sin recubrir (55,6 %) [12].

El contacto entre la nanopartícula y el polímero genera la aparición de una interfaz polímero-nanopartícula (Figura 2.1), estando esta capa relacionada directamente con la estabilidad estructural del material y las propiedades que presenta [13].

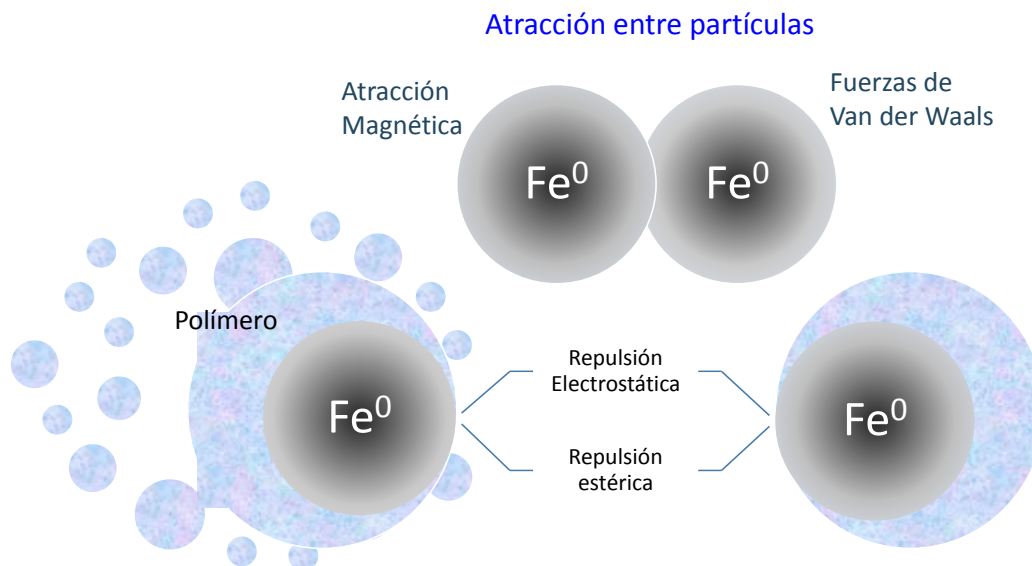


Figura 2.1. Esquema de las interacciones entre las nanopartículas de hierro cerovalente y las nanopartículas de hierro cerovalente recubiertas con polímero.

Los polímeros empleados para la modificación superficial del nZVI son tanto sintéticos como de origen natural.

- **NZVI recubierto con polímeros sintéticos**

Las diferentes formulaciones de polímeros sintéticos empleadas para recubrir nZVI se basan, principalmente, en polielectrolitos y algunos polímeros neutros. Los polielectrolitos empleados forman una capa con carga negativa, que es capaz de inducir fuertes repulsiones electrostáticas entre las partículas [14,15]. El uso de polielectrolitos aniónicos como el sulfonato de poliestireno (PSS) disminuye significativamente el grado de agregación mejorando la difusión de las partículas a través del medio [16,17]. Sirk *et al.* [14] estudiaron el efecto del recubrimiento con diferentes copolímeros de bloque basados en poli(ácido metacrílico) (PMAA), poli(metil metacrilato) (PMMA) o PSS, entre otros. A partir de una prueba en un suelo modelo, concluyeron que la repulsión electrostática entre el nZVI recubierto de polielectrolito y las superficies de suelo con carga negativa reducía la adhesión y, por lo tanto, mejoraba la movilidad de las nanopartículas a través del suelo. Del mismo modo, se estudió el recubrimiento de nZVI con copolímeros tribloque. Saleh *et al.*

[18] analizaron el efecto del recubrimiento de copolímero tribloque anfifílico PMAA-b-PMMA-b-PSS. La capa de polímero fue fisisorbida en la superficie de las nanopartículas y promovió la estabilidad coloidal de nZVI. La evaluación de la movilidad de estas nanopartículas en un suelo modelo reflejó una buena movilidad. En otro ejemplo de copolímeros tribloque, se usó el copolímero de poli(vinil alcohol-vinil acetato-co-ácido itacónico) (PV3A) como recubrimiento no tóxico y biodegradable de nZVI. Este recubrimiento mejoró la estabilidad de las partículas, y por lo tanto la movilidad de nZVI a través del suelo. Además, el estudio demostró una eliminación de más del 99 % del tricloroetileno (TCE) [19]. Otro aspecto relevante es que no se observó sedimentación de estas nanopartículas durante más de 6 meses. Además del TCE, las nZVI recubiertas con polielectrolitos como PAA se han probado en contaminantes como lindano [8], logrando degradarlo un 96 % en 72 h. En estudios comparativos de la estabilidad coloidal de CMC, PAA, PSS y poli(acrilamida) (PAM) [20], se determinó que CMC y PAA, ambos polielectrolitos con funcionalidades carboxílicas, presentaban una estabilidad muy similar, siendo las formulaciones más estables.

Además de los polielectrolitos, se han utilizado polímeros sintéticos neutros para la fabricación de nZVI estabilizadas. Por ejemplo, el polietilenglicol (PEG) y el politetrametilenglicol (PTMG) se han estudiado para determinar la degradación del lindano [9]. Entre los polímeros neutros, la poli(N-vinilpirrolidona) (PVP) es la más utilizada y varios estudios indicaron una buena estabilidad coloidal y una efectiva descontaminación del nZVI recubierto con PVP en la eliminación de TCE y tetraciclina (TC), siendo la eficiencia de dechloración para TCE alrededor de 85 % [21–23]. Sin embargo, comparando el efecto del recubrimiento de PVP con el de CMC, se observó un rendimiento más bajo de las nanopartículas recubiertas con PVP en la tasa de degradación de TCE, aunque al normalizar la relación con respecto al área superficial, el nZVI recubierto con PVP presentó una tasa más alta [24]. Los recubrimientos de PSS presentan una estabilidad similar a los de PAM, polímero sintético neutro, y al mismo tiempo ambos son 13 veces más estables que los nZVI no recubiertos.

- **Nanopartículas de hierro cerovalente recubiertas con polímeros naturales**

Los polímeros naturales utilizados para recubrir el nZVI ejercen su función estabilizante a través de dos vías: promoviendo las repulsiones entre partículas (polielectrolitos) o mediante la modificación de la viscosidad. Por ejemplo, la CMC se ancla a la nanopartícula formando una capa cargada negativamente que promueve

las repulsiones electrostáticas con las nanopartículas circundantes. Esto permitiría emplear el material en un medio poroso mediante el ajuste de algunos parámetros como la presión y el flujo de inyección [25,26]. En un estudio comparativo en el que se empleó nZVI recubierto con PSS, poliaspartato (PAP) y CMC se observó que todas las formulaciones presentaban una alta estabilidad, siendo la capa de recubrimiento efectiva más de 4 meses [17]. De manera similar, el lindano se trató en disolución usando nZVI recubierto con PAP y CMC. Se constató una eliminación completa de lindano en 72 h para todos los recubrimientos estudiados [8,9]. Teniendo en cuenta la influencia de la CMC en la estabilidad y el tamaño de las nanopartículas, se comprobó que el recubrimiento de CMC era capaz de adaptar su tamaño y la dispersabilidad de las nanopartículas en función de diferentes variaciones sintéticas. Esta adaptación podría mejorar significativamente la aplicabilidad de estas nanopartículas recubiertas con CMC ya que se pueden adaptar a la diversidad de condiciones en diferentes suelos y/o aguas subterráneas. En general, las formulaciones recubiertas presentaron una mejor estabilidad y una tasa de degradación 17 veces mayor que el nZVI sin recubrir [27].

Entre los polímeros naturales utilizados para la estabilización de nZVI, algunos de ellos pueden estabilizar la suspensión mediante el aumento de la viscosidad. El aumento de la viscosidad de la suspensión de nanopartículas reduce la agregación y la sedimentación del nZVI. En un estudio en el que se empleó goma de xantana (XG) para estabilizar nZVI, se comprobó que el nZVI mantenía su estabilidad durante más de 10 días [28]. Las formulaciones XG de ese estudio son estables a la variación de las fuerzas iónicas en un rango entre $6 \cdot 10^{-3}$ mM y 12 mM. Del mismo modo, se observó una buena estabilidad para geles de goma guar (GG), su agregación y sedimentación se redujeron y fueron estables a un medio de alta fuerza iónica [29]. Además, se han estudiado este tipo de estabilización en nanopartículas y micropartículas de hierro cerovalente utilizando formulaciones XG y GG y una mezcla de ambas [30]. En su estudio, las formulaciones obtenidas por XG o GG presentaban una buena estabilidad frente a la agregación y la sedimentación durante unas pocas horas. Sin embargo, cuando estos dos biopolímeros se mezclan, los materiales resultantes presentan una estabilidad mejorada de más de un día debido a las interacciones entre ellos.

La combinación nanopartícula-polímero ofrece la posibilidad de desarrollar una gran cantidad de formulaciones con diferente efecto en cuanto a la estabilidad, reactividad, velocidad de desorción nanopartícula-polímero, etc. Esto se traduce en una gran versatilidad de cara a su uso en aplicaciones medioambientales en las que a menudo se requiere una alta especificidad para abordar emplazamientos contaminados de

diferente naturaleza y contaminación heterogénea. El aumento de la eficiencia en la remediación puede repercutir directamente en relación al coste y al tiempo de remediación.

El empleo de nanopartículas de hierro para la remediación de contaminantes en el suelo requiere de un determinado grupo de características para garantizar su funcionamiento óptimo como son un elevado grado de dispersión, un gran contenido en hierro cerivalente y tamaños que no superen los 200 nm, considerado el tamaño límite para que pueda fluir a través de los poros del suelo [31]. Este capítulo está destinado a la síntesis de diferentes tipos de nanopartículas en base hierro cerivalente. Estas nanopartículas se recubrieron con polímeros de diferente naturaleza y se caracterizó su tamaño, morfología, estructura y propiedades magnéticas. Además de las nanopartículas sintetizadas, se procedió a caracterizar diferentes muestras de partículas disponibles comercialmente para la remediación de suelos y efluentes. El objetivo de este capítulo es la optimización de la síntesis de nanopartículas mediante el estudio de sus características para obtener nanopartículas eficaces en la remediación medioambiental. Posteriormente, las nanopartículas fueron testadas, tanto en suelo como en disolución, frente a diferentes contaminantes.

2.2. Experimental

2.2.1. Materiales

El borohidruro sódico (NaBH_4) (98 %) y el cloruro de hierro tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) (99 %) empleados en la síntesis de las nanopartículas fueron proporcionados por Aldrich.

Se emplearon diferentes polímeros, la carboximetil celulosa (CMC, sal de sodio en polvo, >99 %, 90.000 g/mol) fue proporcionada por Aldrich, el poliaspartato sódico (PAP, Baypure DS100) se obtuvo a través de Lanxess y el PEG400 y PEG1050 fueron proporcionados por Aldrich. El poliácido acrílico (PAA, 25 %, solución acuosa, 50.000 g/mol) obtenido de Polysciences y el PTMG ($M_n \sim 650 \text{ g mol}^{-1}$, 0,05-0,07%, butilhidroxitoluol (BHT) como estabilizador) fue proporcionado por Aldrich.

2.2.2. Síntesis de nanopartículas

El nanohierro cerovalente (nZVI) fue obtenido por el método de reducción con hidruros establecido por Wang y Zhang (1997) [33] según la reacción:



Las nanopartículas de hierro fueron sintetizadas añadiendo una disolución acuosa de cloruro de hierro a otra disolución acuosa de borohidruro sódico previamente preparadas a diferentes concentraciones. La adición se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante una jeringa con aguja fina y agitando vigorosamente bajo atmósfera inerte (atmósfera de nitrógeno) (Figura 2.2). Se evaluó la influencia de la agitación y el orden de adición de los reactivos.

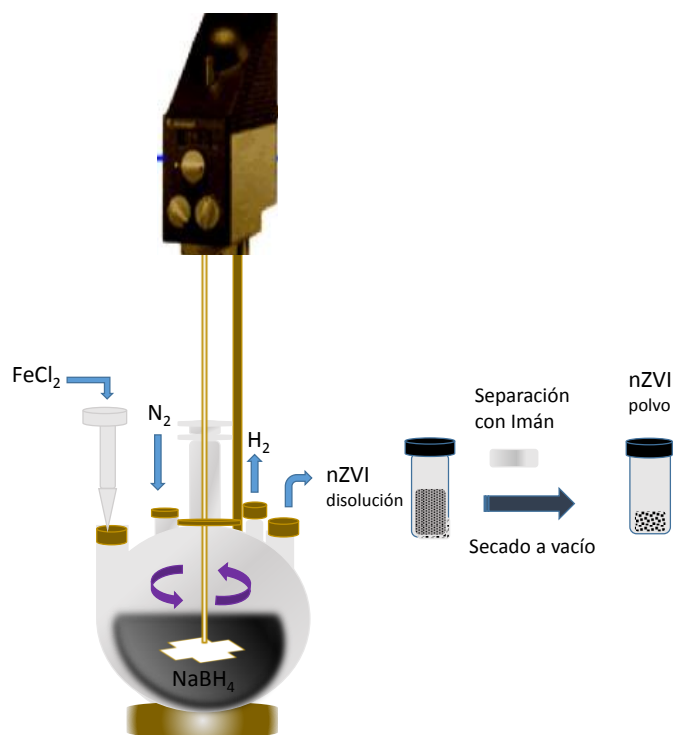


Figura 2.2. Reactor empleado en la síntesis de nanopartículas.

El nanohierro modificado fue obtenido mediante el mismo procedimiento, pero en este caso, los polímeros se mezclaron con las disoluciones acuosas de FeCl_2 y NaBH_4 en diferentes relaciones molares y durante diferentes períodos de tiempo, evaluándose el efecto de añadir el polímero antes de mezclar los reactivos y después de la síntesis de las nanopartículas. Para ello se siguieron dos estrategias:

- **Estabilización *in situ***

Este método de estabilización consiste en la síntesis de las nZVI en presencia del polímero. Para ello, se prepara en primer lugar la disolución acuosa del polímero y se mezcla con la cantidad de FeCl_2 correspondiente. A continuación, bajo atmósfera inerte y agitación constante, se añade la disolución de NaBH_4 . Después de 30 minutos de reacción se separan las nanopartículas modificadas. Las nanopartículas se secan en una cámara de vacío.

- **Estabilización por Adsorción**

Este método de estabilización consiste en la adsorción de polímeros por parte de las nZVI previamente sintetizadas. En una primera etapa se sintetizan las nZVI de acuerdo a lo descrito anteriormente. A continuación, se prepara una disolución del polímero correspondiente y se adiciona sobre las nanopartículas manteniendo una agitación constante. Al finalizar el tiempo de reacción, se separan las nanopartículas modificadas mediante un imán. Las nanopartículas se secan a vacío.

Cada polímero requirió de una preparación previa para ser adicionado a la mezcla puesto que los polímeros presentaban un estado físico diferente a temperatura ambiente. Así, la CMC se disolvió en agua empleando ultrasonidos durante 30 minutos para garantizar una disolución completa. El poliaspartato se adicionó inyectando disoluciones de diferentes cantidades del polímero en agua previamente preparadas. Por otro lado, el poliácido acrílico se añadió directamente en el reactor.

Finalmente, el PEG 400 se añadió directamente en el reactor, mientras que el PEG1050, que es sólido a temperatura ambiente, se disolvió en caliente al baño María (la cantidad correspondiente en peso en 5mL de agua destilada). Posteriormente se añadió al reactor mediante una jeringa. Para preparar la mezcla PEG400/PEG1050, PEG 1050 se diluyó en 5mL de H_2O destilada y se disolvió en caliente al baño María. Posteriormente se le añadió la cantidad correspondiente de PEG400 (líquido) y la mezcla se adicionó al reactor. El PTMG se añadió al reactor disolviéndolo previamente en 5 mL de acetona.

Tanto el nanohierro como el nanohierro recubierto fueron caracterizados estructural, morfológica y magnéticamente mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X y (DRX) y magnetometría [34], evaluándose la dispersión, el tamaño de partícula, la morfología, el contenido en hierro cerivalente y la estabilidad de las nanopartículas obtenidas, así como el espesor de la capa de polímero.

La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo en un microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM-7000-F, con el cátodo de emisión de campo y resolución lateral 1,2 nm a 30 kV, 3,0 nm a 1 kV, combinado con EDX / EBSD (Sistema EDAX Pégasus) para el análisis químico y cristalográfico. Se trabajó con un voltaje de aceleración de 10 kV, y con corrientes de haz cercanas a $2 \cdot 10^{-11}$ A. La preparación de la muestra se realizó utilizando cinta de carbono de doble cara, que se empleó para adherir las nanopartículas; posteriormente, se retiró el exceso de partículas con nitrógeno gas y se depositó sobre la muestra una capa fina de oro (en el caso de las muestras con polímero que no eran conductoras), mediante un equipo de pulverización catódico. Los tamaños de partícula de la muestra se determinaron a partir del análisis de las micrografías utilizando el programa Image J Fiji.

La morfología de las nanopartículas y el espesor de la capa de polímero se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El microscopio empleado fue un Philips CM200 SuperTwin que funciona a 200 kV y está equipado con filamento LaB6 y el sistema de microanálisis EDAX EDS.

La medida de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente se llevó a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). El sistema mencionado permite un campo máximo de 1,8 T (1,4 MA/m) con una resolución de 10^{-6} Tesla y la determinación del momento magnético con una sensibilidad de $5 \cdot 10^{-6}$ emu. Se colocó una cantidad de muestra sólida, del orden de unos pocos miligramos, en una pequeña cápsula de silicona, que se introdujo en un tubo de plástico que, a su vez, se colocó en el interior del Dewar. Una vez completado este proceso se procedió al centrado de la muestra, para obtener una medida correcta de la magnetización.

El difractómetro utilizado para el estudio estructural de la muestra fue un Philips PW1710. Funciona con geometría θ - 2θ y tiene un monocromador secundario, difracción de rendija de apertura variable y 35 cargadores de muestra. Se ha hecho un ángulo de barrido entre 20 y 85 $^{\circ}2\theta$, un paso $^{\circ}2\theta$ 0,02/segundo. Para el tratamiento informático de los difractogramas obtenidos e identificación de las fases presentes se ha empleado el *software* específico PANalytical X'pert HighScore, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD. La preparación de las muestras se llevó a cabo dispersando las nanopartículas en acetona, depositándolas sobre unos portamuestras de vidrio mediante goteo y dejando, finalmente, evaporarse la acetona para obtener una película homogénea de la muestra. El análisis de los difractogramas se realizó por comparación con los patrones de Fe y los compuestos más habituales de hierro.

Se caracterizaron diferentes muestras comerciales de nanopartículas y micropartículas con el fin de comparar la reactividad de estos materiales con la de las nanopartículas sintetizadas en el laboratorio. Las nanopartículas caracterizadas fueron las NANOFER 25S proporcionadas por NANOIRON (República Checa) y las micropartículas fueron Alfa Aesar (polvo de hierro 99,9 %, total de impurezas metálicas: 0,1 % máx, morfología esférica, tamaño: <10 micras), XH-4 (North American Höganäs) (Fe Total: 99 %, Tamaños 22 μ m-87 μ m), Cleanit Plus (Fe 97,84 %, oxígeno 2,02 %, Mn 0,14 %), Fe-ZVI-40M (Fe >98 %, geometría esférica, tamaño promedio 3 μ m) y Fe-ZVI-3M (Fe >98 %, geometría esférica/angular, tamaño promedio 45 μ m).

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Síntesis de nanopartículas de hierro.

La primera etapa del trabajo experimental desarrollado consistió en la optimización de los rendimientos de la reacción, obteniéndose una media de, aproximadamente, el 80 %.

A continuación, se procedió a determinar los parámetros críticos de la síntesis, es decir, aquellas condiciones en las que se obtenían partículas con una distribución de tamaños lo más estrecha posible, de un diámetro promedio alrededor de 80 nanómetros, con un elevado contenido en hierro y una elevada dispersión (condiciones necesarias para la eficacia del material en la limpieza de suelos). Se realizaron experimentos variando la agitación entre 100 y 600 rpm, modificando las concentraciones de los reactivos, así como la secuencia de inyección y el tiempo de inyección de los reactivos. Las síntesis se realizaron, inicialmente, en atmósfera de nitrógeno y argón con el fin de inhibir la interacción del oxígeno del aire con los reactivos y de esta manera evitar una posible reducción de los centros reactivos que provocaría la disminución de la cantidad de hierro cerovalente formado.

✓ Evaluación de la agitación sobre la dispersión del sistema

Uno de los factores que puede afectar tanto a la nucleación de las nanopartículas como a la dispersión de éstas es la agitación del medio de reacción. Para evaluar su efecto se realizaron síntesis agitando el medio de reacción a diferentes revoluciones, concretamente a 100 rpm, 250 rpm, 400 rpm, 500 rpm, 600 rpm. Inicialmente se inyectó la disolución de NaBH₄ sobre la disolución acuosa de FeCl₂·4H₂O empleando una relación molar de 1:8 para el FeCl₂ y el NaBH₄, respectivamente.

Las micrografías de SEM (Figura 2.3) reflejan una elevada dispersión de tamaños en las diferentes muestras de las nanopartículas sintetizadas, encontrándose partículas de entre 38 nm y 142 nm (diámetro máximo y diámetro mínimo observado). En la Figura 2.3, se observa una disminución progresiva de la dispersión a medida que se reduce la agitación del medio de reacción, apreciándose en las imágenes de SEM una serie de agregados en forma de "collares de perlas". Este tipo de agregados limitan el aprovechamiento del área superficial de los sistemas nanoparticulados y se han obtenido predominantemente en los sistemas de más baja agitación. Sin embargo, si comparamos la muestra agitada a 250 rpm (A15) con la muestra agitada a 400 rpm (A14) se observa que la dispersión de ambas es similar, por lo que el tiempo de inyección del borohidruro puede ser relevante en este hecho. La muestra agitada a 100 rpm (A24) presenta la mayor cantidad de disposiciones tipo collar, de manera que no ha sido posible la determinación de los diámetros de partícula al no poder aislarse ninguna para realizar la medida. Además de la menor agitación, la adición de borohidruro en esta muestra ha sido realizada en el menor tiempo, lo que confirmaría la influencia del tiempo de inyección del reactivo adicionado. Teniendo en cuenta ambos puntos, es posible que la sinergia entre una agitación reducida y una elevada velocidad de inyección de los reactivos provoque un aumento de agregados en forma de collar, que impiden la determinación de los diámetros de partícula, ya que se produce una visible pérdida de la esfericidad.

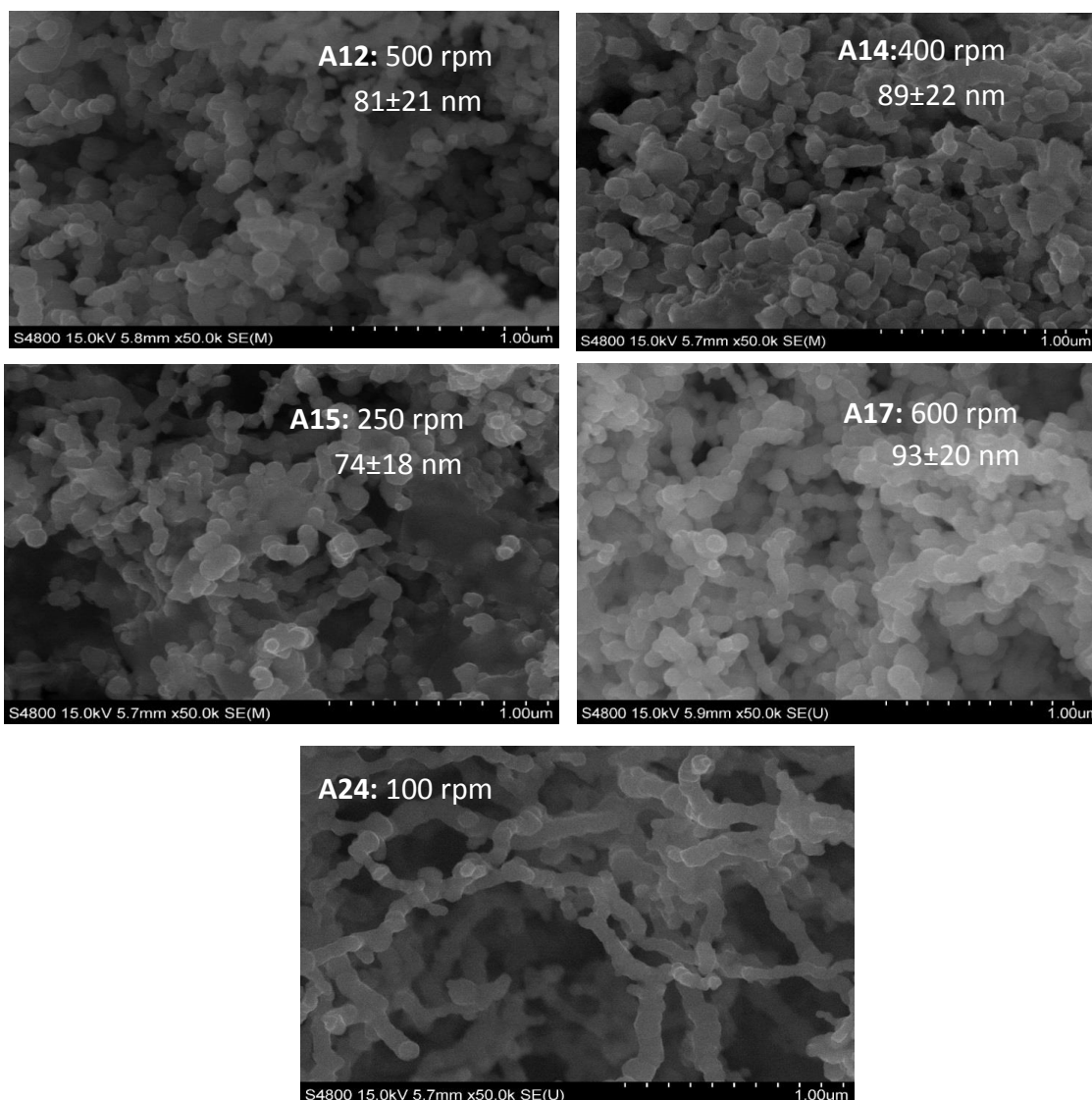


Figura 2.3. Imágenes de SEM de diferentes muestras de nanopartículas sintetizadas en diferentes condiciones.

En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones para cada síntesis, así como los resultados de los diámetros medios obtenidos por medio de SEM para cada una de las muestras sintetizadas. Teniendo en cuenta las desviaciones, el tamaño de partícula no se ve afectado de manera significativa por la agitación del medio de reacción, oscilando el tamaño medio entre 70 y 90 nm, aproximadamente.

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis para diferentes muestras de nanopartículas.

	Agitación (rpm)	Tiempo inyección (min)	[FeCl ₂] (M)	[NaBH ₄] (M)	Diámetro medio (nm)
A12	500	5	0,06	0,54	81±21
A14	400	5	0,06	0,59	89±22
A15	250	7	0,06	0,53	74±18
A17	600	7	0,06	0,54	93±20
A24	100	1	0,06	0,58	*

(*) No se han determinado (partículas no esféricas).

Analizando los ciclos de histéresis de las muestras (Figura 2.4) se pueden observar variaciones en el campo coercitivo (anchura del ciclo de histéresis) de las diferentes muestras. La muestra A24, que se corresponde con la agitación más baja (100 rpm), presenta un ciclo de histéresis más ancho comparando con las demás muestras. Las variaciones en el campo coercitivo pueden ser debidas a la gran heterogeneidad de tamaños que presentan las muestras.

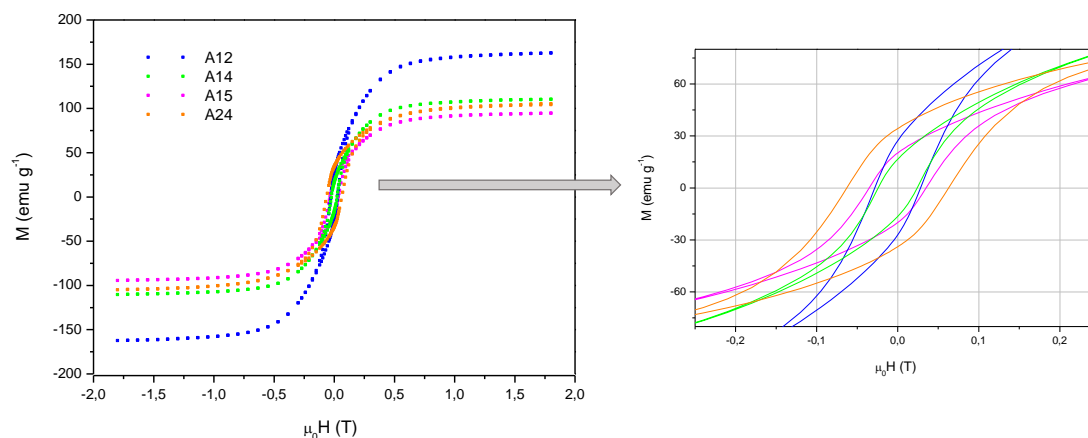


Figura 2.4. Ciclos de histéresis de las muestras de nanopartículas A12 (agitación 500rpm, tamaño medio 81nm), A14 (agitación 400rpm, tamaño medio 89 nm), A15 (agitación 250rpm, tamaño medio: 74nm) y A24 (agitación 100rpm).

En la Tabla 2.2 se muestran las imanaciones de saturación (M_s) determinadas para las diferentes muestras. El análisis de los resultados obtenidos muestra un mayor valor de M_s para la muestra agitada a 500 rpm, lo que indica una mayor calidad de

las nanopartículas en cuanto a su composición de hierro cero. En el caso de los sistemas con agitación a 100 rpm se producen, igualmente, valores elevados de Ms, pero la dispersión de las nanopartículas se resiente considerablemente, lo que implica que, aunque la muestra tiene un alto contenido en hierro cero, éste posee menor cantidad de centros reactivos habilitados, puesto que la agregación entre las partículas es mayor.

Tabla 2.2. Imanación de saturación máxima (Ms) determinada para las distintas muestras de nanopartículas sintetizadas en diferentes condiciones de agitación.

	Agitación (rpm)	[FeCl₂] (M)	[NaBH₄] (M)	Ms (emu g⁻¹)
A12	500	0,06	0,54	162,72
A14	400	0,06	0,59	110,39
A15	250	0,06	0,53	94,60
A17	600	0,06	0,54	(*)
A24	100	0,06	0,58	105,39

(*): No se ha determinado

Por lo tanto, se puede concluir que una agitación a 500 rpm favorece tanto la dispersión del sistema como la obtención de un rango de tamaños de partícula adecuados y con un alto contenido en hierro cero, ofrece una combinación óptima de los parámetros fundamentales a tener en cuenta para la síntesis de un material adecuado para la remediación de suelos.

✓ **Evaluación del efecto del orden de inyección de los reactivos**

Se sintetizaron nanopartículas en las mismas condiciones de atmósfera (N₂) y agitación (500 rpm), inyectando la disolución de cloruro de hierro sobre la disolución de borohidruro sódico (A19) e inyectando la disolución de borohidruro sódico sobre la de cloruro de hierro (A12). Si bien en la micrografía de la muestra A19 (Figura 2.5) en la que el reactivo inyectado es el cloruro de hierro se aprecia una mayor esfericidad de las nanopartículas obtenidas, así como una mejora en el grado de dispersión, también puede observarse un aumento de la heterogeneidad en los tamaños de partícula.

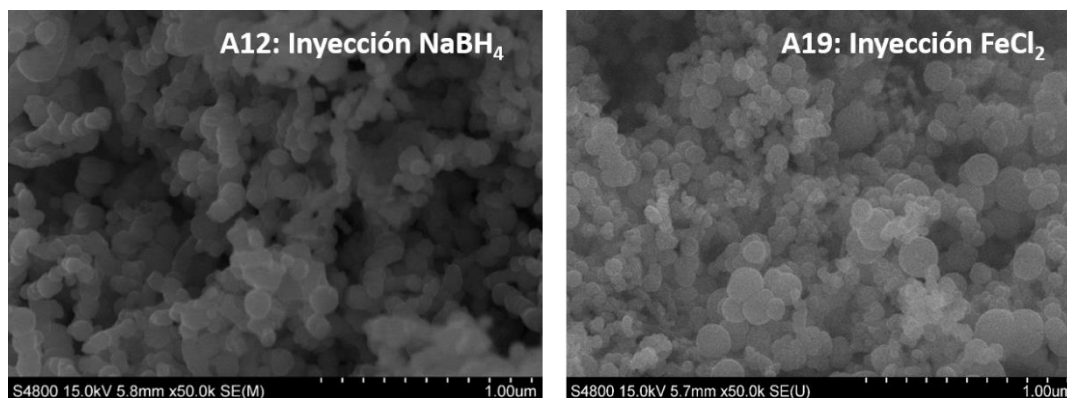


Figura 2.5. Micrografía de SEM obtenida para las muestras de nanopartículas A12 (reactivo inyectado NaBH_4) y A19 (reactivo inyectado FeCl_2) sintetizadas con agitación de 500 rpm.

En la muestra A19 se detectó una disminución en la M_s ($96,85 \text{ emu g}^{-1}$), aproximándose al valor de M_s de la magnetita (90 emu g^{-1}) [35]. Sin embargo, comparando este valor de imanación con el obtenido para la muestra A29, sintetizada en las mismas condiciones (Tabla 2.3), se puede apreciar un valor más elevado de este parámetro ($130,27 \text{ emu g}^{-1}$), que concuerda más con un elevado contenido en hierro cero, determinado previamente para muestras en condiciones similares. La disminución del valor de M_s puede ser debida a la oxidación del hierro durante la etapa de tratamiento post-síntesis o durante el propio almacenamiento, revelándose estas fases como especialmente sensibles.

Tabla 2.3. Síntesis de partículas inyectando cloruro de hierro.

	Agitación (rpm)	$[\text{FeCl}_2]$ (M)	$[\text{NaBH}_4]$ (M)	M_s (emu g^{-1})
A19	500	0,060	0,538	96,85
A29	500	0,060	0,549	130,27

El difractograma de rayos X (Figura 2.6 a) mostró un espectro con varias señales de baja intensidad para la muestra A19, mientras que se observaron señales más intensas para la muestra A29. Comparando los difractogramas obtenidos con el patrón de difracción característico del hierro (Figura 2.6 b), y de la magnetita (óxido férrico ferroso) (Figura 2.6 c) se observó la presencia de picos concordantes con el hierro en ambas muestras, no obstante, debido a la gran cantidad de señales de baja intensidad presentes en el difractograma de la muestra A19, no se pudo determinar con precisión la presencia de magnetita.

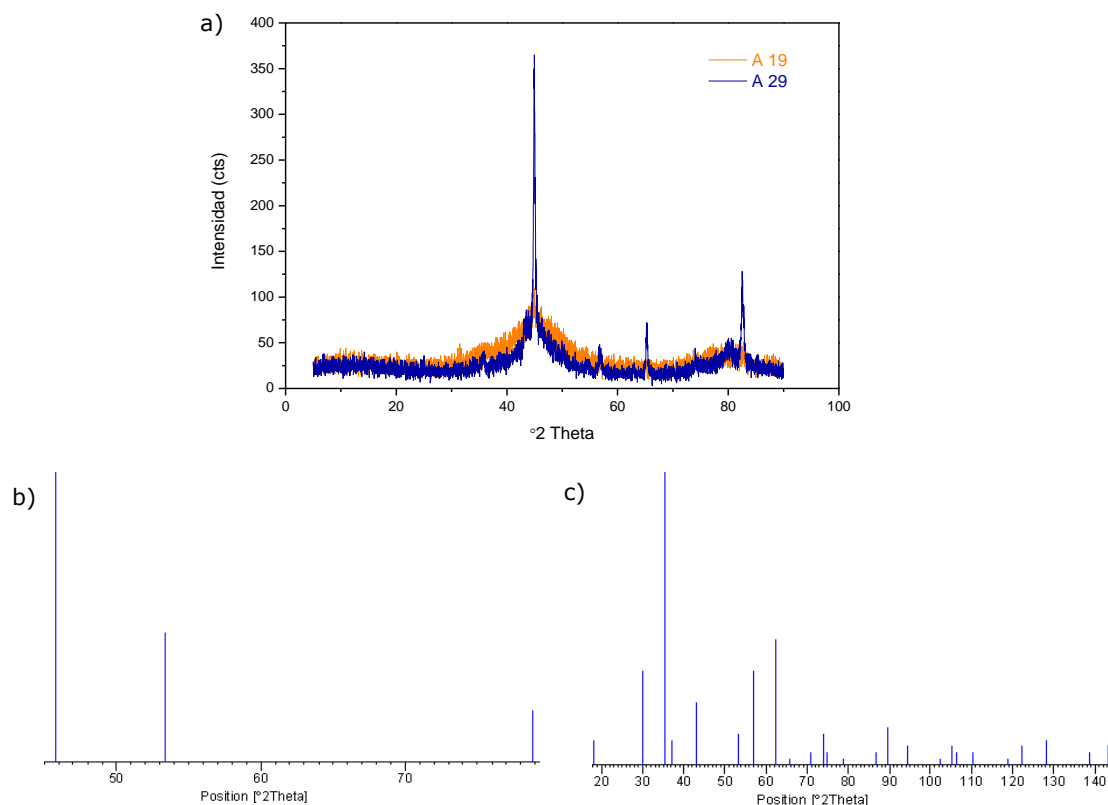


Figura 2.6. a) Difractograma de rayos X de las muestras A19 y A29, b) Difractograma característico del hierro y c) Difractograma característico de la magnetita.

La adición lenta y continua de cloruro de hierro sobre borohidruro agitando vigorosamente a 500 rpm favorece la formación de nanopartículas esféricas y altamente dispersas. Estas partículas son muy susceptibles a la oxidación durante el proceso post síntesis y de almacenamiento.

✓ Evaluación del efecto de la concentración de FeCl_2

Las síntesis se realizaron a escala reducida, con el fin de obtener la mínima cantidad de nanopartículas requerida para su caracterización. La relación entre los dos reactivos de partida era de 1:8 ($\text{FeCl}_2:\text{NaBH}_4$), utilizándose exceso el borohidruro sódico con el fin de garantizar la reducción de todo el hierro (II) a hierro cerovalente y para asegurar el medio reductor necesario para el transcurso de la reacción [19]. Con el fin de reducir, en la medida de lo posible, el consumo de cloruro de hierro, así como de evaluar los efectos de la disminución de la concentración de este reactivo tanto en el tamaño de partícula como en la dispersión del sistema nanoparticulado, se redujo la concentración de cloruro de hierro a la mitad. El proceso se llevó a cabo

en atmósfera inerte, a diferentes velocidades de agitación e inyectando la disolución de cloruro de hierro sobre la de borohidruro y variando el tiempo de inyección. Las micrografías de las muestras reflejaron una elevada dispersión de tamaños de partícula (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Condiciones de reacción y diámetros de partícula determinados para diferentes muestras de nanopartículas sintetizadas en atmósfera de N₂, agitando a diferentes rpm e inyectando el FeCl₂ sobre el NaBH₄ en diferentes tiempos de inyección.

Referencia	Agitación (rpm)	T _{iny.} (min)	[FeCl ₂] (M)	[NaBH ₄] (M)	Diámetros medios (nm)
A21	500	4	0,03	0,61	72±27
A22	100	4	0,03	0,54	61±27
A23	500	4	0,03	0,56	77±39
A25	500	4	0,03	0,55	*
A26	100	5	0,03	0,54	*
A28	100	4	0,06	0,53	59±26
A30	500	18	0,03	0,54	75±31
A31	100	43	0,03	0,56	83±39

(*): No se han determinado.

Las muestras A22 y A28 (Figura 2.7) sintetizadas en las mismas condiciones, pero a distinta concentración de FeCl₂ (0,03 M y 0,06 M, respectivamente) mostraron diferencias en el tamaño medio de partícula, aumentando este al disminuir la concentración de cloruro de hierro. Si bien a más alta concentración de cloruro de hierro la baja agitación del sistema contribuía a una menor dispersión del sistema, a concentraciones más bajas el efecto de la agitación fue menor, como se muestra en la Figuras 2.7, 2.8. Las partículas sintetizadas empleando concentraciones más bajas de cloruro de hierro (A30) se caracterizaron por la aparición de una nueva forma de agregación en forma de grandes bolas de nanopartículas de diámetro medio entre 120 y 230 nm (Figura 2.8).

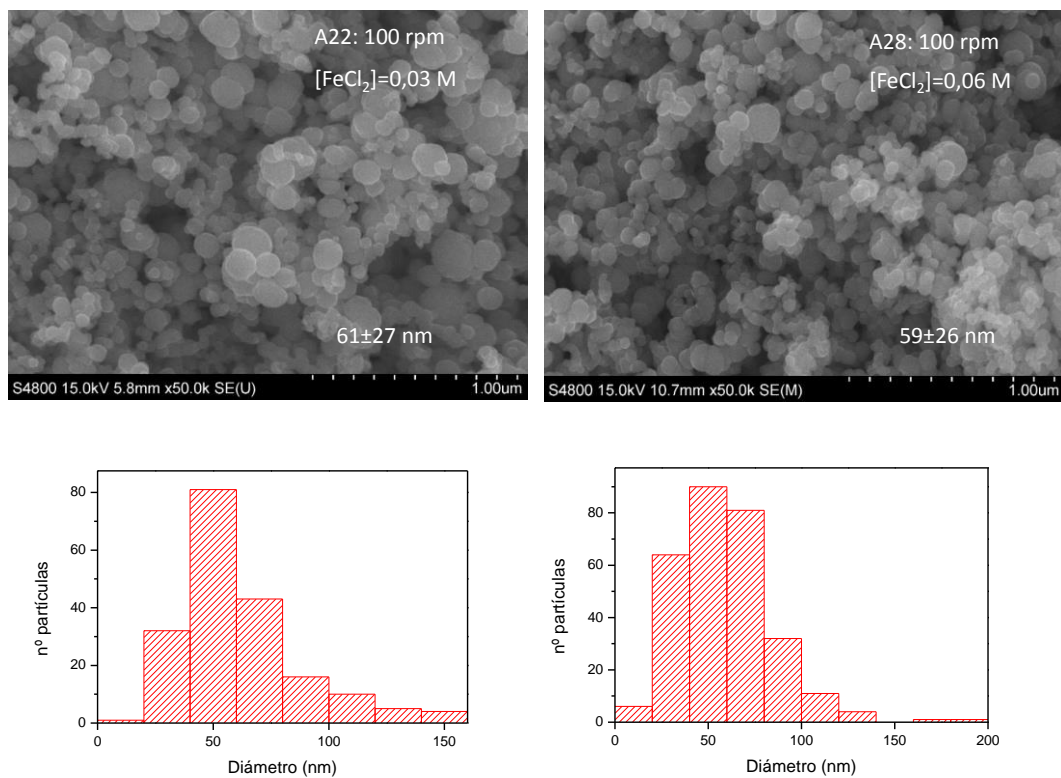


Figura 2.7. Micrografías de las muestras A22 y A28, sintetizadas con agitación a 100 rpm.

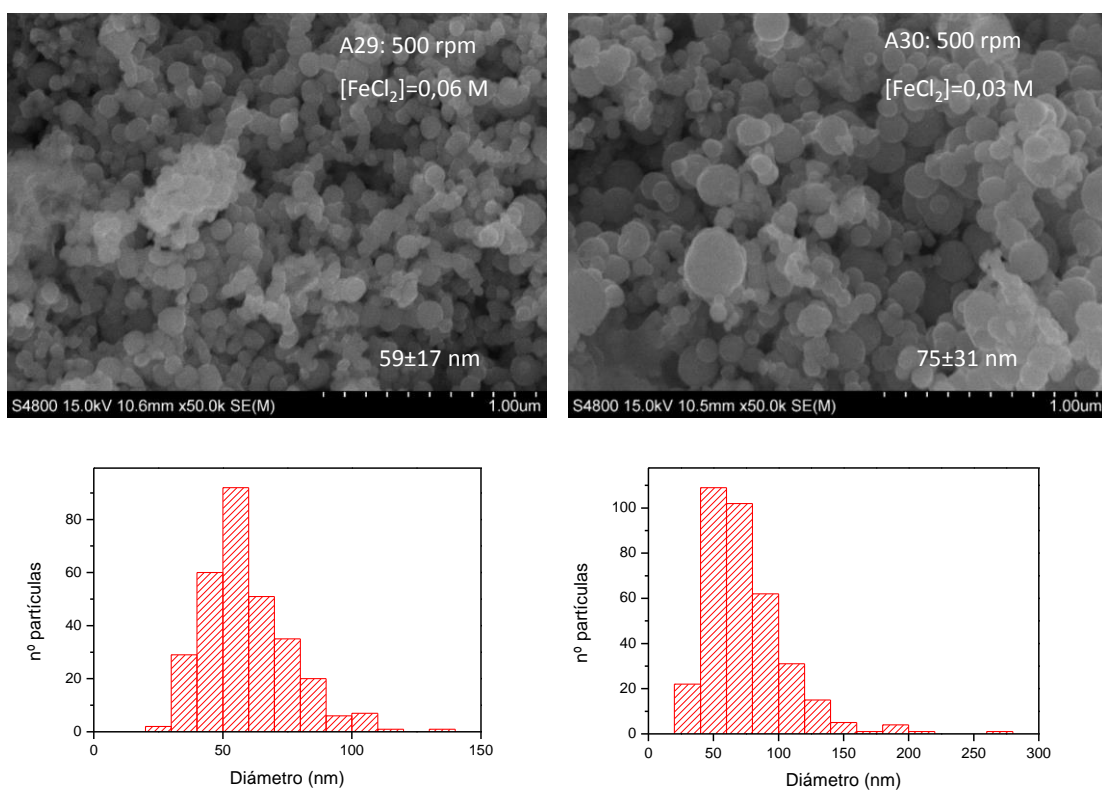


Figura 2.8. Micrografías de las muestras A29 y A30 sintetizadas con agitación de 500 rpm.

Comparando las micrografías de las muestras A22 y A30 (Figuras 2.7 y 2.8), obtenidas agitando a 100 rpm y 500 rpm, respectivamente, se puede apreciar la similitud entre las muestras agitando a bajas y altas revoluciones y a concentración de cloruro de hierro reducida, observándose un aumento en el valor del tamaño medio de partícula en las muestras agitadas a 500 rpm.

Por otro lado, el aumento del tiempo de inyección entre las muestras A22 (4 min) y A31 (43 min) no produjo ningún efecto sobre la dispersión del sistema, en contra de lo observado sobre las muestras sintetizadas a concentraciones más altas de cloruro de hierro.

La disminución de la concentración de FeCl_2 a la mitad mejoró la dispersión del sistema y permitió obtener muestras con una mayor dispersión de diámetros de partícula. Los agregados formados, pasaron de agrupaciones en forma de collar observados en síntesis a mayores concentraciones de FeCl_2 (A29), a agregados con una mayor esfericidad (A30). El tiempo de inyección y la agitación ejercieron una menor influencia al emplear concentraciones más bajas de cloruro de hierro.

Por otra parte, los ciclos de histéresis mostraron una disminución generalizada de la M_s (Tabla 2.5), excepto para la muestra A33, y variaciones en el H_c al reducir la concentración de FeCl_2 , como puede apreciarse en la Figura 2.9.

Tabla 2.5. Imanación de saturación (M_s) de muestras sintetizadas en atmósfera de N_2 e inyectando FeCl_2 sobre NaBH_4 a diferentes concentraciones de FeCl_2 .

Referencia	Agitación (rpm)	$[\text{FeCl}_2]$ (M)	$[\text{NaBH}_4]$ (M)	M_s (emu g^{-1})
A19	500	0,060	0,538	96,85
A29	500	0,060	0,549	130,29
A21	500	0,030	0,611	53,34
A25	500	0,030	0,548	94,52
A30	500	0,030	0,539	69,86
A20	100	0,060	0,564	77,55
A27	100	0,060	0,542	103,63
A24	100	0,060	0,578	105,39
A28	100	0,060	0,532	115,99
A22	100	0,030	0,538	62,97
A26	100	0,030	0,537	104,24
A31	100	0,030	0,560	99,67

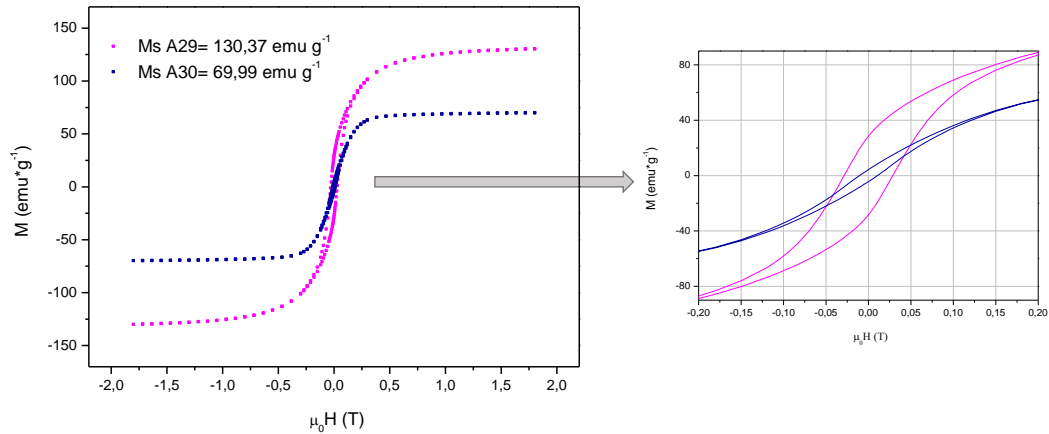


Figura 2.9. Ciclos de histéresis de las muestras A29, sintetizada empleando FeCl_2 0,06 M y A30, sintetizada empleando una concentración de FeCl_2 0,03M.

Los DRX de las muestras (Figura 2.10) reflejaron picos intensos concordantes con las señales atribuibles al hierro bcc para las muestras con más alta Ms (A24, A26 y A27), independientemente de la concentración de FeCl_2 empleada, mientras que el resto de las muestras (A19 y A20), sintetizadas a altas concentraciones de FeCl_2 , presentaron difractogramas más difusos y con picos de menor intensidad, en los que se observaron varias señales concordantes con señales características de óxidos de hierro.

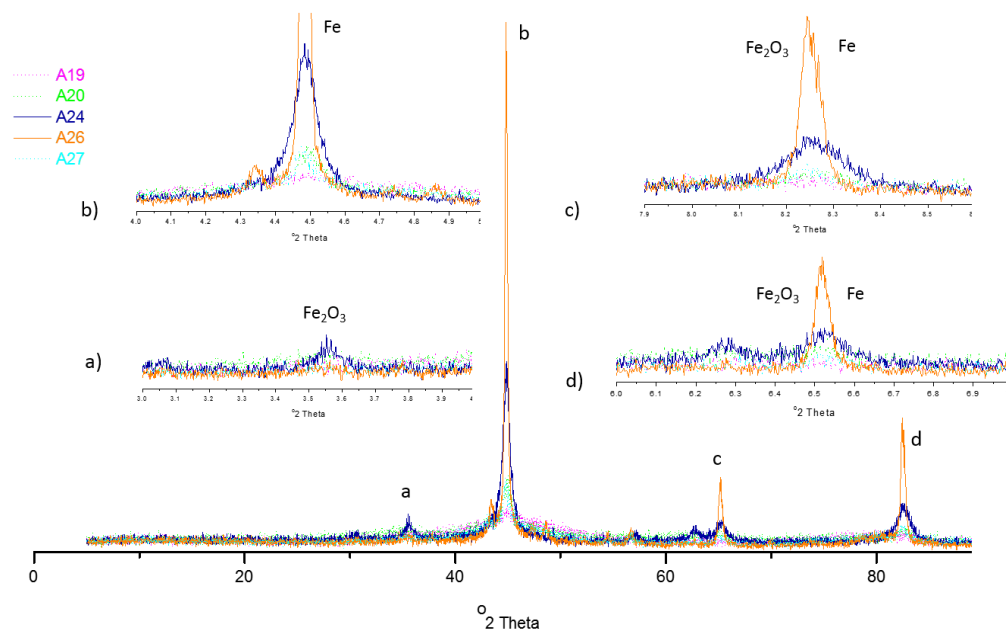


Figura 2.10. Difractogramas de rayos X determinados para las muestras de nanopartículas sintetizadas.

Pese a que la reducción de la concentración de FeCl_2 mejoró la dispersión de las nanopartículas, se produjo una disminución de la calidad del hierro en la mayor parte de las muestras, observándose una mayor presencia de óxidos de hierro en las muestras sintetizadas a concentración reducida. La agitación ejerció una menor influencia en la calidad del hierro de las nanopartículas al reducir la concentración de FeCl_2 . La oxidación de las muestras en la etapa post-síntesis puede ocasionar disminuciones en el valor de la imanación, así como presentar difractogramas en los que se refleja la presencia de una mayor cantidad de óxidos. Esto puede ocasionar una discordancia entre los resultados que dificulta en gran medida la extracción de conclusiones precisas. No obstante, aunque el empleo de altas concentraciones de FeCl_2 proporciona muestras con alto contenido en hierro, la verdadera cantidad de centros reactivos disponibles será lo que determine la reactividad de las nanopartículas frente a los contaminantes, por lo que no se descarta el uso de bajas concentraciones de FeCl_2 para la síntesis, puesto que la mejora de la dispersión puede ser un factor clave para la obtención de una mayor cantidad de centros activos.

✓ **Reducción de la concentración de NaBH_4 .**

La síntesis de nanopartículas mediante el método de reducción con hidruros requiere del empleo de un exceso de borohidruro sódico para garantizar la reducción total del FeCl_2 , que es el reactivo limitante. Esto nos ha llevado a emplear grandes cantidades de NaBH_4 , por lo que se ha estudiado el efecto de reducir al mínimo la concentración de NaBH_4 .

Para ello, se determinó la concentración mínima de NaBH_4 que permitía preservar las características del material sintetizado. Los ensayos se realizaron manteniendo fija la concentración de FeCl_2 y variando la concentración de NaBH_4 . Con objeto de facilitar el análisis de los resultados, en la Tabla 2.6 se muestran algunas de las variables empleadas en la síntesis de las nanopartículas.

Tabla 2.6. Síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente variando la concentración de NaBH₄.

Referencia	Agitación (rpm)	Relación FeCl ₂ /NaBH ₄	[FeCl ₂] (M)	[NaBH ₄] (M)	Diámetro medio (nm)	Ms (emu g ⁻¹)
A35	500	1:3	0,060	0,203	83±37	136,24
A36	500	1:6	0,060	0,367	40±22	122,09
A37	500	1:4	0,060	0,239	78±41	131,79
A38	500	1:5	0,060	0,301	71±29	127,55
A39	500	1:7	0,060	0,421	66±29	121,24

Entre las muestras obtenidas, la A35 correspondía a la de menor relación FeCl₂/NaBH₄. Esta muestra presentaba una buena combinación de tamaño de partícula (83±37 nm), dispersión y calidad de hierro (136,24 emu g⁻¹), siendo la muestra que alcanzó el mayor valor de Ms (Figura 2.11).

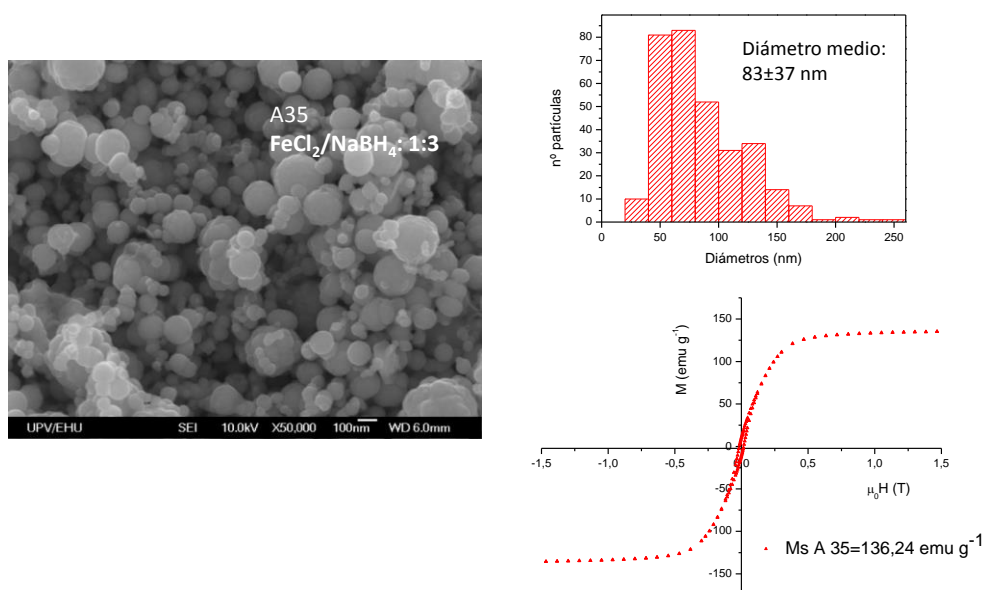


Figura 2.11. Micrografías de SEM, histograma de probabilidad de los tamaños de partícula y ciclo de histéresis obtenidos para la muestra A35, sintetizada en atmósfera de nitrógeno, agitando a 500 rpm y empleando una relación FeCl₂/NaBH₄ de 1:3.

La muestra A36, con una relación 1:6 de FeCl₂/NaBH₄, mostró una Ms de 122,09 emu g⁻¹ (Figura 2.12), y mostró una reducción en el tamaño medio de partícula (40±22 nm).

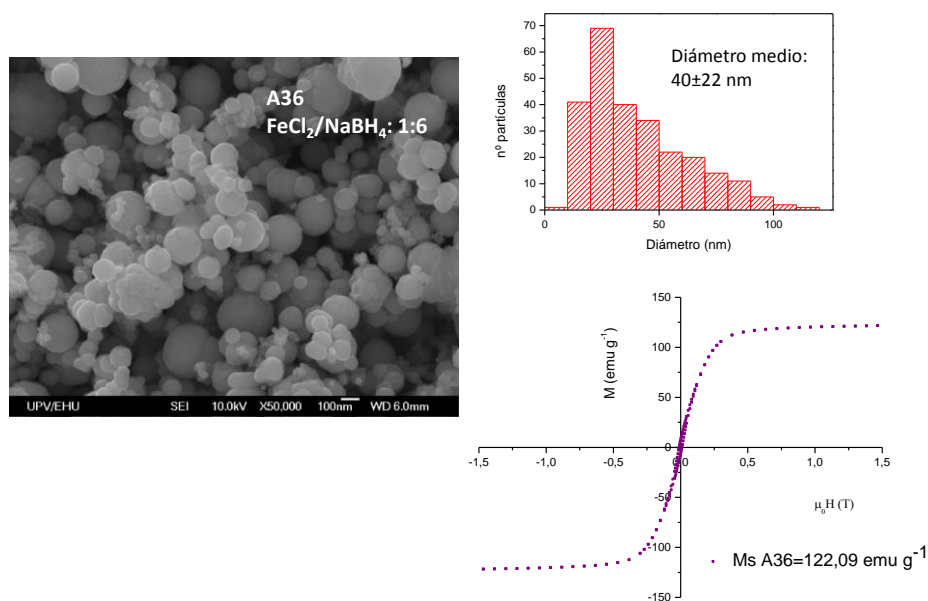


Figura 2.12. Micrografías de SEM, histograma de probabilidad de los tamaños de partícula y ciclo de histéresis obtenidos para la muestra A36, sintetizada en atmósfera de nitrógeno, agitando a 500 rpm y empleando una relación FeCl₂/NaBH₄ de 1:6.

La muestra A37, con una relación 1:4 de FeCl₂/NaBH₄, mostró una Ms de 131,79 emu g⁻¹ (Figura 2.13), parecida a la de la muestra A35, mostrando un tamaño medio de partícula de 78±41 nm.

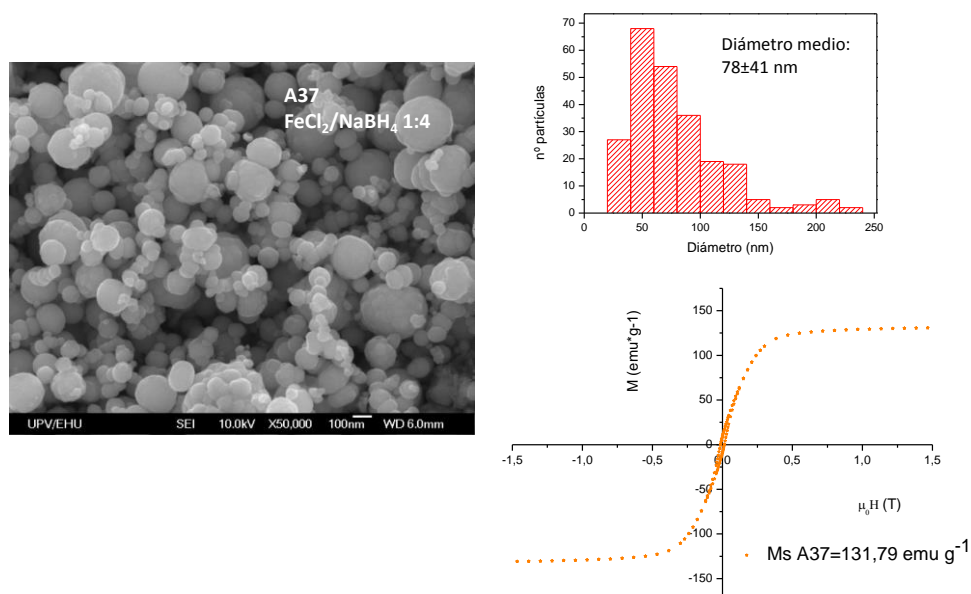


Figura 2.13. Micrografías de SEM, histograma de probabilidad de los tamaños de partícula y ciclo de histéresis de la muestra A37, sintetizada en atmósfera de nitrógeno, 500 rpm y empleando una relación FeCl₂/NaBH₄ de 1:4.

En el caso de la muestra A38 (relación 1:5 de $\text{FeCl}_2/\text{NaBH}_4$), los diámetros medios fueron similares (71 ± 29 nm), mostrando los ciclos de histéresis una imanación de saturación de $127,55$ emu g^{-1} (Figura 2.14).

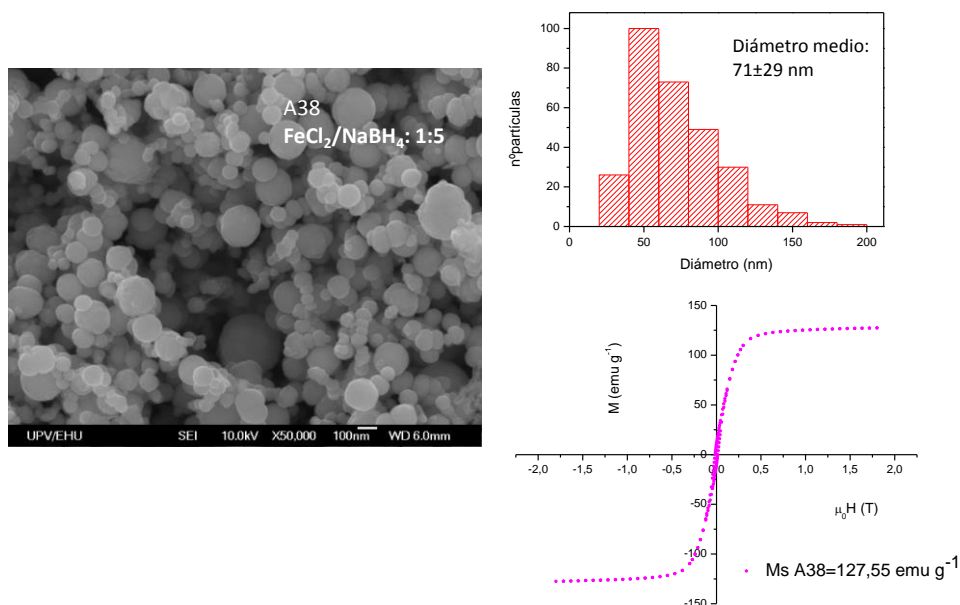


Figura 2.14. Micrografías de SEM, histograma de probabilidad de los tamaños de partícula y ciclo de histéresis obtenidos para la muestra A38, sintetizada en atmósfera de nitrógeno, agitando a 500 rpm y empleando una relación $\text{FeCl}_2/\text{NaBH}_4$ de 1:5.

La muestra A39, la de mayor contenido en NaBH_4 (relación 1:7 de $\text{FeCl}_2/\text{NaBH}_4$), mostró una M_s de $121,24$ emu g^{-1} (Figura 2.15) y un tamaño medio de partícula de 66 ± 29 nm. Al comparar los tamaños medios de las muestras, se observa que, a medida que aumenta el contenido en NaBH_4 , disminuye el tamaño de partícula (Tabla 2.6), excepto para la relación 1:6 de $\text{FeCl}_2/\text{NaBH}_4$, que presentó la menor relación de tamaños. Pese a que todas las muestras presentan valores de M_s por encima de 100 emu g^{-1} , se observa que la M_s aumenta a medida que disminuye el contenido en NaBH_4 , por lo que se establecieron las condiciones de síntesis de la muestra A35, con el menor contenido en NaBH_4 , como las condiciones óptimas para la obtención del material con una probable mayor reactividad y a un coste de síntesis optimizado por la reducción del consumo de reactivos.

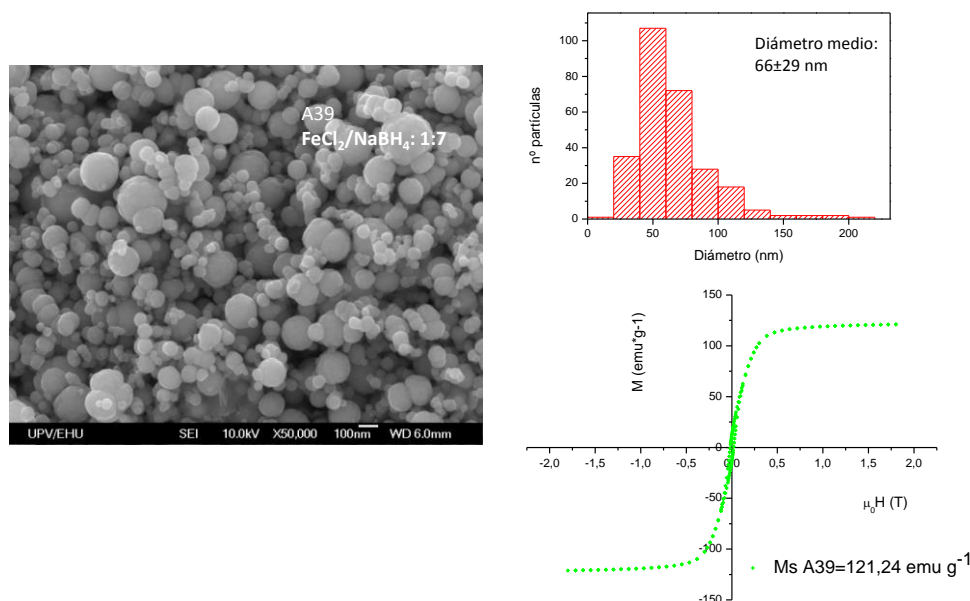


Figura 2.15. Micrografías de SEM, histograma de probabilidad de los tamaños de partícula y ciclo de histéresis obtenidos para la muestra A39, sintetizada en atmósfera de nitrógeno, agitando a 500 rpm y empleando una relación FeCl₂/NaBH₄ de 1:7.

El análisis de las muestras mediante DRX mostró, nuevamente, unos difractogramas con un elevado número de picos de baja intensidad, identificándose las dos señales características del difractograma del hierro (una cercana a 80 y otra a unas 50 posiciones theta). El resto de las señales, son un poco difusas debido a la disminución en el tamaño de los cristales, probablemente consecuencia de la presencia de partículas de tamaño más pequeño (Figura 2.16).

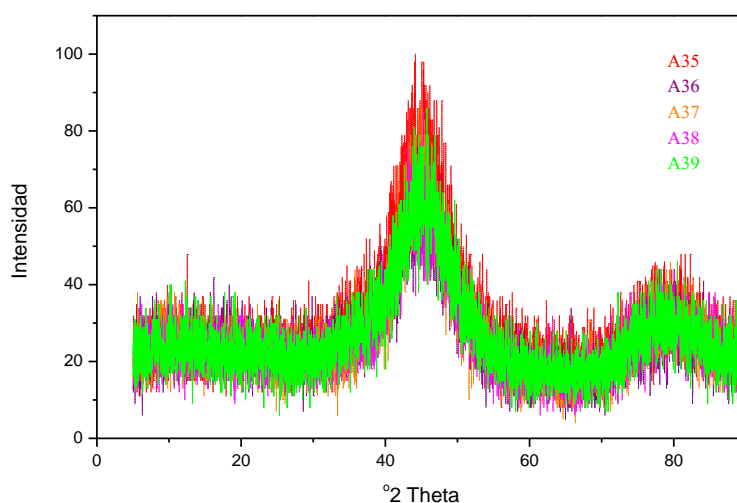


Figura 2.16. Difractogramas de rayos X determinados para las muestras A35-A39.

El estudio de las condiciones de síntesis a través de la caracterización de las muestras obtenidas, ha permitido la optimización del proceso de síntesis para la obtención de unas nanopartículas con una morfología esférica y una distribución de tamaños aceptable para su posterior aplicación en la remediación de suelos contaminados (tamaño hasta 200 nm). Además, se han obtenido nanopartículas con una elevada dispersión, lo que se espera que favorezca una mayor reactividad de las nanopartículas frente a los contaminantes empleando para ello una menor cantidad de material por volumen de tierra o fluido a descontaminar. Las condiciones óptimas de síntesis se seleccionaron en función de la dispersión de la muestra, la esfericidad de las nanopartículas, la calidad del hierro obtenido y atendiendo al menor consumo de reactivos que permitía obtener un material con las características requeridas. Por ello se determinó que la síntesis óptima requería del empleo de una concentración reducida de FeCl_2 (0,03 M), una relación de $\text{FeCl}_2/\text{NaBH}_4$ de 1:3, la inyección lenta y continua del FeCl_2 sobre el NaBH_4 , agitación durante la síntesis de 500 rpm y atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, las nanopartículas sintetizadas se oxidan rápidamente, presumiblemente durante la síntesis o durante el almacenamiento posterior, y tienden a depositarse rápidamente cuando se encuentran suspendidas en un medio líquido, lo que representa un problema de cara a su aplicabilidad en la descontaminación de suelos. Para evaluar la influencia de la atmósfera en el proceso de síntesis, se procedió a sintetizar las nanopartículas en atmósfera de aire y Ar.

✓ **Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción**

La atmósfera empleada durante la síntesis es un factor relevante, ya que puede afectar al desarrollo de la reacción como consecuencia de la oxidación de los compuestos, en el caso de que haya oxígeno en el reactor. Sin embargo, el hecho de realizar una síntesis eliminando la atmósfera inerte simplifica el proceso de cara a su implementación industrial por lo que se evaluó la influencia de la atmósfera en la calidad del material obtenido realizando la síntesis en atmósfera de aire y en atmósfera de argón en diferentes condiciones de agitación y concentración de FeCl_2 .

▪ Síntesis en atmósfera de aire

El empleo de atmósfera de aire en la síntesis de las nanopartículas no produjo variaciones en los tamaños medios de partícula (Tabla 2.7), tanto para las muestras agitadas a 100 rpm como en las agitadas a 500 rpm. Sin embargo, se observaron tamaños de partícula más grandes para las muestras agitadas a 500 rpm,

manteniendo la tendencia ya observada. No se apreció efecto sobre el tamaño medio de las partículas obtenidas al variar la concentración de FeCl_2 .

Tabla 2.7. Condiciones de síntesis y diámetros medios determinados para las muestras sintetizadas en atmósfera de aire y añadiendo FeCl_2 sobre NaBH_4 .

Referencia	Agitación rpm	t iny. (min)	[FeCl_2] (M)	[NaBH_4] (M)	Diámetro medio (nm)
A32	500	3	0,06	0,542	99±38
A33	500	3	0,03	0,636	86±36
A34	100	3	0,03	0,529	88±36

La dispersión no se vio afectada por la modificación de la atmósfera de reacción en los casos de agitación elevada (500 rpm) (Figura 2.17, muestras A32 y A33), pero sí se vio mermada al reducir la agitación a 100 rpm (A34), apareciendo las partículas pegadas entre sí, embebidas en una masa de composición indeterminada (Figura 2.17). Considerando que la agitación a 100 rpm reducía la dispersión de la muestra, se descartó la síntesis A34.

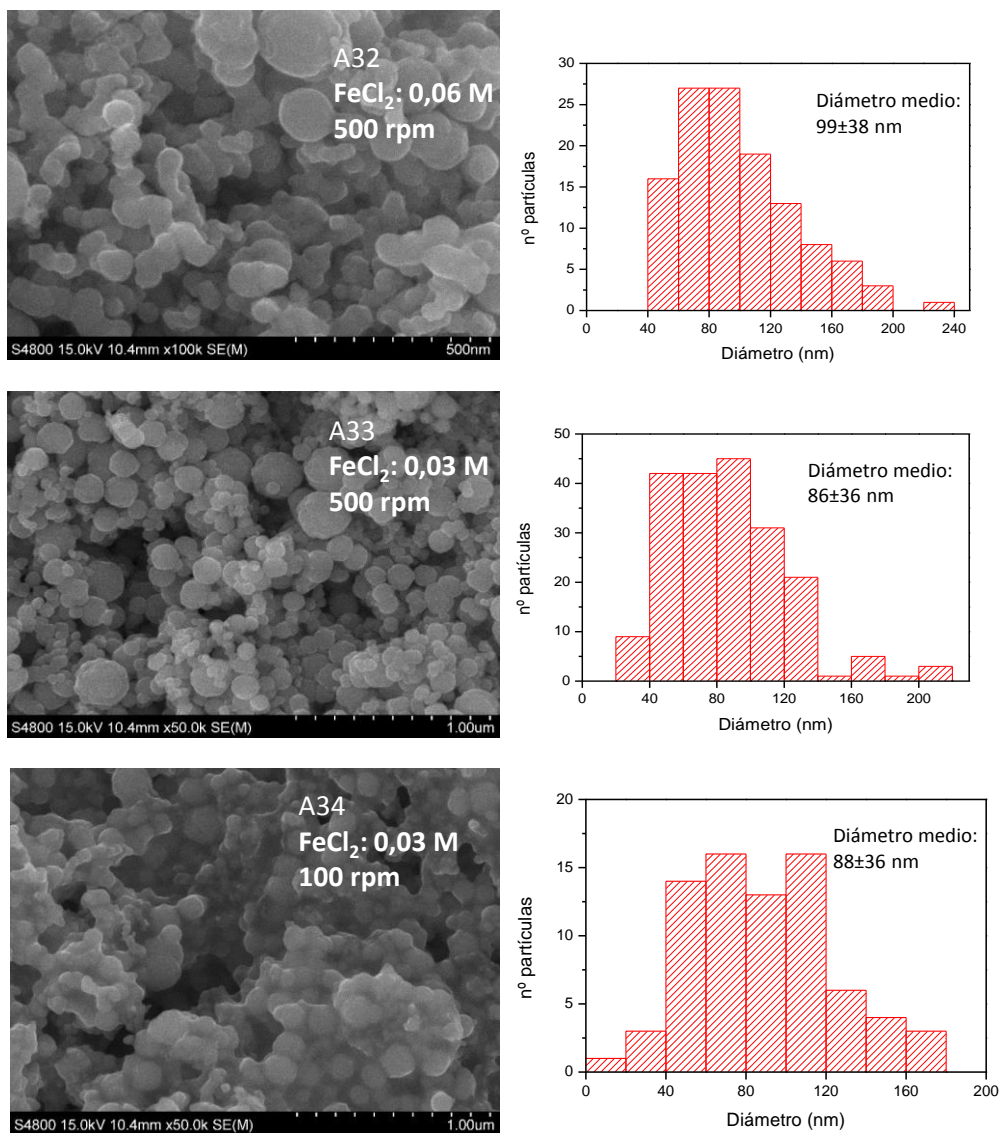


Figura 2.17. Micrografías e histogramas de probabilidad de los diámetros de las muestras A32 y A33 sintetizadas en atmósfera de aire a 500 rpm a diferentes concentraciones de FeCl_2 y micrografía e histogramas de probabilidad de los diámetros de la muestra A34, sintetizada en atmósfera de aire agitando a 100 rpm.

La caracterización magnética (Figura 2.18) permitió determinar las M_s de las muestras, obteniéndose valores por encima de 100 emu g^{-1} . Este hecho, confirmó que la síntesis en atmósfera de aire no afectó a calidad del hierro de las nanopartículas, poniendo en evidencia que la oxidación de las muestras se produce, principalmente, en la etapa de tratamiento post-síntesis (secado y almacenamiento).

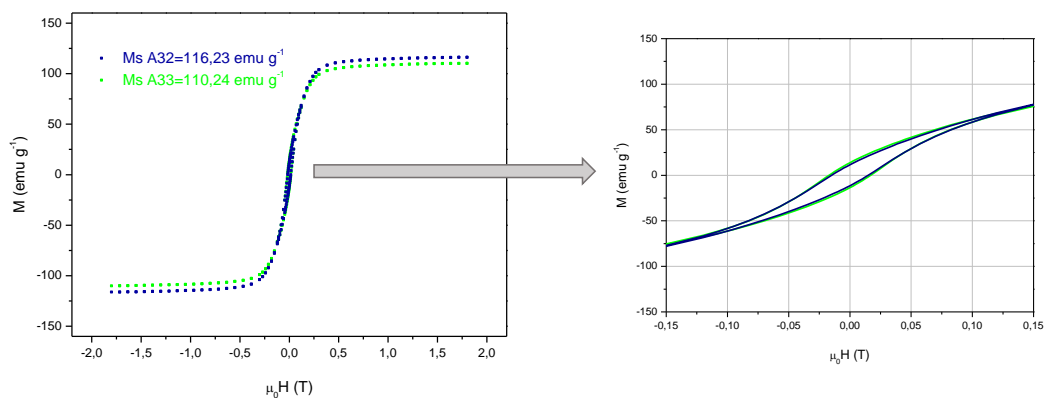


Figura 2.18. Ciclos de histéresis de las muestras A32 y A33 sintetizadas en atmósfera de aire agitando a 500 rpm.

Los difractogramas (Figura 2.19) presentaban una gran cantidad de señales de baja intensidad atribuibles a la presencia de cristales muy pequeños que pueden provocar un aumento en el número de haces reflejados en las distintas direcciones, lo que se traduce en un aumento del número de señales de baja intensidad. Otra posible causa de la aparición de señales difusas en los difractogramas es un mayor contenido de material amorfo en la muestra. A pesar de esto se apreciaron señales de baja intensidad concordantes con la presencia de hierro y óxidos de hierro en las muestras.

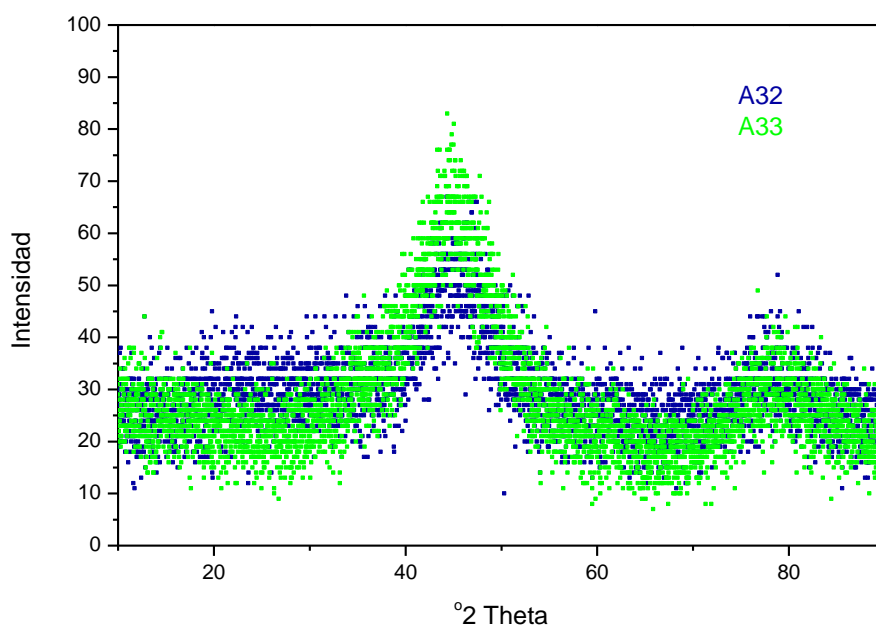


Figura 2.19. Difractogramas de las muestras A32 y A33 sintetizadas en atmósfera de aire agitando a 500 rpm.

- Síntesis en atmósfera de argón

El argón es un gas inerte muy comúnmente usado en el laboratorio para generar una atmósfera no reactiva (desplaza el aire presente en el interior del reactor, sustituyéndolo). Este gas contiene un mayor grado de pureza que el nitrógeno lo que, presumiblemente, introducirá menos O₂ en el sistema.

Las síntesis en atmósfera de argón se realizaron con una agitación de 500 rpm, a concentración reducida de FeCl₂, e inyectando la disolución de cloruro de hierro sobre la de borohidruro sódico.

La síntesis en estas condiciones dio lugar a una disminución de los tamaños medios de partícula de las muestras (Tabla 2.8), observándose una elevada heterogeneidad de tamaños en las diferentes muestras (Figura 2.20). Si bien esta apreciación no queda reflejada en las desviaciones estándar (SD) de los tamaños de partícula, que coinciden con los obtenidos en muestras sintetizadas en atmósfera de N₂, puede apreciarse en las imágenes de SEM la diferencia de tamaños entre las partículas. Esta discordancia es consecuencia de que las partículas más pequeñas estaban muy adheridas entre sí y no se pudieron tener en cuenta a la hora de medir los diámetros.

Tabla 2.8. Síntesis en atmósfera de argón empleando las condiciones de inyección de FeCl₂ sobre NaBH₄, una concentración reducida de FeCl₂ y 500 rpm de agitación.

Referencia	Agitación (rpm)	[FeCl ₂] (M)	[NaBH ₄] (M)	Diámetro medio (nm)
L-1	500	0,030	0,500	45±18
L-2	500	0,030	0,500	48±17
L-3	500	0,030	0,500	43±18
L-4	500	0,030	0,500	48±20

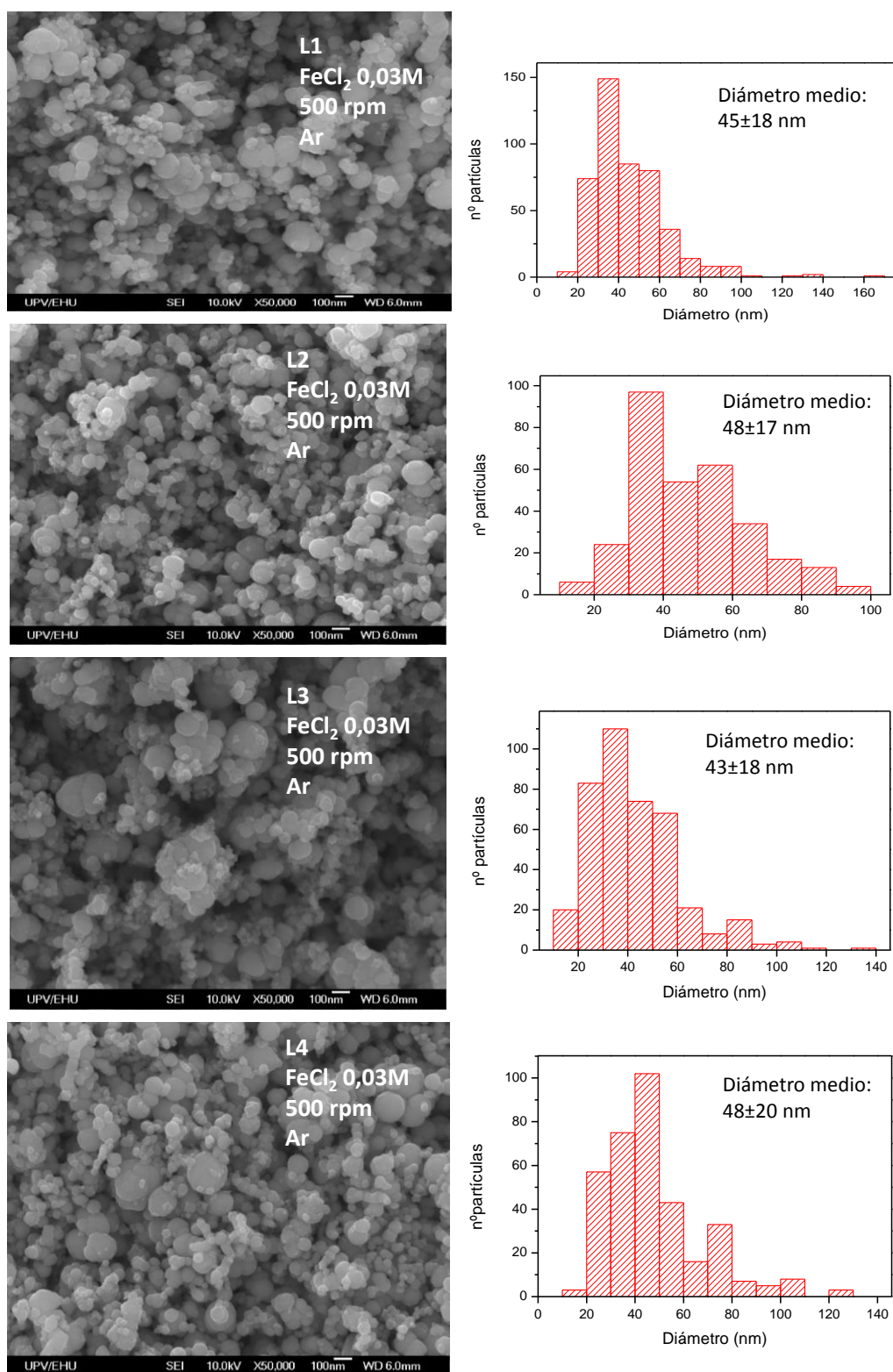


Figura 2.20. Micrografías de las muestras L2, L3 y L4 sintetizadas en atmósfera de argón.

El análisis magnético dio valores elevados de imanación de saturación para las muestras L1 y L4, indicando un alto contenido en hierro de la muestra (Figura 2.21a), mientras que las muestras L2 y L3 presentaron valores muy bajos de imanación

(12,38 y 11,40 emu g^{-1} , respectivamente) (Figura 2.21b). Esta disminución drástica en la imanación de saturación de las muestras L2 y L3, no concuerda con los resultados obtenidos para las muestras L1 y L4, sintetizadas en las mismas condiciones de agitación, concentración de reactivos y atmósfera de argón. La discordancia producida se debe, probablemente, a la oxidación de las muestras L2 y L3 antes de la realización de las medidas magnéticas.

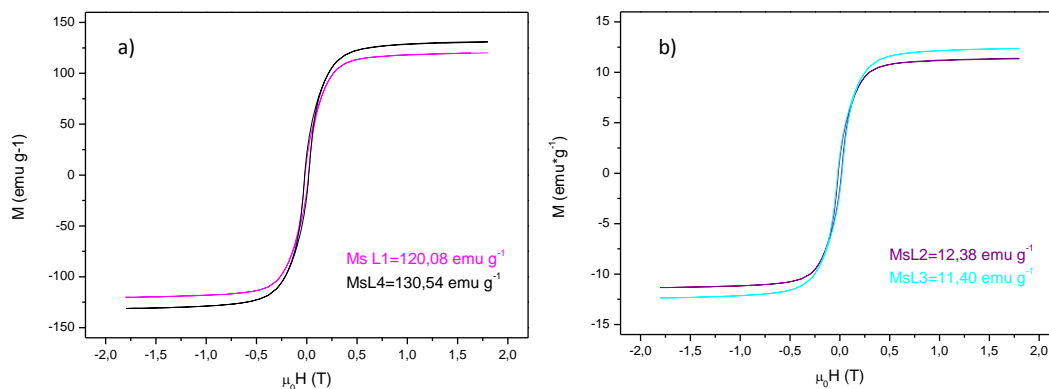


Figura 2.21. a) Ciclos de histéresis de las muestras L1 y L4 sintetizadas en atmósfera de Ar y b). Ciclos de histéresis de las muestras L2 y L3 sintetizadas en atmósfera de Ar.

Las muestras sintetizadas en las diferentes condiciones de concentración, relación entre los reactivos, orden de inyección de los reactivos, agitación, atmósfera, etc. presentaron características diferentes en cuanto a dispersión, tamaño y contenido en hierro cerivalente. Uno de los parámetros más relevantes relacionado con la reactividad, estabilidad y capacidad de difusión de las nanopartículas es el tamaño de partícula. Dado que el rango de tamaños medios obtenido está entre 40 y 100 nm para todas las muestras, no constituye un factor determinante a la hora de escoger las condiciones de síntesis. El hecho de obtener un material constituido por nanopartículas de mayor o menor tamaño y dispersión en función de la combinación de diferentes condiciones de síntesis [19] como la agitación, la concentración de reactivos y la atmósfera de reacción, resulta particularmente interesante de cara a obtener un material específico para las diferentes características de los suelos reales como, por ejemplo, la porosidad. Sin embargo, se ha determinado que la dispersión se ve ampliamente afectada por las condiciones de síntesis estudiadas, siendo la agitación a 500 rpm y la inyección de FeCl_2 sobre NaBH_4 determinantes a la hora de obtener una buena dispersión del sistema. El hecho de reducir las concentraciones de los reactivos no afectó de manera negativa a la dispersión, obteniéndose a bajas concentraciones y con las condiciones de agitación y orden de inyección de reactivos determinadas, la mejor combinación de tamaño-dispersión-calidad de hierro. El

transcurso de la reacción en atmósfera de aire no modificó los resultados obtenidos en atmósfera de nitrógeno en las condiciones de síntesis establecidas como óptimas, mientras que, a concentraciones mayores de reactivos y baja agitación, provocó un efecto de aglomeración de las nanopartículas. El hecho de que se obtuvieran resultados similares en atmósfera de aire y en atmósfera de N_2 sugiere que las discordancias detectadas entre los valores de Ms y los difractogramas para las muestras sintetizadas en las mismas condiciones, pueden deberse a oxidaciones en la etapa de secado y almacenamiento.

En conclusión, las condiciones para la síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente optimizada se basan en la adición lenta y continua de una disolución 0,03 M de $FeCl_2$ sobre una disolución 0,2 M de $NaBH_4$ agitando a 500 rpm. Estas condiciones de síntesis permiten obtener nanopartículas con alto contenido de hierro cerovalente, tamaños alrededor de 80 nm, con morfología esférica y elevada dispersión. Estas características pueden aumentar la efectividad del nanohierro en la remediación de contaminantes en el medio ambiente.

Las nanopartículas en disolución muestran una baja estabilidad, permaneciendo suspendidas durante segundos. Esto supone un problema para su aplicabilidad en la descontaminación de suelos, donde el acceso de las nanopartículas a los contaminantes puede verse dificultado por la distancia a la que se encuentra la contaminación y por el entorno, que puede favorecer la pasivación de las nanopartículas antes de su contacto con el contaminante objetivo.

Es necesaria, por tanto, la implementación de estrategias que promuevan una mayor estabilidad de las nanopartículas en disolución y que proporcionen protección frente a la oxidación preservando a las nanopartículas hasta que se produzca el contacto con los contaminantes. En este trabajo se ha estudiado el empleo de diferentes polímeros como estrategia para modificar la superficie de las nanopartículas con el fin de proteger sus centros activos para aumentar su eficiencia en la descontaminación.

✓ **Evaluación del efecto del almacenamiento y lavados post síntesis.**

Al finalizar la síntesis se realizó el lavado de la muestra con agua empleando un sistema de vacío con el objetivo de eliminar los restos de borohidruro (que se añade en exceso) del producto de reacción. Esta etapa, puede dar lugar a la oxidación parcial de la muestra por lo que, posteriormente, se estudió el efecto de este paso sobre las nanopartículas obtenidas.

El almacenamiento de las nanopartículas se realiza en atmósfera de nitrógeno en viales roscados, no obstante, durante el almacenamiento se puede alterar el material, perdiendo sus características. La estabilidad de las nanopartículas durante el almacenamiento en el plazo de tres días y después de cuatro meses fue evaluada a través de la variación de la M_s (Tabla 2.9). Si bien la M_s transcurridos tres días de la síntesis estaba por encima de 100 emu g^{-1} , transcurridos cuatro meses, la M_s había disminuido sensiblemente, llegando a valores por debajo de 30 emu g^{-1} para la muestra A14.

Tabla 2.9. Imanación de saturación (M_s) de las muestras A14 y A32 tres días después de la síntesis (M_{s1}) y después de cuatro meses de almacenamiento (M_{s2}).

	Agitación (rpm)	Atmósfera	Reactivo inyectado	M_{s1} (emu g^{-1})	M_{s2} (emu g^{-1})
A14	400	N ₂	NaBH ₄	110,395	26,94
A32	500	Aire	FeCl ₂	116,234	96,53

2.3.2. Síntesis de nanohierro estabilizado

La síntesis de nanohierro estabilizado se llevó a cabo empleando polímeros de diferente naturaleza CMC, PAA, PAP, PTMG, PEG, además de mezclas de polímeros de diferente peso molecular (PEG1050 y PEG400). El empleo de polielectrolitos tiene como finalidad la modificación de la carga superficial de las nanopartículas, de manera que se puede otorgar una carga extra en la superficie con el fin de promover un aumento de las repulsiones entre partículas. En cambio, el uso de polímeros neutros puede aumentar la estabilidad coloidal de las nanopartículas mediante repulsiones promovidas a través de la adsorción de las grandes cadenas poliméricas en la superficie de la nanopartícula. Normalmente la preparación de nanopartículas de hierro recubiertas con polímero incluye dos pasos, la reducción de los iones Fe^{3+} o Fe^{2+} a Fe^0 y la coordinación del polímero estabilizante con las nanopartículas [36]. La reducción puede ir precedida o seguida de las interacciones entre los átomos metálicos y los polímeros. En el caso de que la reducción preceda a la interacción con el polímero (estabilización Post), las propiedades estructurales de las nanopartículas estarán controladas únicamente por las condiciones del proceso de reducción. En cambio, si la interacción precede a la reducción (estabilización in situ), se puede formar un complejo polímero-metal [37]. En este caso, las fuerzas de interacción entre el polímero y los iones metálicos pueden afectar al tamaño y estructura de las nanopartículas.

Carboximetil celulosa (CMC)

La síntesis se llevó a cabo mediante la estrategia de estabilización *in situ*. Para ello, se emplearon diferentes cantidades de polímero. Además, la concentración de polímero empleada se estableció en relación a la cantidad de FeCl₂ y se evaluó el efecto del lavado del producto de reacción, que se realiza con el fin de eliminar el exceso de reactivos, sobre las características del material sintetizado (Tabla 2.10). La reacción se llevó a cabo en diferentes condiciones de dilución.

Los tamaños de partícula experimentaron un aumento con respecto a los tamaños del nanohierro sin recubrir, siendo de 122±42 nm para la muestra CMC-1 y de 169±48 nm para la muestra CMC-4, sintetizadas en diferentes condiciones de dilución (Tabla 2.10).

Tabla 2.10. Condiciones de las síntesis y Ms de las nanopartículas modificadas con CMC.

	CMC (g)	Lavados	Volumen Total (mL)	Diámetro medio (nm)	Ms (emu g ⁻¹)
CMC-1	1	0	50	122±42	126
CMC-2	1	0	120	*	120
CMC-3	1	1	120	*	157
CMC-4	1	3	120	169±48	101
CMC-5	0,5	0	50	*	145
CMC-6	0,5	0	120	*	108
CMC-7	0,5	1	120	*	129

(*) No se ha determinado.

Las muestras CMC-4, CMC-5 y CMC-6 (Figura 2.14) presentaron una mayor dispersión, una gran esfericidad y, en el caso de las CMC-6 una gran homogeneidad en los tamaños de partícula. La dispersión en estas muestras mejoró de manera apreciable con respecto a la dispersión mostrada por las nanopartículas sin recubrir. Si bien las muestras CMC-4, CMC-5 y CMC-6 mostraron una dispersión similar independientemente de la cantidad de polímero empleado (0,5g o 1 g), la calidad del hierro tampoco se vio influenciada por este parámetro, ni por el número de lavados realizados, excepto en el caso de la muestra CMC-4, que fue la de menor Ms después de haber realizado tres lavados frente a los uno o ningún lavado realizados en las demás muestras (Tabla 2.10). La variación del volumen total en el reactor entre 50 y 120, es decir, el desarrollo de la reacción en condiciones de mayor o menor dilución, no afectó a los parámetros estudiados. Los valores de Ms determinados a partir de

los ciclos de histéresis (Figura 2.15) oscilaron entre 101 y 157 emu g⁻¹ (Tabla 2.10). Estos valores son similares a los que se obtuvieron para las nanopartículas sin modificar, además se observa una mayor trazabilidad en los valores independientemente de los lavados realizados, lo que indica que el empleo de CMC para la modificación de la superficie de la nanopartícula preserva el nanohierro de la oxidación durante el período post síntesis.

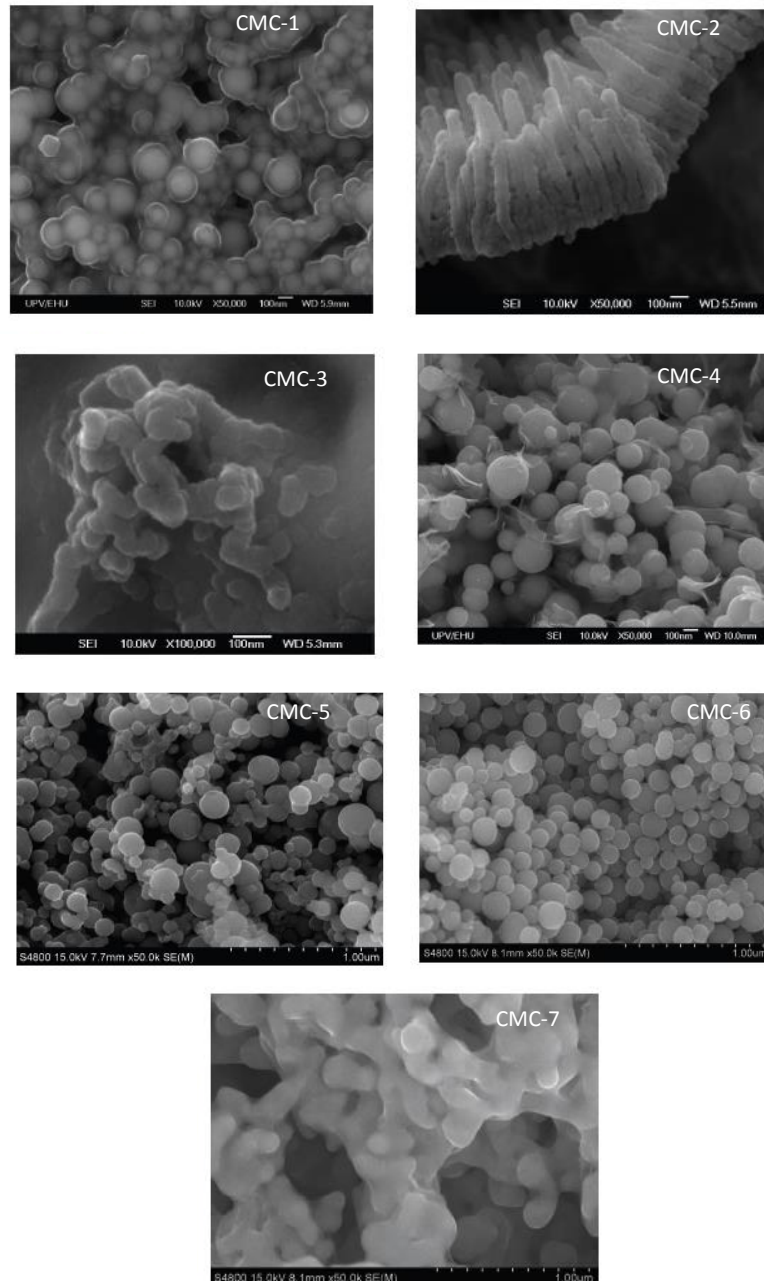


Figura 2.15. Micrografías de las nanopartículas modificadas con CMC.

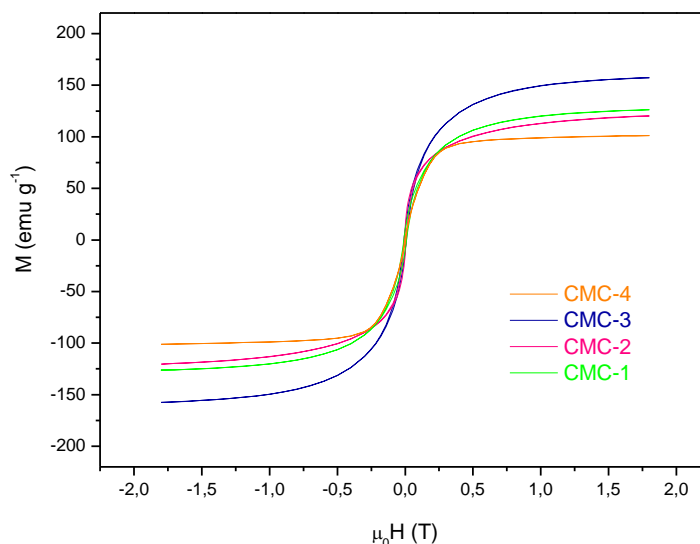


Figura 2.15. Ciclos de histéresis de las muestras de nanopartículas recubiertas con CMC.

Poliaspartato (PAP)

La síntesis de nanopartículas de hierro recubiertas con poliaspartato se llevó a cabo mediante la estrategia de estabilización *in situ* (añadiendo el polímero al NaBH_4 antes de añadir el FeCl_2) y post (añadiendo el polímero a al FeCl_2 y NaBH_4 previamente mezclados). Se emplearon diferentes cantidades de polímero en disoluciones al 40 % en peso. La concentración de polímero empleada se estableció en relación a la cantidad de FeCl_2 . Se evaluó el efecto del lavado del producto de reacción, que se realiza con el fin de eliminar el exceso de reactivos, sobre las características del material sintetizado (Tabla 2.11). La reacción se llevó a cabo en diferentes condiciones de dilución.

Tabla 2.11. Condiciones de síntesis para las nanopartículas sintetizadas con PAP.

Referencia	PAP (mL)	V_{Total} (mL)	Lavado/ Centrifugado	M_s (emu g ⁻¹)
PAP-IV	40	50	No	-
PAP-I	30	50	No	22,58
PAP-III	20	50	No	-
PAP-II	10	50	No	-
PAP-Polias-3	30	100	Sí/No	12,27
PAP-Polias-4	30	100	No/sí	-
PAP-1-post	30	50	Sí/No	-

En el caso de las nanopartículas PAP-Polias-3 y PAP-1-post una vez finalizada la reacción se procedió a retirar mediante una cánula y bajo atmósfera de argón el medio acuoso de reacción y se resuspendieron las nanopartículas de Fe⁰ en 50 mL de agua destilada.

Las imágenes de SEM y TEM muestran que las nanopartículas protegidas con PAP mantienen la misma morfología observada que en las partículas sin modificar (Figura 2.16), si bien, algunas muestras como PAP-I y PAP-Polias-3 muestran una menor dispersión y una morfología variada independientemente del volumen empleado en la disolución.

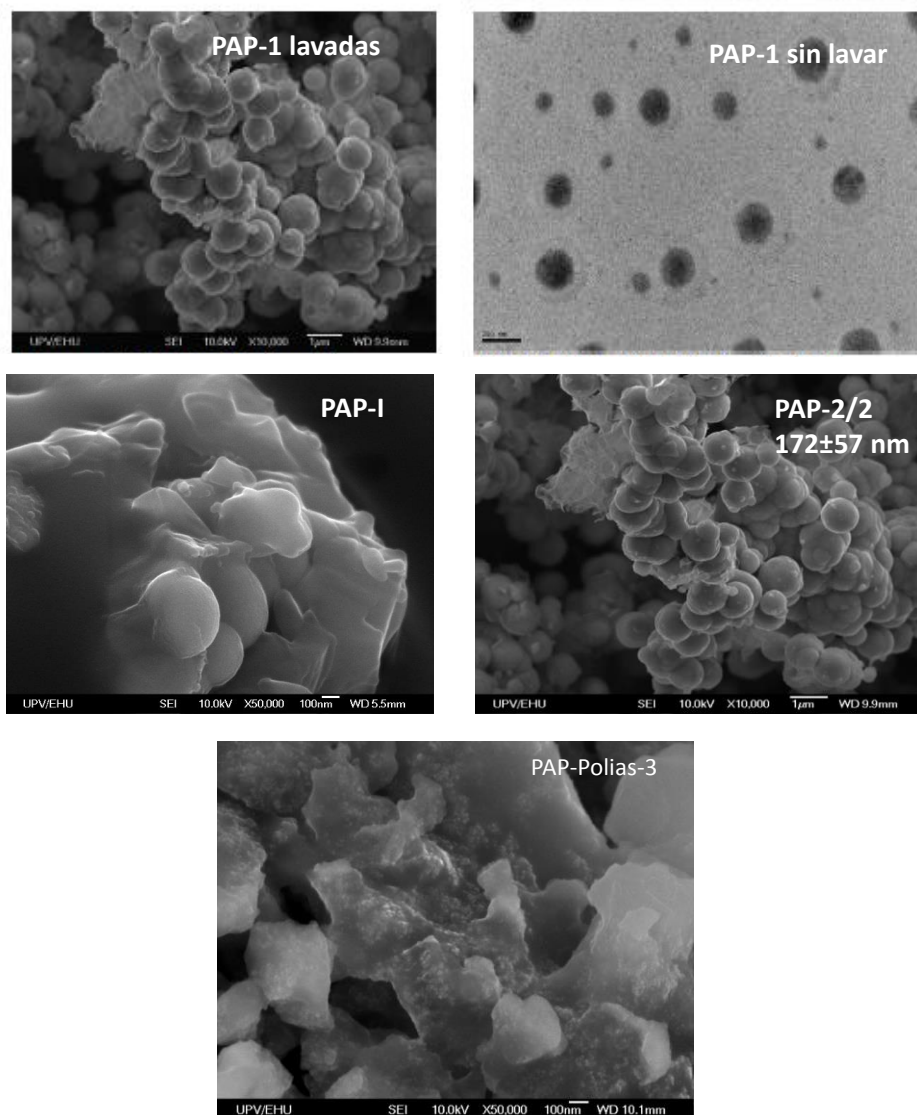


Figura 2.16. Micrografía de SEM (izquierda) y micrografía de TEM (derecha) de las nanopartículas modificadas con PAP (muestra PAP-1).

Sin embargo, los valores de Ms fueron muy bajos, probablemente porque la cantidad de hierro cerovalente es muy baja en estas muestras, o bien porque las nanopartículas han sufrido procesos de oxidación desde que se sintetizaron hasta su posterior caracterización.

Poliácido acrílico (PAA)

La fabricación de las nanopartículas recubiertas con PAA se llevó a cabo mediante tres estrategias, la estabilización *in situ* y la estabilización por adsorción (Post) y la adición del polímero y el FeCl₂ de manera simultánea (Sim).

Las síntesis de nanopartículas recubiertas con PAA se llevaron a cabo empleando diferentes concentraciones de FeCl₂ y variando el orden de adición de los reactivos, la cantidad de polímero añadido y el tiempo de reacción.

En el caso de las muestras sintetizadas inyectando FeCl₂ sobre NaBH₄ (A40-A45), los diámetros medios de las nanopartículas oscilaron entre 50 y 90 nm en la mayor parte de las muestras (Tabla 2.12), independientemente del modo de adición del polímero. Sin embargo, en las muestras A41 y A43, sintetizadas mediante la estrategia *in situ* a diferentes concentraciones de FeCl₂, se produjo un aumento en los diámetros de partícula por encima de 100 nm, y se observaron agregados esféricos (Figura 2.17.a). No se pudo establecer una relación sobre la influencia de añadir 1 mL o 0,5 mL de polímero y, de igual manera, al variar el tiempo de reacción entre 60 minutos y 30 minutos no se observaron diferencias apreciables en ninguno de los parámetros críticos. En cambio, las nanopartículas sintetizadas añadiendo NaBH₄ sobre FeCl₂, mantuvieron una distribución de tamaños similar independientemente de la cantidad de cloruro de hierro empleada y de la estrategia de adición del polímero.

Tabla 2.12. Condiciones de síntesis y diámetros medios de las nanopartículas modificadas con PAA.

	Agitación	[FeCl ₂] (M)	[NaBH ₄] (M)	PAA (mL)	t reacc. (min)	Diámetro medio (nm)
A40 <i>In situ</i>	500	0,03	0,2	0,5	60	67±34
A41 <i>In situ</i>	500	0,03	0,2	0,5	30	122±40
A42 <i>In situ</i>	500	0,03	0,2	1	30	89±42
A43 <i>In situ</i>	500	0,06	0,2	0,5	30	144±65
A44 <i>Sim</i>	500	0,03	0,2	0,5	30	59±22
A45 <i>Post</i>	500	0,03	0,2	0,5	30	54±22
A52 <i>Post</i>	500	0,03	0,2	0,5	30	75±30
A53 <i>in situ</i>	500	0,06	0,2	0,5	30	82±30
A54 <i>Post</i>	500	0,03	0,2	0,5	30	80±36
A55 <i>Post</i>	500	0,06	0,2	0,5	30	90±33
A56 <i>In situ</i>	500	0,03	0,2	0,5	30	73±30

(*): No se ha determinado.

La adición *in situ* del PAA promovió la aparición de agregados esféricos en algunas de las muestras mientras que la adición simultánea del PAA y el reactivo inyectado (FeCl₂) afectó a la dispersión de las nanopartículas generando una mayor agregación (Figura 2.17.b). En cambio, la adición Post del polímero promovió una menor agregación en comparación con la obtenida mediante las otras dos estrategias (Figura 2.17.c), observándose una distribución de tamaños más parecida a la de la adición Sim.

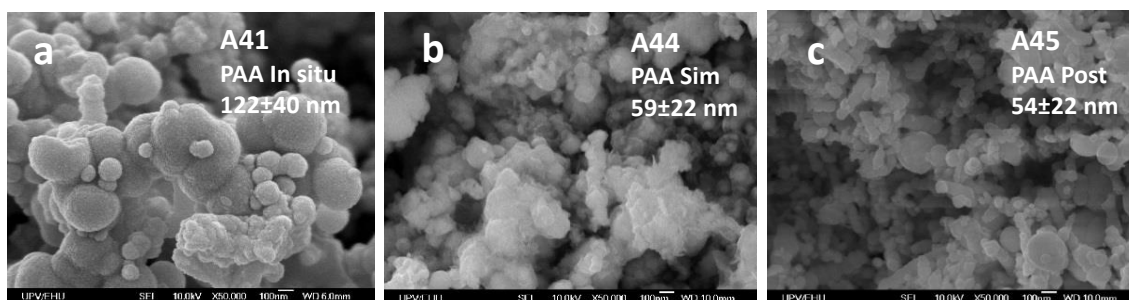


Figura 2.17. Micrografías de SEM de las nanopartículas modificadas con PAA mediante diferentes estrategias, a) *in-situ*, b) simultánea y c) *post*.

La caracterización magnética de las nanopartículas recubiertas con PAA reflejó que el modo de adición del polímero (antes de la formación de las nanopartículas o *in situ*

y después de la formación de las nanopartículas o Post) no ejerció una gran influencia sobre la calidad del hierro, obteniéndose valores de imanación por encima de 100 emu g⁻¹, excepto en el caso en el que se alargó el tiempo de reacción a 60 min (muestra A40, *in situ*) (Tabla 2.13). En cambio, al adicionar el polímero a la vez que el reactivo inyectado o Sim, se observó una bajada en la imanación de saturación. Si bien el valor de Ms de las muestras sintetizadas mediante la estrategia Post e *in situ* se acercaba más al valor de Ms característica del hierro *bulk* (150 emu g⁻¹), las Ms de la muestra A40 (*in situ*) y A44 (Sim) fueron similares a la Ms característica de la magnetita (90 emu g⁻¹) [1].

Tabla 2.13. Ms de las muestras de nanopartículas modificadas con PAA.

<i>In situ</i>		Post	
Muestra	Ms (emu g ⁻¹)	Muestra	Ms (emu g ⁻¹)
A40	86,95	A44 *	98,98
A41	123,28	A52	156,90
A42	124,31	A45	138,59
A43	126,53	A54	153,90
A53	136,80	A55	145,40
A56	139,30		

(*) Sim

Los difractogramas de las muestras de nanopartículas modificadas con PAA (Figura 2.18) mostraron señales de intensidad elevada concordantes con la presencia de hierro bcc (Figura 2.18.a) para la muestra A45 y en mayor medida para la muestra A44, que mostró la señal más intensa. Si bien en el caso de la muestra A45 este resultado concuerda con la obtención de una Ms elevada (138,59 emu g⁻¹) (Tabla 2.13), que se relacionó con un contenido elevado de hierro en la nanopartícula, en el caso de la muestra A44, que presenta la señal de mayor intensidad en el difractograma, se produjo una discordancia con el valor de Ms (98,98 emu g⁻¹) (Tabla 2.13), que se acercaba más al valor característico de la magnetita. No obstante, también se apreciaron picos de más baja intensidad para estas muestras relacionados con la presencia de magnetita, aunque el difractograma se mostró difuso, probablemente por la presencia de cristalitos de tamaño pequeño, no permitiendo apreciar con claridad los picos de menor intensidad. Las muestras A40, A41, A42 y A43 mostraron la misma tendencia, pero con señales de más baja intensidad (Figura 2.18).

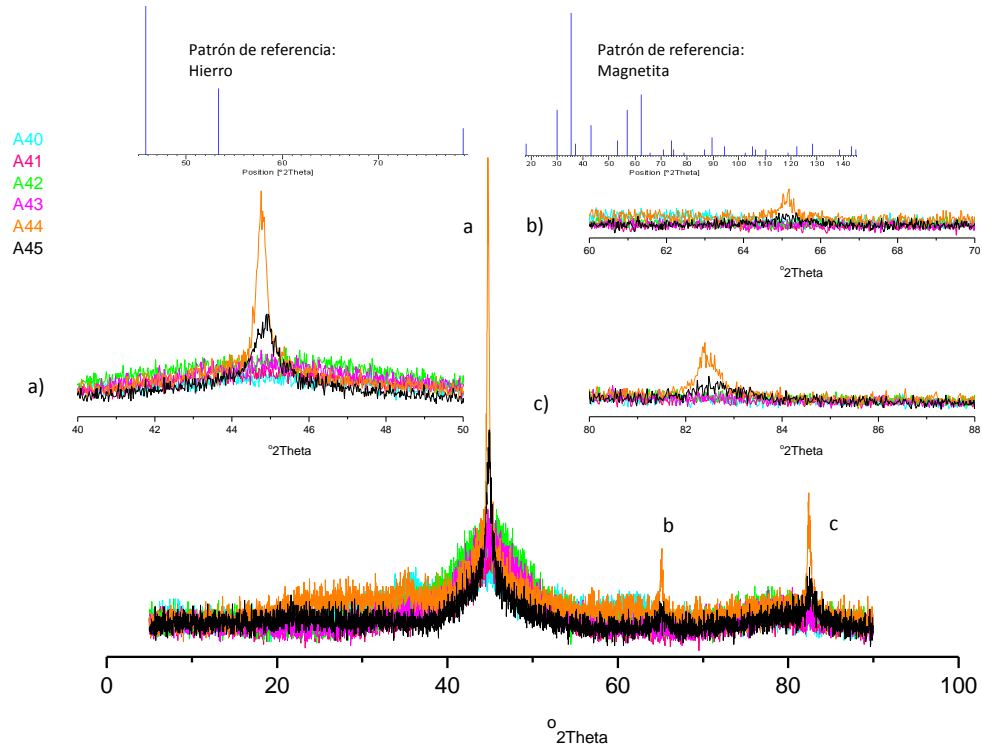


Figura 2.18. Difractogramas de rayos X de las muestras de nanopartículas modificadas con PAA.

La conjugación de factores como la inyección de una concentración reducida de FeCl_2 (0,03 M) sobre NaBH_4 en atmósfera de N_2 y adicionando el PAA después de la síntesis de las nanopartículas (Post) con un tiempo de reacción a partir de la adición del polímero de 30 minutos, condujo a la mejor combinación de tamaños de partícula (Tabla 2.12), dispersión (Figura 2.17) y calidad del hierro (Tabla 2.13, Figura 2.18) en la síntesis de nanopartículas modificadas con PAA.

Para evaluar la influencia de la atmósfera en la dispersión de las nanopartículas recubiertas con PAA se realizó la síntesis en atmósfera de aire. Las micrográficas de SEM (Figura 2.19) mostraron una mayor dispersión y esfericidad para la muestra sintetizada mediante la adición Post del polímero en atmósfera inerte. La modificación *in situ* de las nanopartículas en atmósfera de aire produjo una gran cantidad de agregados en forma de collar, mientras que la modificación Post en atmósfera de aire (muestra A66) y la modificación *in situ* en presencia de nitrógeno (A71) produjeron una gran cantidad de agregados esféricos (Figura 2.19).

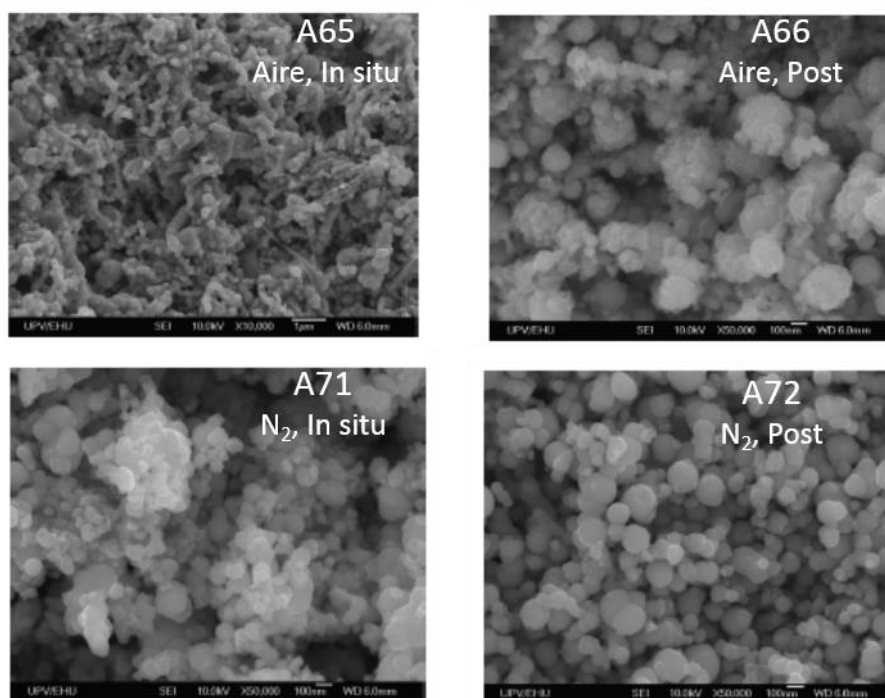


Figura 2.19. Micrografías de SEM de las muestras de nanopartículas modificadas con PAA mediante las estrategias *in situ* y Post en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire.

La caracterización magnética de las muestras permitió observar valores de M_s mayores para las muestras sintetizadas en atmósfera inerte (Tabla 2.14). La adición “post síntesis” en atmósfera de nitrógeno, en la que el polímero fue añadido inmediatamente después de la síntesis de nanopartículas, mostró el valor más elevado de M_s .

Tabla 2.14. Condiciones de síntesis y valores de M_s de las muestras de nanopartículas modificadas con PAA.

	Atmósfera	Estrategia	Inyección	PAA (mL)	M_s (emu g^{-1})
A65	aire	<i>in situ</i>	FeCl_2	1	102
A66	aire	Post	FeCl_2	1	77
A71	N_2	<i>in situ</i>	FeCl_2	1	136
A72	N_2	Post	FeCl_2	1	145

En consecuencia, se determinó que la adición Post del polímero en atmósfera de nitrógeno sobre nanopartículas sintetizadas a concentración reducida de FeCl_2 , adicionando este reactivo sobre el NaBH_4 , son las condiciones necesarias para la

obtención de la mejor combinación de dispersión y calidad del hierro en la síntesis de nanopartículas recubiertas con PAA.

Polietilenglicol (PEG)

Se sintetizaron muestras de nanopartículas recubiertas con PEG de diferente peso molecular (400 y 1050 g mol⁻¹) y con una mezcla de ambos polímeros (PEGM). La síntesis de las nanopartículas recubiertas con PEG400 y PEG1050 se llevó a cabo inyectando el FeCl₂ sobre NaBH₄. La adición del polímero se llevó a cabo mediante la estrategia de adición Post y añadiendo el polímero antes de la inyección del FeCl₂ (*in situ*). El proceso se llevó a cabo agitando a 500 rpm en atmósfera de N₂. Después de adicionar el polímero, se dejó reaccionar la mezcla durante 30 minutos. Se añadieron diferentes cantidades de polímero con el fin de evaluar su efecto sobre el recubrimiento de las nanopartículas.

Las micrografías de SEM de la muestra de nanopartículas recubiertas con PEG 1050 mediante la estrategia Post (Figura 2.20), presentaban una gran cantidad de agregados en forma de collares, lo que supone una dificultad desde el punto de vista del aprovechamiento del área superficial reactiva, pudiendo afectar a la eficiencia a la hora de descontaminar. La adsorción del polímero en la nanopartícula puede ser irregular. Este hecho, provoca la distribución no homogénea de polímero sobre las nanopartículas, produciendo zonas de espesor variable (Figura 2.21), que pueden afectar de manera desigual a las interacciones partícula-partícula, permitiendo la atracción entre las partículas entre las zonas de menor acumulación de polímero, lo que puede derivar en la formación de los característicos agregados en forma de collar.

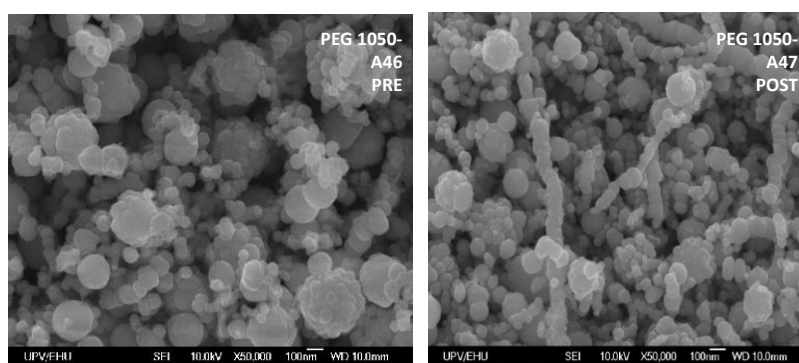


Figura 2.20. Micrografías de SEM de las nanopartículas recubiertas con PEG de peso molecular Mn 1050 g mol⁻¹, sintetizadas mediante la estrategia de adición del polímero *in situ* y la estrategia Post.

Los diámetros medios de partícula estuvieron entre 131 y 144 nm para todas las muestras analizadas, independientemente del peso molecular del PEG empleado y de la cantidad de polímero añadido (Tabla 2.15).

Tabla 2.15. Diámetros de partícula y sus desviaciones determinadas para diferentes muestras de nanopartículas recubiertas con PEG.

Muestra	M _n (g/mol)	Cantidad	Diámetro (nm)
PEG 400-D	400	1 mL	131 ± 49
PEG 1050	1050	1 mL	128 ± 60
PEG M-A	400 : 1050	1 mL : 1 mL	131 ± 57
PEG M-C	400 : 1050	2 mL : 1 mL	144 ± 61

Analizando las muestras mediante TEM se pudo observar más en detalle la estructura núcleo corteza característica de las nanopartículas de hierro, apreciándose los núcleos negros de hierro y una capa de óxido alrededor, así como también se observó una capa de polímero de espesor entre 3 y 5 nm (Figura 2.21).

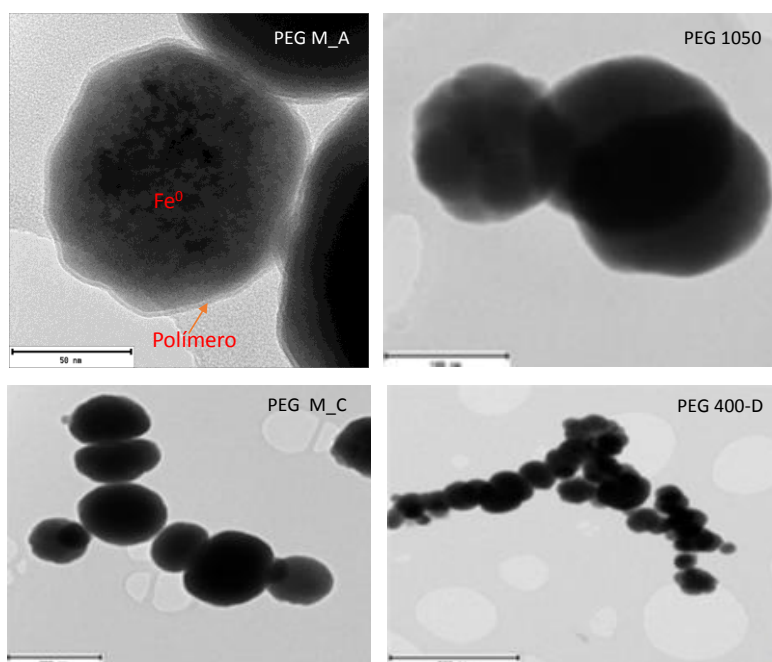


Figura 2.21. Micrografías de TEM de nanopartículas sintetizadas con PEG 1050 y con PEG 400 y mezcla de estos polímeros (PEG M_A y PEGM_C).

A partir de las micrografías de TEM de la muestra PEG 1050 se realizó un análisis de EDX en la parte central y en la corteza de las nanopartículas. En el centro se pudo apreciar una señal intensa, correspondiente al hierro, y una señal de menor intensidad correspondiente al oxígeno (Figura 2.22 A), mientras que el área de la corteza de las partículas (Figura 2.22 B) señaló un alto contenido de carbono de la capa de polímero, marcado por la presencia de un pico correspondiente al carbono de mayor intensidad que el observado en la parte más central.

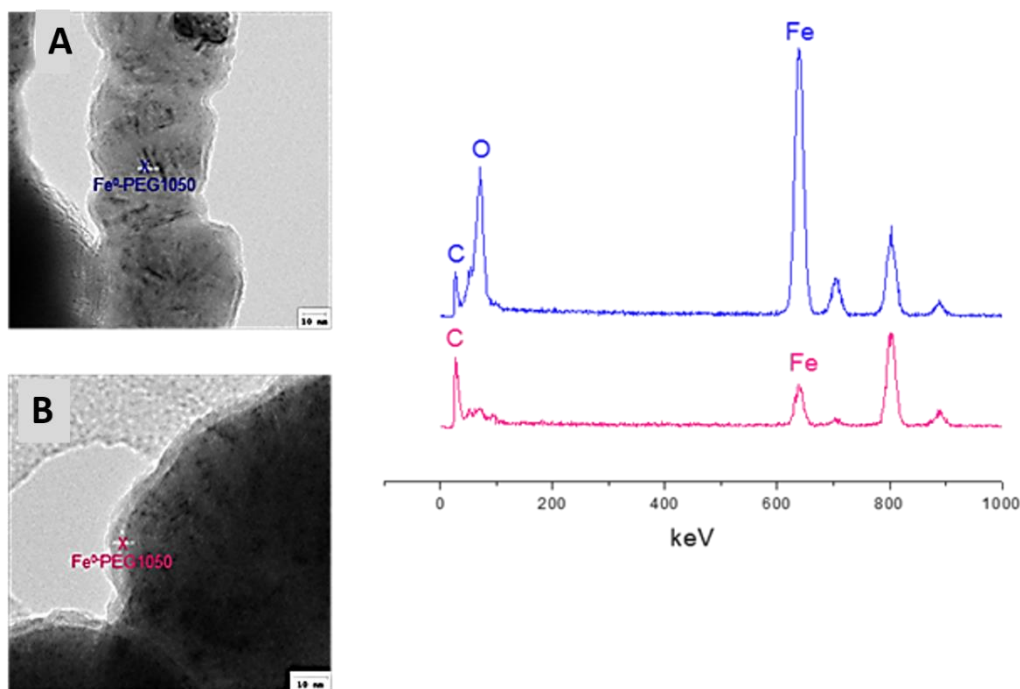


Figura 2.22. Micrografías TEM y EDX (azul) de la parte central de la nanopartícula (A) y micrografía de TEM y EDX (fucsia) de la parte de la corteza de la nanopartícula (B) de las nanopartículas recubiertas con PEG 1050.

Si bien el valor de M_s ($152,38 \text{ emu g}^{-1}$), similar al valor de M_s característico del hierro bulk, indicaba que el polímero logró preservar el hierro de manera eficaz, los valores de M_s más elevados se obtuvieron para las muestras sintetizadas con PEG 1050 (Tabla 2.16), especialmente para las nanopartículas sintetizadas mediante la estrategia Post. La estrategia de recubrimiento resultó más efectiva al añadir la menor cantidad de polímero, tanto para el PEG 1050 (0,5 mL) como para el PEG 400 (1 mL). Transcurridos 43 días se volvió a medir la M_s (M_{s2}), observándose una reducción más significativa para las muestras sintetizadas con mezcla de PEG400 y PEG 1050, aunque todas las muestras presentaban valores de M_s por encima de 100 emu g^{-1} .

Tabla 2.16. Condiciones de síntesis y Ms de la nanopartículas modificadas con PEG de diferente peso molecular (400, 1050 y mezcla de ambos) después de la síntesis (Ms_1) y transcurridos 43 días (Ms_2).

	Estrategia	PEG (Mn, g mol⁻¹)	PEG (mL)	Ms₁ (emu g⁻¹)	Ms₂ (emu g⁻¹)
PEG-1050-A46	PRE	1050	0,5	130,52	*
PEG-1050-A47	POST	1050	0,5	152,38	*
PEG-400-A	POST	400	5	99,89	*
PEG-400-B	POST	400	2	108,03	*
PEG-400-C	POST	400	3	109,24	*
PEG-400-D	POST	400	1	116,08	*
PEG-1050	POST	1050	1	116,59	103,07
PEG-M-A	POST	400+1050	1+1	147,24	109,74
PEG-M-B	POST	400+1050	1+2	139,49	113,42
PEG-M-C	POST	400+1050	2+1	142,89	124,03

*No se ha determinado

Los difractogramas de las mezclas de polímeros (Figura 2.23) presentaron señales de menor intensidad comparados con los de las muestras recubiertas con los polímeros por separado. La muestra PEG400-A, sintetizada con la mayor cantidad de PEG400 (5 mL), presentó la señal de hierro más intensa, mientras que la señal de menor intensidad correspondió a la muestra con menos cantidad de PEG400 (PEG400-D, 1mL). En el caso de las mezclas de polímeros se observaron difractogramas similares independientemente de la cantidad de cada polímero empleada y éstos, presentaban una menor intensidad en comparación con los picos observados para las nanopartículas modificadas con PEG400 y PEG 1050.

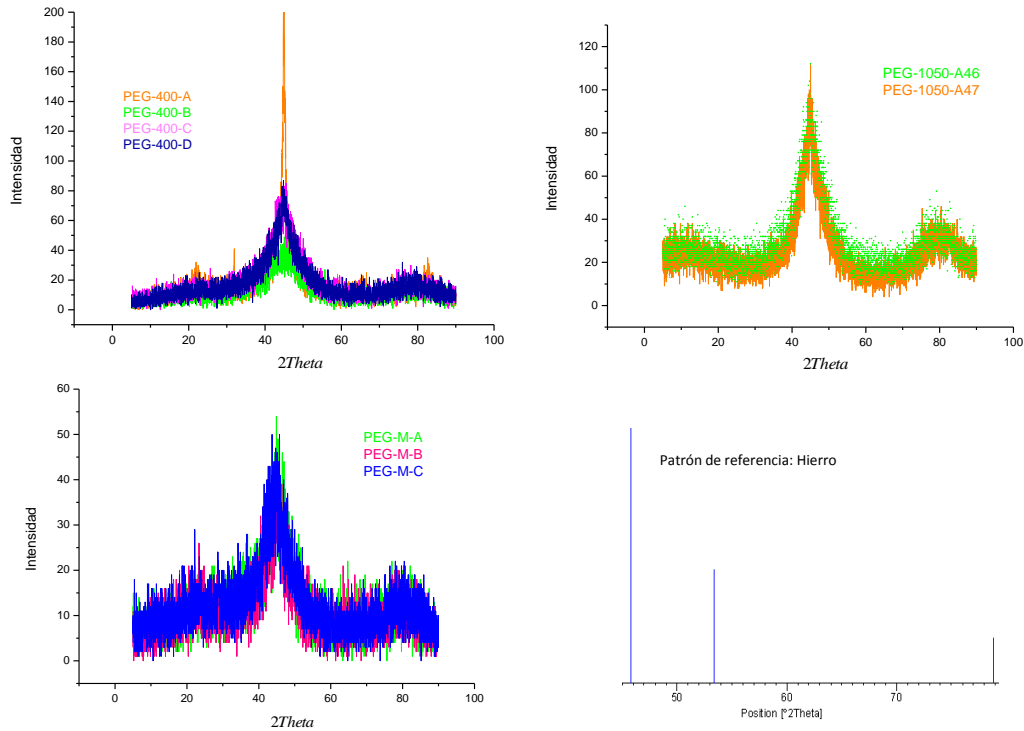


Figura 2.23. Difractogramas de rayos X de las muestras de nanopartículas recubiertas con PEG 400, PEG 1050 y mezcla de PEG400 y PEG 1050 (PEGM).

En el caso de las nanopartículas modificadas con PEG 1050 en la modalidad Post, el empleo de 0,5 mL de polímero mejoró la combinación calidad de hierro y dispersión con respecto a las nanopartículas modificadas con 1mL de PEG 1050. La reactividad de las nanopartículas puede verse afectada por una distribución irregular del polímero, ya que el exceso de polímero puede colapsar los centros activos de la nanopartícula por el propio exceso de polímero o por la interacción entre las partículas en las zonas de más baja concentración de polímero [2]. Las nanopartículas modificadas con PEG400 mostraron valores más altos de M_s a medida que se redujo la cantidad de polímero empleada alcanzando su máximo valor para las nanopartículas recubiertas con 1 mL de PEG400. Estas nanopartículas presentaron difractogramas similares a las sintetizadas con PEG 1050, exceptuando la muestra PEG400-A sintetizada empleando 5 mL de polímero que, aunque presentó el valor de M_s más bajo, se observó la señal más intensa en el difractograma, lo que supone una discordancia teniendo en cuenta la tendencia de las demás muestras. Las nanopartículas recubiertas con una mezcla de los dos polímeros (PEGM) mostraron M_s más elevadas, similares a las observadas para las nanopartículas recubiertas con PEG 1050, siendo el valor más elevado de M_s ($147,24 \text{ emu g}^{-1}$) para la mezcla de 1mL de PEG400 y 1mL de PEG 1050.

Politetrametilenglicol (PTMG)

Las nanopartículas recubiertas con PTMG se sintetizaron a partir de un PTMG de peso molecular 650 g mol^{-1} (PTMG 650). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitando a 500 rpm y añadiendo el polímero mediante la estrategia Post, después de adicionar el FeCl_2 sobre el NaBH_4 .

El análisis microscópico de las muestras mostró que las nanopartículas sintetizadas con PTMG, contenían aglomerados esféricos (Figura 2.24 A). El tamaño medio de estos aglomerados esféricos determinado a partir de las micrografías de SEM, fue de $127 \pm 8 \text{ nm}$. La aglomeración, posiblemente fue el reflejo de la baja estabilización de las partículas más grandes por el predominio de las fuerzas magnéticas de atracción de largo alcance sobre las fuerzas repulsivas electrostéricas proporcionadas por el polielectrolito [3].

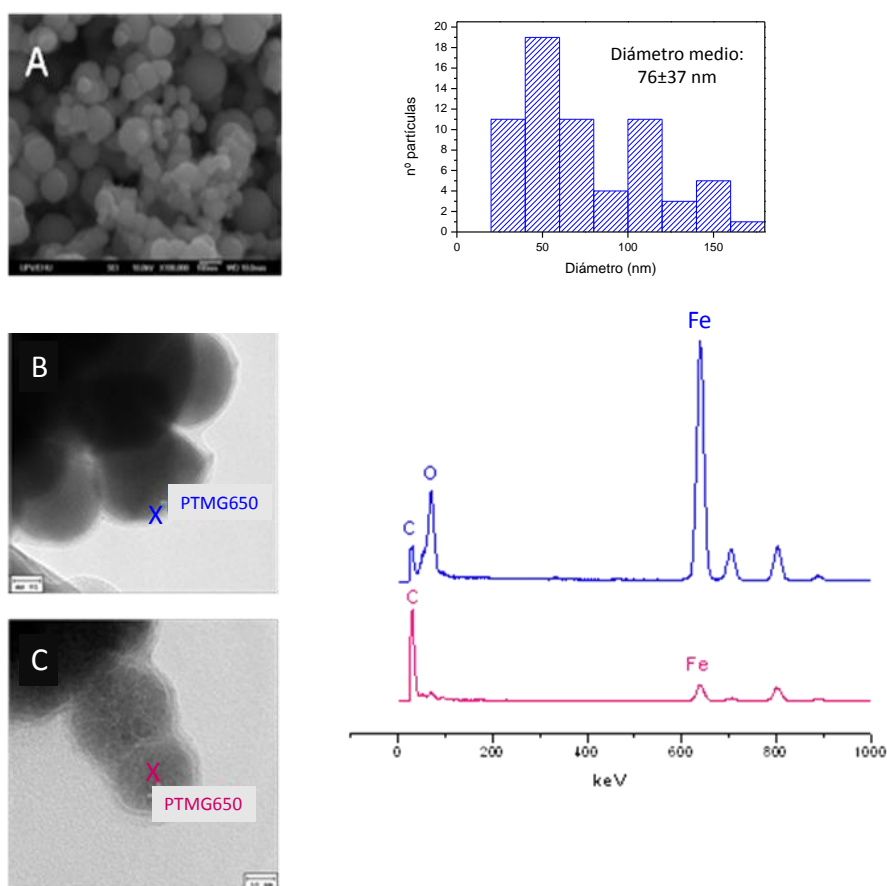


Figura 2.37. Micrografías de SEM (A), micrografía de TEM y EDX de la corteza de la nanopartícula (B) y micrografía de TEM y EDX de la parte del núcleo de la nanopartícula (C) de las nanopartículas recubiertas con PTMG 650.

Las micrografías de las nanopartículas recubiertas con PTMG650 (Figuras 2.24 B y C) reflejaron una composición desigual de hierro y polímero para cada nanopartícula en

la muestra, lo que sugiere que algunas nanopartículas habían adsorbido una mayor cantidad de polímero que otras. Las heterogeneidades superficiales de las capas de polímero adsorbidas pueden generar fuerzas de atracción adicionales, como resultado de las interacciones entre la capa adsorbida y la superficie con partículas de carga opuesta [3], lo que puede afectar a su reactividad. El exceso de polímero puede bloquear los centros reactivos de manera que, a la hora de reaccionar con los contaminantes, la reacción se vea impedida hasta la dilución del polímero. En consecuencia, la velocidad de dilución del polímero puede ser desigual, influyendo en la velocidad de reacción entre las nanopartículas y los contaminantes [4].

La caracterización magnética de las muestras (Figura 2.25), mostró el ciclo de histéresis característico de las nanopartículas de hierro, con un valor de M_s de $129,46 \text{ emu g}^{-1}$, cercano al valor característico de M_s del hierro macroscópico (150 emu g^{-1}), mostrando que las nanopartículas recubiertas con PTMG 650 presentaban un alto contenido en hierro.

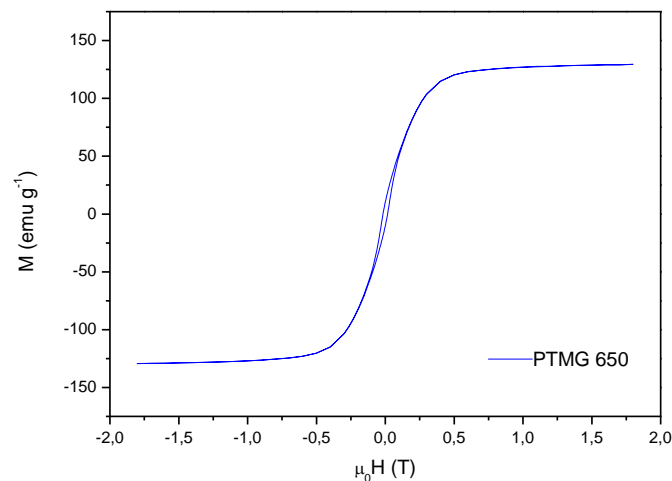


Figura 2.38. Ciclo de histéresis de la muestra de nanopartículas recubiertas con PTMG 650.

La caracterización mediante difracción de rayos X, evidenció la presencia de hierro en la muestra a través de una señal de baja intensidad. La señal presentaba una gran cantidad de picos de baja intensidad que no permitieron identificar la presencia de óxidos (Figura 2.26).

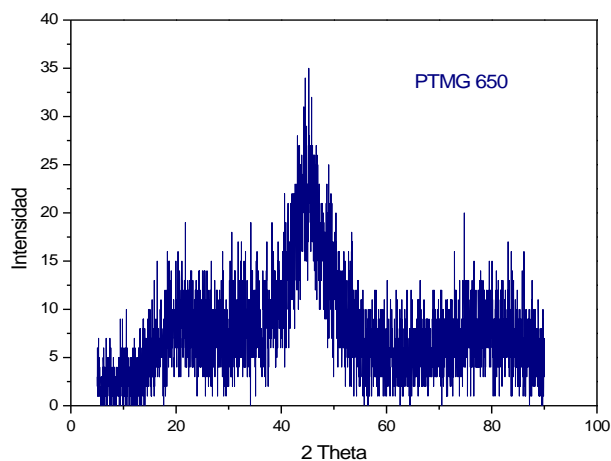


Figura 2.26. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de hierro recubiertas con PTMG 650.

✓ Evaluación de la estabilidad.

Una vez sintetizadas y caracterizadas las muestras se evaluó su estabilidad mediante un test visual. El color negro que presentan las suspensiones de las nanopartículas permite observar, a simple vista, la evolución a lo largo del tiempo en la dispersión, relacionándose la pérdida de intensidad en el color con una menor concentración de partículas en suspensión. De esta manera, se evaluó de forma cualitativa la estabilidad de las distintas nanopartículas comparando la estabilidad de las nanopartículas modificadas con polímeros con la de las nanopartículas sin modificar a partir de la observación de la velocidad de sedimentación de cada tipo de partículas (Tabla 2.17). Las nanopartículas de hierro cerovalente sin proteger precipitaron en el fondo del vial de manera casi completa durante los primeros cinco minutos. En el caso de las nanopartículas modificadas con CMC se observó una mayor estabilidad de las suspensiones, manteniéndose estable durante un periodo aproximado de 1 mes.

Cabe señalar que en los casos en los que, tras la preparación de las nanopartículas modificadas, se retiró el polímero en exceso del medio mediante centrifugado para, a continuación, resuspender las nanopartículas en agua destilada, se observó una reducción de la estabilidad de las suspensiones a un período de horas.

Las suspensiones preparadas a partir de nanopartículas modificadas con PAP, mostraron una estabilidad superior que las nanopartículas sin modificar, si bien resultaron menos estables que las preparadas con CMC, observándose la precipitación de las partículas suspendidas tras 1 hora.

Tabla 2.17. Tiempo de permanencia en suspensión acuosa de las nanopartículas de nanohierro cerovalente si recubrir y las nanopartículas de nanohierro cerovalente modificadas con CMC y con PAP.

	nZVI sin recubrir	nZVI-CMC	nZVI-PAP
Tiempo en suspensión acuosa	5 minutos	25 días	60 minutos

Mediante el estudio del efecto de las distintas estrategias de síntesis de nanopartículas modificadas sobre la morfología, dispersión y calidad del hierro, se pudieron establecer las condiciones más favorables de síntesis para cada polímero y, además, se comprobó que la estabilidad de las suspensiones de nanopartículas modificadas mejoraba frente a la estabilidad de las suspensiones realizadas con nanopartículas sin modificar. Los diferentes polímeros empleados en la modificación de la superficie de las nanopartículas dan lugar a una diferente combinación de estos factores para cada tipo de nanopartícula modificada. La estabilidad en disolución, el contenido en hierro, la dispersión, el tamaño de partícula, el espesor de la capa de polímero y la distribución de éste en la superficie de la nanopartícula son parámetros relevantes de cara a lograr una reactividad mejorada de las nanopartículas, si bien una sola de estas variables puede no ser determinante, sino que es un conjunto de estos factores lo que derivará en una mayor eficiencia de unas nanopartículas frente a otras en el momento de abordar los distintos tipos de contaminantes. La reactividad de las nanopartículas dependerá no sólo de sus características, sino también del tipo de contaminante al que se enfrente y de las características del medio, por lo que resulta interesante disponer de una variedad de nanopartículas diferentes para testar su reactividad en diferentes condiciones.

✓ **Evaluación de la reactividad.**

Como paso previo a la comprobación de la reactividad de las nanopartículas frente a diferentes contaminantes como el lindano, los HAPs y metales pesados, se realizó una primera evaluación de la reactividad frente al Cr (VI) en disolución acuosa empleando este análisis como una herramienta de "análisis de rutina" que ha permitido avanzar en el desarrollo de las nanopartículas. La reactividad se determinó a partir de la siguiente ecuación (ec. 2.1):

$$\% \text{reactividad} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} - [\text{Cr(VI)}]}{[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}}} \times 100 \quad \text{ec. 2.1}$$

donde $[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}}$ es la concentración de Cromo (VI) total y $[\text{Cr(VI)}]$ es la concentración de Cr(VI) después de la reacción con las nZVI.

Los valores obtenidos para la reactividad frente al Cr (VI) de las diferentes partículas (Tabla 2.18) muestran que la síntesis de nanopartículas en atmósfera inerte produce unas partículas más reactivas que cuando se desarrolla en atmósfera de aire. Del mismo modo, las partículas sintetizadas mediante la inyección del hierro sobre el borohidruro resultaron más efectivas que las nanopartículas sintetizadas añadiendo el NaBH_4 sobre el FeCl_2 , reafirmando las condiciones preestablecidas como óptimas en la etapa de síntesis.

Tabla 2.18. Reactividad (%) frente al Cr (VI) de nanopartículas de nZVI y nanopartículas de nZVI recubiertas con PAA.

MUESTRA	NANOPART.	ATM.	AGIT. (rpm)	INY.	REACTIVIDAD% Cr(VI)
A13	nZVI	N ₂	500	NaBH ₄	20
A 57	nZVI	aire	500	FeCl ₂	44
A 58	nZVI	aire	500	Na BH ₄	46
A 59	nZVI	N ₂	500	FeCl ₂	71
A 61	nZVI	aire	500	FeCl ₂	41
A 62	nZVI	N ₂	500	FeCl ₂	69
A 63	nZVI	aire	500	Na BH ₄	43
A 65 PRE	nZVI+PAA	aire	500	FeCl ₂	42
A 66 POST	nZVI+PAA	aire	500	FeCl ₂	40
A 67 PRE	nZVI+PAA	aire	500	Na BH ₄	50
A 68 POST	nZVI+PAA	aire	500	Na BH ₄	51
A 69 PRE	nZVI+PAA	N ₂	500	Na BH ₄	49
A 70 POST	nZVI+PAA	N ₂	500	Na BH ₄	56
A 71 PRE	nZVI+PAA	N ₂	500	FeCl ₂	69
A72 POST	nZVI+PAA	N ₂	500	FeCl ₂	82

- **Caracterización de partículas comerciales**

Actualmente existen una serie de nanopartículas y micropartículas disponibles comercialmente con propiedades destinadas a abordar contaminación ambiental. Estas partículas a menudo no han sido testadas frente a algunos de los contaminantes de mayor interés medioambiental como algunos compuestos recaalcitrantes. En esta sección, se han escogido una serie de muestras de nano/micro partículas comerciales y han sido caracterizadas para su posterior uso en la descontaminación de HAPs, lindano, metales pesados e hidrocarburos, con el fin de comparar su eficiencia con la de las partículas previamente sintetizadas.

Se caracterizaron cinco muestras de micropartículas Alfa Aesar, ASC-300, Cleanit Plus, Fe-ZVI-40M y Fe-ZVI-3M con el fin de seleccionar unas partículas para emplear en la degradación de diferentes contaminantes y comparar su reactividad con las nanopartículas sintetizadas, y una muestra de nanopartículas NANO FER 25S (N25S).

Las micrografías de SEM de la muestra de nanopartículas N25S, mostraron a las nanopartículas embebidas en una matriz de naturaleza desconocida. Las imágenes mostraron una masa en la que se podían apreciar las nanopartículas pero no lo suficiente como para determinar los diámetros de partícula (Figura 2.27 A). Se realizó un microanálisis por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) (Figura 2.27 B), observándose un alto contenido en hierro y la presencia de otros picos de baja intensidad característicos del Si, P, C y una señal de gran relevancia, característica del oxígeno (lo que puede indicar la presencia de óxidos).

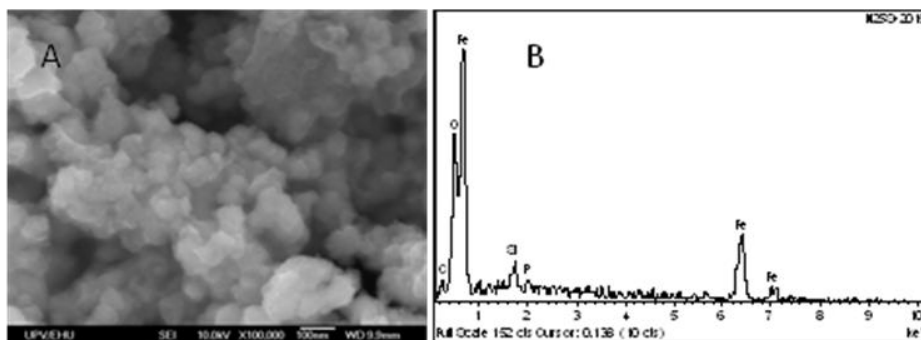


Figura 2.27. (A) Micrografía de la muestra N25S obtenida mediante SEM. (B) EDX realizado mediante SEM de la muestra N25S.

El microscopio electrónico de transmisión reveló la falta de esfericidad de las nanopartículas, así como su morfología irregular (Figura 2.27 A y Figura 2.27 B), por lo que la determinación del tamaño de partícula se realizó de manera muy aproximada, oscilando entre 40 y 100nm (las nanopartículas más pequeñas no se

podieron tener en cuenta a la hora de determinar el tamaño de partícula puesto que no se podían aislar para la medida de los diámetros). En la imagen de TEM (Figura 2.28 A) se observa el núcleo de hierro, una parte de hierro y óxidos de hierro y finalmente, en la parte más externa se puede apreciar el recubrimiento de naturaleza polimérica alrededor de la nanopartícula. La capa de polímero tiene un espesor no homogéneo de entre 3 y 5 nm. Se aprecia una relativa dispersión, observándose separación entre las partículas a pesar de estar embebidas en la citada matriz (Figura 2.28 B, Figura 2.28 C, Figura 2.28 D). La falta de esfericidad de las nanopartículas puede ofrecer menos área superficial que en el caso de las nanopartículas esféricas, pero la cantidad de superficie no siempre representa la verdadera cantidad de sitios disponibles para la reacción, ya que el tipo de hierro que se utilice, las impurezas que este contenga, etc., pueden afectar a la reactividad de las nanopartículas.

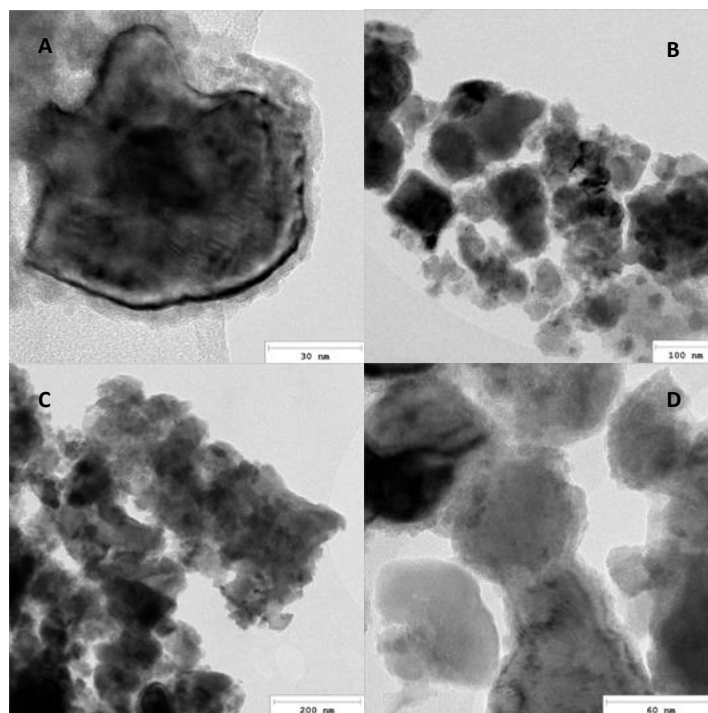


Figura 2.28. Micrografías de TEM de la muestra N25S a diferentes aumentos. (A) Micrografía de TEM de una nanopartícula de la muestra N25S. (B) Micrografía de TEM realizada a la muestra N25S. (C) Imagen de TEM de otra región de la muestra N25S. (D) Imagen de TEM de la muestra N25S.

El análisis de los ciclos de histéresis (Figura 2.29) permitió calcular la M_s , cuyo valor fue de $128,62 \text{ emu g}^{-1}$; valor cercano al valor de M_s característico del hierro macroscópico (150 emu g^{-1}), lo que reveló un alto contenido en hierro de las nanopartículas N25S.

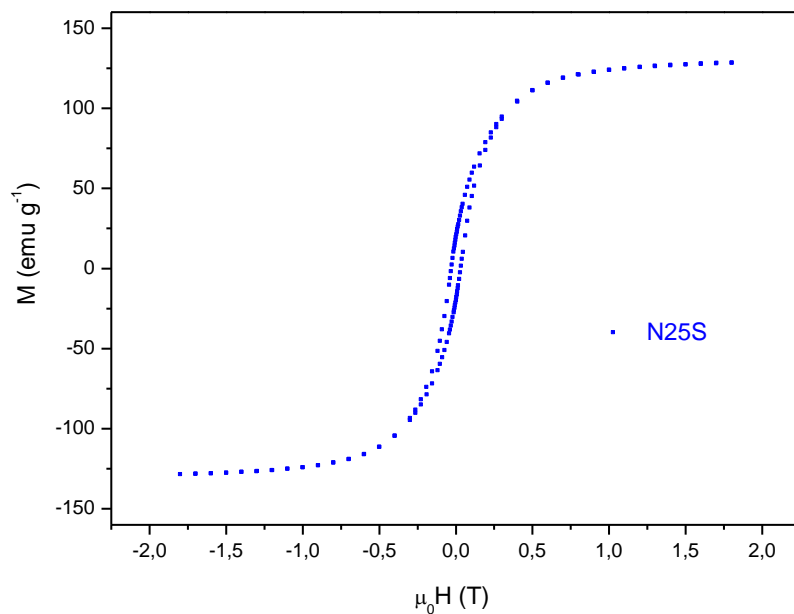


Figura 2.29. Ciclo de histéresis de la muestra N25S obtenido mediante VSM.

El difractograma de rayos X (Figura 2.30) mostró una señal intensa correspondiente con la señal característica del hierro cristalino bcc, confirmando los resultados obtenidos a través de la Ms, detectándose también la presencia de magnetita en el difractograma.

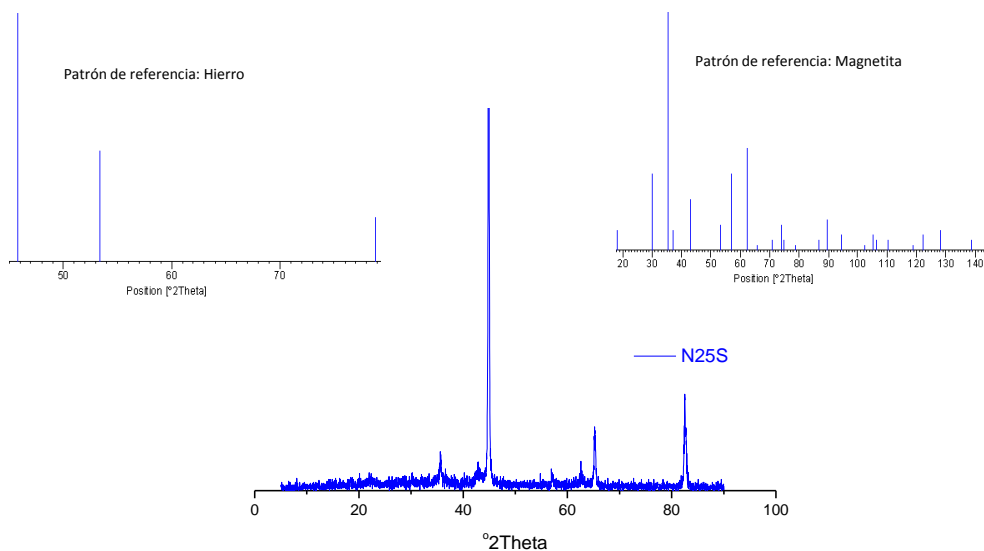


Figura 2.30. Difractograma de rayos X de la muestra N25S y difractogramas característicos del hierro y la magnetita.

En lo que se refiere a las micropartículas, según puede observarse en las micrografías de la Figura 2.31, la morfología de los tres tipos de micropartículas presenta notables diferencias. Por un lado, mientras que las mAlfa muestran gran esfericidad (Figura 2.31 a), las mXH-4 son irregulares (Figura 2.31 d) apreciándose gran cantidad de agregados en esta muestra. En el caso de las mCleanit, la morfología es predominantemente no esférica (Figura 2.31 g, h, i), presentando gran variedad de formas y tamaños.

La morfología y tamaño de las micropartículas, al igual que ocurre con las nanopartículas, ejerce una influencia significativa en términos de reactividad, proporcionando la morfología esférica una mayor área reactiva. Una mayor superficie por Kg de producto permitiría reducir la cantidad de producto a emplear por volumen de tierra o efluente a descontaminar. Sin embargo, la cantidad de superficie no siempre representa la verdadera cantidad de sitios disponibles para la reacción, ya que el tipo de hierro que se utilice, las impurezas que este contenga, etc., pueden afectar, del mismo modo, a la reactividad [2].

El tamaño de partícula es un parámetro relevante en la descontaminación de suelos mediante hierro cerovalente, afectando a la difusión a través del medio poroso que se verá favorecida por tamaños de partícula más pequeños.

Las micrografías de SEM de las partículas mAlfa reflejan una morfología esférica para estas partículas (Figura 2.31 a). El diámetro de las partículas oscila entre 267nm y 10 μm partículas siendo el diámetro medio de $1,5 \mu\text{m} \pm 1,2 \mu\text{m}$ y fue determinado a partir de la medida del diámetro de 211 partículas. Las micrografías de las micropartículas mAlfa se caracterizan por la gran dispersión de las partículas (Figura 2.31 a y Figura 2.31 b).

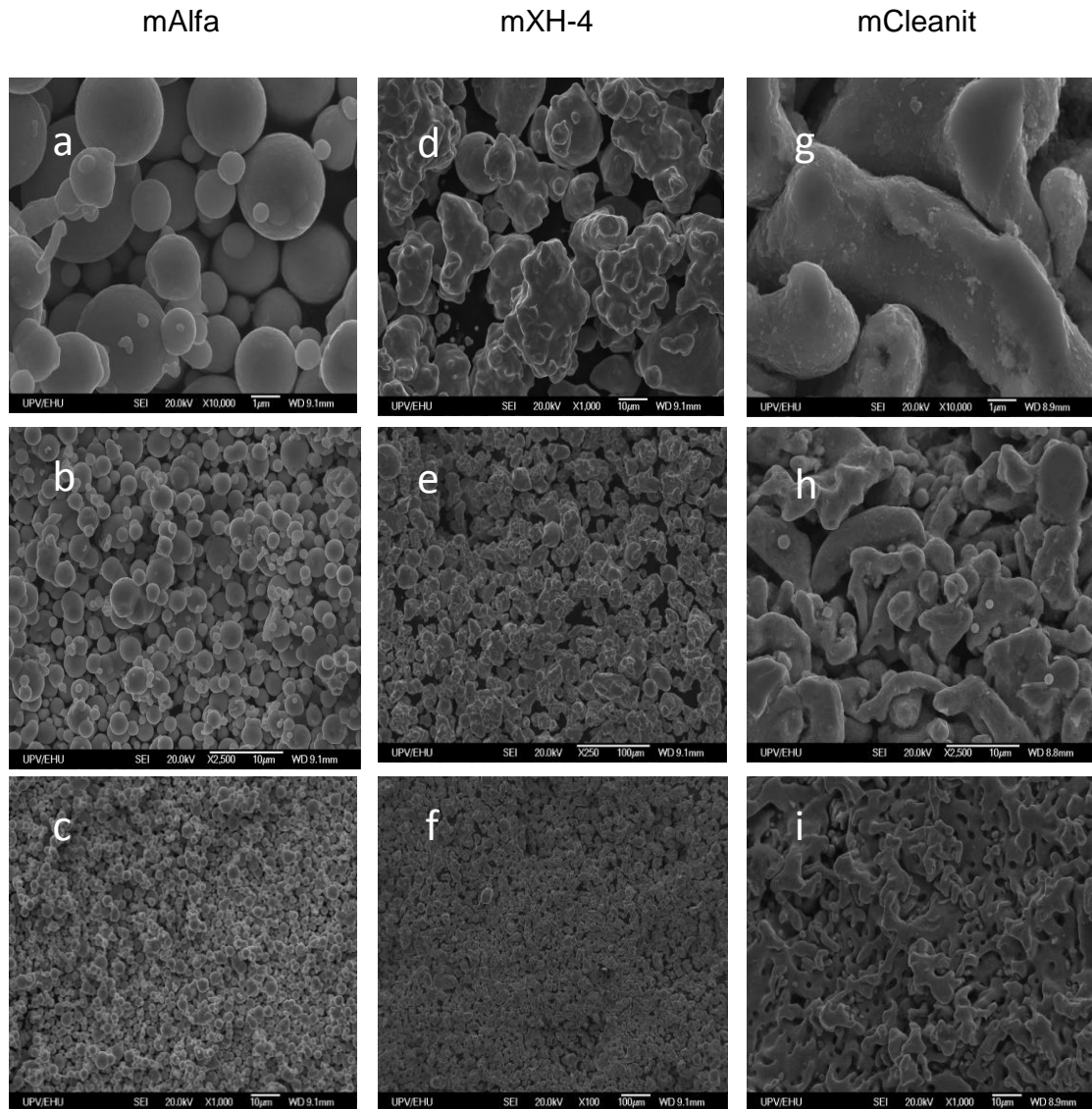


Figura 2.31. Micrografías de mAlfa a diferentes aumentos: (a) 10000 aumentos, (b) 2500aumentos, y (c) 1000 aumentos; micrografías de la muestra mXH-4 a diferentes aumentos: (d) 1000 aumentos, (e) 250 aumentos, y (f) 100 aumentos; y micrografías de mCleanit a diferentes aumentos: (g) 10000 aumentos, (h) 2500 aumentos, e (i) 1000 aumentos.

En el caso de las micropartículas mFe-ZVI-40M y mFe-ZVI-3M (Figura 2.32), la morfología de las micropartículas es predominantemente no esférica para los dos tipos de micropartículas, apreciándose a simple vista un cierto grado de dispersión entre las partículas de ambas muestras. En ambos casos la morfología es irregular presentando gran variedad de formas y tamaños. Las imágenes revelan que las partículas de la muestra mFe-ZVI-40M (Figura 2.32 a, b, c) son de mayor tamaño que las de la muestra mFe-ZVI-3M (Figura 2.32 d, e, f).

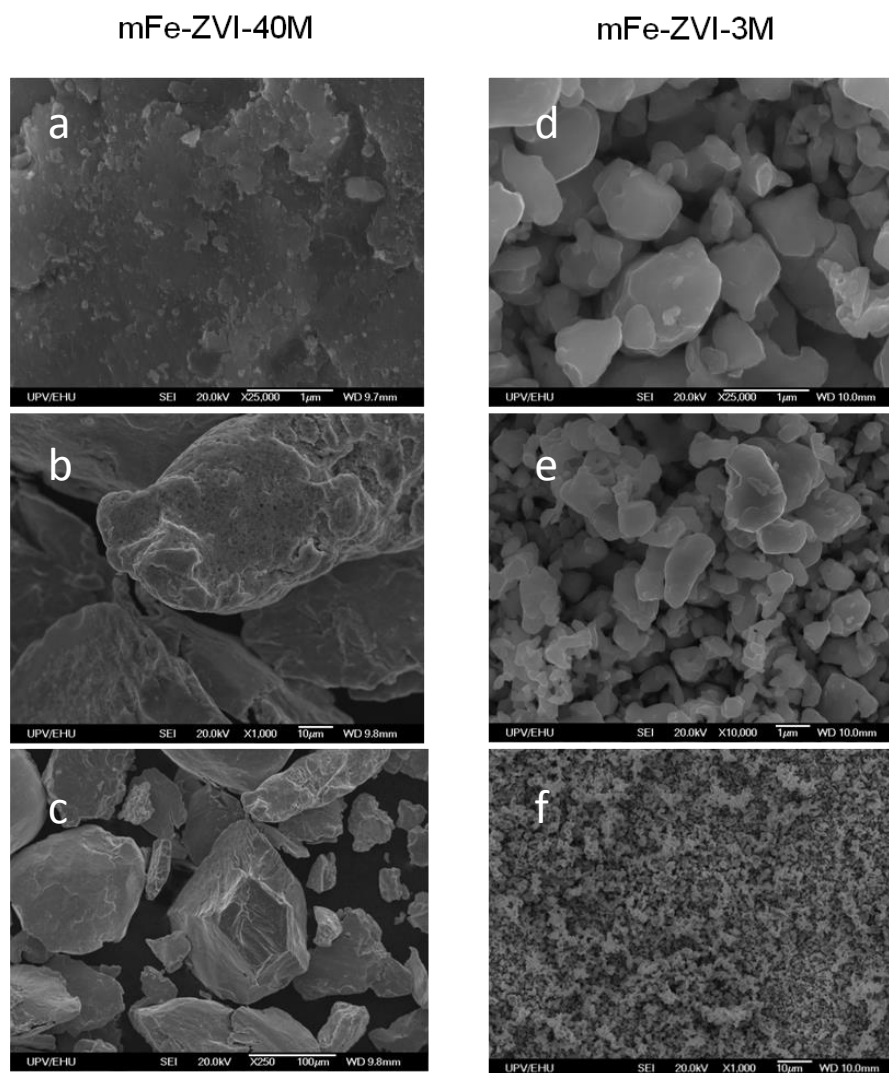


Figura 2.32. Micrografías de mFe-ZVI-40M a diferentes aumentos: (a) 25000 aumentos, (b) 1000 aumentos, y (c) 250 aumentos; y micrografías de mFe-ZVI-3M a diferentes aumentos: (d) 25000 aumentos, (e) 10000 aumentos, y (f) 1000 aumentos.

Las cinco muestras de micropartículas muestran una morfología y dispersión diferente, siendo las mAlfa las que presentan mayor esfericidad y mayor grado de dispersión. Este hecho, a priori, puede favorecer una mayor reactividad de las mAlfa con respecto a las otras micropartículas.

Los difractogramas de las tres muestras mostraron 3 máximos de difracción que corresponden a hierro Im-3m. Los análisis de DRX mostraron una señal de gran intensidad correspondiente al hierro, observándose las señales de mayor intensidad para las mAlfa (Figura 2.33). Ninguna de las muestras de micropartículas presentó señales de óxidos de hierro, como ocurría en el caso de las nanopartículas comerciales N25S.

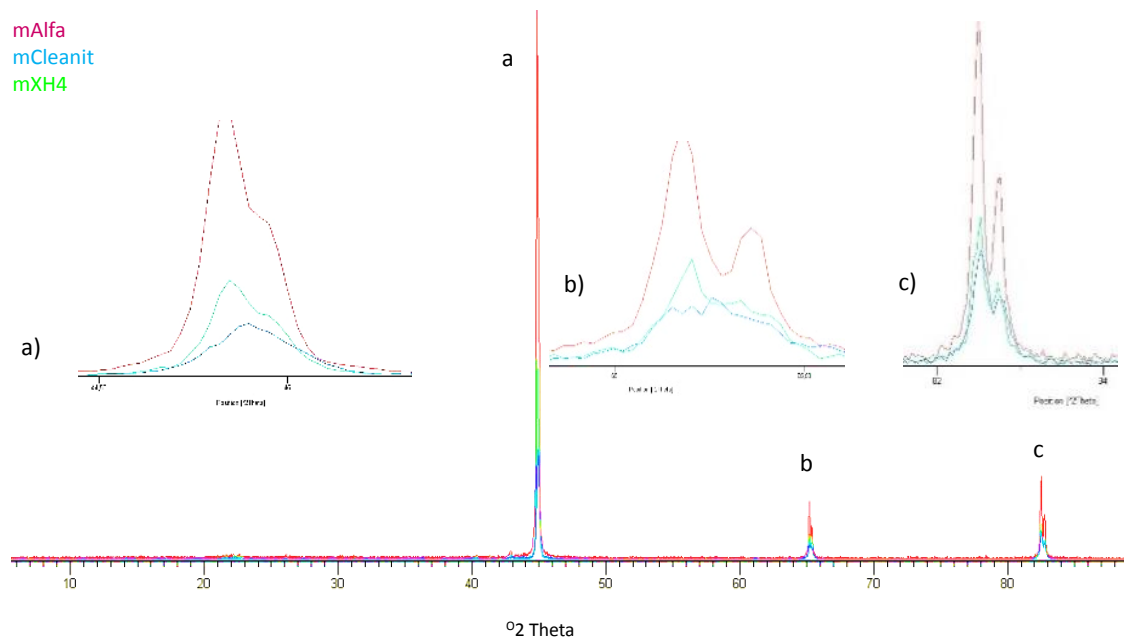


Figura 2.33. Difractograma de rayos X obtenido para las micropartículas mAlfa, mXH-4 y mCleanit.

La técnica de DRX ofrece la posibilidad de estimar la dimensión media del cristal (en Amstrongs) en la dirección perpendicular al plano de reflexión a través de la ecuación de Scherrer. Esta ecuación es de utilidad para tamaños de partícula (realmente tamaños de cristal) inferiores a 10000 Å (1µm).

Ecuación de Scherrer (ec. 2.2):

$$\tau \text{ (promedio (en } \text{\AA}))} = K \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde K es una constante denominada "factor de forma" y su valor depende de la forma de las partículas, tomando el valor de 0,89 para partículas teóricamente esféricas. β es el ensanchamiento neto del pico de difracción expresado en radianes de 2θ y se puede determinar por diferencia entre la anchura del pico experimental y la anchura instrumental que, para el difractómetro PANalytical Xpert es del orden de $0,09^\circ 2\theta$ (para picos próximos a $30^\circ 2\theta$ o $0,095$ para picos próximos a $40^\circ 2\theta$). λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada (1,5418 Amstrongs, tubo de cobre).

Los resultados obtenidos para las diferentes micropartículas se muestran en la Tabla 2.19.

Tabla 2.19. Tamaño determinado para las micropartículas mAlfa, mXH4 y mCleanit a partir de sus difractogramas de rayos X.

Micropartícula	Tamaño
mAlfa	4090 Amstrongs (409 nm; 0,409 μm)
mXH4	2603 Amstrongs (260,3nm; 0,260 μm)
mCleanit	944 Amstrongs (94,4 nm; 0,094 μm)

Teniendo en cuenta los diámetros, determinados mediante el programa Image J a partir de las micrografías de SEM obtenidas para las mAlfa, los resultados no son concordantes, probablemente porque existen otros efectos que hay que tener en cuenta como las microtensiones de la muestra, que contribuyen a ensanchar los máximos de difracción, y que para aplicar la ecuación de Scherrer no se han tenido en cuenta, ya que se ha realizado una aproximación asumiendo que todo el ensanchamiento de los picos se debe al tamaño del cristalito. Por tanto, se considera esta aproximación no válida y se descarta esta vía para la estimación de los tamaños de partícula de muestras con éstas características.

Las muestras Fe-ZVI-40M y Fe-ZVI-3M se determinaron en las mismas condiciones que las anteriores obteniéndose una señal más intensa de hierro para la muestra Fe-ZVI-3M (Figura 2.34).

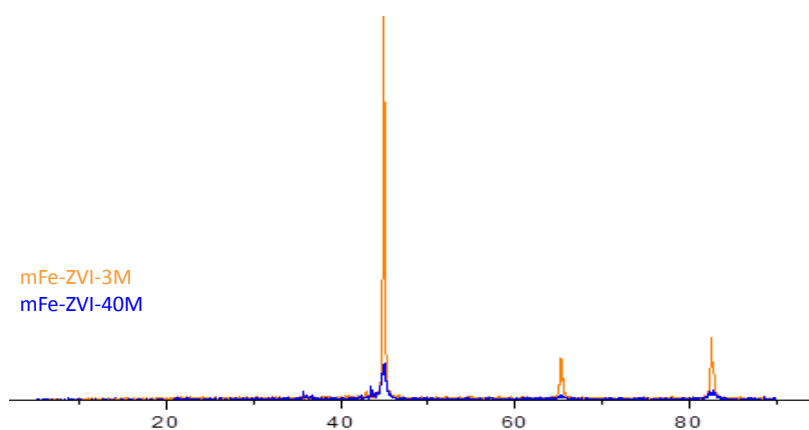


Figura 2.34. Difractograma de rayos X determinado para las muestras de micropartículas Fe-ZVI-40M y Fe-ZVI-3M.

Los ciclos de histéresis de las muestras de micropartículas (Figura 2.35) mostraron un campo coercitivo (anchura del ciclo) prácticamente nulo en todas ellas, lo que concuerda con comportamiento superparamagnético de las muestras. El valor de la M_s de las muestras mAlfa y mXH-4 (209 y 207 emu g^{-1} respectivamente) revelaron

un alto contenido en hierro para las dos muestras, lo que coincide con los resultados obtenidos por DRX para las mismas muestras.

La Ms de las muestras mFe_ZVI-3M (198 emu g^{-1}), mFe_ZVI_40M (169 emu g^{-1}) y mCleanit (185 emu g^{-1}) también fue elevada, reafirmando el alto contenido en hierro de esas muestras revelado por los análisis de DRX.

Los ciclos de histéresis de las cinco muestras de micropartículas difieren del ciclo determinado para las nanopartículas N25S (Figura 2.35) mostrando las nanopartículas un Hc más ancho, probablemente debido a la influencia del tamaño de partícula.

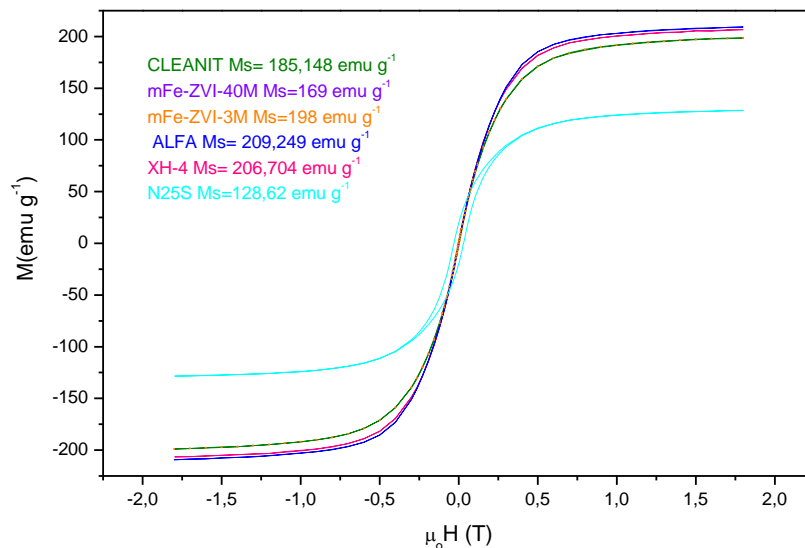


Figura 2.35. Ciclos de histéresis de las mAlfa, mXH-4, mCleanit y N25S, mFe-ZVI-40M y mFe-ZVI-3M.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, las partículas que presentaron una combinación óptima en cuanto a morfología, dispersión, y contenido en hierro cerivalente fueron las mAlfa, por lo que cabe esperar que sean más reactivas que el resto de micropartículas. Ninguna de las muestras de micropartículas presenta óxidos de hierro. Sin embargo, su dispersión no es elevada y su morfología es heterogénea. En cuanto a las nanopartículas N25S, aunque presentan difractogramas con señales compatibles con óxidos de hierro, también se puede observar una señal intensa correspondiente a hierro cerivalente. Además, su tamaño nanométrico aporta una mayor área reactiva empleando la misma cantidad de producto.

2.4. Bibliografía

1. Adusei-Gyamfi, J.; Acha, V. Carriers for nano zerovalent iron (nZVI): synthesis, application and efficiency. *RSC Adv.* 2016, 6, 91025-91044, doi:10.1039/C6RA16657A.
2. Jiang, D.; Zeng, G.; Huang, D.; Chen, M.; Zhang, C.; Huang, C.; Wan, J. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environ. Res.* 2018, 163, 217-227, doi:10.1016/j.envres.2018.01.030.
3. Li, X.; Elliott, D.W.; Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2006, 31, 111-122, doi:10.1080/10408430601057611.
4. Basiuk., V.A.B.E.V. *Green Processes for Nanotechnology*; Basiuk, V.A., Basiuk, E. V., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; ISBN 978-3-319-15460-2.
5. Cogswell, D.A.; Bazant, M.Z. Theory of Coherent Nucleation in Phase-Separating Nanoparticles. *Nano Lett.* 2013, 13, 3036-3041, doi:10.1021/nl400497t.
6. Steiner, S.A.; Baumann, T.F.; Bayer, B.C.; Blume, R.; Worsley, M.A.; MoberlyChan, W.J.; Shaw, E.L.; Schlögl, R.; Hart, A.J.; Hofmann, S.; et al. Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single- and Multiwall Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 12144-12154, doi:10.1021/ja902913r.
7. Chen, J.P.; Sorensen, C.M.; Klabunde, K.J.; Hadjipanayis, G.C. Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles. *Phys. Rev. B* 1995, 51, 11527-11532, doi:10.1103/PhysRevB.51.11527.
8. San Román, I.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Galdames, A.; Goiti, E.; Ocejo, M.; Moragues, M.; Alonso, R.M.; Vilas, J.L. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. *Chemosphere* 2013, 93, 1324-1332, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.050.
9. San Román, I.; Galdames, A.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Vilas, J.L.; Alonso, R.M. Effect of coating on the environmental applications of zero valent iron nanoparticles: the lindane case. *Sci. Total Environ.* 2016, 565, 795-803, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.034.

10. Saleh, N.; Kim, H.; Phenrat, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D.; Lowry, G. V. Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe⁰ Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns. *Environ. Sci. Technol.* 2008, *42*, 3349-3355, doi:10.1021/es071936b.
11. Comba, S.; Di Molfetta, A.; Sethi, R. A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers. *Water, Air, Soil Pollut.* 2011, *215*, 595-607, doi:10.1007/s11270-010-0502-1.
12. Eljamal, R.; Eljamal, O.; Maamoun, I.; Yilmaz, G.; Sugihara, Y. Enhancing the characteristics and reactivity of nZVI: Polymers effect and mechanisms. *J. Mol. Liq.* 2020, *315*, 113714, doi:10.1016/j.molliq.2020.113714.
13. Shin, H.; Yang, S.; Choi, J.; Chang, S.; Cho, M. Effect of interphase percolation on mechanical behavior of nanoparticle-reinforced polymer nanocomposite with filler agglomeration: A multiscale approach. *Chem. Phys. Lett.* 2015, *635*, 80-85, doi:10.1016/j.cplett.2015.06.054.
14. Sirk, K.M.; Saleh, N.B.; Phenrat, T.; Kim, H.J.; Dufour, B.; Ok, J.; Golas, P.L.; Matyjaszewski, K.; Lowry, G. V.; Tilton, R.D. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models. *Environ. Sci. Technol.* 2009, doi:10.1021/es803589t.
15. Hydutsky, B.W.; Mack, E.J.; Beckerman, B.B.; Skluzacek, J.M.; Mallouk, T.E. Optimization of Nano- and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 2007, *41*, 6418-6424, doi:10.1021/es0704075.
16. Phenrat, T.; Long, T.C.; Lowry, G. V.; Veronesi, B. Partial Oxidation ("Aging") and Surface Modification Decrease the Toxicity of Nanosized Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2009, *43*, 195-200, doi:10.1021/es801955n.
17. Kim, H.-J.; Phenrat, T.; Tilton, R.D.; Lowry, G. V. Fe⁰ Nanoparticles Remain Mobile in Porous Media after Aging Due to Slow Desorption of Polymeric Surface Modifiers. *Environ. Sci. Technol.* 2009, *43*, 3824-3830, doi:10.1021/es802978s.
18. Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D.; Lowry, G. V. Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron Nanoparticles to the Oil/Water Interface. *Nano Lett.* 2005, *5*, 2489-2494, doi:10.1021/nl0518268.

19. Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Zhang, W.-X.; Wang, H.P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2007, 308, 60-66, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.05.029.
20. Cirtiu, C.M.; Raychoudhury, T.; Ghoshal, S.; Moores, A. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011, 390, 95-104, doi:10.1016/j.colsurfa.2011.09.011.
21. Chen, H.; Luo, H.; Lan, Y.; Dong, T.; Hu, B.; Wang, Y. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* 2011, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.089.
22. Tian, H.; Liang, Y.; Yang, D.; Sun, Y. Characteristics of PVP-stabilised NZVI and application to dechlorination of soil-sorbed TCE with ionic surfactant. *Chemosphere* 2020, 239, 124807, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124807.
23. Liang, B.; Xie, Y.; Fang, Z.; Tsang, E.P. Assessment of the transport of polyvinylpyrrolidone-stabilised zero-valent iron nanoparticles in a silica sand medium. *J. Nanoparticle Res.* 2014, doi:10.1007/s11051-014-2485-0.
24. Sakulchaichoen, N.; O'Carroll, D.M.; Herrera, J.E. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles. *J. Contam. Hydrol.* 2010, 118, 117-127, doi:10.1016/j.jconhyd.2010.09.004.
25. He, F.; Zhao, D.; Liu, J.; Roberts, C.B. Stabilization of Fe-Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 29-34, doi:10.1021/ie0610896.
26. He, F.; Zhang, M.; Qian, T.; Zhao, D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 334, 96-102, doi:10.1016/j.jcis.2009.02.058.
27. He, F.; Zhao, D. Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6216-6221, doi:10.1021/es0705543.

28. Comba, S.; Sethi, R. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Res.* 2009, *43*, 3717-3726, doi:10.1016/j.watres.2009.05.046.
29. Tiraferri, A.; Chen, K.L.; Sethi, R.; Elimelech, M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, *324*, 71-79, doi:10.1016/j.jcis.2008.04.064.
30. Xue, D.; Sethi, R. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 2012, *14*, 1239, doi:10.1007/s11051-012-1239-0.
31. Sakai, K. Determination of pore size and pore size distribution. *J. Memb. Sci.* 1994, *96*, 91-130, doi:10.1016/0376-7388(94)00127-8.
32. Liu, Z.L.; Wang, H.B.; Lu, Q.H.; Du, G.H.; Peng, L.; Du, Y.Q.; Zhang, S.M.; Yao, K.L. Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, *283*, 258-262, doi:10.1016/j.jmmm.2004.05.031.
33. Hou, J.G.; Wang, Y.; Xu, W.; Zhang, S.Y.; Jian, Z.; Zhang, Y.H. Synthesis and characterization of Ag-C60 nanostructure film. *Appl. Phys. Lett.* 1997, *70*, 3110-3112, doi:10.1063/1.119106.
34. Wei-xian, Z. Nanoscale iron particles: Synthesis and characterization. *Abstr. Pap. 227th ACS Natl. Meet.* 2004.
35. Abbasi Kajani, A.; Bordbar, A.-K. Biogenic magnetite nanoparticles: A potent and environmentally benign agent for efficient removal of azo dyes and phenolic contaminants from water. *J. Hazard. Mater.* 2019, *366*, 268-274, doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.111.
36. Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, N. Colloidal palladium protected with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadiene. *React. Polym. Ion Exch. Sorbents* 1985, *3*, 127-141, doi:10.1016/0167-6989(85)90055-8.
37. Toshima, N.; Yonezawa, T.; Harada, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. The Polymer-Protected Pd-Pt Bimetallic Clusters Having Catalytic Activity for Selective Hydrogenation of Diene. Preparation and EXAFS Investigation on the Structure. *Chem. Lett.* 1990, *19*, 815-818, doi:10.1246/cl.1990.815.

Capítulo 3

Degradación de Lindano usando nZVI modificadas

“La teoría es algo bueno, pero un buen experimento queda para siempre”.

Kapista

Capítulo 3

Degradación de Lindano usando nZVI modificadas

3.1. Introducción

Lindano es el nombre con el que se conoce al isómero gamma del compuesto 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (HCH). Es un compuesto con propiedades insecticidas de gran persistencia en el medio ambiente. El lindano se comercializó en diferentes formatos como insecticida de amplio espectro, principalmente para aplicaciones relacionadas con la agricultura, para el tratamiento de los árboles y la madera y para el tratamiento de ectoparásitos en aplicaciones veterinarias y humanas [1]. La producción del lindano se extendió por varios países entre la década de 1950 a 1990, prolongándose hasta el 2000 para algunos países.

El desconocimiento acerca de su peligrosidad y la falta de mecanismos de gestión para los residuos generados, originó el vertido indiscriminado del lindano y de los residuos generados en su producción, lo que provocó un problema grave de contaminación a nivel global, representando un serio riesgo ya que sus residuos permanecen todavía en el medio ambiente.

3.1.1. Alcance e impacto de la contaminación por lindano

El consumo de lindano a nivel mundial desde los inicios de su fabricación hasta el año 2000 fue de, aproximadamente, un total de 600000 toneladas según la Asociación Internacional de HCH y Pesticidas, de las cuales se estima que 290000 toneladas fueron usadas en Europa para aplicaciones agrícolas [2], comercializándose en concentraciones variables y en diversos formatos como concentrados emulsionables, concentrados fluidos, polvo humectable, líquidos bajo presión, polvo, fumígenos y líquido listo para empleo, lo que originó el vertido de estos productos en el aire, agua y suelo [3]. El alcance real de la distribución de la contaminación se desconoce, dada la escasez de registros en relación al vertido de este contaminante en su etapa de producción y uso. Los residuos de este plaguicida se esparcieron por diferentes puntos de la geografía, sin que en muchos casos se conozca la cantidad depositada y las condiciones en que se realizaron [2]. La recopilación de datos de las áreas afectadas por lindano y sus isómeros, es una labor que se ha llevado a cabo mediante la elaboración de diferentes informes basados, en muchos casos, en datos recopilados a través de cuestionarios a los agentes implicados en los diferentes países. Algunos de los países productores no han aportado datos, lo que dificulta la tarea de identificación del número de sitios contaminados. En la Figura 1 se muestran los países afectados por vertidos de lindano y una estimación de los residuos acumulados. En Europa [4] (Figura 3.1 A), son Francia, Alemania y Rumanía los países con más residuos acumulados entre los países que han aportado datos, y a nivel mundial (Figura 3.1B), Rusia es el país con más residuos de HCH acumulados. La cantidad de residuos almacenada en Reino Unido, Austria, Suiza, Croacia, Albania, Italia y Argentina es desconocida, por tanto, estos datos aportan una visión general del alcance y las dimensiones de la contaminación por lindano a nivel mundial, pero no aglutinan los datos correspondientes a todas las áreas en las que se han realizado vertidos incontrolados.

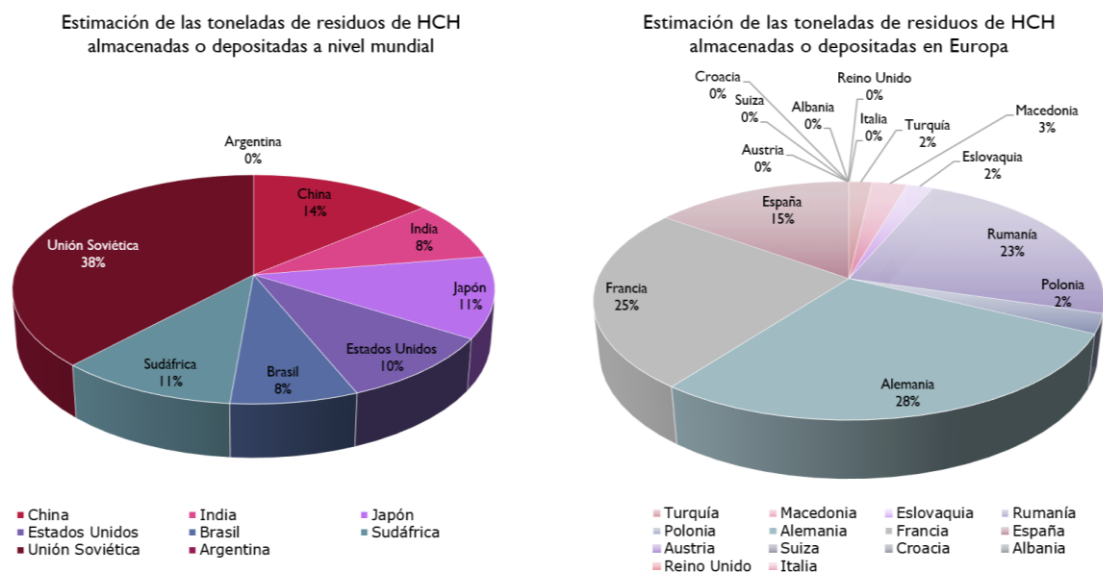


Figura 3.1. Estimación de las cantidades de residuos de HCH almacenados o depositados en diferentes países [4].

La Agencia de protección medioambiental de Estados Unidos (EPA) emitió un Estándar de registro para el lindano en 1985 que permitió, a partir de 1998, registrar la cancelación de un gran número de usos del lindano. De 2001 a 2002, prácticamente todos los usos de lindano se prohibieron, excepto los destinados al tratamiento de semillas de cebada, maíz, avena, centeno, sorgo y trigo. A partir de 2008 se prohibió su uso y en 2009 fue incluido, junto con algunos de sus isómeros, en la Convención de Estocolmo como uno de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) que cumplen los criterios establecidos en su anexo D (persistencia, toxicidad, capacidad de viajar a largas distancias y capacidad de acumularse en tejidos grasos) [3–6].

3.1.2. Toxicidad

La toxicidad del lindano ha sido reconocida internacionalmente a través de la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC), que ha clasificado el lindano como cancerígeno del grupo 1 (sustancia o mezcla que presenta evidencia de riesgo de carcinogenicidad para los seres humanos) [7].

Efectos sobre la salud humana y principales vías de exposición

La acumulación de lindano afecta, principalmente, al sistema nervioso causando efectos neurotóxicos; también puede causar toxicidad hepática y renal, y puede actuar como un disruptor endocrino [8]. En los seres humanos, los efectos de una exposición aguda a altas concentraciones pueden ir desde irritaciones cutáneas leves a mareos, dolores de cabeza, diarrea, náuseas, vómitos e incluso convulsiones y muerte [9]. También se han reportado efectos respiratorios, cardiovasculares, hepáticos y endocrinos, además de alternaciones hematológicas, tras una exposición laboral crónica al γ -HCH en instalaciones de producción [8].

La exposición se puede dar por la ingestión de alimentos y agua contaminados o por inhalación, de forma que el lindano puede acumularse en los tejidos grasos y permanecer en ellos por un período de tiempo indeterminado [10,11]. Además, el tratamiento de semillas con lindano constituye una de las principales fuentes de contaminación del suelo, agua y alimentos. Así, la ingestión de plantas cultivadas a partir de semillas tratadas o de agua potable en áreas donde se sembraron semillas tratadas o la ingesta de carne procedente de ganado alimentado con granos cultivados a partir de semillas tratadas con lindano constituyen una de las principales vías de exposición.

El empleo de lindano en forma de fumígenos o polvos, unido a la volatilización producida desde el aire o el agua contaminados, genera una fuente de contaminación del aire que constituye una vía de exposición por inhalación, que puede ser de largo alcance por difusión del contaminante a través de la atmósfera.

La peligrosidad del lindano y sus isómeros radica, en gran medida, en su persistencia en el medio ambiente, consecuencia de su capacidad de bioacumularse en organismos vivos. La capacidad de una sustancia para bioacumularse viene descrita mediante el factor de bioconcentración (FBC), que se calcula mediante el cociente entre la concentración de la sustancia en los tejidos y la concentración en el medio. $FBC > 1$ sugiere una alta capacidad de bioconcentración por parte de la sustancia implicada [12]. En la Tabla 3.1 se muestran los factores de bioconcentración calculados para el lindano y sus isómeros en el cuerpo humano y en animales acuáticos. Esta capacidad para bioconcentrarse reduce su disponibilidad para reaccionar con sustancias que puedan promover su degradación, lo que dificulta su eliminación.

Tabla 3.1. Factores de bioconcentración del lindano y sus isómeros.

	Isómeros HCH				Referencias	
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH		
Factores de Bioconcentración	FBC (tejidos grasos humanos)	20±8	527±140	19±9	8,5	[13]
	FBC (animales acuáticos)	2,6±0,5	2,9±0,3	2,5±0,4	-	[13]

3.1.3. Legislación actual sobre lindano

Actualmente no existe a nivel europeo una legislación específica relativa a la contaminación de lindano en suelos, si bien algunos de los estados miembros tienen su propia legislación para la protección del suelo en la que se incluyen valores límite para el lindano. En el caso de las aguas, sedimentos y alimentos, los límites establecidos por la Comisión Europea en 2005 [9] para la concentración de lindano se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Límites establecidos para la concentración del lindano por la Comisión Europea 2005.

Área	Concentración
Agua dulce	0,02 μgL^{-1}
Agua salada	0,002 μgL^{-1}
Sedimento agua dulce	2,4 μgKg^{-1} (peso húmedo)
Sedimento marino	0,24 μgKg^{-1} (peso húmedo)
Alimentos	61 μgKg^{-1} (mariscos)
Agua destinada al consumo humano	0,1 μgL^{-1}

3.1.4. Capacidad de transporte en el medio ambiente

La persistencia del lindano y su capacidad para bioacumularse y ser transportado a largas distancias favorecen su ubiquidad de manera que la exposición al lindano puede ser continua y prolongada en el tiempo. El lindano ha sido hallado en diferentes medios como el aire, las aguas superficiales, las aguas subterráneas, los sedimentos, el suelo, el hielo, los peces, la vida silvestre (se ha observado bioacumulación de lindano en la mayoría de grupos taxonómicos, desde plantas y algas hasta vertebrados) y los seres humanos [3,14].

La ubicuidad del lindano en el medio ambiente se debe a diferentes procesos físico-químicos y biológicos como la volatilización, biodegradación, metabolización, adsorción y bioconcentración, que promueven su difusión a través del agua, aire, suelo, plantas, animales, etc., hasta llegar a la cadena alimentaria.

La capacidad de transporte del lindano está estrechamente relacionada con la facilidad de esta sustancia para volatilizarse a la atmósfera [15]. Los parámetros que determinan la capacidad de volatilización de esta sustancia son la presión de vapor ($2,9 \cdot 10^{-3}$ Pa) [16] o la constante de la Ley de Henry ($0,130$ Pa $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) [17], que son parámetros dependientes de la temperatura. Así, los climas cálidos, a latitudes más bajas favorecen la evaporación a la atmósfera donde las sustancias químicas pueden ser transportadas a latitudes más altas. En las latitudes altas, las temperaturas frías favorecen la deposición atmosférica [18]. El medio acuático constituye otra de las vías preferentes de difusión del lindano, que estará determinada por su solubilidad en agua ($6,2-7,3$ mg L^{-1}) [19]. Este parámetro determinará la capacidad de difusión del lindano a través de las aguas y su lixiviabilidad, afectando al transporte a través del suelo y las aguas subterráneas. De esta manera, en lugares como en el País Vasco en el que inicialmente los vertidos se acumularon en el suelo, se ha identificado la presencia de lindano en el embalse de Oiola (Bizkaia) y en el río Zadorra (Álava), entre otros [20].

La facilidad para bioacumularse en los tejidos es debida a su elevada afinidad por los lípidos [21,22] que le permite bioconcentrarse con rapidez en microorganismos, invertebrados, peces, aves y mamíferos, de manera que la exposición humana puede producirse a través de cualquier ruta. En la Figura 3.2 se muestran los procesos vinculados al transporte del lindano en el medio ambiente.

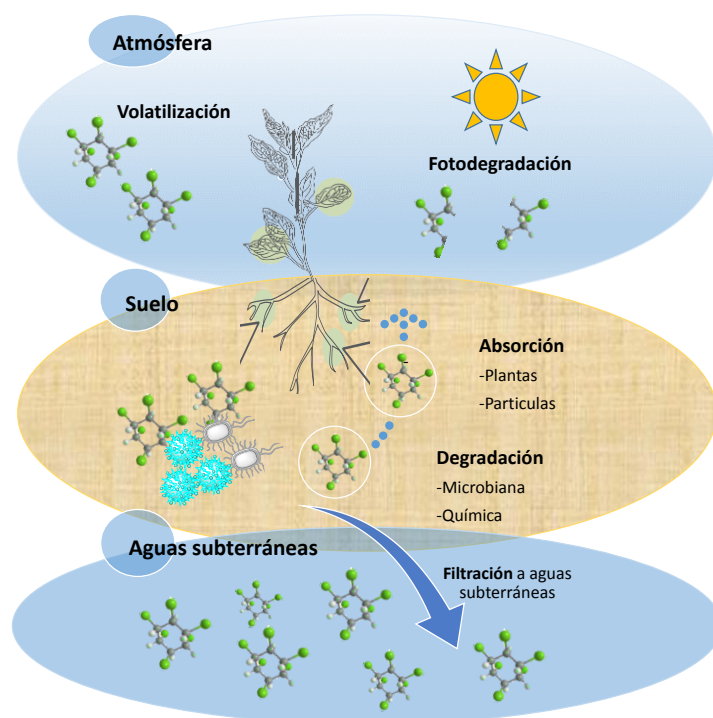


Figura 3.2. Difusión y transporte del lindano en el medio natural.

3.1.5. Síntesis de lindano

La síntesis del hexaclorociclohexano se lleva a cabo, de forma general, mediante la reacción de benceno con cloro en presencia de luz [22] tal y como se muestra en la Figura 3.3, obteniéndose un sólido amorfo de color marrón-grisáceo, con un olor característico a humedad, el 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (HCH). La mezcla de isómeros obtenida se refrigera, lo que conlleva que parte de los isómeros inactivos cristalicen. Estos cristales se retiran posteriormente, así como el exceso de benceno. El producto resultante es HCH fundido con un contenido medio de 40% del isómero gamma (HCH enriquecido). A través de una cristalización fraccionada se va purificando el compuesto en función de la solubilidad de los diferentes isómeros en metanol a 15-25°C. El metanol, enriquecido en HCH, se destila a 80-100°C y, tras un proceso de enfriamiento, se obtienen cristales del isómero gamma. El proceso se repite varias veces, reciclando constantemente los líquidos, lo que conduce a la obtención de un sólido con una pureza mínima del 99% en γ -HCH o lindano. El isómero γ -HCH es el único que posee propiedades insecticidas por lo que el resto de isómeros contaminados con los disolventes empleados constituyen, aproximadamente, un 80% de material residual no efectivo [23].

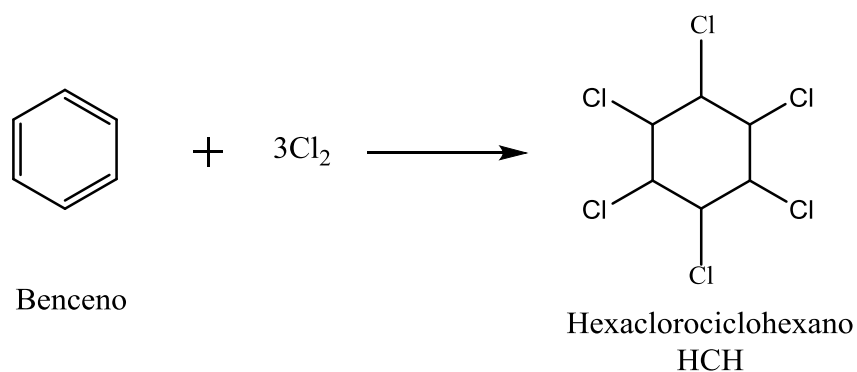


Figura 3.3. Reacción de formación del HCH.

A nivel industrial se conocen diversos métodos para la fabricación del lindano. La reacción se desarrolla disolviendo cloro en benceno y pasando ésta disolución por un tubo de iluminación con alto contenido de radiación ultravioleta (Figura 3.4). La reacción directa del benceno con cloro en presencia de luz ultravioleta produce la mezcla de diferentes isómeros de HCH junto con compuestos derivados del clorobenceno [23]. Se pueden emplear hipoclorito de sodio, tricloruro de boro, o peróxidos orgánicos cuya ruptura provee de radicales libres que pueden favorecer la activación de la reacción. Estos activadores en presencia de luz ultravioleta inducen un desplazamiento de la reacción de sustitución a un proceso de adición, aportando la energía necesaria para la homólisis de la molécula de cloro. El átomo de cloro formado crea un orbital común con los electrones de la molécula de benceno, lo que genera un radical libre de clorofenilo que puede colisionar con otro átomo de cloro o iniciar una cadena de reacciones de homólisis de otras moléculas de cloro [24]. Al formarse el diclorociclohexadieno, el proceso de cloración aditiva continúa, pero a una velocidad mayor, ya que dicha molécula se activa más fácilmente que el propio benceno. El proceso es exotérmico por lo que requiere del control de la temperatura y de algunos otros factores, como la presencia de hierro u otros materiales que pueden interferir en el desarrollo de la sustitución [25]. Finalmente, se retira el disolvente en exceso y se obtiene un producto más o menos solidificado compuesto por la mezcla de los diferentes isómeros, al que industrialmente se denomina "HCH técnico", y posee una composición variable de los diferentes isómeros. El HCH técnico se purifica para concentrar el isómero gamma, inicialmente, calentando y, posteriormente, se refrigera para lograr la cristalización de parte de los isómeros inactivos. Los cristales obtenidos se retiran, así como el exceso de benceno. El producto resultante es HCH fundido con un contenido medio de 40% del isómero gamma, denominándose el producto obtenido en esta etapa como "HCH enriquecido". A continuación, se sigue purificando la mezcla mediante una cristalización fraccionada en función de la diferencia en la

solubilidad de los isómeros, hasta obtener el isómero gamma. Tras un proceso de enfriamiento, se obtienen cristales del isómero gamma. El proceso conlleva un escaso rendimiento de producción (por cada kilogramo de lindano se producen 9 o 10 kilogramos de subproductos no útiles) [25] y, paralelamente, la cloración aditiva de monoclora y diclorobencenos formados en la reacción genera una serie de subproductos como bencenos y fenoles parcialmente clorados, además de heptaclorociclohexano y octoclorociclohexano [26].

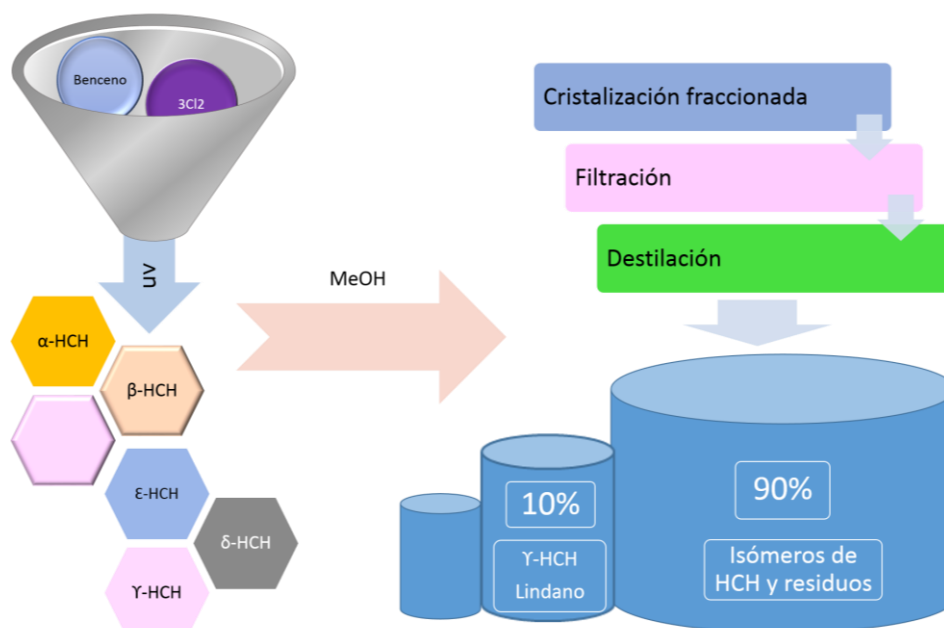


Figura 3.4. Esquema del proceso productivo del lindano.

3.1.6. Estructura del lindano

Los HCH son compuestos monocíclicos con seis átomos de carbono, cada uno de ellos enlazado a un átomo de cloro y otro de hidrógeno. Los átomos de cloro se pueden presentar en diferentes conformaciones espaciales. Así, el tamaño de los átomos de cloro, induce un impedimento estérico que no permite la rotación de los átomos de carbono, lo que provoca que las posiciones de los átomos de cloro e hidrógeno sean fijas, uno en posición ecuatorial y el otro en posición axial [1,26].

Las combinaciones de la orientación espacial de los átomos de cloro e hidrógeno de cada uno de los átomos de carbono con respecto al eje y al plano ecuatorial dan lugar a los diferentes isómeros. De los 17 estereoisómeros posibles del HCH, existen algunas conformaciones preferentes en base a su estabilidad. Así, de todas las posibles estructuras de HCH, únicamente ocho presentan la configuración tipo silla [24,26], de las cuales cinco son las de mayor estabilidad.

Los cinco isómeros mayoritarios son (Figura 3.5) el α -HCH en dos formas enantioméricas (+) α -HCH y (-) α -HCH, y los isómeros β -HCH, γ -HCH, δ -HCH y ε -HCH. Su proporción en la mezcla varía de 53%–70% para el caso de α -HCH, de 3%–14% para el isómero β -HCH, 11%–18% para γ -HCH, 6%–10% para δ -HCH y 3%–5% para el isómero conformacional ε -HCH. La configuración de los átomos de cloro en el isómero γ -HCH (tres átomos de cloro en posición axial) aporta sitios reactivos de manera que repercute directamente en la estabilidad de la molécula [13].

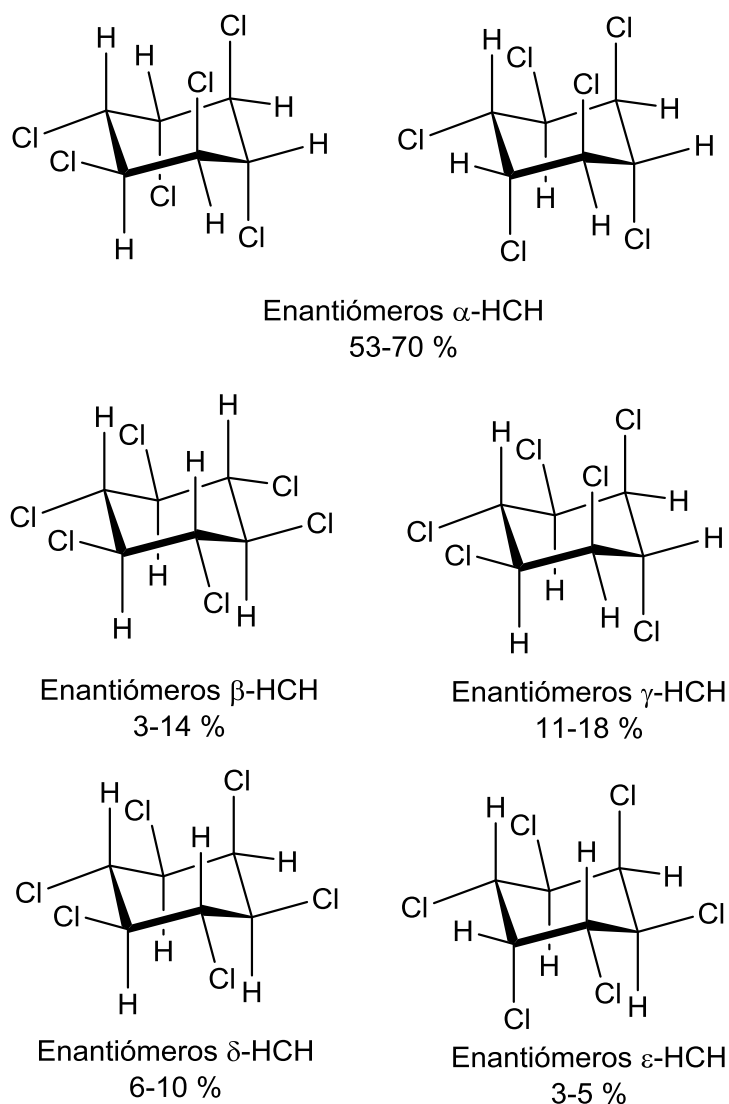


Figura 3.5. Estructura de los isómeros α , β , γ , δ y ε y porcentaje de cada isómero en la mezcla de HCH.

El lindano en su estado puro es inodoro y posee una elevada densidad, es estable a la acción de la luz, el calor o la oxidación [19]. Además, posee una estabilidad

térmica elevada, gracias a sus enlaces C-C, C-H y C-Cl. Sin embargo, esta sustancia se descompone en contacto con superficies calientes o llamas, formando gases tóxicos y corrosivos como el fosgeno y el cloruro de hidrógeno. Además, se descompone en contacto con bases, produciendo triclorobenceno, o en contacto con el polvo de acero, aluminio y zinc. El punto de ebullición es variable y, a presión atmosférica, el punto de fusión es elevado, especialmente en el caso del isómero β -HCH (309-310 °C), mientras que el isómero γ -HCH presenta los valores más bajos (112-113 °C). En la Tabla 3.3 se resumen algunas de las propiedades más relevantes de los isómeros de HCH.

Tabla 3.3. Propiedades físico-químicas de los isómeros de HCH.

	ISÓMEROS HCH				REF.	
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH		
Densidad (kg l⁻¹)	1,87	1,89	1,85	–	[19]	
Punto ebullición (°C)	288	60	323	60	[19]	
Punto fusión (°C)	157-160	309-310	112,5	138-139	[17]	
Presión de vapor (Pa, 20 °C)	5,3 10 ⁻³	4,3 10 ⁻³	2,9 10 ⁻³	2,3 10 ⁻³	[16]	
Constante de la ley de henry (Pa m³ mol⁻¹)	0,870	0,120	0,130	0,073	[17]	
Solubilidad en agua (mg L⁻¹)	10	5	7,3	10	[19]	
	1,6	0,32	6,2	9,0	[16]	
Acetona	139	103	435	711	[27]	
Éter	62	18	208	354	[27]	
Metanol	23	16	74	273	[27]	
Solubilidad en disolventes orgánicos (g L⁻¹)	Tolueno	90	21	416	[27]	
	Log K _{ow}	3,8	3,78	3,61-3,72	4,14	[19]
	Log K _{oc}	3,0-3,57	3,57	3,57	3,8	[28]
	Log K _{oa}	7,25	8,09	7,88-7,99	8,66	[17], [29], [20]

La presión de vapor (Pa, 20°C) (Tabla 3.3) es baja y de un orden similar para los cuatro isómeros, lo que le confiere una baja volatilidad a la temperatura de 20 °C.

La solubilidad en agua es relativamente baja, oscilando entre 5 y 10 mg L⁻¹ [19] y 0,32 y 9 mg L⁻¹ [16] según el autor, en comparación con la solubilidad de los isómeros en disolventes orgánicos como acetona, éter, metanol o tolueno, en los que alcanza valores de hasta 711 g L⁻¹ para el caso del isómero δ -HCH en acetona.

Un parámetro importante a la hora de evaluar el transporte del lindano es la constante de Henry. El cálculo de la constante de Henry para una sustancia se basa en la determinación del equilibrio de esa sustancia en disolución y en fase vapor, midiéndose el potencial de la sustancia para perderse por evaporación. Un valor elevado de la constante de Henry indicaría un potencial elevado para volatilizarse del suelo húmedo, difundiéndose con mayor facilidad a través de la atmósfera, mientras que un valor bajo de la constante de Henry indicaría un mayor potencial de lixiviabilidad lo que favorecería su transporte a través de medios acuáticos. En el caso de los isómeros de HCH (Tabla 3.3), es el lindano o γ -HCH el que presenta un mayor valor de este parámetro (0,130 Pa m³ mol⁻¹), seguido del isómero β -HCH (0,120 Pa m³ mol⁻¹), siendo ambos valores bajos.

Una de sus propiedades más relevantes de cara a su difusión a través del agua, es la solubilidad (Tabla 3.3), la cual viene determinada por las constantes de reparto que son, generalmente, mayores que las de los demás isómeros de HCH, variando en función de la temperatura (7,3 ppm a 25 °C a 12 ppm a 35 °C y 14 ppm a 45 °C). Una solubilidad elevada conlleva una mayor movilidad del lindano y sus isómeros para difundirse a través del medio acuoso, pudiendo pasar de las fracciones más superficiales del suelo a través del agua intersticial, a las aguas subterráneas de manera que su alcance puede ser ilimitado. En general, la solubilidad de todos los isómeros de HCH aumenta en disolventes orgánicos, estando el coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}) para este tipo de compuestos entre 3,6 y 4,1. Valores de K_{ow} mayores que uno indican una mayor afinidad de la sustancia por adherirse a la materia orgánica y, por tanto, la sustancia será menos móvil en entornos con gran cantidad de materia orgánica, mientras que valores por debajo de 1 indican una mayor hidrofilia.

El coeficiente de adsorción en la materia orgánica del suelo (K_{oc}) (Tabla 3.3) determina la afinidad de una sustancia química para adsorberse en la materia orgánica del suelo, siendo un indicativo del potencial de adsorción de la sustancia en el suelo y de su persistencia. Valores elevados de esta constante indican una mayor acumulación de la sustancia.

Las propiedades físico-químicas determinan el comportamiento del lindano y sus isómeros en el medio natural influyendo en los diferentes procesos

medioambientales (Tabla 3.4). Así, los procesos de hidrólisis y la movilidad del HCH se ven afectados por la solubilidad. El coeficiente de reparto octanol/agua determina la capacidad de bioconcentrarse en las células y los tejidos y, además, es un indicativo de su potencial de adsorción a las fases de naturaleza lipídica [21,30]. La volatilidad del lindano y los demás isómeros del HCH está determinada por su presión de vapor y por la constante de la Ley de Henry, parámetros dependientes de la temperatura. Así mismo, el coeficiente de reparto octanol/carbono orgánico (K_{oc}) determina la capacidad de adsorción a la materia orgánica del suelo.

Tabla 3.4. Relación entre las propiedades físico-químicas y los procesos a los que afectan en el medio ambiente.

Propiedades físico químicas	Procesos afectados
<i>Hidrosolubilidad</i>	Hidrólisis, movilidad
<i>Coefficiente de reparto octanol/agua</i>	Bioconcentración y potencial de adsorción
<i>Presión de vapor</i>	Volatilidad
<i>Constante de la Ley de Henry</i>	Volatilidad
<i>Coefficiente de absorción en la materia orgánica</i>	Adsorción en el suelo

3.1.7. Eliminación del lindano

Mecanismos de eliminación

El lindano ha sido reconocido como uno de los contaminantes de gran persistencia en el medio natural, si bien las interacciones con los distintos agentes presentes en el medio pueden promover su degradación a través de tres vías principales, la fotólisis, la hidrólisis en los medios acuáticos y la degradación impulsada por la biota microbiana [31,32]. Uno de los factores que influyen de manera determinante en su persistencia es su estabilidad frente a la luz, la cual dificulta la degradación mediante fotólisis directa. La molécula de lindano no es fácilmente hidrolizable, por lo que es estable durante largos períodos de tiempo en entornos acuáticos, especialmente a pH neutro. En la Tabla 3.5, se muestra el valor de semivida o semidesintegración determinado para el lindano en diferentes entornos acuáticos, comprobándose que su persistencia es marcadamente mayor en zonas a bajas temperaturas [32]. El lindano se degrada muy lentamente por la acción de los microbios presentes en el suelo, siendo más rápida la degradación en condiciones

anaeróbicas que en presencia de oxígeno. El tiempo de semidesintegración calculado en suelo es de 980 días en condiciones aeróbicas de laboratorio [11].

Tabla 3.5. Valores de semivida media calculados para el Lindano.

	SEMIVIDA MEDIA (AÑOS)	pH	T (°C)
AGUA MARINA	11	8	20
AGUA DULCE(LAGO HURON)	42	7,6	5
OCÉANO ÁRTICO	110	8	0

Los tres mecanismos de reacción más relevantes propuestos para compuestos como los HCH son: la sustitución, la eliminación reductiva y la eliminación no reductiva (dihaloeliminación e hidrogenólisis).

Las reacciones de sustitución en los HCHs implican mecanismos de tipo S_N1 o S_N2 , produciendo alcoholes o polioles. El mecanismo bimolecular concertado S_N2 requiere de un carbono deficiente en electrones para propiciar el ataque de un nucleófilo (especie rica en electrones) de manera que se producirá la salida simultánea del correspondiente haluro de hidrógeno (grupo saliente). Sin embargo, el mecanismo secuencial unimolecular S_N1 requiere de una pérdida inicial del haluro para formar un carbocatión seguido de un rápido consumo del nucleófilo disponible. En el medio ambiente, los nucleófilos presentes de mayor importancia son el agua o los iones hidroxilo [33].

La eliminación está sensiblemente condicionada por factores como la estructura del HCH, el pH del medio, y la presencia de agentes reductores. Este mecanismo se puede desarrollar a través de dos vías:

—La eliminación no reductiva, en la que el estado de oxidación de los centros de carbono permanece invariable y desenvoca en la formación de un alqueno mediante la pérdida de un halógeno y un protón adyacente [33].

—Eliminación reductiva. Este tipo de mecanismo implica la reducción de los centros activos implicados y existen dos vías para su desarrollo, la dihaloeliminación y la hidrogenólisis [33].

La dihaloeliminación es un proceso de oxidación-reducción por el cual el HCH actúa como aceptor de electrones de un agente externo reductor o dador de electrones, resultando en la pérdida de un halógeno de los carbonos adyacentes (Figura 3.6). En este tipo de reacción, los centros reactivos de carbono adquieren carga negativa como resultado de la pérdida del cloruro. Como resultado, el estado de oxidación de

los carbonos involucrados pasa a cero. La influencia del pH en este proceso no es reseñable; sin embargo, la orientación de los halógenos sustituyentes influye en la reactividad de la molécula, promoviendo una dihaloeliminación mucho más rápida en determinadas configuraciones [34]. La presencia de cloros adyacentes puede provocar una secuencia de pasos de dihaloeliminación hasta la decloración total de la molécula. Algunos de los productos intermedios más probables son el tetraclorociclohexeno (TeCCH) o isómeros de este compuesto [35], diclorociclohexadieno, y, por último, benceno como producto final.

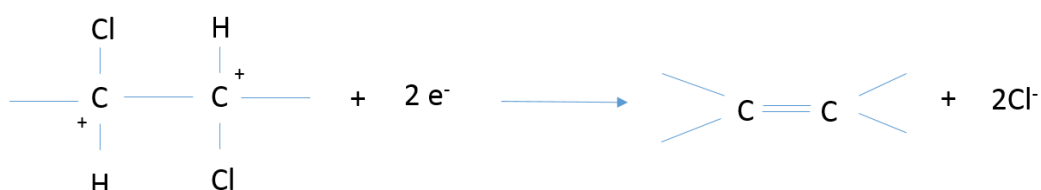


Figura 3.6. Esquema de la reacción de dihaloeliminación.

La hidrogenólisis transcurre mediante la aportación de dos electrones por un agente externo de manera que el carbono reactivo cambia su estado de oxidación de (+1) a (-1) dando como resultado un alcano en el que el halógeno es sustituido por un protón (Figura 3.7).

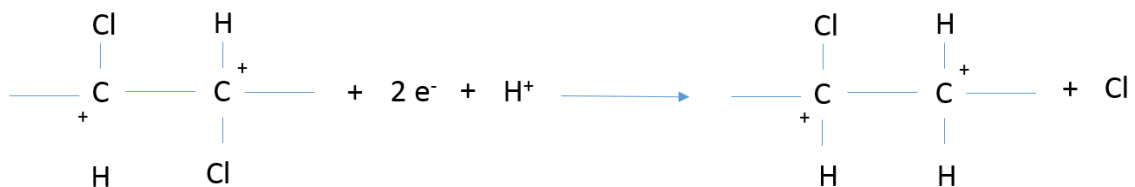


Figura 3.7. Reacción de hidrogenación.

La hidrogenólisis puede ser un mecanismo viable de degradación de los HCHs a pH ácido, transformándolos en hidrocarburos alicíclicos y reduciendo su nivel de cloración hasta la decloración parcial o total. No obstante, los procesos de eliminación son procesos preferentes en la degradación del lindano [36].

Métodos de eliminación del lindano

La gestión y tratamiento de los residuos de lindano se ha desarrollado a través de la implementación de una amplia variedad de métodos. Entre los métodos convencionales y de mayor explotación, se incluyen la excavación de los suelos contaminados y contención de los residuos en vertederos, el confinamiento de las aguas subterráneas o suelos en un lugar específico o el bombeo y tratamiento de las aguas subterráneas y la combustión de residuos contaminados. Estos métodos han sido empleados para la rehabilitación de numerosos emplazamientos contaminados por lindano y sus isómeros en Europa [18]. Una de las mejores prácticas llevadas a cabo mediante estas metodologías para la rehabilitación de suelos y aguas es la construcción del vertedero de seguridad de Argalarío (País Vasco, España) [37]. Este vertedero se destinó a almacenar los residuos de lindano de 40 emplazamientos contaminados diferentes. Los lugares donde se ha depositado lindano requieren de actividades de vigilancia, monitorización y mantenimiento a largo plazo, lo que conlleva elevados costes [6] y, además, no se consideran métodos de rehabilitación sostenibles, ya que, en la mayoría de los casos, las soluciones encontradas para casuísticas concretas no cumplen la mayoría de los requisitos del Convenio de Estocolmo [38]. En el caso de la combustión, además de ser una opción que conlleva un enorme gasto, puesto que requiere de gran energía y de equipos con alto grado de sofisticación, puede generar compuestos de gran toxicidad como las dioxinas y los furanos [3]. Entre las opciones clásicas de tratamiento se encuentran los métodos de tratamiento físico-químicos y biológicos (Tabla 3.6) destinados a abordar la descontaminación de agua, residuos y suelos. Los métodos de tratamiento físico separan los contaminantes de la matriz del suelo/agua utilizando las diferencias físicas entre la matriz y el contaminante. Los métodos de tratamiento químico destruyen, fijan o concentran los contaminantes utilizando reacciones químicas y los métodos de descontaminación biológicos implican el uso de microorganismos o plantas para destruir, transformar, extraer o acumular los contaminantes. Los métodos biológicos están sensiblemente influenciados por factores externos y requieren, de forma general, de largos períodos de implementación [39–41].

Tabla 3.6. Métodos de descontaminación de lindano

Métodos de descontaminación Físico químicos	
Decloración catalizada por bases	Tratamiento de residuos
Reducción química en fase gaseosa	Tratamiento de residuos
Decloración no mediada por bases (deshalogenación catalizada por cobre, destrucción catalizada por cenizas volantes (proceso Hagenmaier) y reducción por sodio).	Tratamiento de residuos
Arco de Plasma	Tratamiento de residuos
Desorción térmica	Tratamiento de suelos
Extracción por solvente	Tratamiento de suelos
Rehabilitación mediante nanopartículas	Tratamiento de suelo y aguas
Adsorción por carbón activo	Tratamiento de aguas
Oxidación de agua supercrítica	Tratamiento de aguas
Fotocatálisis	Tratamiento de aguas
Decloración biocatalítica	Tratamiento de aguas
Oxidación química <i>in situ</i>	Tratamiento de suelos y aguas residuales
Métodos de rehabilitación biológicos	
Degradación microbiana	Tratamiento de suelo y aguas
Microbios de biosorción	Tratamiento de suelo y aguas
Fitorrehabilitación	Tratamiento de suelo y aguas
Otros métodos de Tratamiento	
Excavación y contención en vertedero	Tratamiento de suelos
Confinamiento de aguas subterráneas o suelos	Tratamiento de aguas y suelos
Bombeo y tratamiento	Tratamiento de aguas
Combustión	Tratamiento de residuos

La aplicación de los métodos clásicos de tratamiento no está, en muchos casos, optimizada para su aplicación a escala de campo. La restauración de emplazamientos contaminados con HCH, que normalmente son megaemplazamientos, genera enormes costes de gestión [3]. La desatención en la que se ha visto inmersa la descontaminación de numerosos emplazamientos con residuos de HCH durante largos períodos de tiempo ha incrementado el alcance

original del problema, y los costes de limpieza como consecuencia de la lixiviación y diseminación de los contaminantes. Cada emplazamiento posee unas características y unas particularidades que requieren del uso de una tecnología de gran versatilidad que permita abordar cada casuística, dando prioridad a técnicas *in situ*, que no requieran de la alteración del medio, favoreciendo la conservación de su estado natural. Algunas nuevas técnicas como los procesos de oxidación avanzada (AOP) para el tratamiento de aguas [42], la reacción de foto-Fenton [43] para la degradación del lindano, el uso de nanopartículas de hierro zerovalente [44], etc., se encuentran en etapa de desarrollo, constituyendo alternativas prometedoras frente a las técnicas convencionales.

En este capítulo se procede a evaluar la reactividad del nano hierro zerovalente modificado superficialmente con diferentes polímeros en la degradación del lindano. Las nZVI han sido modificadas superficialmente para mejorar su estabilidad generando la repulsión entre partículas promovidas por el recubrimiento polimérico, que a su vez tiene como objetivo mejorar la reactividad de las nanopartículas mediante la protección de sus centros activos frente a la oxidación. Para ello se han evaluado los perfiles de degradación del lindano a lo largo del tiempo empleando diferentes nanopartículas en disolución acuosa. Asimismo, se han determinado los subproductos e intermedios de reacción, tanto de la fase líquida como de la fase gaseosa.

3.2. Experimental

3.2.1. Reactivos químicos, estándares y materiales.

Los materiales empleados para el estudio de degradación del lindano mediante nZVI sin recubrir y nZVI modificadas con polímero han sido metanol (grado HPLC, 99,8 %) proporcionado por Prolabo (Lovaina, Bélgica), etanol (99,5 %) y acetato de etilo (para calibración de GC, 99,5 %) ambos suministrados por Panreac (Barcelona, España), hexano (95 %) proporcionado por LAB-Scan (Gilwice, Polonia). Los estándares analíticos empleados JMHW VOC Mix (1000 mg L⁻¹ en metanol) se obtuvieron a través de Supelco (St. Louis, MO, USA). El agua ultrapura Milli Q fue obtenida a través de Millipore (Bedford, MA, USA) y fue empleada durante todo el proceso. El lindano (97 %) se obtuvo a través de Aldrich (St. Louis, MO, USA).

La solución madre estándar de lindano (100 mg L⁻¹) se preparó utilizando metanol como disolvente y se almacenó a 4 °C. Las muestras acuosas de lindano (5 mg L⁻¹) fueron preparadas en etanol.

El borohidruro sódico (98 %) y el cloruro de hierro tetrahidratado (99 %) empleados en la síntesis de las nanopartículas fueron proporcionados por Aldrich.

Para la estabilización de las nanopartículas de hierro se utilizaron diferentes polímeros, carboximetil celulosa (CMC, sal de sodio en polvo, >99 %, 90000 g mol⁻¹) proporcionada por Aldrich, poliaspartato sódico (PAP, Baypure DS100, 2500 g mol⁻¹) obtenido de Lanxess (Pittsburg, PA, USA), poliácido acrílico (PAA, 25 %, solución acuosa, 50000 g mol⁻¹) suministrado por Polysciences (Warrington, PA, USA), polietilenglicol (PEG, Mn~400 g mol⁻¹), polietilenglicol (PEG, Mn~950-1050 g mol⁻¹) y politetrahidrofurano (PTMG, Mn~650 g mol⁻¹, 0,05-0,07 % BHT como estabilizante) proporcionados por Aldrich. Se emplearon nanopartículas de hierro cerovalente comerciales estabilizadas en forma de suspensión (NANOFER 25S nZVI slurry, proporcionados por NANO IRON, s.r.o. Rajhrad, Czech Republic).

Las fibras para microextracción en fase sólida (SPME) recubiertas 50/30 µm de divinilbenceno-CAR-PDMS (DVB-CAR-PDMS), fueron obtenidas de Supelco (Bellafonte, PA, USA) y fueron acondicionadas térmicamente de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Las condiciones de extracción fueron: Extracción durante 30 minutos a temperatura ambiente con fibra DVB-CAR-PDMS; temperatura de desorción 250 °C y tiempo de desorción, 5 minutos.

Para la extracción en fase sólida (SPE) se utilizó un soporte de Supelco y un colector de vacío Visiprep SPE de 12 puertos, también adquirido de Supelco, una bomba de vacío Millipore (Milford, MA, USA) y puntas de pipeta Omix C18 (100 µL, 1/PK) suministradas por Agilent Technologies (Palo Alto, CA, USA). Los cartuchos Oasis HLB (10 mg, 1 mL), proporcionados por Waters (Milford, Massachusetts, USA), se usaron para la monitorización de las muestras acuosas de lindano tratadas con nanopartículas de hierro a diferentes tiempos (Volumen de elución 0,5 mL, recuperación 96± 4 %).

El rendimiento del método basado en SPE fue evaluado usando una representación lineal y un coeficiente de regresión (R^2) para la calibración externa, así como para el porcentaje de recuperación y la reproducibilidad. Los resultados mostraron amplios rangos lineales desde 0,05 a 5 mg L⁻¹ con valores de R^2 mayores de 0,996. Se observaron límites de detección y cuantificación de 0,2 y 0,5 µg L⁻¹, respectivamente, con una desviación estándar del 8 %.

En base a las propiedades químicas del lindano y teniendo en cuenta la bibliografía [45], se seleccionaron el carbón 18 (fase inversa a base de sílice) y Oasis HLB (fase inversa con base polimérica) como sorbentes para SPE. Los mayores porcentajes de

recuperación se lograron mediante el uso de acetato de etilo, por lo que fue seleccionado este disolvente como disolvente de elución [46].

3.2.2. Síntesis de nanopartículas y preparación de muestras

El nanohierro cerovalente (nZVI) fue sintetizado por el método de reducción con hidruros establecido por Wang y Zhang [47]. Las nanopartículas de hierro fueron sintetizadas añadiendo una disolución de cloruro de hierro a otra disolución acuosa de borohidruro sódico previamente preparadas. La adición se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante una jeringa fina y agitando vigorosamente bajo atmósfera inerte de nitrógeno. El hecho de añadir el cloruro de hierro sobre el borohidruro y hacerlo de manera continua y con una jeringa fina, tal y como se estudió en el Capítulo 2. Síntesis de nanopartículas modificadas, favorece la formación de los núcleos y promueve una dispersión más homogénea de las nanopartículas. El nZVI sintetizado por medio de este método tiende a aglomerarse y a reaccionar rápidamente con el medio que le rodea (por ejemplo, el oxígeno disuelto en el agua), dando lugar a una rápida disminución de su movilidad y reactividad [48]. En este caso, los polímeros fueron añadidos en la disolución de nZVI previamente sintetizado.

Tanto el nanohierro como el nanohierro recubierto con polímeros fueron caracterizados estructural, morfológica y magnéticamente por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Para la caracterización de los tamaños de nanopartícula se usó la microscopía electrónica de barrido (SEM). El tamaño promedio de partícula de las diferentes muestras fue determinado a partir de las micrografías obtenidas por el microscopio, utilizando el programa Image J Fiji, tal y como se describió en el Capítulo 2.

Los experimentos de degradación fueron llevados a cabo mezclando una solución de nanopartículas de hierro (dispersión de nanopartículas con una concentración de 10 g L^{-1} , previamente ultrasonificada) con una solución acuosa de concentración conocida de lindano (5 mg L^{-1}). La mezcla fue agitada en un agitador rotatorio (400 rpm) a temperatura ambiente.

3.2.3. *Degradación de lindano por medio de nanopartículas de hierro*

Para estudiar el proceso de degradación del lindano, se analizaron muestras acuosas de lindano tratadas con diferentes tipos de nanopartículas desde tiempo cero hasta 72 h. Para la monitorización de la degradación del lindano se emplearon las condiciones optimizadas previamente determinadas. Los análisis de las muestras acuosas de lindano (sin mezclar con las nanopartículas de hierro) se realizaron junto con el conjunto de muestras para calcular la recuperación del proceso SPE.

Para la identificación de los compuestos volátiles, se analizaron 10 mL de solución acuosa con $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de lindano tratada con diferentes tipos de nanopartículas de hierro. Finalmente, los compuestos extraídos fueron desorbidos en el puerto de inyección.

El análisis cromatográfico se realizó utilizando un cromatógrafo de gases 6890 series, equipado con un inyector automuestreador y un detector de espectrometría de masas 5973-N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) (GC/MS). Las áreas relativas de los picos fueron calculadas con respecto al área total de los picos de cada analito.

Para la monitorización de la degradación del lindano mediante nZVI, se llevaron a cabo dos análisis diferentes a cada muestra. Uno para el análisis cuantitativo del lindano residual presente en el agua por SPE-GC/MS y otro para el análisis cuantitativo de los subproductos generados por HS-SPME-GC/MS. Para el análisis de SPE-GC/MS, se usó una columna HP5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Las temperaturas del inyector y el detector se establecieron a 250 y 300 °C, respectivamente. La temperatura del horno fue programada con una temperatura inicial de 65 °C durante 1 min seguido de un incremento de la velocidad de 10 °C min^{-1} hasta 140 °C, después se elevó la temperatura hasta 230 °C a la velocidad de 5 °C min^{-1} , y finalmente, la temperatura del horno fue elevada a 290 °C a la velocidad de 10 °C min^{-1} . El caudal fue de 1,2 mL min^{-1} y el volumen de inyección fue de 2 μL para los ensayos realizados con PAP, CMC y PAA y de 1 μL para los ensayos realizados con PEG, PTMG y N25S. Las muestras fueron analizadas en el modo de monitoreo de iones seleccionado (m/z : 181, 183, 219). Para el análisis HS-SPME-GC/MS se usó una columna de DB-FFAP (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). La temperatura del horno fue programada con una temperatura inicial de 40°C durante 5 min, seguido de un incremento hasta 200 °C a la velocidad de 5 °C min^{-1} y un nuevo incremento hasta la temperatura final de 250 °C a 15 °C min^{-1} . El gas portador empleado fue helio (99,999 %) con un flujo de 1,4 mL min^{-1} . Las

inyecciones se realizaron manualmente en modo "split" con una proporción de 10:1. El espectrómetro de masas realizó un barrido de 30 a 500 m/z a 1,61 barridos s⁻¹.

3.3. Resultados y discusión.

3.3.1. Degradación de lindano empleando nanopartículas de hierro.

Se monitorizó la degradación del lindano en agua mediante diferentes tipos de nanopartículas y se estudió la formación de subproductos a diferentes tiempos, para ello se llevó a cabo el análisis cuantitativo de lindano en disolución acuosa mediante SPE-GC/MS y el análisis cualitativo de los subproductos presentes en el espacio en cabeza mediante HS-SPME-GC/MS.

Las Figuras 3.8 y 3.9 muestran los resultados obtenidos en los estudios de degradación. El perfil de concentración—tiempo obtenido mediante el método SPE-GC/MS (Figura 3.8) mostró perfiles de degradación diferentes para cada tipo de recubrimiento, pero, en todos ellos, se pudo observar la reducción de la concentración de lindano en función del tiempo hasta que la concentración rebasó el límite de detección.

En los cuatro casos las disoluciones de lindano se descomponían progresivamente, a pesar de que el proceso era más rápido en el caso de las nanopartículas recubiertas con poliaspartato (PAP), en el cual la degradación se completó en, aproximadamente, 12 horas (Figura 3.8). Las soluciones tratadas con nanopartículas recubiertas deberían ser más estables, así, la reacción de degradación mediada por nanopartículas protegidas debería ocurrir más progresivamente, y después de 12 horas, una cantidad significativa de lindano debería estar presente en la disolución. Sin embargo, el recubrimiento con PAP no mostró ese comportamiento e, incluso mostró, mayor velocidad de degradación que la lograda por las nanopartículas sin recubrir y las nanopartículas recubiertas por otros polímeros (PAA y CMC). A pesar de que se esperaba que la velocidad de degradación de las nanopartículas sin recubrir fuera la más rápida, su perfil de degradación (Figura 3.8) mostró lo contrario, siendo el proceso de degradación más lento. Incluso después de 72 h, una cantidad significativa de lindano seguía presente en la disolución y no desapareció completamente del agua hasta 5 días después. La reducción de la reactividad del hierro con el tiempo fue, probablemente, consecuencia de la formación de capas de pasivación superficial [48,49].

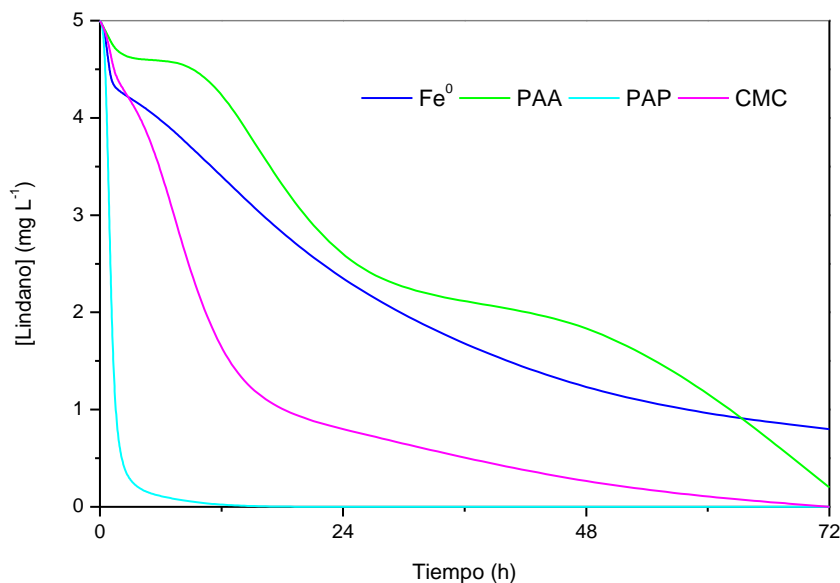


Figura 3.8. Perfiles de concentración—tiempo de la degradación de lindano en soluciones acuosas empleando diferentes tipos de nanopartículas.

La deposición de una capa de óxido en la nanopartícula disminuye su eficiencia de degradación y reduce su velocidad de reacción. La adsorción de un polímero a la superficie del hierro nanoparticulado reduce significativamente su oxidación, de manera que se preserva la capacidad reductiva del nanohierro cerivalente frente a los contaminantes. En esta línea, estudios recientes mostraron que la estabilización de la nanopartícula podía incrementar la reactividad del nZVI con respecto al hierro sin recubrir [48,49]. La protección de las nanopartículas evita también la aglomeración, aumentando así el área reactiva disponible [47,50,51].

Se observaron los diferentes perfiles de degradación de las diferentes nanopartículas modificadas por medio de un estudio cinético. Puede utilizarse un modelo de cinética de reacción de pseudo primer orden para describir la reacción de dechloración del γ -HCH usando nanopartículas [52] (ec. 3.1):

$$C_{\gamma\text{-HCH},t} / C_{\gamma\text{-HCH},0} = e^{-K_{\text{obs}}t} \quad (\text{ec.3.1})$$

donde $C_{\gamma\text{-HCH},t}$ es la concentración de lindano en fase acuosa (mg L^{-1}), $C_{\gamma\text{-HCH},0}$ es la concentración inicial de lindano (5 mg L^{-1}), K_{obs} es la pseudoconstante de velocidad de primer orden (h^{-1}) y t es el tiempo de reacción (h). El modelo cinético de reacción de primer orden ajustó los datos experimentales con un coeficiente de regresión $R^2 > 0,987$, excepto para el caso de las nanopartículas modificadas con PAP. El ajuste lineal de $\ln(C_{\gamma\text{-HCH},t} / C_{\gamma\text{-HCH},0})$ frente a t permite el cálculo de la

constante de velocidad K_{obs} . Las constantes K_{obs} de las reacciones con las diferentes nanopartículas se muestran en la Tabla 9. Para el caso de las nanopartículas recubiertas con PAP se observó que la degradación del lindano seguía una cinética de reacción de segundo orden (ec.3.2):

$$C_{Y-HCH,t} = (C_{Y-HCH,0}^{-1} + K_{obs} t)^{-1} \quad (\text{ec. 3.2})$$

siendo el coeficiente de regresión (R^2) de 0,9807 (Tabla 3.7).

Las constantes K_{obs} de las reacciones usando nanopartículas de hierro son todas mayores que los valores de K_{obs} obtenidos para las nanopartículas sin recubrir (Tabla 3.9). Las constantes K_{obs} decrecen en el orden: PAP ($1,7 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > CMC ($0,69 \text{ h}^{-1}$) > PAA ($0,045 \text{ h}^{-1}$) > Fe^0 ($0,026 \text{ h}^{-1}$), indicando de nuevo que mientras las nanopartículas recubiertas con PAP fueron las más reactivas, las nanopartículas sin recubrir mostraron la menor velocidad de reacción debido, probablemente, a la preservación de los centros reactivos como consecuencia del recubrimiento polimérico [53].

Tabla 3.7. Constantes de velocidad de reacción y vidas medias de la reducción de lindano mediante nanopartículas sin recubrir y nanopartículas recubiertas.

Nanopartícula	$K_{obs} (\text{h}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{h})$	R^2
Fe^0	0,026	26	0,9804
Fe^0 -PAA	0,045	15	0,9811
Fe^0 -PAP	1,7 ^a	0,11	0,9807
Fe^0 -CMC	0,069	10	0,9950

^a($\text{Lmg}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

A medida que disminuía la concentración de lindano, aparecieron varios subproductos volátiles en la fase gaseosa. Los perfiles observados para la generación de los subproductos de degradación se muestran en la Figura 3.9.

Así, fueron identificados ocho subproductos volátiles con diferentes tipos de nanopartículas de hierro: benceno, tolueno, clorobenceno (CB), 1,4-diclorobenceno (1,4-DCB), 1,2-diclorobenceno (1,2-DCB), triclorobenceno (TCB), tetraclorociclohexano (TeCCH) y tetracloroetileno.

La identificación de los compuestos se basó en la coincidencia con compuestos de la librería Wiley incorporada al software del cromatógrafo. En todos los casos la coincidencia fue mayor del 90 %. La identificación del benceno, tolueno y 1,4-DCB también se realizó comparando con el estándar analítico usado en la etapa de optimización.

En el caso de las nanopartículas sin recubrir (Figura 3.9 A), la ruta de degradación involucra el producto intermedio tetraclorociclohexeno. El TeCCH no se acumuló en el transcurso de la reacción, por lo tanto, es probable que se degradara en moléculas más pequeñas. Como se muestra en la Figura 3.9 A, TeCCH desapareció, mientras la presencia de productos de degradación incluido el benceno, clorobenceno, 1,4-diclorobenceno y 1,2-diclorobenceno, incrementó con el tiempo de reacción. En el segundo caso, (Figura 3.9 B, se puede ver que el triclorobenceno se formó después de empezada la reacción y luego desapareció, probablemente debido a su transformación en moléculas más pequeñas, como ocurrió con TeCCH, lo que sugiere que podría ser un intermedio de la reacción de degradación. Por otro lado, la señal del benceno y clorobenceno se incrementó, sugiriendo que, en todos los casos, ambos compuestos deberían ser dos de los productos finales. En el caso de las nanopartículas recubiertas con PAP (Figura 3.9 C), se observó un comportamiento similar, pero, la reacción de degradación ocurrió mucho más rápido, en las primeras 12 h. En el caso de las nanopartículas recubiertas con CMC (Figura 3.9 D), por el contrario, la formación de compuestos parece que transcurrió de manera más progresiva durante todo el tiempo estudiado.

Como muestran los resultados, el tetraclorociclohexeno, los diclorobencenos, el clorobenceno y el benceno fueron identificados como los intermedios principales y productos finales del γ -HCH en todos los experimentos realizados mediante HS-SPME-GC/MS llevados a cabo durante 72 h. En el caso de las reacciones con nanopartículas recubiertas, se observó la presencia de TCB, sin embargo, este compuesto no estaba presente en el sistema de las nanopartículas sin recubrir [54], lo que parece indicar que el HCH puede degradarse a través de dos mecanismos de reacción diferentes. Los mecanismos propuestos como principales vías de degradación del HCH en presencia de nanopartículas son: dicloroeliminación (e2Cl) y deshidroalogenación (eHCl).

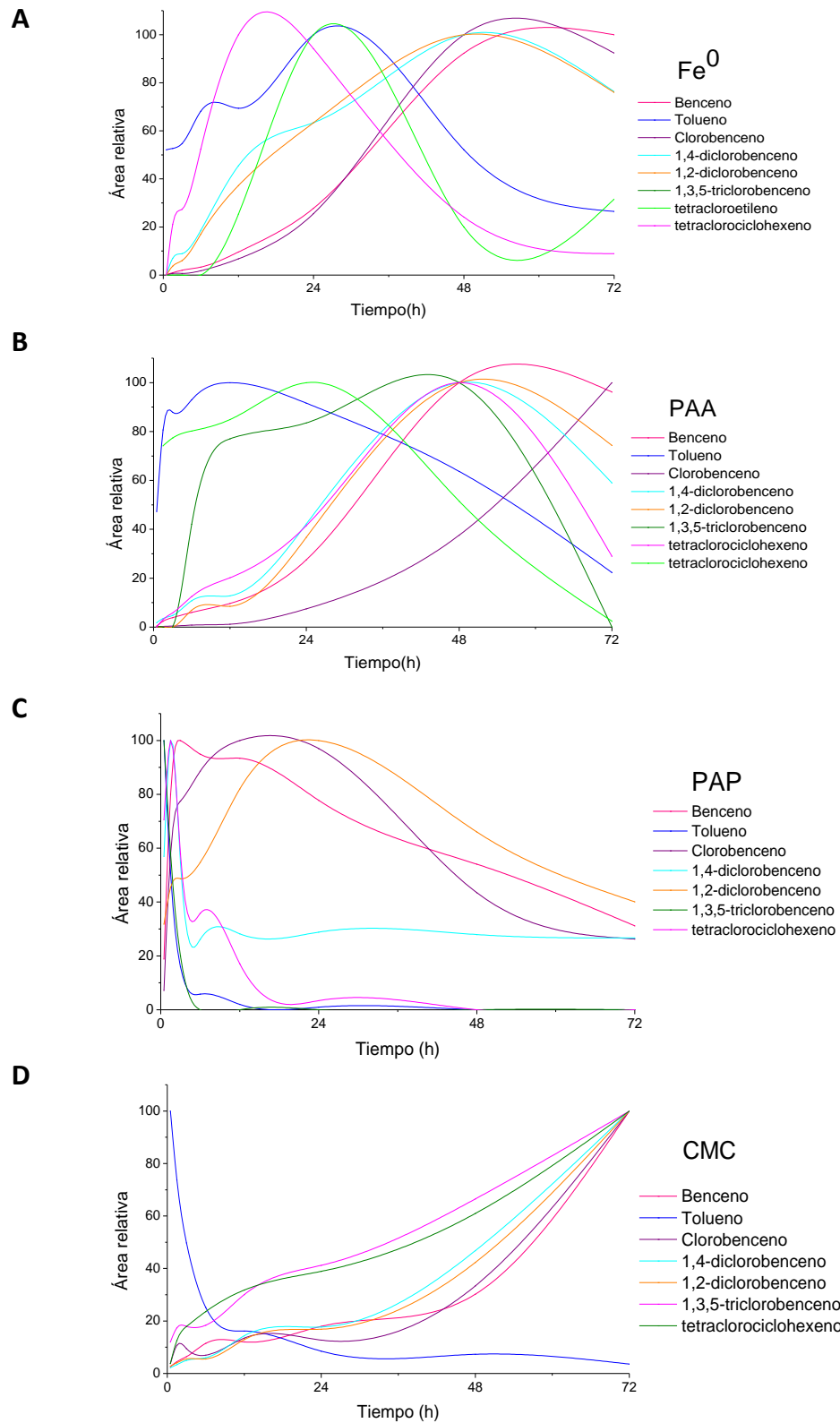


Figura 3.9. Compuestos volátiles identificados y su evolución con el tiempo en cuatro muestras acuosas de lindano tratadas con diferentes tipos de nanopartículas de hierro.

Como sugirió Liu *et al.* [54], el primer mecanismo, mostrado esquemáticamente en la Figura 3.10, involucra dos productos intermedios de TeCCH y diclorociclohexadieno (DCCD) y productos finales de DCBs, CB y benceno. La identificación de los compuestos llevada a cabo en este estudio puede corresponderse con este mecanismo. Por este lado, el TeCCH identificado, puede degradarse aún más a DCBs, compuestos que han sido observados, a través de la doble deshidrohalogenación (Figura 3.10 D) o a DCCD, la cual no ha sido observada, a través de la dicloroeliminación (Figura 3.10 E). DCCD puede reaccionar para formar CB vía deshidrohalogenación (Figura 3.10 F) o benceno (Figura 3.10 G), vía dicloroeliminación. Probablemente, la presencia de DCCD como un intermedio de reacción no se detectó en la disolución debido a su alta reactividad, lo que pudo provocar una rápida desaparición de este compuesto, impidiendo su detección [52]. Con el tiempo, el benceno y CB también pudieron transformarse en subproductos más pequeños, los cuales no se pudieron detectar mediante la metodología aplicada. La presencia de TCB podría explicarse a través de la ruta 2 del mecanismo de degradación propuesto (Figura 3.10) en la que el lindano pudo transformarse en PCCH, intermedio no observado, mediante deshidrohalogenación (Figura 3.10 B) y este compuesto pudo transformarse en TCB mediante una doble deshidrohalogenación (Figura 3.10 C).

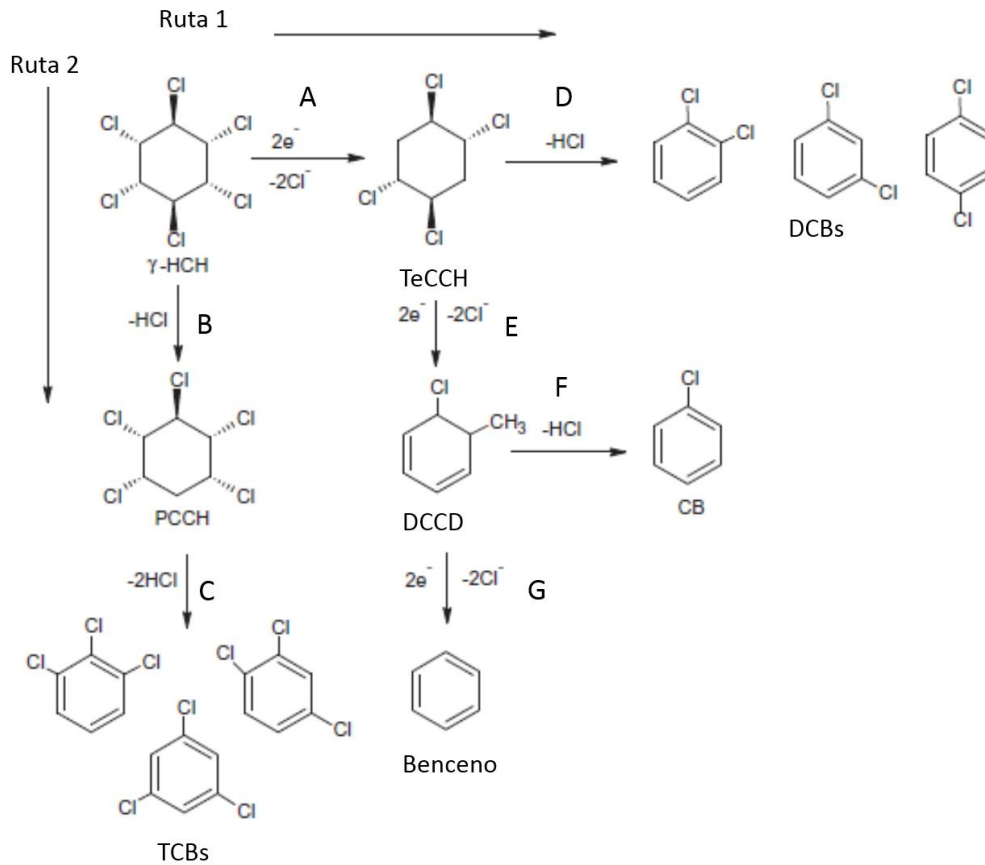


Figura 3.10. Posibles mecanismos para la degradación de lindano en presencia de nZVI [54].

El estudio de monitorización demostró que el lindano (5 mg L^{-1}) tratado tanto con nanopartículas sin recubrir como con nanopartículas recubiertas, se puede degradar a benceno, DCB y CB.

Para estudiar más productos de degradación, fue empleado el método de HS-SPME-GC/MS a 120 h (después de 5 días). Como se hizo anteriormente, las muestras acuosas de lindano tratadas con nanopartículas sin recubrir y con nanopartículas modificadas superficialmente con polímeros fueron analizadas por triplicado. Los resultados se muestran en la Figura 3.11. Los porcentajes fueron calculados teniendo en cuenta el área relativa del pico con respecto al área total del pico para cada muestra. Esos resultados corresponden al análisis cualitativo para lograr la información de los productos finales y su abundancia después del uso de diferentes nanopartículas.

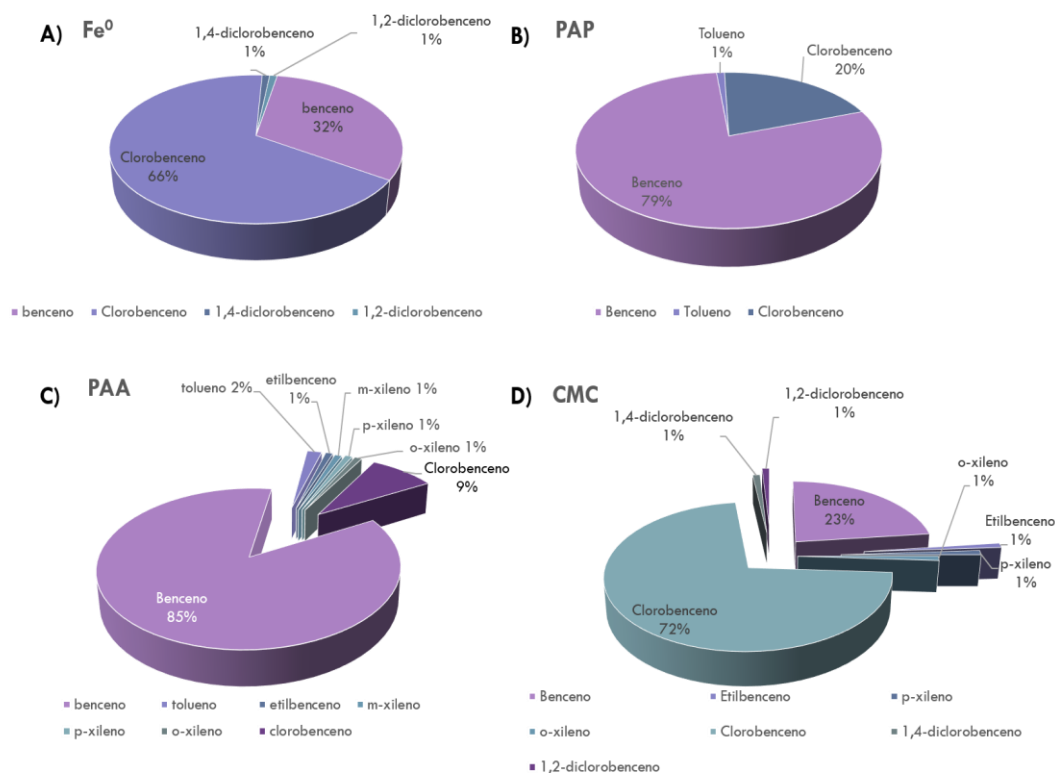


Figura 3.11. Productos volátiles identificados en cuatro muestras acuosas de lindano con diferentes nanopartículas de hierro (n=3).

Después de 5 días, fueron identificados varios subproductos volátiles mediante HS-SPME como consecuencia de la degradación del lindano mediante cuatro tipos de nanopartículas: benceno, tolueno, etilbenceno, o,m,p-xileno, CB, 1,4-DCB y 1,2-DCB. Se observó que las diferencias en la naturaleza de los compuestos identificados y en sus porcentajes dependen de las nanopartículas empleadas (Figura 3.11). Como se ha demostrado, el lindano experimentó un proceso de dechloración a, principalmente, benceno y CB [55]. Los resultados mostraron que en las muestras Fe⁰ y CMC el compuesto más abundante fue CB (Figura 3.11 A y D), seguido de benceno, mientras que en las muestras PAA y PAP los resultados fueron opuestos (Figura 3.11 B y C). Aparte de estos compuestos mayoritarios, se pudieron detectar otros subproductos de degradación dependiendo de las nanopartículas empleadas. La muestra CMC mostró un gran número de subproductos, probablemente porque la formación de compuestos tuvo lugar a menor velocidad que en el resto de los casos (Figura 3.11 D). Por el contrario, las nanopartículas recubiertas con PAP mostraron un menor número de subproductos detectados (Figura 3.11 B). Debido a que mostraron la mayor velocidad de reacción (Figura 3.8), los subproductos fueron degradados y transformados más

rápida en compuestos pequeños, de manera que algunos de ellos desaparecieron más rápidamente y no pudieron ser detectados.

En resumen, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se identificaron los subproductos de los procesos de dos rutas de degradación: dicloroeliminación y deshidrohalogenación. Se puede considerar que, dependiendo de la velocidad de reacción de cada nanopartícula y el tiempo de análisis, los compuestos detectados serán diferentes. Si bien en las nanopartículas que promueven la degradación completa del lindano se observa una formación de compuestos y una transformación en un mayor tiempo, en el caso de las nanopartículas más reactivas, el lindano degrada más rápidamente y por lo tanto los subproductos también se descomponen antes. Puesto que han sido obtenidos diferentes perfiles de degradación con cada recubrimiento, la síntesis de una gran variedad de nanopartículas puede aportar diferentes posibilidades de acuerdo con su futuro uso en la remediación.

3.3.2. Efecto del recubrimiento de las nZVI en la degradación del lindano.

Dado que el recubrimiento de las nanopartículas condiciona su comportamiento, parece lógico realizar un estudio del efecto del recubrimiento en la reactividad de las nanopartículas frente al lindano.

Así, se evaluó el efecto de las nanopartículas de hierro modificadas con polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares ($M_n \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_n \sim 950\text{-}1050 \text{ g mol}^{-1}$), politetrametilenglicol (PTMG, $M_n \sim 650 \text{ g mol}^{-1}$) y nanopartículas comerciales (N25S) en la degradación del lindano. Además, se analizó la tasa de degradación de lindano y, finalmente, se evaluó la influencia del recubrimiento polimérico en la degradación, comparando los resultados con los obtenidos previamente.

Para monitorizar el proceso de degradación, se trataron muestras acuosas de lindano con diferentes tipos de nanopartículas de hierro, siendo estas muestras analizadas periódicamente hasta las 72 h de reacción.

Con el objetivo de monitorizar la degradación de lindano a través del tiempo, se llevaron a cabo unos ensayos de extracción en fase sólida (SPE) de acuerdo con la metodología desarrollada previamente [56]. Las muestras acuosas, compuestas por 5 mg L^{-1} de lindano, tratadas con diferentes nanopartículas fueron retiradas a diferentes tiempos usando una jeringa de 1 mL. Para la extracción SPE se usaron cartuchos Oasis HLB, los cuales proporcionaron una recuperación de $96 \pm 4\%$. El método basado en SPE, mostró rangos de extracción desde $0,05$ a 5 mg L^{-1} con un

ajuste lineal con valores de R^2 mayores que 0,996. Se observaron límites de detección y cuantificación de 0,2 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, con una desviación estándar relativa del 8 %. Se calcularon en base a tres y diez veces el ruido de fondo promedio dividido por la sensibilidad de detección (pendiente de la gráfica de calibración) de cinco disoluciones blanco. Para la identificación de los compuestos volátiles se usó HS-SPME bajo las condiciones optimizadas anteriormente [56].

La degradación del lindano y la formación de subproductos fueron monitorizados a diferentes tiempos para determinar la efectividad de la eliminación del lindano e identificar los subproductos generados durante el proceso.

Los resultados obtenidos de los estudios de degradación con diferentes nanopartículas se muestran en las Figura 3.12 y 3.13. Las nanopartículas PEG1050 y PEG400 lograron la eliminación completa del lindano en el intervalo de tiempo definido (72 h). En el caso de las nanopartículas comerciales el 98,6 % del lindano fue degradado en las 72 h de reacción mientras que las nanopartículas PTMG 650 degradaron un 93,6 % el lindano. Dado que la pérdida inicial de lindano ocurrió muy rápidamente, las muestras para la extracción SPE se tomaron a 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 1 h 30 min, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h and 72 h. En los ensayos previos se observó que las nanopartículas PAP y CMC lograron la eliminación total del lindano de la disolución objetivo después de 72 h, mientras que las nanopartículas PAA y las nanopartículas de hierro sin recubrir degradaron un 96 % y un 84 % del lindano, respectivamente.

El perfil de concentración—tiempo de la degradación de lindano mediante nanopartículas (Figura 3.12) muestra que, inicialmente, la concentración de lindano disminuyó rápidamente en los primeros 5-15 min para todas las nanopartículas estudiadas, a pesar de que el proceso fue ligeramente diferente para las nanopartículas PTMG 650, la reacción de degradación experimentó una parada después de 5 minutos (Figura 3.12). Cuando las nanopartículas PTMG 650 fueron introducidas en la disolución, la degradación del lindano experimentó un proceso inicial más rápido que con el resto de nanopartículas estudiadas que, posteriormente se ralentizó e, incluso, después de 72 h una cantidad significativa de lindano estaba todavía presente en la disolución. Un total del 70 % de la concentración de lindano disminuyó mediante las nanopartículas PTMG 650 después de 5 minutos de reacción (Figura 3.12 B), sin embargo, en las siguientes 24 h, únicamente una pequeña cantidad de lindano fue eliminada. En los mismos 5 minutos, la eficiencia en la eliminación del lindano mediante PEG1050, las nanopartículas comerciales y PEG400 fue del 97 %, 63% y 26 %, respectivamente (Figura 3.12 B).

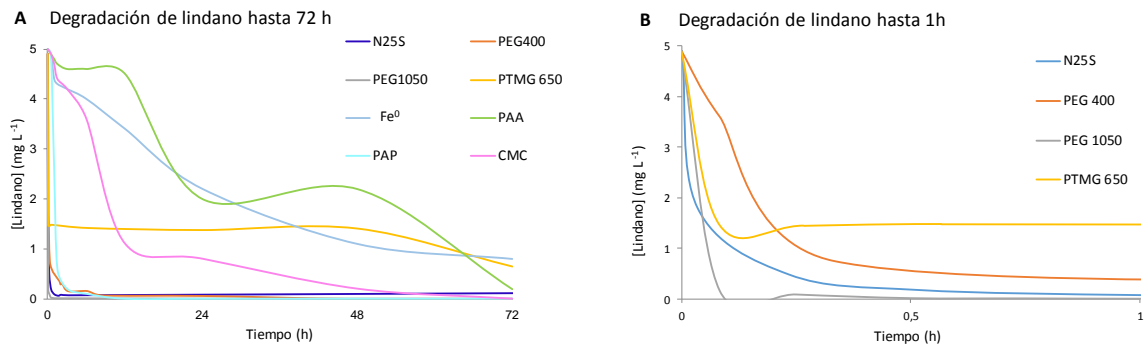


Figura 3.12. A) Perfiles de concentración—tiempo de la degradación del lindano usando diferentes nanopartículas de hierro. (B) Ampliación de la figura del perfil concentración—tiempo de la degradación de lindano en la primera hora de reacción

Se observó una tendencia similar en la degradación del lindano mediante PAP (Figura 3.12). Además, la variación de la concentración con el tiempo obtenida por las nanopartículas PAP, mostró una rápida reducción inicial de la concentración de lindano logrando su completa eliminación en las 12 primeras horas. En contraste, el resto de nanopartículas estudiadas mostraron, en general, una reducción de la concentración de lindano más gradual y progresiva. Por tanto, la adición de los polímeros PAP, PTMG o PEG, así como el empleo de la suspensión comercial de nanopartículas NANO FER 25S, incrementó la eficacia de la degradación, principalmente en las primeras etapas. Esto es, probablemente, consecuencia del incremento del área superficial de las nanopartículas recubiertas en relación con las nanopartículas de hierro cerovalente sin recubrir, como resultado de la protección de los centros reactivos frente a las interacciones con el oxígeno disuelto [57,58]. La disponibilidad de los sitios activos aumenta sustancialmente a medida que lo hace la dispersión de las nanopartículas. La topografía de PEG1050 reveló que las nanopartículas tenían un alto grado de dispersión y gran esfericidad, como se muestra en las micrografías de TEM de las nanopartículas modificadas con PEG1050 (Figuras 2.33 y 2.34). El análisis de la parte central de las nanopartículas modificadas con PEG1050 mostró una señal intensa correspondiente al hierro, mientras que en la corteza de las nanopartículas se evidenció un alto contenido en carbono, correspondiente a la capa de polímero cuyo espesor fue determinado entre 3 y 5 nm. El análisis microscópico de las nanopartículas PEG400 y PTMG 650 reveló una geometría, predominantemente, esférica y un alto contenido en aglomerados, los cuales cobraban una mayor relevancia en las nanopartículas PTMG 650. El tamaño promedio de los aglomerados esféricos de PTMG 650, determinado mediante el programa Image J Fiji a partir de las micrografías obtenidas por SEM,

es de 127 ± 8 nm. Comparando los tres tipos de nanopartículas sintetizadas, las cuales fueron modificadas con polímeros de naturaleza similar, la presencia de grandes cantidades de agregados pudo causar una disminución en la capacidad de degradación de las partículas frente al lindano como consecuencia de la pérdida de área superficial reactiva derivada de la propia agregación. Esto podría explicarse por una mayor prevalencia de las fuerzas magnéticas de atracción entre partículas con respecto a las fuerzas de repulsión electrostática proporcionadas por los polielectrolitos adsorbidos. Las nanopartículas PTMG 650 presentan un comportamiento particular en términos de degradación del lindano, sufriendo una fuerte caída en su reactividad. El ciclo de histéresis de estas nanopartículas mostró una imanación de saturación (M_s) de $129,46 \text{ emu g}^{-1}$ (Figura 2.38), lo que, a priori, refleja un alto contenido en hierro.

Las micrografías de las nanopartículas PTMG 650 mostraron un espesor de la capa de polímero entre 3 y 5 nanómetros. Esto, indica que unas zonas de la superficie de la nanopartícula contienen una mayor cantidad de polímero que otras, lo que puede provocar que en las zonas con exceso se forme una capa saturada de polímero que puede desactivar los centros activos [58,59]. Por otro lado, Las heterogeneidades de la capa de polímero adsorbida pueden generar fuerzas atractivas adicionales como resultado de las interacciones entre la capa adsorbida y la superficie con carga opuesta de la partícula [59,60]. Esto podría dar lugar a una disminución en la reactividad, lo que puede explicar el particular perfil de degradación, caracterizado por una deceleración en la reactividad, mostrado por las nanopartículas PTMG 650 en la degradación de lindano.

Según se pudo observar en las micrografías de SEM (Figura 2.41), las nanopartículas comerciales (N25S) mostraron una geometría predominantemente no esférica. Las nanopartículas no esféricas proporcionarían una menor área superficial que las nanopartículas esféricas, pero el área superficial puede no representar la verdadera cantidad de centros disponibles para la reacción. Las diferencias entre el área superficial efectiva, y el número de centros reactivos entre los distintos tipos de nanopartículas pueden afectar tanto a la reactividad como a la velocidad de reacción, que también se verá afectada por la velocidad con la que el polímero se disuelva, separándose de la nanopartícula [61]. El número de centros reactivos de una nanopartícula, a su vez, puede verse significativamente afectado por el tipo de compuesto de hierro empleado en la síntesis, ya que cada tipo puede contener diferentes impurezas que ejercerán un efecto sobre su reactividad. Esto implica que tipos de nanopartículas con una mayor área superficial, puedan ser

menos reactivas que otros que contengan menos superficie, pero un mayor número de centros activos.

Comparando la imanación de saturación de la muestra, $128,62 \text{ emu g}^{-1}$, con la imanación de saturación característica del hierro macroscópico (150 emu g^{-1}), la muestra comercial exhibió una elevada calidad en cuanto a su contenido en hierro cerovalente. Los difractogramas de rayos X (Figura 2.43) corroboraron la presencia del hierro cristalino con un pico intenso entre 40 y $60 \text{ } 2\theta$, coincidiendo los picos detectados con el difractograma característico de la magnetita. La presencia de óxidos de hierro puede ser la razón por la cual las nanopartículas de hierro comerciales no logran degradar completamente el lindano. Comparando los perfiles de degradación de PEG1050, PEG400, N25S y PTMG 650 con las partículas estudiadas anteriormente, como se ha mencionado, se observa un perfil más gradual de degradación del lindano para las nanopartículas modificadas con PAA y CMC. Esto puede ser debido al bloqueo temporal de los centros reactivos de la nanopartícula [62] provocado por la adsorción de polímero, el cual puede producir una reducción de la transferencia electrónica [63] que, gradualmente, se va recuperando a medida que se diluye el polímero.

Las nanopartículas CMC mostraron una excelente dispersión, alto grado de esfericidad (Figura 2.27 CMC-4) y un tamaño promedio, de $169 \pm 48 \text{ nm}$, lo que las convierte en unas buenas candidatas para lograr buenos resultados en la degradación de lindano. En este caso la velocidad de separación del polímero de la superficie de la nanopartícula puede jugar un papel importante de cara a la velocidad de degradación de estas nanopartículas con respecto a las modificadas con PEG. En contraste, las nanopartículas PAA mostraron una gran cantidad de agregados en la forma característica de collar de perlas (Figura 2.30) que pueden limitar su reactividad como consecuencia de la disminución del área reactiva.

Se realizó un estudio cinético de la degradación del lindano para cada tipo de nanopartículas. Los datos se ajustaron mediante la ec.(3.3), determinándose que la degradación sigue una cinética de segundo orden:

$$1/C_{Y-HCH,t} = (1/(C_{Y-HCH,0}) + k_{obs}t \quad (\text{ec.3.3})$$

donde $C_{Y-HCH,t}$ es la concentración de lindano en fase acuosa (mg L^{-1}), $C_{Y-HCH,0}$ es la concentración inicial de lindano (5 mg L^{-1}), k_{obs} es la constante de velocidad ($\text{L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y t es el tiempo de reacción (h).

El modelo cinético de reacción de segundo orden se ajustó razonablemente a los datos experimentales, con coeficientes de regresión entre 0.987-0.999. A través del ajuste lineal de $(1/C_0)$ frente a t se obtuvo la constante de reacción (k_{obs}). Las k_{obs} de las reacciones con diferentes nanopartículas se muestran en la Tabla 3.8. Se incluyen tanto los resultados obtenidos en este estudio como los resultados obtenidos en el estudio previo.

Tabla 3.8. Constantes de velocidad de reacción (k_{obs}) y vidas medias ($t_{1/2}$) para la reducción de lindano mediante las nanopartículas de hierro cerovalente a temperatura ambiente.

Nanopartícula	K_{obs} (L mg ⁻¹ h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	R ²	Nanopartícula	K_{obs} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	R ²
PEG400	1,6	0,1	0,987	Fe⁰	0,03	26	0,980
PEG1050	140	1,4x10 ⁻³	0,999	PAA	0,04	15	0,981
PTHF	0,009	24	0,993	PAP	1,7*	0,1	0,981
N25S	11	0,02	0,996	CMC	0,07	10	0,995

*(L mg⁻¹ h⁻¹)

Las constantes k_{obs} decrecen en el orden PEG1050 (140 L mg⁻¹ h⁻¹) > N25S (11 L mg⁻¹ h⁻¹) > PEG400 (1.6 L mg⁻¹ h⁻¹) > PTMG 650 (0.009 L mg⁻¹ h⁻¹), indicando que, mientras las nanopartículas recubiertas con PEG1050 fueron las más reactivas, las nanopartículas PTMG mostraron la más baja velocidad de reacción. Como se ha mencionado previamente, en el caso de las nanopartículas PTMG 650 la reacción se detuvo transcurridos 5 min. En base a esto, se añadieron 5 mL más de suspensión de nanopartículas recubiertas con PTMG 650 a la disolución inicial (Figura 3.13). Como se puede observar en la Figura 3.13, la concentración de lindano mostró una caída después de la nueva adición de la suspensión de nanopartículas pero, después de unas pocas horas, la reacción de degradación se paró nuevamente. En este sentido, aunque la eliminación del lindano fue impulsada aún más con el incremento de la concentración de las nanopartículas PTMG 650, el lindano no se degradó completamente. Como ya se ha mencionado, esto puede explicarse por el posible colapso de los centros activos de la nanopartícula debido a la formación de una capa saturada de polímero.

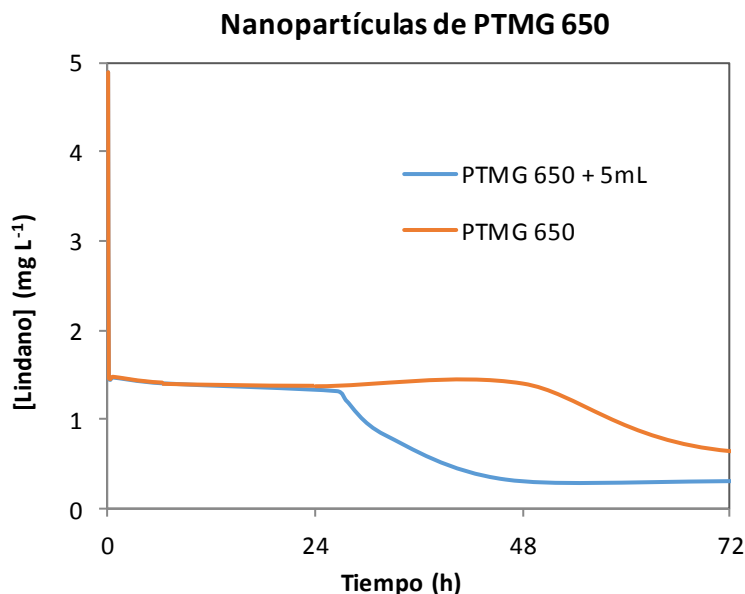


Figura 3.13. (A) Perfil concentración—tiempo de la degradación del lindano en disolución acuosa (10 mL, 5 mg L⁻¹ de lindano) mediante las nanopartículas PTMG 650 y PTMG 650 al añadir 5 mL más de suspensión de nanopartículas a la disolución.

Comparando los datos obtenidos con las diferentes nanopartículas, la constante k_{obs} decrece en el orden: PEG1050 (140 L mg⁻¹ h⁻¹) > N25S (11 L mg⁻¹ h⁻¹) > PEG400 (1.6 L mg⁻¹ h⁻¹) > PAP (1.7 L mg⁻¹ h⁻¹) > CMC (0.07 h⁻¹) > PAA (0.04 h⁻¹) > Fe⁰ (0.03 h⁻¹) > PTMG 650 (0.009 L mg⁻¹ h⁻¹).

Como se muestra, la reactividad experimentó un incremento significativo cuando se añadieron las nanopartículas PEG1050. La degradación de lindano por medio de las nanopartículas comerciales se aceleró en comparación con los resultados obtenidos con las nanopartículas PEG400 y PAP. En el caso de las dos últimas, aunque mostraron constantes de velocidad similares, PEG400 necesitó más tiempo para completar la eliminación del lindano. Ya que las nanopartículas sin recubrir y las PTMG 650 mostraron las constantes de reacción más bajas, se puede establecer que la modificación superficial de las nanopartículas puede mejorar o inhibir la degradación de lindano, dependiendo del tipo de polímero empleado.

Con respecto a los resultados obtenidos del análisis de la fracción volátil, al mismo tiempo que disminuía la concentración de lindano, aparecieron varios subproductos volátiles en la fase gaseosa (Figura 3.14). Los ensayos previos determinaron que la dicloroeliminación y la deshidrohalogenación son los principales mecanismos para la decloración del lindano mediante nanopartículas de hierro sin recubrir y nanopartículas de hierro recubiertas con polímeros [56]. El benceno, el tolueno, clorobenceno (CB), 1,4-diclorobenceno (1,4-DCB), 1,2-diclorobenceno (1,2-DCB) y

el tetracloroetileno fueron los subproductos volátiles más comunes y el triclorobenceno (TCB) y el tetraclorocicloexeno (TeCCH) los intermedios de reacción. En este nuevo estudio, aparte de los compuestos mencionados, se detectaron 1,3-diclorobenceno (1,3-DCB) y pentaclorociclohexeno (PeCCH) (Figura 3.14 y Tabla 3.9), sin embargo, no se observó tetraclorociclohexeno.

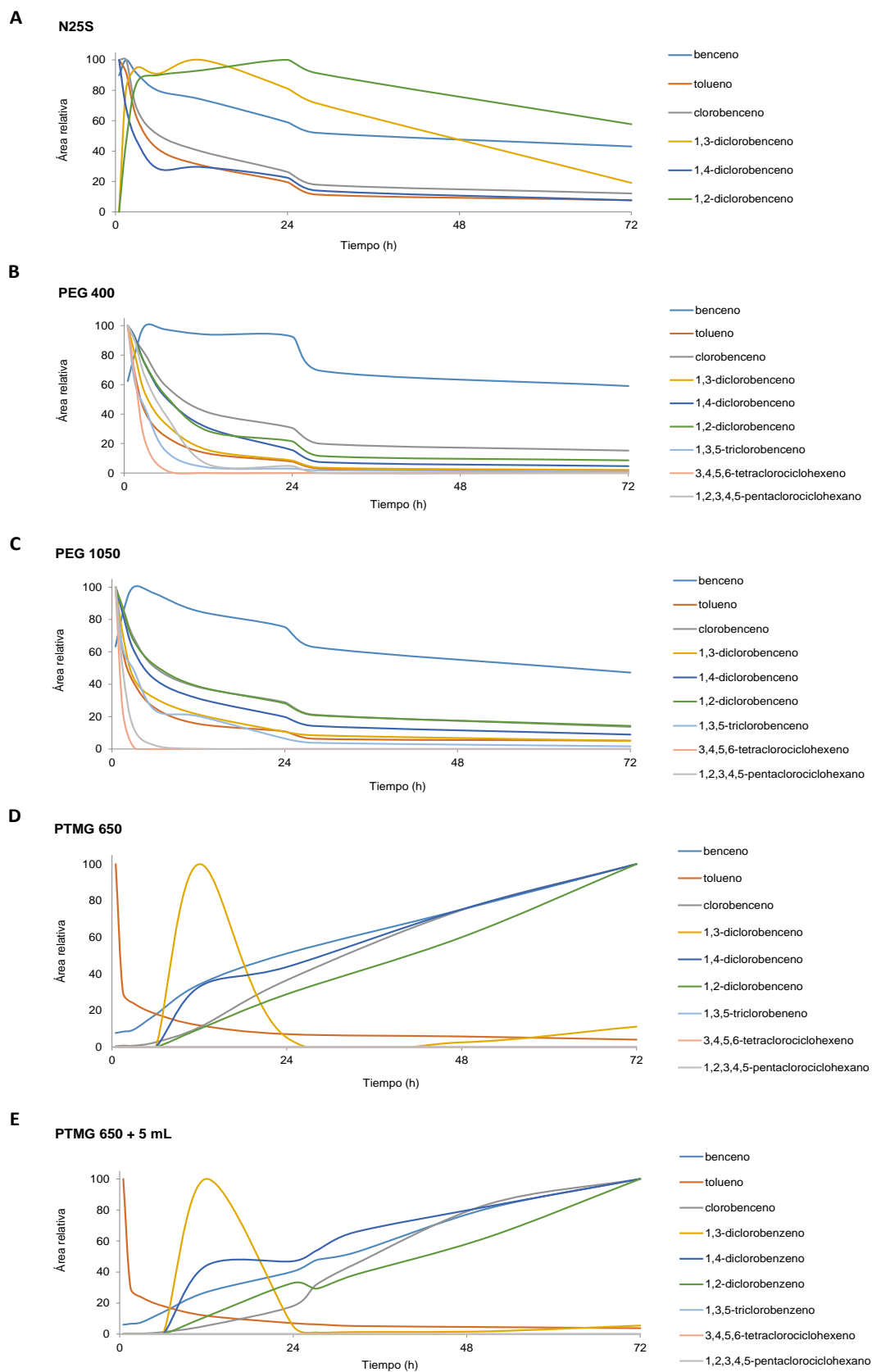


Figura 3.14. Compuestos volátiles identificados y su evolución con el tiempo de cuatro muestras acuosas de lindano tratadas con diferentes tipos de nanopartículas de hierro.

En el caso de las nanopartículas PEG400 y PEG1050, se observaron perfiles muy similares (Figura 3.14 B y C). Considerando la k_{obs} previamente mencionada, aunque PEG1050 fueron más reactivas (Tabla 3.9), la composición de los intermedios/subproductos no se vio afectada. En este caso, el mecanismo de la reacción de degradación involucró tres productos intermedios (PeCCH, TeCCH, TCB) y varios productos finales. Aunque la reacción de degradación del lindano se completó, los intermedios de la dechloración no se degradaron y se encontraron intermedios parcialmente degradados como TCB a las 72 h de reacción. Además, se detectaron PeCCH y TeCCH dentro de las primeras 3-6 h y 6-24 h para PEG1050 y PEG400, respectivamente.

Tabla 3.9. Intermedios y subproductos volátiles identificados en la degradación de lindano mediante las nanopartículas de hierro recubiertas y sin recubrir, a las 72 h de reacción.

Nanopartícula	Compuestos volátiles detectados	Nanopartícula	Compuestos volátiles detectados
PEG400	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB, TCB, TeCCH y PeCCH.	Fe⁰	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,4-DCB, DCB, TeCCH y tetracloroetileno.
PEG1050	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB, TCB, TeCCH y PeCCH.	PAA	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,4-DCB, TCB y TeCCH y tetracloroetileno.
PTMG 650	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,3-DCB y 1,4-DCB	PAP	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,4-DCB, TCB, TeCCH.
N25S	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,3-DCB y 1,4-DCB.	CMC	Benceno, tolueno, CB, 1,2-DCB, 1,4-DCB, TCB, TeCCH.

Curiosamente, los intermedios PeCCH, TeCCH y TCB se formaron solo en las reacciones con PEG, pero no se observaron en las reacciones con N25S ni con PTMG 650 (Figura 3.14 B, C, D, E). Una explicación posible es que la velocidad después de la eliminación de las primeras moléculas en los primeros pasos de la reacción de degradación aumenta sustancialmente con la suspensión de nanopartículas comerciales y PTMG 650, o que la eliminación de varias moléculas de HCl o cloro, se produce simultáneamente en las nanopartículas comerciales y las nanopartículas PTMG 650. De esta manera, los compuestos menos volátiles estuvieron presentes

usando nanopartículas comerciales y las recubiertas con PTMG (Figura 3.14 A, D y E). En el caso de las nanopartículas comerciales, mientras la mayoría de los compuestos volátiles desaparecieron progresivamente, la presencia de 1,2- y 1,3-DCB aumentó para disminuir posteriormente. Finalmente, en el caso de las nanopartículas PTMG 650, de la misma forma que la degradación del lindano ocurrió lentamente, la formación de subproductos se mantuvo durante todo el tiempo de monitorización de la reacción. El benceno y los bencenos clorados estuvieron, por lo tanto, presentes en cantidades sustanciales incluso después de las 72 h de reacción (Figura 3.14 D y E).

En el estudio previo de monitorización se demostró que el lindano en concentración de 5 mg L⁻¹ puede degradarse mediante nanopartículas de hierro sin recubrir y nanopartículas de hierro cero recubiertas con polímeros a productos finales de degradación como el benceno, DCBs y CB. En general, y con la excepción del caso de PTMG 650, se puede observar que con el tiempo las áreas de los picos cromatográficos de todos los compuestos decrecen. De esta manera, aunque la señal de la mayor parte de los compuestos decrece con el tiempo, esos compuestos pueden también desaparecer para formar subproductos más pequeños, los cuales podrían no ser detectados mediante la metodología empleada.

3.4. Bibliografía

1. World Health Organization. Lindane. Environmental Health Criteria. 1991, 124, 1-201.
2. Vijgen, J. The Legacy of Lindane HCH Isomer Production. Main Report. A Global Overview of Residue Management, Formulation and Disposal. International HCH and Pesticide Association. 2006, 1-26.
3. Dirección general de políticas interiores de la Unión Europea. Departamento Temático C. El lindano (contaminante orgánico persistente) en la Unión Europea. 2017, 1-98.
4. Vijgen, J.; Abhilash, P.C.; Li, Y.F.; Lal, R.; Forter, M.; Torres, J.; Singh, N.; Yunus, M.; Tian, C.; Schäffer, A.; et al. Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs—a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2011, 18, 152-162, doi:10.1007/s11356-010-0417-9.

5. Hauzenberger, I., Perthen-Palmisalo, B. y Herrmann, R. Reports on substances scheduled for re- assessments under the UNECE POPs Protocol. Technical Review Report on Lindane. 2004, 1-22.
6. Naciones Unidas Naciones Unidas. Perfil de Riesgos del Lindano. Convenio de Estocolmo Sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Comité de Examen de Los Contaminantes Orgánicos Persistentes. Segunda Reunión. 2006.
7. IARC. Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. 2016, *113*, 1-513.
8. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. 2005, 1-377.
9. Environmental quality standards (EQS). Substance datasheet: Hexachlorocyclohexanes (incl lindane). CAS no: 608-73-1; (p. EC no 58-89-9.); 2005.
10. Arctic Pollution-Human Health. Arctic Pollution 2002: Persistent Organic Pollutants, Heavy Metals, Radioactivity, Human Health, Changing Pathways. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.; Oslo, 2002.
11. USEPA. Assessment of Lindane and Other Hexachlorocyclohexane Isomers; 2006.
12. Nordberg, M.; Templeton, D.M.; Andersen, O.; Duffus, J.H. Glossary of terms used in ecotoxicology (IUPAC Recommendations 2009). *Pure Appl. Chem.* 2009, *81*, 829-970, doi:10.1351/PAC-REC-08-07-09.
13. Willett, K.L.; Ulrich, E.M.; Hites, R.A. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers. *Environ. Sci. Technol.* 1998, *32*, 2197-2207, doi:10.1021/es9708530.
14. Calvelo Pereira, R. Hexachlorociclohexano en el Sistema Suelo-Planta para su Aplicación en Técnicas de Fitocorrección. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, 2008.
15. *Programa Europeo de Seguimiento y Evaluación*; 2003.

16. Manz, M.; Wenzel, K.D.; Dietze, U.; Schüürmann, G. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *Sci. Total Environ.* 2001, doi:10.1016/S0048-9697(00)00877-9.
17. Suntio, L. R., W. Y. Shiu, D. Mackay, J.N.S. y D.G. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1988, 103, 1-59.
18. El lindano (contaminante orgánico persistente) en la Unión Europea. Dirección general de políticas interiores de la Unión Europea. 2017.
19. Prager, J.C. *Environmental Contaminant Reference Databook 1.*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1995; Vol. 1; ISBN 978-0-471-28660-8.
20. Paterson, S.; Mackay, D.; Bacci, E.; Calamari, D. Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25, 866-871, doi:10.1021/es00017a006.
21. Calvelo Pereira, R. Estudio del comportamiento del hexaclorociclohexano en el sistema suelo-planta para su aplicación en técnicas de fitocorrección, Santiago de Compostela (España), 2008.
22. R. Calvelo Pereira, M. C. Monterroso Martínez, F.M. El hexaclorociclohexano en Galicia: Algunos datos sobre producción, uso y contaminación. Laboratorio de Tecnología Ambiental. Instituto de Investigaciones Tecnológicas. *EDAFOLOGÍA* 2008, 15 (1, 2), 3-24.
23. Amadori, E. *The production and use of HCH. HCH and halogenated pesticides. State of art for risk assessment and technology development.*; IWU, Ed.; Magdeburg, 1993.
24. Matolcsy, G.; Nádas, M. and Andriská, V. *Pesticide Chemistry*; Amsterdam, 1998; ISBN 9780080874913.
25. Breivik, K.; Pacyna, J.M.; Münch, J. Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970–1996. *Sci. Total Environ.* 1999, 239, 151-163, doi:10.1016/S0048-9697(99)00291-0.
26. Müller, P. Organic Insecticides. Their Chemistry and Mode of Action, von R. L. Metcalf. Interscience Publishers, Inc., New York. 1955. 1. Aufl. IX, 392 S., geb. \$ 8.50. *Angew. Chemie* 1956, 68, 472-472, doi:10.1002/ange.19560681421.

27. Fabre, B.; Roth, E. and Heintz, V. *Les isomeres de l'hexachlorocyclohexane. UHA-ADEME*; Mulhouse, Francia, 2005.
28. *Registry Toxicological profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease*; Atlanta, Georgia., 2005.
29. Bacci, E., D. Calamari, C.G. y M.V. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 885-889.
30. Bacci, E.; Cerejeira, M.J.; Gaggi, C.; Chemello, G.; Calamari, D.; Vighi, M. Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves: The azalea model. *Chemosphere* 1990, doi:10.1016/0045-6535(90)90023-M.
31. *Lindane: Environmental Health Criteria 124. World Health Organization*; Organisation, W.H., Ed.; Ginebra, 1991.
32. Quintero Díaz, J.C. Biorrecuperación de suelos contaminados con hexaclorociclohexano. Tesis Doctoral., Universidad de Santiago de Compostela, 2004.
33. Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. 2003.
34. Buser, H.-R.; Mueller, M.D. Isomer and Enantioselective Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers in Sewage Sludge under Anaerobic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 664-672, doi:10.1021/es00003a013.
35. Orloff, H.D. The Stereoisomerism of Cyclohexane Derivatives. *Chem. Rev.* 1954, 54, 347-447, doi:10.1021/cr60169a001.
36. Streitweiser, A. and Heathcock, C.H. *Introduction to organic chemistry*, 2nd ed. 1981.
37. Aurrekoetxea Agirre, J.; Begoña Zubero, M.; Jiménez García, C.; Goñi Irigoyen, F.; Cambra Contín, K.; Alonso Fustel, E. y Cadiñanos Díaz-Tejeiro, M.C. Exposure to Lindane, other Pesticides and Organochlorines in the General Population Barakaldo, Spain. *Rev. Esp. Salud Pública* 2011, 85.

38. Estocolmo, S. del C. de; Persistentes., sobre C.O. *Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Perfil de Riesgos del Lindano. Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Segunda reunión; Ginebra, Suiza, 2010.*
39. Anupama, K.S.; Paul, S. Ex situ and in situ biodegradation of lindane by *Azotobacter chroococcum*. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 2009, *45*, 58-66, doi:10.1080/03601230903404465.
40. Okeke, B.C.; Siddique, T.; Arbestain, M.C.; Frankenberger, W.T. Biodegradation of γ -Hexachlorocyclohexane (Lindane) and α -Hexachlorocyclohexane in Water and a Soil Slurry by a *Pandoraea* Species. *J. Agric. Food Chem.* 2002, *50*, 2548-2555, doi:10.1021/jf011422a.
41. Phillips, T.M.; Seech, A.G.; Lee, H.; Trevors, J.T. Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation* 2005, *16*, 363-392, doi:10.1007/s10532-004-2413-6.
42. Amarante, D. Applying in situ chemical oxidation. *Pollut. Eng.* 2000, *32(2)*, 40-42.
43. A. Safarzadeh-Amiri, J.R.B. y S.R.C. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res.*, 1997, *31*, 787-798.
44. Shih, Y. H., Hsu, C. Y., and Su, Y.F. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Separ. Purif. Technol.* 2011, *76*, 268-274.
45. Concha-Graña, E.; Turnes-Carou, M.I.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D.; Fernández-Fernández, E. Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminated area. *Chemosphere* 2006, *64*, 588-595, doi:10.1016/j.chemosphere.2005.11.011.
46. Shukla, G.; Kumar, A.; Bhanti, M.; Joseph, P.E.; Taneja, A. Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad. *Environ. Int.* 2006, *32*, 244-247, doi:10.1016/j.envint.2005.08.027.
47. Wang, C.B.; Zhang, W.X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 1997, doi:10.1021/es970039c.

48. He, F.; Zhao, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 2005, doi:10.1021/es048743y.
49. He, F.; Zhao, D.; Liu, J.; Roberts, C.B. Stabilization of Fe - Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, doi:10.1021/ie0610896.
50. Paknikar, K.M.; Nagpal, V.; Pethkar, A.V.; Rajwade, J.M. Degradation of lindane from aqueous solutions using iron sulfide nanoparticles stabilized by biopolymers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2005, 6, 370-374, doi:10.1016/j.stam.2005.02.016.
51. Nagpal, V.; Bokare, A.D.; Chikate, R.C.; Rode, C. V.; Paknikar, K.M. Reductive dechlorination of γ -hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2010, 175, 680-687, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.063.
52. Chang, C.; Lian, F.; Zhu, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environ. Pollut.* 2011, 159, 2507-2514, doi:10.1016/j.envpol.2011.06.021.
53. Li, X.; Elliott, D.W.; Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2006, 31, 111-122, doi:10.1080/10408430601057611.
54. Liu, X.; Peng, P.; Fu, J.; Huang, W. Effects of FeS on the Transformation Kinetics of γ -Hexachlorocyclohexane. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1822-1828, doi:10.1021/es0259178.
55. Schlimm, C.; Heitz, E. Development of a wastewater treatment process: Reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals. *Environ. Prog.* 1996, 15, 38-47, doi:10.1002/ep.670150117.
56. San Román, I.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Galdames, A.; Goiti, E.; Ocejó, M.; Moragues, M.; Alonso, R.M.; Vilas, J.L.; Román, I.S.; et al. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. *Chemosphere* 2013, 93, 1324-1332, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.050.

57. Li, X.; Elliott, D.W.; Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants : Materials and Engineering Aspects. 2006, 111-122, doi:10.1080/10408430601057611.
58. Crane, R.A.; Scott, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 2012, 211-212, 112-125, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
59. Mezei, A.; Mészáros, R. Novel Method for the Estimation of the Binding Isotherms of Ionic Surfactants on Oppositely Charged Polyelectrolytes. *Langmuir* 2006, 22, 7148-7151, doi:10.1021/la0612670.
60. Szilagyi, I.; Trefalt, G.; Tiraferri, A.; Maroni, P.; Borkovec, M. Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation. *Soft Matter* 2014, 10, 2479, doi:10.1039/c3sm52132j.
61. Su, C.; Puls, R.W. Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 163-168, doi:10.1021/es980481a.
62. Tratnyek, P.G.; Scherer, M.M.; Deng, B.; Hu, S. Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants, and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron. *Water Res.* 2001, 35, 4435-4443, doi:10.1016/S0043-1354(01)00165-8.
63. Bouayed, M.; Rabaâ, H.; Srhiri, A.; Saillard, J.Y.; Ben Bachir, A.; Le Beuze, A. Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium. *Corros. Sci.* 1998, doi:10.1016/S0010-938X(98)00133-4.

Capítulo 4

Degradación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos mediante nZVI

“Nada en este mundo debe ser temido...sólo entendido.
Ahora es el momento de comprender más para que
podamos temer menos”.

Marie Curie

Capítulo 4

Degradación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos mediante nZVI

4.1. Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son un grupo de compuestos orgánicos formados por dos o más anillos aromáticos [1], que forman parte de la composición del petróleo, el carbón, el alquitrán, etc. Se generan, principalmente, por la combustión incompleta de la materia orgánica. Los fragmentos orgánicos formados interactúan entre sí, generando reacciones secundarias que dan lugar a una gran variedad de compuestos, cuya formación depende tanto de la naturaleza del material orgánico en combustión como de las condiciones del medio (la cantidad de oxígeno disponible y la temperatura).

4.1.1. Estructura y propiedades físico químicas de los HAP

La estructura y propiedades de los HAP son de especial relevancia ya que determinan su afinidad por adherirse a la materia orgánica y a los sedimentos. Las interacciones con los componentes del medio afectan a su capacidad de difusión y transporte. Así, el análisis de las propiedades resulta de vital importancia de cara a evaluar el nivel de peligrosidad de estos compuestos para el ser humano y el medio ambiente.

El término HAP, integra a un grupo de más de 100 compuestos orgánicos formados por entre dos y siete anillos fusionados (Figura 4.1). El carácter predominantemente aromático de los anillos que componen estas estructuras complejas les confiere gran estabilidad ya que los anillos aromáticos poseen un gran número de insaturaciones que los proveen de densas nubes de electrones π con elevadas energías de resonancia. Así, a modo de ejemplo, el naftaleno, formado por dos anillos, es el compuesto aromático fusionado más sencillo cuyos 10 electrones π le proporcionan una energía de resonancia de 60 Kcal/mol.

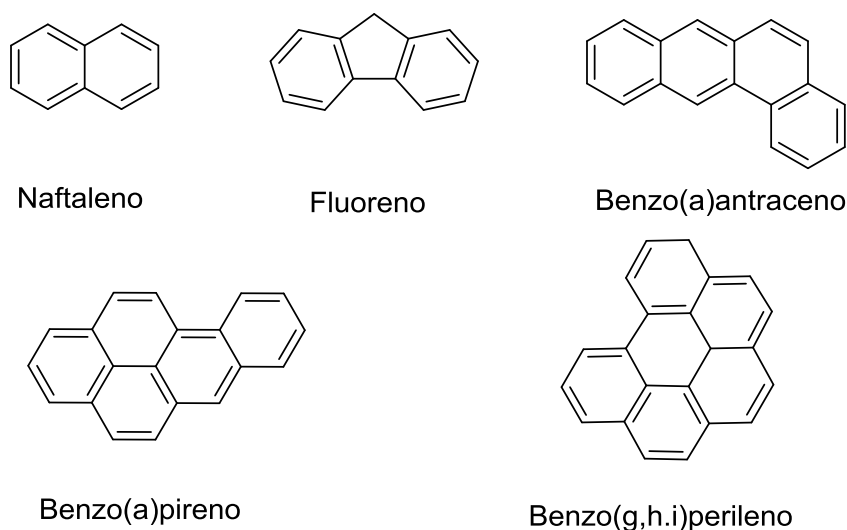


Figura 4.1. Ejemplos de estructuras moleculares de HAP de dos (naftaleno), tres (Fluoreno), cuatro benzo[a]antraceno), cinco (benzo[a]pireno) y seis benzo[g,h,i]perileno) anillos.

De manera general, a medida que aumenta el número de anillos fusionados, la energía de resonancia por anillo decrece y los compuestos se hacen más reactivos. De este modo, los HAP con un mayor número de anillos fusionados presentan zonas denominadas fiordos y bahías que aglutinan una gran densidad electrónica con respecto al espacio, lo que hace que aumente la reactividad (Figura 4.2).

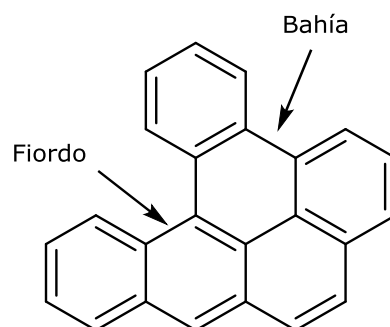


Figura 4.2. Representación de las zonas de mayor densidad electrónica en un HAP con 6 anillos fusionados.

Los HAP se pueden clasificar, por tanto, en función de su peso molecular. Así, se consideran HAP de bajo peso molecular aquellos que contienen dos o tres anillos fusionados, mientras que los formados a partir de cuatro anillos son considerados de alto peso molecular. Este parámetro afecta a propiedades como la solubilidad y la presión de vapor, de manera que se establece una relación inversamente proporcional entre la masa molecular y ambas variables. En la Tabla 4.1 se muestran algunas de las propiedades físico químicas de los HAP más comunes.

Tabla 4.1. Propiedades físico químicas de algunos de los PAHs según la [2].

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (Pa a 25°C)	Partición octanol/agua (Log K _{ow})	Solubilidad en agua (µg L ⁻¹ a 25°C)	Constante de la Ley de Henry (KPa a 25°C)
Acenaftileno	92-93	279	8,9 10 ⁻¹	4,07	-	1,14 10 ⁻³
Acenafteno	95	295	2,9 10 ⁻¹	3,92	3,93 10 ³	1,48 10 ⁻²
FAoreno	115-116	340	8,0 10 ⁻²	4,18	1,98 10 ³	1,1 10 ⁻²
Fenantreno	100,5	342	1,6 10 ⁻²	4,6	1,29 10 ³	3,98 10 ⁻³
Antraceno	216,4	375	8,0 10 ⁻⁴	4,5	73	7,3 10 ⁻²
FAoranteno	108,8	393	1,2 10 ⁻³	5,22	260	6,5 10 ⁻⁴
Pireno	150,4	400	6,0 10 ⁻⁴	5,18	135	1,1 10 ⁻⁵
Benzo(a)antraceno	160,7	448	2,8 10 ⁻⁵	5,61	14	-
Criseno	253,8	481	8,4 10 ⁻⁵	5,91	2,0	-
Benzo(b)FAoranteno	168,3	480	6,7 10 ⁻⁵	6,12	1,2 (20°C)	5,1 10 ⁻⁵
Benzo(j)FAoranteno	165,4	480	2,0 10 ⁻⁶	6,12	2,5	-
Benzo(k)FAoranteno	215,7	496	1,3 10 ⁻⁸	6,84	0,76	4,4 10 ⁻⁵ (20°C)
Benzo(a)pireno	178,1	536	7,3 10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4 10 ⁻⁵
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	163,6	524	1,3 10 ⁻⁸	6,58	62	2,9 10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenzo(a,h)antraceno	266,6	594	1,3 10 ⁻⁸	6,50	0,5(27°C)	7 10 ⁻⁶
Dibenzo(a,i)pireno	282	525	3,2 10 ⁻¹⁰	7,30	0,17	4,31 10 ⁻⁶

Las estructuras de los HAP son hidrófobas, no obstante, al disminuir el número de anillos fusionados, aumenta linealmente su solubilidad en agua [3]. Así, los HAP de bajo peso molecular son relativamente solubles en agua mientras que los de alto peso molecular son más hidrófobos e insolubles.

El valor del coeficiente de reparto octanol—agua (K_{ow}) de una sustancia está íntimamente relacionado con su capacidad de adsorción o su potencial de bioconcentración en los tejidos [4], siendo los valores más altos de K_{ow} indicativos de una posible adsorción en tejidos grasos, suelo y sedimentos. Esta tendencia hace a los HAP de alto peso molecular menos disponibles y, por lo tanto, menos susceptibles a la remediación [5]. Por tanto, la naturaleza recalcitrante de estos compuestos está determinada por su baja solubilidad en agua y por la tendencia a adsorberse a la materia orgánica presente en el suelo. En consecuencia, los HAP con una mayor capacidad de adherencia a la materia orgánica, poseen escasa movilidad en el medio, lo que favorece su toxicidad y hace de ellos compuestos persistentes en el medio ambiente y recalcitrantes a la degradación [6]. En cambio, valores bajos de K_{ow} , indican una mayor movilidad y capacidad de transporte de esa sustancia en el medio y puede facilitar su metabolización y biodegradación.

El coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}) es un indicativo de su potencial para interaccionar con la materia orgánica en suelos y sedimentos. En el caso de los HAP de bajo peso molecular, los valores de K_{oc} están en el rango de 10^3 - 10^4 , lo que indica que el potencial de absorción de la sustancia a la materia orgánica (MO) es moderado. De forma general, los valores de K_{oc} de los HAP de peso molecular medio están en el rango de 10^4 , mientras que para los HAP de alto peso molecular K_{oc} toma valores del orden de 10^5 - 10^6 , lo que supone una gran tendencia de estos compuestos a adsorberse al carbón orgánico [7].

La presión de vapor (P_v) determina la fase o estado de un HAP (fase gaseosa o en forma de partículas sólidas) en función de la temperatura. Los compuestos con presión de vapor superior a $1 \cdot 10^{-5}$ KPa suelen encontrarse en fase gaseosa, mientras que aquellos con presiones de vapor por debajo de $1 \cdot 10^{-9}$ KPa se hallan, exclusivamente, en forma de partículas. Se ha demostrado experimentalmente que, a 25 °C, los HAP de tres anillos fusionados se encuentran principalmente en fase vapor, mientras que los HAP de cuatro y cinco anillos se distribuyen entre la fase sólida y vapor, encontrándose los HAP con seis o más anillos casi exclusivamente en fase sólida [8]. Las presiones de vapor de los HAP cambian alrededor de un orden de magnitud con cambios de temperatura de, aproximadamente, 15 °C. Así, a temperaturas de, aproximadamente, 40 °C, se ha llegado a detectar el benzo[a]pireno (cinco anillos fusionados) en fase vapor [8]. En cambio, la

disminución de la temperatura ambiente desde +25 °C a -20° C, da lugar a una disminución de la presión de vapor de tres órdenes de magnitud, lo que ha llevado a detectar muchos de los HAP más ligeros en la fase sólida [8]. La concentración de HAP en el aire es relativamente baja en comparación con su presencia en el suelo, sedimentos y sustratos oleosos. En el medio natural no se dan las condiciones de equilibrio propias de un sistema cerrado por lo que, en este contexto, la presión de vapor se puede emplear para describir la tendencia que tiene una sustancia para pasar de una fase sólida del suelo o una fase líquida del agua intersticial a la atmósfera.

Los HAP con valores de constante de Henry superiores a $5 \cdot 10^{-3}$ se volatilizan con mayor facilidad, mientras que valores por debajo de 10^{-5} indican una menor volatilidad que el agua y, por tanto, presentan una tendencia mayor a concentrarse a medida que el agua se evapora.

La mayor parte de los HAP presentes en el medio acuático suelen localizarse en ríos, estuarios y agua marina costera. Puesto que los HAP son menos sensibles a la fotodegradación cuando se encuentran en una matriz acuosa que en el aire, son más persistentes en el medio acuático [9]. Generalmente, los HAP tienden a adsorberse rápidamente en la materia particulada del agua y se depositan en grandes cantidades junto a los sedimentos del fondo. Las concentraciones relativas de HAP suelen ser más altas en los sedimentos, intermedias en la biota acuática y menores en la columna de agua y presentan una mayor estabilidad y persistencia una vez incorporados en los sedimentos poco oxigenados del fondo de los cuerpos de agua. Los HAP en el medio acuático pueden verse sometidos a procesos de transformación química y degradación a través de una gran variedad de procesos. Los procesos más importantes son la fotooxidación, la oxidación química y la transformación biológica. Los principales mecanismos de reacción que afectan a estos compuestos se basan en reacciones de sustitución electrofílica con iones cloruro, que dan lugar a la formación de compuestos clorados aromáticos. Durante su estancia en el medio, pueden sufrir transformaciones químicas y fotoquímicas, lo que da lugar a otros productos que pueden ser más o menos inertes que los productos originales. El destino medioambiental de los HAP depende en gran medida del medio al que se encuentran expuestos. Por lo tanto, su tasa de transformación (con y sin luz) en el aire, agua y suelo puede variar dado que cada medio influye en las propiedades químico físicas de los HAP de manera diferente. Es, por consiguiente, de gran relevancia, una recopilación de parámetros físicos y químicos para el estudio de la reacción de los HAP en estos medios.

4.1.2. Origen de los HAP

El origen de los HAP se circunscribe tanto a emisiones provenientes de fuentes naturales como a emisiones derivadas de la actividad industrial o doméstica. El principal foco de emisiones es el proveniente de actividad antropogénica [10].

Fuentes de emisión naturales. Existe una gran variedad de fuentes naturales de HAP, siendo dos de las más destacadas las emisiones que provienen de la actividad volcánica y las derivadas de la combustión de materia vegetal provocada por incendios no provocados por el hombre. La contribución de las emisiones generadas a través de estas fuentes es incierta debido a su carácter esporádico. Los HAP se pueden originar indirectamente a partir de la biosíntesis, por parte de los organismos, de compuestos que se pueden reducir fácilmente para generar los HAP o a partir de combustibles fósiles a temperaturas altas [11].

Fuentes antropogénicas. Los HAP están presentes en el carbón, el crudo y las gasolinas generándose también por combustión de carbón, aceite, madera, basuras y tabaco. La mayor cuota de emisión de HAP proviene del sector industrial, concretamente a través de la combustión incompleta de la materia orgánica procedente de procesos pirolíticos o de las plantas de generación eléctrica. En el ámbito doméstico existen un gran número de actividades que favorecen la emisión de HAP, como las calefacciones, el cocinado de alimentos a altas temperaturas, o las fuentes móviles como los coches, etc. El empleo de los combustibles fósiles, que son en sí una fuente natural de HAP, provoca la liberación directa de estos compuestos [11].

Los HAP generados mediante estas fuentes se pueden combinar o diseminarse en el aire en forma de pequeñas partículas de manera que pueden transferirse tanto a medios acuáticos como terrestres y aéreos. Además, experimentan migraciones directamente desde aguas superficiales contaminadas, o a través del suelo, contaminando las aguas subterráneas [12].

La diversidad de las fuentes de emisión de los HAP justifica la presencia de los HAP tanto en el suelo como en las aguas y en el aire, y ejerce una fuerte influencia en sus características pudiendo establecerse, en algunos casos, el medio del que proceden [13-15]. La concentración de HAP en agua y aire es menor en comparación con su presencia en el suelo, sedimentos y sustratos oleosos [16]. Una vez generados los HAP, la vía más común de difusión es la escorrentía a partir de las áreas urbanas y vías de comunicación que propician la transferencia hasta su anclaje en los sedimentos [17].

La ubicuidad de estos compuestos en el medio ambiente y su persistencia puede generar problemas debidos al consumo de productos obtenidos a partir de zonas contaminadas, lo que puede afectar seriamente al deterioro de la salud humana.

4.1.3. Toxicidad

Algunos de los HAP y mezclas de HAP han sido identificados como agentes carcinogénicos, mutagénicos y teratógenos [18]. Según la clasificación proporcionada por la International Agency of Research on Cancer (IARC) se encuentran entre los compuestos del Grupo 2, compuestos que pueden ser probables cancerígenos para el ser humano [19]. Se ha comprobado que los vapores de algunos de los HAP, como el naftaleno, desembocan en el desarrollo de anomalías en el hígado y la sangre. El cuerpo humano metaboliza los HAP generando una serie de productos que se eliminan, de manera que se puede determinar la exposición a los HAP identificando la presencia de estos metabolitos en las heces y la orina. En estudios realizados en animales se ha comprobado que la exposición a estos contaminantes por inhalación produce tumores en el tracto respiratorio, en el estómago, en los pulmones y leucemia [2].

La Administración de Seguridad y Salud en el Trabajo (OSHA por sus siglas en inglés) establece como límite de la presencia de los HAP en aire 0,2 mg por metro cúbico de aire [20].

La exposición humana a los HAP puede darse a través de tres vías, por inhalación de partículas o vapores a partir de vertidos procedentes del tubo de escape de vehículos a motor, del humo de cigarrillos o de la evaporación a partir del asfalto empleado en las carreteras; a través de la vía cutánea por deposición de partículas procedentes de la atmósfera contaminada y por la ingesta de alimentos contaminados tanto por deposición de partículas de la atmósfera como por la propia manera de elaborarlos [21].

4.1.4. Transporte de los HAP a través del suelo

El transporte y la biodisponibilidad de los HAP cobran relevancia en la determinación de su peligrosidad. La distribución de los HAP en el suelo, está fuertemente influenciada por factores como la materia orgánica presente, el contenido en arcillas, y las propiedades físico químicas. La naturaleza del entorno del subsuelo condiciona los procesos que experimentan en el medio poroso, siendo

los principales procesos que tienen lugar, la volatilización, la lixiviación, que puede ocasionar el paso del contaminante a las aguas subterráneas y ser transportado dentro de un acuífero, la biodegradación y las interacciones con la biota y la materia orgánica del suelo o con las diferentes fracciones minerales en las que pueden ser retenidos en diferente grado. El hecho de estar retenidos en la materia orgánica hace a los HAP menos disponibles para ser degradados por lo que la desorción de la materia orgánica es un paso crítico en la degradabilidad de los HAP [22,23]. La velocidad y el grado de desorción están afectados por el contenido en carbono orgánico del suelo, la capacidad de intercambio catiónico, el área superficial específica y la solubilidad en agua de los HAP. La naturaleza lipofílica de los HAP contribuye a una menor velocidad de desorción, que, dependiendo de la intensidad de las interacciones puede provocar la persistencia de los HAP en el suelo durante largos períodos de tiempo. La naturaleza de los diferentes tipos de suelo varía considerablemente el rango, debido a las diferencias en el contenido de materia orgánica de los suelos en función de las condiciones climáticas, dependiendo de la localización geográfica, que afectan a la composición de la materia orgánica y mineral [24,25]. En consecuencia, la habilidad para sorber partículas de los diferentes tipos de suelo varía considerablemente. Tucker *et al.* [26] demostraron que suelos con diferente composición mostraban diferentes velocidades de mineralización del pireno mediante la degradación con el hongo *Phanerochate chrysosporium* empleando varios tipos de matrices (arcillosa, bentonita y caolinita). La bentonita mostró una capacidad para inhibir la mineralización mediante ese hongo en un mayor grado que la caolinita, sorbiendo más el pireno. La arena tenía un leve efecto en la mineralización mientras que la arcilla podía inhibir la mineralización mediante el hongo. La inhibición de la mineralización creció al aumentar la proporción de limo en cuatro suelos artificiales con diferentes proporciones de arcilla, limo y arena. Karickhoff *et al.* [27] también reportaron un aumento en los coeficientes de absorción para el pireno en sedimentos con un incremento del contenido en arcillas.

La materia orgánica está en constante reorganización ya que su contenido varía como consecuencia de su constante degradación. La fracción biodisponible de HAP puede variar en función del tiempo, a menos que se alcance una estabilidad, en cuyo caso, el grado de disminución puede ser mínimo en períodos cortos, pero pasa a ser significativo en períodos largos de tiempo. El aumento de los compuestos aromáticos en la materia orgánica puede incrementar la absorción de los compuestos hidrofóbicos de manera que componentes como los ácidos húmicos y flúvicos pueden afectar al transporte de los HAP y a su degradación [28]. La

estructura y composición del material húmico debe tenerse en consideración a la hora de evaluar o modelizar el transporte y destino de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos en el medio ambiente ya que se ha comprobado que los coeficientes de partición del pireno con diferentes tipos de ácidos húmicos y flúvicos pueden variar en un factor de hasta 10 órdenes de magnitud.

Yang *et al.* [29] estudiaron el efecto de la matriz orgánica del suelo (matriz húmica y matriz húmina) en la degradación de HAP en el suelo. La actividad microbiana más baja fue hallada en suelos húminos donde la vida media de los HAP en disolución fue mayor. Por lo tanto, la matriz húmina, matriz orgánica más condensada, presentó una mayor capacidad para retener contaminantes orgánicos.

El comportamiento de absorción de los HAP en el suelo y los sedimentos presenta diferencias considerables. Choi *et al.* [30] demostraron que los coeficientes de partición entre los contaminantes hidrofóbicos y los sedimentos de materia orgánica (Koc), eran dos veces superiores a los de los suelos. Gardner *et al.* [31] probaron que la capacidad de retención de los sedimentos orgánicos y arcillosos de los pantanos era tres o cuatro veces superior para el antraceno y, aproximadamente, dos veces superior para el FAoranteno, el benzo[a]antraceno y el benzo[a]pireno que la arena. Del mismo modo, Gosh *et al.* [32] demostraron que los HAP fuertemente absorbidos al carbono negro (contaminante climático de vida corta generado a partir de la combustión incompleta de combustibles fósiles, biocombustibles o biomasa) están menos disponibles y, por lo tanto, su biodegradación es limitada. Así, en experimentos en microcosmos en los que se simuló un suelo urbano contaminado y enmendado con carbón, los HAP de tres a seis anillos se llegaron a degradar [33].

Sobre la base de resultados experimentales, se han estimado las vidas medias (días) de los HAP en el suelo (Tabla 4.2) [34].

Tabla 4.2. Vidas medias (días) de los HAP en el suelo.

Compuesto	Vida media estimada (días)
Naftaleno	2,1-2,2
Antraceno	10-134
Fenantreno	16-35
FAoranteno	268-377
Pireno	199-260
Criseno	371-387
Benzo[a]pireno	229-309

4.1.5. Técnicas de descontaminación de HAP

En los últimos 50 años un número significativo de investigaciones se han dirigido hacia la limpieza de suelos contaminados con HAP [35–37]; sin embargo, se han obtenido resultados desiguales [38,39], lográndose una eficacia limitada, sobre todo para los HAP de alto peso molecular. Entre las técnicas utilizadas para la degradación de los HAP se incluyen la degradación química, biodegradación, fitodegradación, así como los métodos de degradación combinados [40]. Otros métodos de degradación desarrollados que han conseguido una amplia aceptación son la radiación solar ultravioleta, la fotólisis directa y la degradación mediante ultrasonidos, además de la degradación fotocatalítica, que son nuevos enfoques que se han probado con éxito para la eliminación de estos compuestos. En los últimos 10 años, el enfoque para la remediación de suelos contaminados con HAP ha cambiado considerablemente, siendo el enfoque predominante en la actualidad, el análisis de riesgos como principal herramienta para determinar la peligrosidad real de los HAP, la cual está definida por su capacidad de difusión y por su biodisponibilidad [41].

Los HAP son resistentes frente a la corrosión y las altas temperaturas. Son sensibles a la acción de la luz lo que hace que puedan sufrir reacciones de fotodegradación [42]. Los procesos de degradación más relevantes en los sistemas terrestres son: la hidrólisis, fotodegradación, fitodegradación y biodegradación.

—Reacciones de hidrólisis

El agua puede propiciar procesos de ruptura de moléculas orgánicas. Los mecanismos de estos procesos están basados en reacciones de sustitución nucleófila. En el medio natural existen varios agentes nucleófilos capaces de propiciar procesos de sustitución, como por ejemplo la molécula de agua o aniones tales como OH^- , SH^- , Cl^- o NO_3^- . El agua, aunque menos eficiente, es el principal nucleófilo natural, puesto que está presente en el medio en una elevada cantidad. La velocidad de hidrólisis se ve incrementada si el nucleófilo es el OH^- mientras que también puede venir acelerada por iones H^+ (hidrólisis ácida). En este caso se produce un ataque electrófilo al oxígeno del grupo carbonilo previo al ataque nucleófilo de la molécula de agua.

En general, la reacción de hidrólisis presenta un orden de reacción de 1 con respecto al compuesto orgánico y a las concentraciones de los iones H^+ y OH^- en las respectivas hidrólisis ácida y básica [43].

—Fotodegradación

Otros métodos de degradación desarrollados que han ganado amplia aceptación son la radiación ultravioleta solar, la fotólisis directa y la degradación fotocatalítica. La degradación fotoquímica de los HAP a menudo se produce bajo la influencia de los mismos agentes que intervienen en la oxidación química pura, lo que deriva en la formación de mezclas complejas como productos de reacción [40].

—Biodegradación de los HAP

Existen varios grupos de microbios y hongos que presentan habilidad para utilizar algunos HAP como naftaleno, fenantreno, y pireno como única fuente de carbono [44]. La biodegradación es una de las formas de biorremediación tradicionalmente empleadas para tratar suelos, aguas o sedimentos contaminados con HAP. Permite la degradación de contaminantes orgánicos a partir de los microorganismos presentes en el sustrato de manera natural [45], de manera que estos aumentan mientras se está produciendo la degradación y sufren un declive una vez finalizada ésta [46], [47]. La optimización del proceso de degradación requiere de varios factores como la existencia de microorganismos capaces de degradar los contaminantes objetivo y la biodisponibilidad de los contaminantes para el ataque microbiano. El proceso se ve afectado por factores como el tipo de suelo, la temperatura, el pH, el nivel de oxígeno, la presencia de agentes aceptores de electrones y el contenido en nutrientes del suelo, los cuales contribuyen de manera directa o indirecta al crecimiento microbiano [48].

—Fitodegradación

La fitodegradación es el proceso por el cual, a través de la utilización de plantas, se extraen, secuestran o remedian contaminantes [49]. Algunos estudios han indicado que ciertos pastos y plantas leguminosas son potenciales candidatos para la fitodegradación de compuestos orgánicos [50].

Estas metodologías a menudo requieren el desplazamiento del suelo a tratar, lo que implica costes adicionales derivados de la excavación y transferencia del suelo, además del hecho de que implica una gran alteración del suelo y el medio ambiente.

4.1.6. Nanopartículas de hierro cerovalente

En este sentido, el uso de partículas de hierro para la degradación de los HAP en el suelo constituye una alternativa a los tratamientos tradicionales utilizados para

estos compuestos. Las partículas a base de hierro son una herramienta probada para la remediación de suelos y aguas subterráneas contra una gran cantidad de contaminantes. La mayor superficie específica que aporta el tamaño nanométrico de las nanopartículas ha surgido como un posible sustituto del polvo de hierro convencional, ampliamente usado en barreras permeables reactivas. No obstante, puede sufrir una pérdida de efectividad debido a su posible pasivación por su fuerte tendencia a reaccionar con el oxígeno y a agregarse. Para paliar esta pérdida de efectividad se ha empleado nano hierro cerovalente modificado con polímeros, estrategia destinada a mejorar la reactividad de las nanopartículas a través de su protección frente a la oxidación y mejorando la dispersión con el fin de aprovechar la elevada superficie específica. El uso de micropartículas de hierro o la combinación nano-micropartículas puede suponer una ventaja en el tratamiento de diferentes compuestos en el medio ambiente. Además, el uso de ambas formulaciones (nano y micro-partículas) permite obtener un material más barato sin perder los beneficios proporcionados por el hierro a nanoescala, ya que las micropartículas son menos costosas [51].

En este trabajo se evaluará el uso de diferentes formulaciones de nanopartículas de hierro cerovalente modificadas con los polímeros CMC, PEG de diferentes pesos moleculares, PAA, así como de nanopartículas (N25S) y micropartículas comerciales (mAlfa, mXH4 y mCleanit) y combinaciones de ambas, en diferentes concentraciones, para la degradación de una selección de tres HAP, benzo[a]pireno (BaP), benzo[a]antraceno (BaA) y FAoranteno (FA), elegidos por su persistencia y por su gran presencia en la Comunidad Autónoma Vasca. La reactividad de las partículas frente a los HAP será evaluada tanto en disolución de metanol como en el suelo. Parámetros como la degradabilidad de los HAP empleando diferentes partículas, la cantidad de partículas a adicionar, la forma de adición (simple o secuencial), y la inFAencia del tamaño de partícula (micro o nano) en la degradación de los HAP serán evaluados.

4.2. Experimental

4.2.1. Materiales.

El suelo empleado en los ensayos fue un suelo natural procedente de Azkoitia (Gipuzkoa). Los ensayos en disolución se realizaron en metanol (MeOH) (supragradiente grado HPLC) proporcionado por Scharlab. Para la síntesis de las nanopartículas de hierro se empleó cloruro de hierro tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pureza 99 %) y borohidruro sódico (NaBH_4 , 98 %) proporcionados por Aldrich. La

estabilización del nanohierro se llevó a cabo con diferentes polímeros: Carboximetil celulosa (CMC), Polietilen glicol (PEG), mezcla de PEG con diferente peso molecular (PEGM) y poliácido acrílico (PAA). La CMC empleada para la estabilización del nanohierro (polvo de sal sódica, > 99%, $M_n \sim 90000 \text{ g mol}^{-1}$), el PEG ($M_n \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$), el PEG ($M_n \sim 950-1050 \text{ g mol}^{-1}$) y el PAA ($M_w \sim 2000 \text{ g mol}^{-1}$, solución acuosa 50 % en peso) fueron suministrados por Aldrich. Las nanopartículas de hierro comerciales empleadas (N25S) fueron proporcionadas por Nanoiron, y las micropartículas ALFA AESAR (mAlfa) fueron proporcionadas por Termo Fisher Scientific (Ward Hill, Massachusetts, EEUU, XH-4 y Cleanit Plus fueron obtenidas a través de North American Höganäs.

El Benzo[a]pireno (BaP, 96 % grado HPLC) fue proporcionado por Sigma y el Benzo[a]antraceno (BaA, 99 %) y FAoranteno (FA, 98 %) se obtuvieron de Aldrich.

4.2.2. Síntesis de nanopartículas

La síntesis del nanohierro se llevó a cabo por el método de reducción mediante hidruros [52], adicionando una disolución de cloruro de hierro a una disolución de borohidruro sódico, a temperatura ambiente, agitando vigorosamente a 500 rpm y bajo atmósfera inerte. La modificación de la superficie de las nanopartículas se llevó a cabo añadiendo los diferentes polímeros (carboximetil celulosa, polietilenglicol mezcla de dos pesos moleculares ($M_n \sim 1050 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_n \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$), poliácido acrílico) al nanohierro previamente sintetizado. Las nanopartículas modificadas se secaron a vacío y se dispersaron en una porción de agua destilada millipore, añadiéndose seguidamente una cantidad de esas disoluciones a las muestras de suelo previamente preparadas. La caracterización de las nanopartículas empleadas se describe en el capítulo 2.

4.2.3. Análisis mediante cromatografía de gases—espectrometría de masas.

Las metodologías más ampliamente utilizadas para la determinación de HAP en suelos implican la utilización de cromatografía líquida o gaseosa combinada con espectrometría de masas (GC/MS) tras la extracción de los analitos contenidos en la muestra a una fase líquida. El método utilizado para la extracción fue la extracción en fase sólida (SPE) y, posteriormente, se realizaron los análisis químicos de la concentración de los HAP mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas [53]. Se seleccionó para el análisis un proceso isócrono,

que consiste en el empleo de muestras independientes para cada adición a diferentes tiempos, de manera que, la primera adición se realizó a tres muestras independientes 72h antes del final de la reacción y la última adición, se realizó sobre tres muestras independientes 1h antes de finalizar el tiempo designado para el estudio. Esta metodología permitió extraer y analizar las muestras de forma simultánea, con el fin de evitar variaciones de señal instrumentales.

Las variaciones de concentración de los HAP fueron monitorizadas a diferentes tiempos de reacción: 1h, 6h, 24h y 48h y 72h. Cabe señalar que los tiempos a los que se ha monitorizado la concentración de los analitos han sido modificados a medida que se ha ido observando la variación en el perfil concentración—tiempo, estando siempre entre 1h y 72 h.

El análisis estadístico de la significancia de los resultados se realizó mediante el análisis de varianza (ANOVA) utilizando el test de Turkey por medio del *software* Origin 8.5.

4.2.4. Preparación de las muestras de suelo

Para la preparación de las muestras de suelo contaminado, en primer lugar, se secaron 150 g de suelo natural al aire una semana, sobre un papel absorbente de celulosa. Posteriormente, la muestra se molió en un molino de ágata y fue separada en tres recipientes de cristal con un contenido de 50 g de muestra cada uno. Además, se tomaron 5 g de muestra de suelo sin contaminar para realizar un análisis de la concentración de partida de los contaminantes en el suelo (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Concentración de partida de FA, B(a)p Y B(a)A en el suelo sin contaminar determinada mediante SPE-GC/MS.

	Suelo natural (ppm)
FAoranteno	0,09
Benzo(a)antraceno	0,09
Benzo(a)pireno	0,06

—Adición de los HAP al suelo

Se prepararon disoluciones de 7,0 mg de FAoranteno (FA), 7,5 mg de benzo[a]pireno (BaP) y 15 mg de benzo[a]antraceno (BaA) en 250 mL de metanol y se mezclaron con 50 g de suelo agitando la mezcla mediante un agitador rotatorio a 400 rpm durante 30 min. La mezcla resultante se mantuvo en el agitador rotatorio durante 5 días, realizando agitaciones periódicas cada 12 horas, hasta que se evaporó el metanol. Una vez evaporado el metanol, se homogeneizó nuevamente la muestra mediante molienda. Se analizó el suelo contaminado para establecer las concentraciones de partida de los HAP. Con el fin de reducir la concentración de los HAP, el suelo contaminado se mezcló con suelo sin contaminar en proporción 1:10, estableciendo nuevas concentraciones de partida. De este modo se obtuvo un suelo contaminado con una concentración más alta de HAP (suelo A) y un suelo con menor concentración (suelo B).

—Adición de nano/micropartículas

Adición de nano y micropartículas a la disolución de MeOH/HAP

En primer lugar, se realizó una disolución de 1 mg de BaP en 100 mL de MeOH. Posteriormente se realizó una suspensión empleando 2 g de micropartículas y 8 mL de agua Milli Q para cada tipo de micropartícula. Como punto de partida, la cantidad de micropartículas empleada se determinó siguiendo la proporción nanopartículas/agua que figura en la ficha técnica de las nanopartículas N25S (20 % en peso de nanopartículas por 80 % en peso de agua). En el caso de las micropartículas mCleanit se observaron espumas al realizar la suspensión y no se mantenían suspendidas, por lo que se añadieron directamente 0,1 g a 10 mL de MeOH. Se añadieron 100 μ L de cada suspensión a cada réplica de la disolución de HAP.

Adición de nano y micropartículas al suelo contaminado

Se tomaron 300 mg del suelo previamente contaminado y se adicionaron las nanopartículas diluidas, empleando una cantidad de 3 μ L del *slurry* de nanopartículas y 200 μ L de agua destilada Milli Q.

4.2.5. Degradación de HAP usando partículas de ZVI

Los HAP seleccionados (BaP, BaA y FA) constituyen tres de los compuestos más persistentes y de mayor presencia en los emplazamientos contaminados de la CAPV. Estos contaminantes poseen estructuras diferentes, y mientras que el BaP

presenta cinco anillos fusionados, el BaA y el FA están formados por cuatro anillos fusionados. La degradación de los HAP se llevó a cabo en disolución de MeOH y en un suelo contaminado artificialmente con los tres HAP. Para la degradación de los HAP en disolución (MeOH) se seleccionaron tres tipos de partículas comerciales, las nanopartículas N25S y las micropartículas mXH4, mAlfa y mCleanit. Estas partículas se seleccionaron en base a una combinación entre sus características morfológicas y estructurales tal y como se ha discutido en el Capítulo 2. En base a los resultados obtenidos en la degradación de los tres HAP en disolución de metanol, se seleccionaron las micropartículas mXH4 y mAlfa y las nanopartículas N25S para evaluar la degradación de los analitos en el suelo. Además, se emplearon diferentes nanopartículas sintéticas. Las nanopartículas sintéticas seleccionadas para la degradación de los HAP fueron las nanopartículas modificadas con CMC, las modificadas con PAA, y las modificadas con mezcla de PEG de pesos moleculares 400 g mol^{-1} y 1050 g mol^{-1} (PEGM). Estas nanopartículas ofrecen una buena relación de dispersión y calidad de hierro, según los resultados obtenidos en el Capítulo 2 (Síntesis de nanopartículas de hierro modificadas). Todas las partículas de hierro se emplearon variando sus proporciones con respecto al peso de suelo empleado (0,25 %, 0,5 %, 0,75 % y 1 %), determinando el efecto de estas variaciones sobre la concentración de BaP, BaA y FA.

El objetivo de estos ensayos es evaluar la reactividad de las nanopartículas y las micropartículas en el suelo y en disolución. Para ello, se estudió la influencia de parámetros como la cantidad de partículas a emplear, y la frecuencia de adición (adición simple o secuencial) de las partículas necesarias para optimizar la degradación de los HAP.

4.2.6. Evaluación de la reactividad de N25S y micropartículas frente a los HAP.

A. Evaluación de la reactividad de las partículas en MeOH.

Inicialmente, se estudió la variación de la concentración del benzo[a]pireno en disolución de metanol, para lo que se emplearon las micropartículas mAlfa, mXH-4 y mCleanit, y las nanopartículas N25S. Como referencia se tomó una alícuota a tiempo 0, antes de la adición de las micropartículas. Se analizaron tres réplicas de cada muestra a 0 h, 1 h, 24 h, 48 h, 72 h. A las 72 h, después de tomar la alícuota para medir a ese tiempo, se añadieron otros 100 μL de cada suspensión de nano/micropartículas y se volvió a medir la concentración de BaP a las 144 h.

B. Evaluación de la reactividad de las nanopartículas de hierro en suelo.

La evaluación de la reactividad de las nanopartículas en el suelo se llevó a cabo utilizando las nanopartículas comerciales N25S frente a los tres HAP (BaP, BaA y FA). La preparación de las muestras se llevó a cabo añadiendo las micropartículas a 300 mg de suelo contaminado artificialmente. Para ello, se añadieron 3 μL de la suspensión de nanopartículas previamente diluidas en 200 μL de agua milli Q, para mejorar la mezcla de las nanopartículas con el suelo.

Para la evaluación de la reactividad de las nanopartículas comerciales en el suelo frente a BaP, BaA y FA, se agregaron diferentes cantidades de nanopartículas a cada muestra (1 % y 2 % con respecto al peso de suelo empleado), en una sola adición y en varias adiciones secuenciales, comparando el efecto de la adición de nanopartículas en múltiples fases. Se realizaron tres réplicas de cada muestra, que fueron analizadas a diferentes tiempos. Los experimentos realizados se describen a continuación.

- B.1. Adición simple de nanopartículas

Por un lado, se evaluó la efectividad de una sola adición de nanopartículas (adición simple) a las muestras de suelo contaminado:

—B.1.1. Inicialmente, se agregó 1 % de nanopartículas con respecto al peso del suelo en el suelo A y el suelo B. Las muestras tratadas con nanopartículas de N25S se dejaron reaccionar durante 1 h, 6 h y 48 h, analizando la concentración final de los analitos a estos tiempos de reacción.

—B.1.2. También se realizó una adición simple de 2 % en peso de slurry, con respecto al peso del suelo utilizado (6 μL de suspensión). Para ello, se procedió de la misma forma que para la adición de un 1 % de slurry, descrita previamente. La concentración de los HAP se analizó a las 0h y 48 h de reacción.

- B.2. Adición múltiple de nanopartículas

- B.2.1. Dos adiciones secuenciales de N25S

Se realizaron dos adiciones secuenciales de N25S a las 0 y 24h empleando un 1% de slurry en cada adición, siguiendo la misma metodología que para la adición simple de las nanopartículas.

- B.2.2. Tres adiciones consecutivas de N25S

La triple adición se efectuó a las 0, 1h y 24h, empleando un 1 % de slurry en cada adición (3 μ L), y también mediante la misma metodología que para la adición simple de las nanopartículas.

El análisis de la concentración de HAP se realizó a las 48 h del comienzo de la reacción tanto para las dos adiciones secuenciales como para la triple adición.

—B.2.3. Adición simple de 1 % de N25S y dos adiciones de agua.

Las adiciones múltiples conllevan un aporte extra de agua al medio de reacción, de manera que la degradación de los HAP puede verse inFAida por cambios en el medio inducidos por este hecho. Para determinar la inFAencia del aumento de la dilución del medio de reacción se realizó un ensayo realizando una adición simple de 1 % de N25S seguida de 2 adiciones de 200 μ L de agua.

C. Evaluación de la reactividad de las micropartículas de hierro en suelo.

La evaluación de la reactividad de las micropartículas en el suelo se efectuó empleando dos muestras de micropartículas diferentes, mAlfa y mXH-4, frente a los tres HAP (BaP, BaA y FA). La preparación de las muestras, se llevó a cabo añadiendo las micropartículas a 300 mg de suelo contaminado artificialmente. Para ello se preparó una suspensión de cada muestra de micropartículas empleando la proporción 80:20 de agua/micropartículas. Se tomaron 3 μ L de la suspensión de micropartículas previamente preparada y se disolvieron en 200 μ L de agua milli Q, añadiéndolas al suelo. Se realizaron tres réplicas de cada muestra, que fueron analizadas a diferentes tiempos (0 h, 24 h, 48 h).

D. Evaluación de la adición de diferentes cantidades de partículas

Finalmente, se evaluó la inFAencia de la concentración de diferentes partículas en la degradación de BaP, BaA y FA. Se tomaron 300 mg del suelo previamente contaminado y se adicionaron 3 μ L de las suspensiones de las partículas previamente preparadas diluidas en 200 μ L de agua Milli Q. Las partículas empleadas fueron, las nanopartículas comerciales N25S, y las nanopartículas sintéticas PEGM, CMC, PAA, además de las micropartículas comerciales mXH4. Las proporciones de partículas añadidas con respecto al peso de suelo empleado fueron 0,25 % (D1), 0,5 % (D2), y 0,75 % (D3). Las nanopartículas y micropartículas fueron añadidas mediante dos adiciones secuenciales a 0h y 24 h. La concentración de los tres HAP se analizó a las 48 h del inicio de la reacción (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Resumen de los ensayos de degradación de HAP mediante partículas de ZVI.

Degradación de HAP mediante ZVI								
Partículas ZVI		Partículas	HAP	NºAdiciones	Monitorización			
A	Reactividad en disolución (MeOH)		mAlfa, mXH4, mCleanit	BaP	1	0h, 1h, 24h, 48h, 72h		
			N25S	BaP	1	0h, 1h, 24h, 48h, 72h		
B	Reactividad en suelo nanopartículas	B.1. Adición simple	B.1.1	N25S	BaP, BaA, FA	1 (1%)	0h, 1h, 6h, 48h	
			B.1.2	N25S	BaP, BaA, FA	1(2%)	0h, 48h	
		B.2. Adición múltiple	B.2.1	Dos ad.	N25S	BaP, BaA, FA	2 (1%+1%)	0 h, 48h
			B.2.2	Tres ad.	N25S	BaP, BaA, FA	3 (1%+1%+1%)	0 h, 48h
		B.3. Efecto de la dilución		N25S	BaP, BaA, FA	1 % NP +2 y 3 adiciones de agua	0 h, 48 h, 72 h	
		C	Reactividad en suelo micropartículas		mAlfa, mXH4	BaP, BaA, FA	1 (1 %)	0h, 24h, 48h
D	Distinta concentración nano/micro partículas (Suelo)	D1	mXH4, N25S, PEGM, CMC, PAA	BaP, BaA, FA	2 (0,25%+0,25%)	0h, 48 h		
		D2	mXH4, N25S, PEGM, CMC, PAA	BaP, BaA, FA	2 (0,5%+0,5%)	0h, 48 h		
		D3	mXH4, N25S, PEGM, CMC, PAA	BaP, BaA, FA	2 (0,75%+0,75%)	0h, 48 h		

4.3. Resultados y discusión

Las estructuras moleculares del FAoranteno, benzo[a]antraceno y benzo[a]pireno se muestran en la Figura 4.3. Como se observa en dicha figura, el FA es el HAP que contiene un menor número de anillos fusionados (tres), seguido del BaA (cuatro) y finalmente del BAP (cinco). Generalmente, los HAP muestran una baja solubilidad en agua que se ve incrementada por el aumento en el número de anillos que lo componen, que implica, a su vez, un aumento en su peso molecular. Así, el BaP tendrá una menor solubilidad en agua que el FA y el BaA lo que puede ser un factor que limite su degradabilidad en disolución. Por tanto, para evaluar la degradabilidad

del BaP en presencia de diferentes tipos de partículas de hierro se empleó la disolución en metanol como medio de reacción.

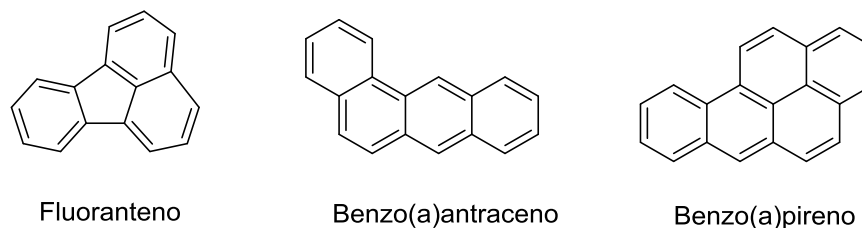


Figura 4.3. Estructuras moleculares del benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y FAoranteno.

4.3.1. A. Reactividad de nano/micropartículas en MeOH

El comportamiento de las nanopartículas N25S y las micropartículas mAlfa, mXH4 y mCleanit se evaluó en la degradación del BaP en disolución de metanol a diferentes tiempos (t_0 , t_1 h, t_{24} h, t_{48} h y t_{72} h). Con respecto a la efectividad, como se observa en la Figura 4.4, las micropartículas mAlfa y las nanopartículas N25S mostraron el mayor nivel de degradación de BaP en el tiempo de estudio. Las micropartículas Alfa degradaron un 40 % del BaP en las primeras 24 h de reacción, mientras que las nanopartículas de N25S alcanzaron este nivel de degradación entre 24 h y 48 h. La concentración de BaP experimentó una disminución significativa (25 %) dentro de la primera hora, en muestras tratadas con las micropartículas comerciales mXH4. Sin embargo, en el caso de las micropartículas mCleanit, se observó un perfil de degradación más progresivo, aunque no se encontraron diferencias significativas con respecto a la concentración inicial del analito.

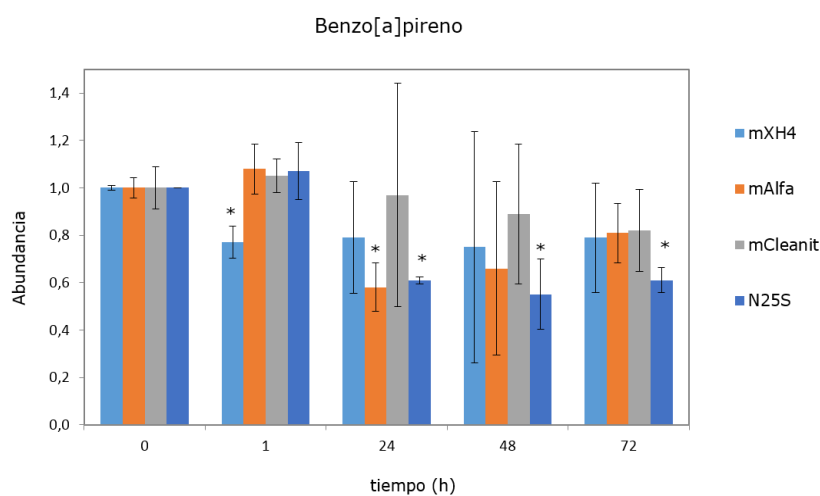


Figura 4.4. Abundancias promedio obtenidas para la concentración de benzo[a]pireno en disolución de metanol en cada uno de los tiempos estudiados. (*: Diferencias significativas entre la concentración inicial y final del benzo[a]pireno, $n = 3$; $P < 0,05$).

Como se observó, la concentración de BaP experimentó una disminución desigual con respecto al tiempo dependiendo de las partículas utilizadas, mostrando diferentes perfiles de degradación. Así, el perfil de concentración-tiempo (Figura 4.4) mostró que después de 48 h de reacción, todas las partículas alcanzaron su máxima degradación de benzo[a]pireno en una sola adición de partículas en disolución de metanol, excepto las micropartículas mCleanit, que mostraron un perfil de degradación más gradual. Todas las partículas mostraron diferencias en sus perfiles de degradación, sin embargo, las micropartículas mAlfa y las nanopartículas N25S mostraron un perfil más similar. El nivel más bajo de concentración de BaP fue el obtenido empleando las nanopartículas N25S a las 48 h de reacción, siendo estas nanopartículas las más eficientes en la degradación del BaP. No obstante, a las 24 horas, las partículas mAlfa y N25S ya habían degradado, aproximadamente, un 40% del analito. Mientras que en el perfil concentración tiempo de las mAlfa se observó una subida en la concentración de BaP a partir de las 24 h de reacción, las nanopartículas N25S continuaron reaccionando hasta las 48 h, observándose después de ese tiempo una subida en la intensidad de la señal. Las micropartículas mXH4 fueron las más rápidas, ya que a 1 h de iniciada la reacción, alcanzaron su máximo nivel de degradación del BaP (entre un 20 y un 30%). Sin embargo, a partir de ese tiempo, la concentración de BaP se mantuvo estable durante el resto del tiempo de estudio.

4.3.2. B. Degradación de HAP mediante nanopartículas en el suelo.

Como punto de partida se analizó la concentración de BaP, BaA y FA en el suelo contaminado artificialmente (Suelo A). Como se observa en la Tabla 4.5 las tres réplicas de suelo dopadas mediante el mismo procedimiento, mostraron resultados variables de composición, probablemente debido a que la distribución de los contaminantes en la muestra no es homogénea [32]. Se debe tener en cuenta, que la distribución de los HAP en el suelo depende en gran medida del contenido y distribución de la materia orgánica presente en el suelo ya que presentan una gran tendencia a unirse a ella. La materia orgánica está en constante transformación por lo que la distribución de los HAP puede variar, ocasionando una mayor disponibilidad de los HAP para la degradación, en función de la intensidad de las interacciones entre estos compuestos y la MO. Esto puede afectar a la eficiencia en la degradación de los HAP observada para las diferentes muestras, ya que, en función de la porción de muestra que se tome para el análisis, el analito puede estar más o menos concentrado o variar su disponibilidad. Para minimizar este

efecto, en cada secuencia de ensayos realizada, se llevó a cabo un nuevo análisis de la concentración de partida de los HAP en el suelo contaminado.

Tabla 4.5. Concentración media inicial y desviación estándar de tres réplicas de las muestras de Suelo A contaminado con FAoranteno, benzo[a]pireno y benzo[a]antraceno determinada mediante GC/MS.

Concentración (ppm)	Suelo A rep.1	Suelo A rep.2	Suelo A rep.3	Suelo A media
FAoranteno	27,3	27,4	37,0	31,0 ± 5,6
Benzo(a)antraceno	90,0	127,0	95,0	104,0 ± 20,1
Benzo(a)pireno	61,0	55,0	73,0	63,0 ± 9,2

Con el fin de reducir la concentración de HAP en el suelo contaminado para obtener una concentración más moderada de estos compuestos, el Suelo A se mezcló con suelo sin contaminar en proporción 1:10, estableciendo las nuevas concentraciones de partida. De este modo, se obtuvo un suelo contaminado con una concentración más alta de HAP (Suelo A) y un suelo con menor concentración (Suelo B) (Figura 4.5). La degradación de los HAP mediante N25S se llevó a cabo en ambos suelos, comparando la reactividad de las nanopartículas frente a diferentes concentraciones de BaP, BaA y FA.

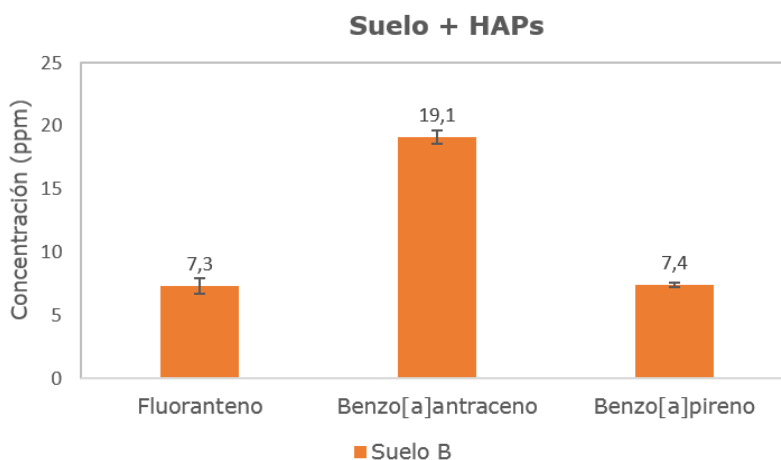


Figura 4.5. Concentraciones iniciales de benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y FAoranteno en el Suelo B.

En este estudio, se evaluó el efecto de agregar diferentes cantidades de nanopartículas a un suelo contaminado para, por un lado, verificar la capacidad de la tecnología para la descontaminación simultánea de varios contaminantes en un suelo y, por otro lado, evaluar la efectividad de agregar el material secuencialmente o en una sola fase.

- B1. Adición simple de nanopartículas.

- B.1.1. Adición de 1 % de nanopartículas.

Inicialmente, se realizó una sola adición de nanopartículas y se determinaron las variaciones de la concentración de los tres HAP seleccionados en muestras de suelo. Este experimento se realizó utilizando dos concentraciones diferentes de HAP en el suelo (Figura 4.6). La reacción se controló en diferentes momentos (0, 1h, 6h, 48h).

Como se puede ver en la Figura 4.6. A, y 4.6 B, la adición de N25S al Suelo A y al Suelo B no logró la degradación del BaP y FA, pero sí se observó una reducción del BaA (Figura 4.6. A) a las 6 h de reacción en Suelo A, a pesar de que la concentración de este analito permaneció invariable en el Suelo B (Figura 4.6.B). El análisis estadístico de las concentraciones de los analitos, no mostró diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas a t0 y a t6. La concentración de benzo[a]pireno y FAoranteno se mantuvo estable en el tiempo determinado para este estudio. Las nanopartículas no pudieron reducir la concentración de ninguno de los HAP analizados. Este hecho pudo deberse a la pasivación de las nanopartículas antes de entrar en contacto con los contaminantes, inducida por la reacción rápida de las nanopartículas con el oxígeno del medio [54]. Además, la disponibilidad de contaminantes puede ser desigual en función de su afinidad por la materia orgánica presente en el suelo [32].

- B.1.2. Adición de 2 % de nanopartículas.

Dado que la cantidad de nanopartículas agregadas puede no haber sido suficiente para degradar los contaminantes en el suelo, en el siguiente experimento se incrementó la cantidad de nanopartículas a agregar en una sola adición, pasando de 1 % a 2 % (Figura 4.6.C).

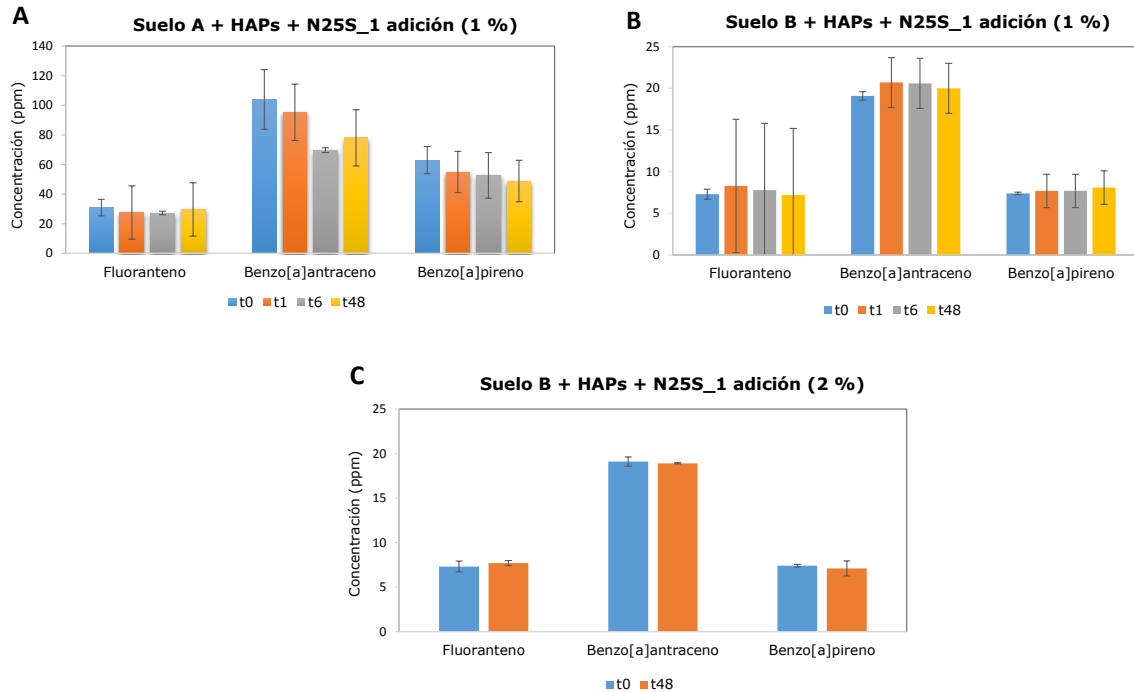


Figura 4.6. Concentración de benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y FAoranteno después de agregar A) 1 % de nanopartículas comerciales de N25S en el Suelo A, B) 1 % de nanopartículas comerciales de N25S en el Suelo B y C) 2 % de N25S en una adición simple al Suelo B.

Como se muestra en la Figura 4.6.C, después de la adición de una suspensión de N25S al 2 % al Suelo B, la concentración de los tres HAP se mantuvo estable en el tiempo estudiado (48 h). Así, igual que la adición de nanopartículas al 1 % no pudo degradar los HAP, un aumento en la cantidad de N25S en una sola adición produjo resultados similares.

- B.2. Adición múltiple de nanopartículas.

Puesto que el aumento de la concentración de nanopartículas no tuvo los resultados esperados, se estudió una adición secuencial como estrategia alternativa. La adición secuencial de las nanopartículas implica el aumento de la cantidad de agua añadida a las muestras, en consecuencia, la degradación de los contaminantes puede ser incentivada gracias a un aumento en la movilidad de las nanopartículas a través del suelo, mejorando el contacto contaminante-nanopartícula. Por lo tanto, para establecer un control sobre el efecto de la adición de agua sobre el suelo contaminado, se realizaron tres adiciones sucesivas de 200 μ L de agua a la muestra, previamente tratada con una adición simple del 1 % de N25S (tiempo de reacción 72 h) y dos adiciones sucesivas de 200 μ L de agua a la muestra,

previamente tratada con una adición simple del 1% de N25S (tiempo de reacción 48 h).

—B.2.2. Dos adiciones secuenciales de N25S.

Para evaluar el efecto de la adición secuencial de nanopartículas en la degradación de los HAP en las muestras de suelo, se agregó, por un lado, un 2 % (1 % + 1 %) de suspensión de N25S en dos adiciones (0 y 24h). El análisis de las concentraciones de los HAP se efectuó al final del tiempo estipulado para el estudio (48 h) (Figura 4.7.).

La adición secuencial del 2 % (1 % + 1 %) de N25S al suelo contaminado (Figura 4.7.) causó una disminución en la concentración de BaA y BaP, mostrando diferencias significativas ($P < 0,05$) entre la concentración inicial y final determinadas para estos analitos después de 48 h de reacción. Sin embargo, la misma cantidad de nanopartículas (2 %) agregadas en una sola adición, no logró degradar ninguno de los tres HAP en el tiempo de estudio (Figura 4.6.C).

—B.2.2. Tres adiciones secuenciales de N25S.

Por otro lado, se añadió un 3 % (1 % + 1 % + 1 %) de suspensión, en adiciones secuenciales a las 0, 1 h y 24 h. Al hacer tres adiciones secuenciales de nanopartículas a las muestras, se observó una disminución en la concentración de los tres analitos, mostrando un efecto más pronunciado sobre la concentración del BaP (69 %) (Figura 4.7). Cabe destacar, que el BaP es, de los tres HAP estudiados, el que contiene un mayor número de anillos aromáticos lo que, a priori, le confiere una mayor afinidad por la materia orgánica y una más baja disponibilidad, como consecuencia de sus características físico químicas y estructurales [55]. No obstante, es posible que algunas variables del suelo como los procesos de sorción no hayan favorecido la disponibilidad de los otros dos analitos, produciéndose una mayor degradación del BaP [56].

Por tanto, la adición secuencial de un 3 % (1 % + 1 % + 1 %) de nanopartículas N25S al suelo contaminado mostró una mayor eficiencia en la degradación de los tres HAP, en particular para el BaP, que la adición secuencial de un 2 % de nanopartículas (1 % + 1 %). Del mismo modo, la adición secuencial del 2 % de nanopartículas (1 % + 1 %) fue más eficiente que la adición del 2 % de nanopartículas en una sola adición en las mismas condiciones (Figura 4.7).

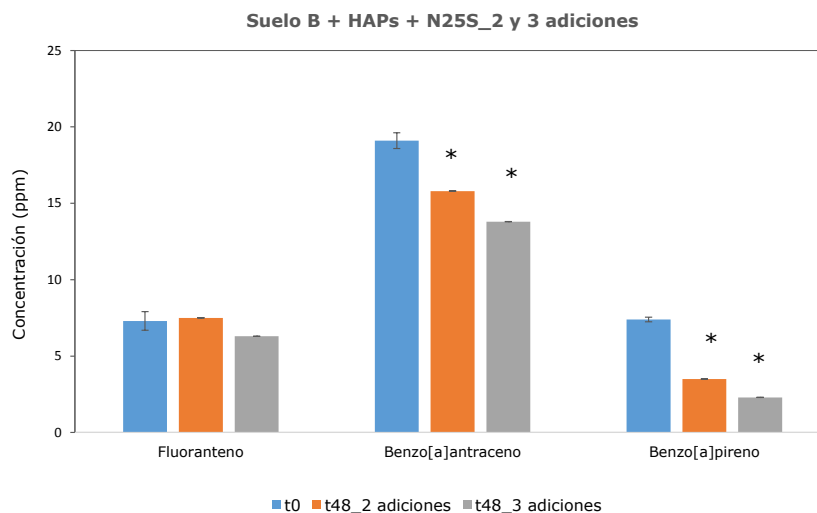


Figura 4.7. Concentración de benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y FAoranteno después de realizar 2 adiciones del 1% y 3 adiciones del 1% de N25S en el Suelo B (*: diferencias significativas entre las concentraciones inicial y final de los analitos en el suelo, $n = 3$; $P < 0,05$).

—B.2.3. Adición simple de 1 % de N25S y dos adiciones de agua.

Como se muestra en la Figura 4.8, la concentración de los analitos permaneció invariable después de añadir un 1 % de nanopartículas y dos adiciones secuenciales de agua separadas por 24 h (análisis a las 48 h), lo que es consistente con los resultados obtenidos para la adición de un 1% de N25S en los ensayos previos, evidenciando que el aumento del agua añadida a las muestras como consecuencia de las adiciones secuenciales de nanopartículas, no afectó a la eficiencia en la degradación de los tres HAP estudiados. El mismo resultado fue observado después de añadir al suelo contaminado un 1 % de nanopartículas y tres adiciones secuenciales de agua (análisis a las 72 h).

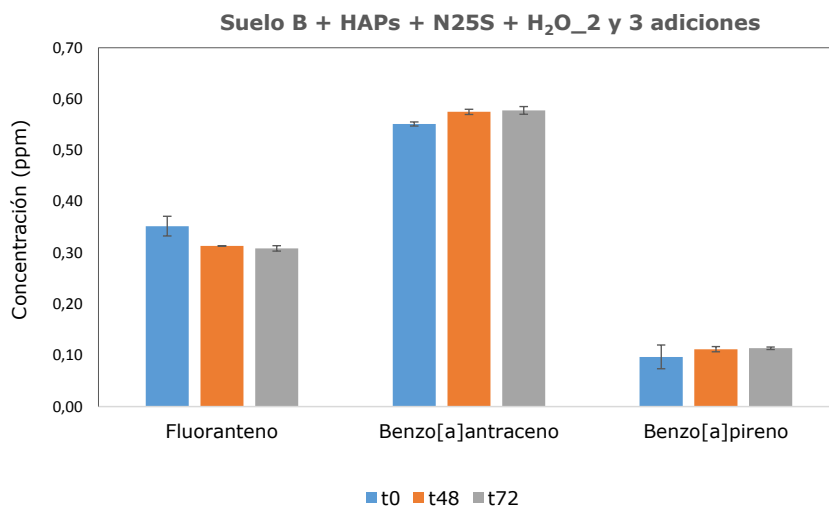


Figura 4.8. Concentración (ppm) de FAoranteno, benzo[a]antraceno y benzo[a]pireno en el suelo, después de añadir 1% de N25S + dos adiciones secuenciales de agua (48 h), y 1% de N25S + tres adiciones secuenciales de agua (72 h). Las concentraciones a t0 corresponden al suelo contaminado sin tratar.

En general, las nanopartículas tienden a agregarse, lo que resulta en la pérdida de superficie reactiva, comprometiendo su eficiencia. Además, la pasivación causada por la rápida oxidación de la cubierta de hierro constituye otro factor que inFAye en el rendimiento de degradación, de modo que las características de las dispersiones de las nanopartículas utilizadas y su tratamiento previo a la aplicación son factores relevantes cuando se utilizan en la degradación de contaminantes, especialmente en suelo, en el que el contacto entre las partículas y los contaminantes puede verse obstaculizado por la presencia de otras moléculas, o por una pobre difusión de las partículas a través del medio.

Las diferencias en la reactividad de las diferentes partículas están fuertemente inFAenciadas por su tamaño, puesto que éste está estrechamente relacionado con su estabilidad [57]. Las partículas más pequeñas pueden mostrar una mayor reactividad como consecuencia del aumento de la superficie disponible para la reacción, sin embargo, las partículas de menor tamaño son más proclives a reaccionar con el oxígeno y el H₂O presentes en el medio, lo que puede causar su pasivación y la pérdida de reactividad en el momento de interactuar con los contaminantes. En cambio, en las partículas de mayor tamaño, la estabilidad está condicionada, principalmente a la naturaleza de las transformaciones estructurales del hierro de valencia cero inducidas por la corrosión aeróbica de su superficie. Estas transformaciones dependen en gran medida de la cristalinidad del hierro utilizado [58]. Existen varias partículas de tamaño micrométrico disponibles

comercialmente con características adecuadas para la remediación medioambiental. Varias de estas nanopartículas fueron caracterizadas tal y como se muestra en el Capítulo 2 y, posteriormente, se evaluó la reactividad de una selección de las mismas en la degradación de BaP, BaA y FA.

4.3.3. C. Degradación de HAP mediante micropartículas en suelo.

Se seleccionaron dos tipos de micropartículas, mAlfa y mXH4, en función de los tiempos de rendimiento previamente determinados en las pruebas comparativas entre la reactividad de las micropartículas y las nanopartículas en la degradación del BaP en MeOH. Mientras que, en estos ensayos, las nanopartículas N25S y las micropartículas mAlfa degradaron aproximadamente un 40 % del BaP en 24 h, las micropartículas XH4 mostraron un nivel de degradación un poco más bajo (entre 20 y 30 %) aunque, cabe señalar que lo hicieron en 2 horas de reacción. Esta combinación de reactividad tiempo puede resultar interesante de cara a la aplicación de estas partículas, por lo que fueron incluidas a la hora de evaluar la capacidad de degradación de las diferentes partículas frente a BaP, BaA y FA en el suelo. En cambio, las mCleanit no lograron reducir la concentración del BaP en el tiempo de estudio, además, presentan problemas a la hora de preparar las suspensiones para su posterior adición, generando espumas, por lo que fueron descartadas para los ensayos posteriores.

Como se observa en la Figura 4.9, las micropartículas mAlfa lograron degradar el 40% del BaP en las primeras 24 horas mostrando diferencias significativas entre la concentración inicial y final del analito en el suelo. Cabe señalar que el porcentaje de degradación en suelo contaminado de las micropartículas mAlfa frente al BaP, es similar al observado en disolución de metanol. Las mXH4, aparentemente, lograron el mismo efecto sobre la concentración del BaP en el mismo tiempo, aunque la desviación entre los resultados obtenidos fue mayor para estas micropartículas, no presentando diferencias significativas (Figura 4.9).

En el caso del BaA, se observó una disminución de, aproximadamente, el 30 % en las primeras 24 horas de reacción al emplear las micropartículas mAlfa, mostrando diferencias significativas entre la concentración inicial y final del analito a ese tiempo. Asimismo, se produjeron diferencias estadísticamente significativas entre la concentración del BaA inicial y transcurridas 24 h al utilizar las micropartículas mXH4, siendo el porcentaje de degradación obtenido similar al observado mediante las micropartículas mAlfa.

El FA experimentó una disminución en su concentración del 20% dentro de las 24 primeras horas de reacción, al tratar el suelo contaminado con las micropartículas

mAlfa. De nuevo, las micropartículas mXH4 mostraron un nivel de degradación similar para este analito, pero en este caso, a las 48 h de reacción.

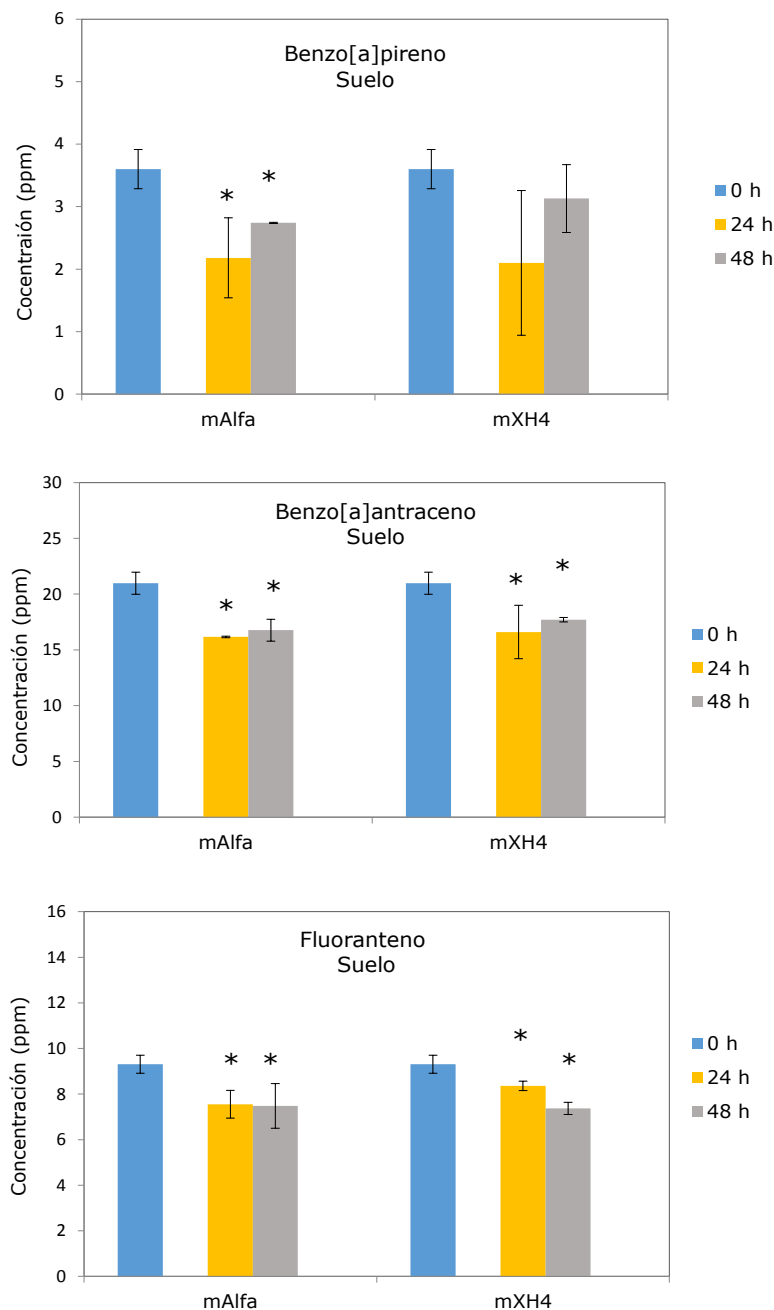


Figura 4.9. Concentración de FAoranteno, benzo[a]antraceno y benzo[a]pireno en el suelo a diferentes tiempos al tratar las muestras con las micropartículas comerciales mAlfa y mXH4. (*: Diferencias significativas entre la concentración inicial y final de los HAP, $n=3$; $P < 0,05$).

Las muestras de micropartículas difieren en sus características morfológicas, y estructurales como se determinó previamente. Estas diferencias, pueden

condicionar tanto la reactividad como la velocidad de reacción de las partículas. No obstante, tanto las micropartículas mAlfa como las mXH4 reaccionaron con los HAP entre las primeras 24 y 48 h, mostrando resultados similares en la degradación del BaA y el FA (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Resumen de resultados obtenidos en la degradación de HAP en suelo y metanol utilizando nanopartículas comerciales N25S y micropartículas comerciales mAlfa, MXH4 y mCleanit.

Degradación de HAP							
MeOH							
		BaP		BaA		FA	
	<i>Nº adiciones</i>	<i>Degradación</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Degradación</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Degradación</i>	<i>Tiempo</i>
N25S	1	40 %	24-48h	-	-	-	-
mAlfa	1	40 %	24 h	-	-	-	-
mXH4	1	25 %	1 h	-	-	-	-
mCleanit	1	15 %	72 h	-	-	-	-
Suelo							
		BaP		BaA		FA	
	<i>Nº adiciones</i>	<i>Degradación</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Degradación</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Degradación</i>	<i>Tiempo</i>
N25S	1 (1 %)	No	-	No	-	No	-
	1 (2 %)	No	-	No	-	No	-
	2 (1 % + 1 %)	53 %	48 h	17 %	48 h	No	-
	3 (1 % + 1 % + 1 %)	69 %	48 h	28 %	48 h	No	-
mAlfa	1 (1 %)	40 %	24 h	30 %	24 h	20 %	24 h
mXH4	1 (1 %)	No	-	30 %	24 h	20 %	48 h

Para evaluar el efecto de la adición de diferentes cantidades de nano/micropartículas al suelo contaminado con HAP, se emplearon diferentes nanopartículas previamente sintetizadas mediante la optimización de parámetros de síntesis y la modificación superficial con polímeros para la mejora de sus propiedades, así como también las micropartículas comerciales XH4 y las nanopartículas comerciales N25S.

4.3.4. D. Evaluación de la adición de diferentes cantidades de nano/micropartículas en el suelo.

Las nanopartículas empleadas en la degradación de BaP, BaA y FA, fueron las comerciales N25S, las nanopartículas modificadas con mezcla de polietilenglicol de peso molecular 400 y 1050 g mol⁻¹ (PEGM), las nanopartículas modificadas con carboximetil celulosa (CMC), las nanopartículas modificadas con poliácido acrílico (PAA) y las micropartículas comerciales XH4, que fueron seleccionadas para este estudio frente a las mAlfa por su combinación de características morfológicas y estructurales, reactividad y precio. Las nanopartículas se añadieron en dos adiciones secuenciales en las proporciones 0,25 % (D1), 0,5 % (D2), 0,75 % (D3), con respecto al peso de suelo empleado.

Como se muestra en la Figura 4.10.A., la concentración de BaP al tratar el suelo contaminado con dos adiciones secuenciales de 0,25 % (total de partículas añadidas: 0,5 %) de cada tipo de partícula, permaneció estable, excepto en el caso de las nanopartículas CMC, que experimentó una bajada significativa (18 %). Sin embargo, en el caso del BaA (Figura 4.10. B), se observó otra tendencia, siendo degradado por las nanopartículas PEGM (21 %), las CMC (18 %), N25S (20 %) y las micropartículas comerciales mXH4, que disminuyeron la concentración del BaA en un 15 %. El FA (Figura 4.10. C), fue degradado por CMC (26 %) y por las nanopartículas PEGM (15 %), además de por las nanopartículas comerciales N25S (17 %).

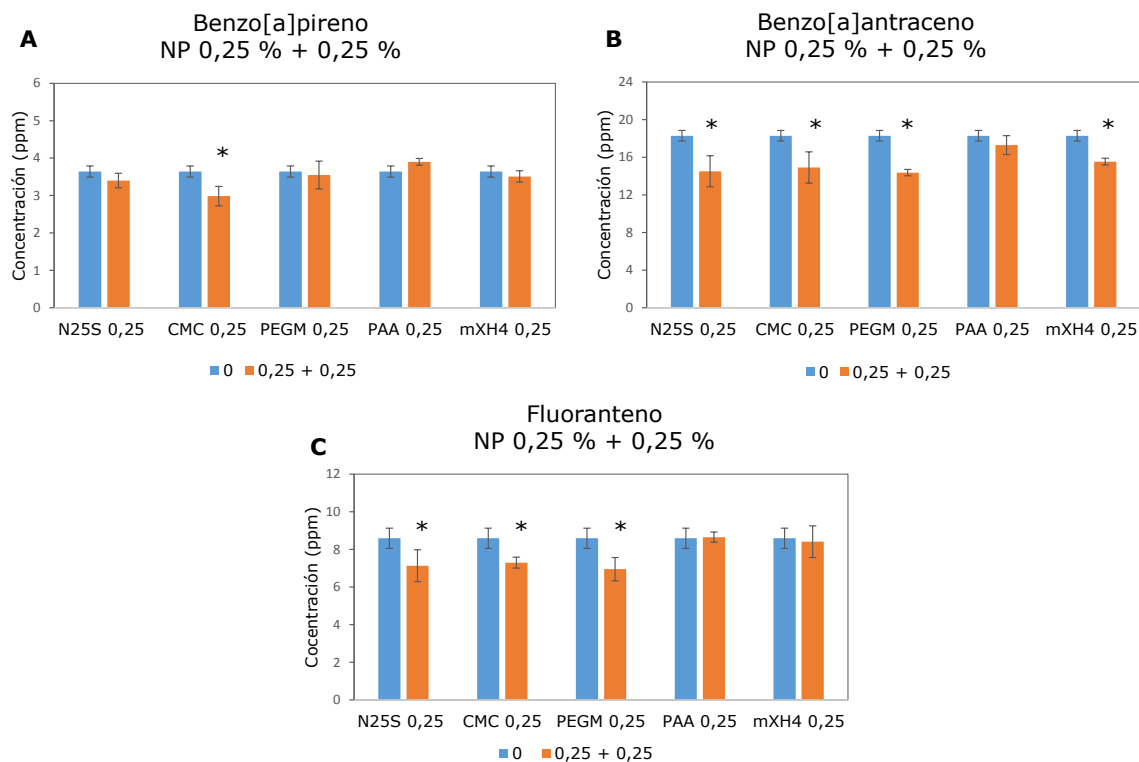


Figura 4.10. Concentración (ppm) de A) benzo[a]pireno, B) benzo[a]antraceno y C) FAoranteno tratados con dos adiciones del 0,25% de nanopartículas. *:Presentan diferencias significativas ($n=3$, $P < 0,05$) entre la concentración inicial y final de los analitos en el suelo.

Al añadir un 0,5 % de nanopartículas/micropartículas en dos adiciones secuenciales (total de nano/micropartículas añadidas: 1 %), la concentración de BaP se vio reducida al emplear CMC (16 %) y las PAA (12 %) (Figura 4.11.A). Cabe señalar que éstas últimas no lograron degradar el BaP en la proporción de 0,25 %. El BaA (Figura 4.11.B) fue degradado por PAA y CMC (27 %) y por las nanopartículas PEGM (13 %). La concentración del FA disminuyó entorno al 24 % y 22 % respectivamente al tratar la muestra con las nanopartículas CMC y PAA (Figura 4.11.C). Las nanopartículas PEGM fueron las que lograron un mayor nivel de degradación del FA de, aproximadamente, un 30 %. Las nanopartículas CMC y PAA lograron degradar los tres analitos por encima de un 10 % empleando la proporción de 0,5% de nanopartículas con respecto al peso de suelo.

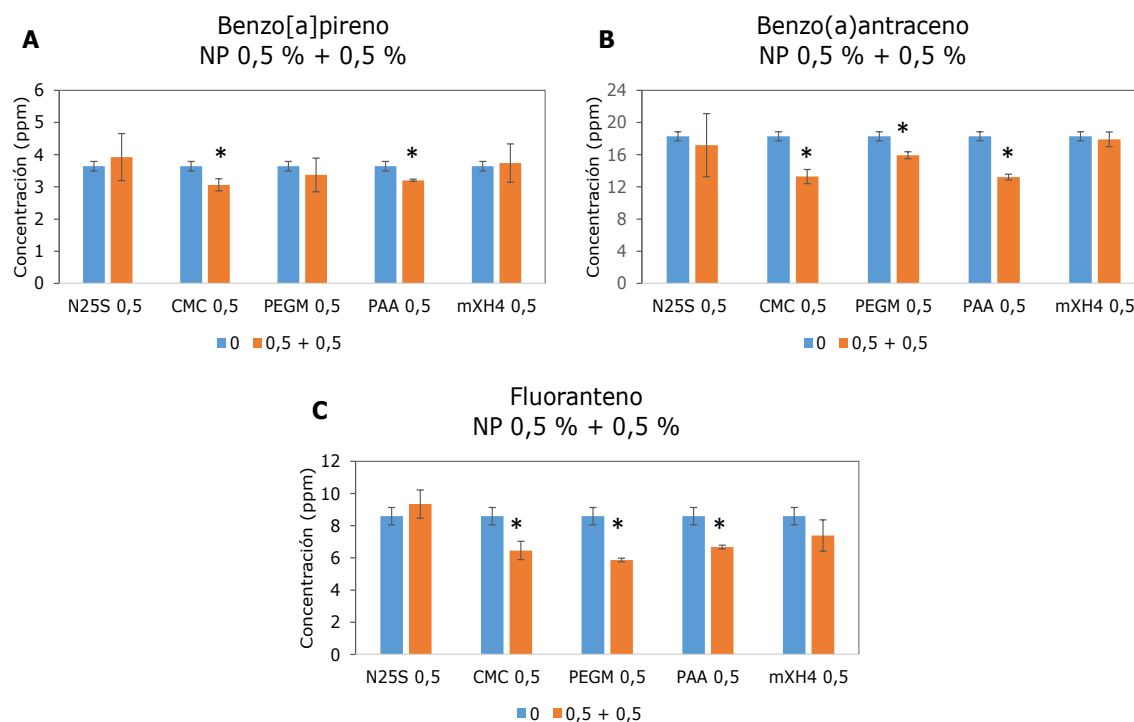


Figura 4.11. Concentración (ppm) de A) benzo[a]pireno, B) benzo[a]antraceno y C) FAoranteno después de aplicar dos adiciones de un 0,5 % de nanopartículas con respecto al peso de suelo. *: Presentan diferencias significativas ($P < 0,05$) entre la concentración inicial y final de los analitos.

La adición de un 0,75 % de nanopartículas PAA en dos adiciones secuenciales (total de partículas añadido: 1,5 %), logró degradar el BaP un 18 % (Figura 4.12. A). El BaA se degradó, aproximadamente, un 22 % al ser tratado con PAA, y un 13% empleando las nanopartículas PEGM, llegando a valores de degradación en torno al 30 % al emplear CMC (Figura 12. B). La concentración de FA (Figura 12. C) se redujo en valores cercanos al 26 % al emplear CMC, 27 % al emplear PEGM y 22 % al emplear las nanopartículas PAA.

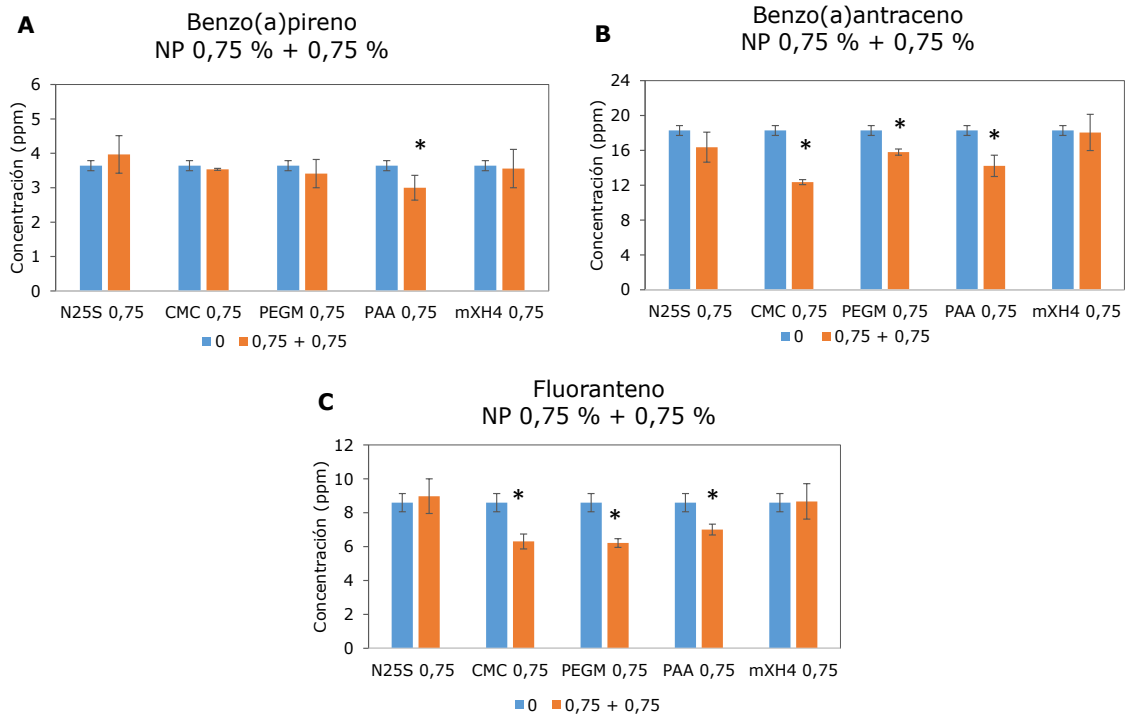


Figura 4.12. Concentración (ppm) de A) benzo[a]pireno, B) benzo[a]antraceno y C) FAoranteno después de aplicar dos adiciones del 0,75 % de nanopartículas con respecto al peso de suelo. *: Presentan diferencias significativas ($n=3$, $P<0,05$) entre la concentración inicial y la concentración final de los HAP en el suelo.

Comparando el efecto de la adición de diferentes proporciones de las partículas comerciales previamente testadas en la degradación de los HAP empleando un 1% de partículas, se observó que las nanopartículas N25S lograron degradar el FA y el BaA y las micropartículas mXH4 el BaA por encima de un 15 % (Figura 4.13) al realizar dos adiciones empleando un 0,25 % de cada tipo de partículas. Cabe señalar que, en ensayos anteriores, empleando un 1 % de nano/micropartículas con respecto al peso de suelo, los porcentajes de degradación obtenidos por las micropartículas mXH4 fueron del 20 % para el FA y 30 % para el BaA en una sola adición. En este estudio, al añadir un porcentaje total equivalente (1 %) de mXH4 en dos adiciones (0,5 % + 0,5 %) no se han registrado variaciones significativas en la concentración de ninguno de los tres HAP, a diferencia de lo que ocurre en el caso de las nanopartículas N25S que, como se ha comprobado a través de diferentes ensayos ofrecen un rendimiento mayor en la degradación de estos tres HAP adicionándolas secuencialmente, obteniéndose porcentajes de degradación de hasta el 50 % para el BaP y del 18 % para el BaA. Estas partículas, sin embargo, no lograron degradar ninguno de los tres HAP mediante la adición del 1% ni del 2 % en una sola adición. La adición de un 1 % de N25S en tres etapas sucesivas

(total de N25S añadido: 3 %) logró degradar el BaP entorno a un 69 % y, el BaA en, aproximadamente, un 28 %

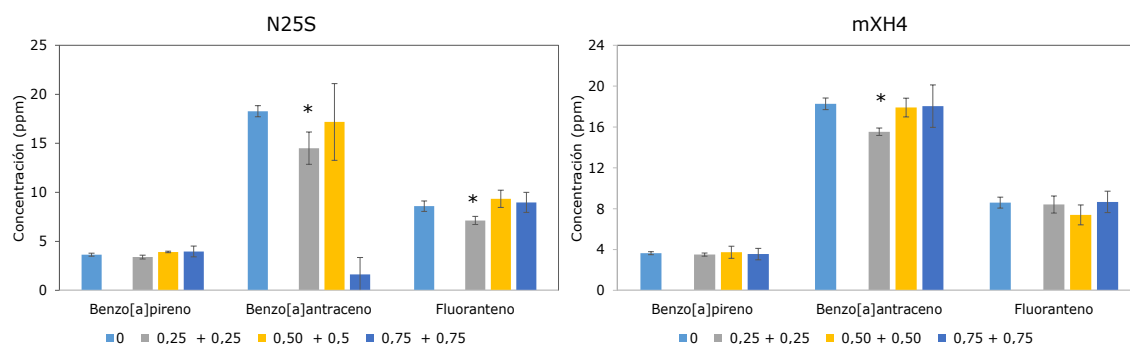


Figura 4.13. Concentración de benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y FAoranteno en el suelo, al ser tratado con diferentes proporciones de las nanopartículas comerciales N25S y las micropartículas mXH4. *: Presentan diferencias significativas (P<0,05) entre la concentración inicial y final de los HAP en el suelo.

En la Tabla 4.7 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la degradación de los HAP al realizar la adición de partículas de hierro en diferentes proporciones.

Tabla 4.7. Nanopartículas/micropartículas que degradaron cada uno de los HAP en las diferentes proporciones de partículas añadidas.

Adiciones	Benzo[a]pireno		Benzo[a]antraceno		FAoranteno	
	Degradación %	Partícula	Degradación %	Partícula	Degradación %	Partícula
0,25 % + 0,25 %			18	CMC	26	CMC
			21	PEGM	15	PEGM
	18	CMC	15	mXH4	17	N25S
			20	N25S		
0,5 % + 0,5 %			27	CMC	24	CMC
	16	CMC	27	PAA	22	PAA
	12	PAA	13	PEGM	30	PEGM
0,75 % + 0,75 %			30	CMC	26	CMC
	18	PAA	22	PAA	22	PAA
			13	PEGM	27	PEGM

La adición de un 0,25, 0,5 y 0,75 % de las nanopartículas comerciales N25S y las micropartículas comerciales XH4 no ofrece los mismos rendimientos que la aplicación de un 1% de nanopartículas/micropartículas para la degradación de BaP en un suelo natural contaminado artificialmente con los tres compuestos. En el caso del BaA y el FA, se observaron diferencias significativas entre la concentración inicial y final de estos dos compuestos al tratar el suelo con dos adiciones secuenciales de N25S en proporción 0,25 %. El porcentaje de degradación fue similar al obtenido al emplear un 1 % de N25S en dos adiciones para el B(a)A. Este analito también vio reducida su concentración al añadir 0,25 % de XH4 en dos adiciones secuenciales.

Sin embargo, la efectividad varía dependiendo del tipo de nanopartículas empleadas. Las nanopartículas CMC lograron degradar los tres HAP empleando 0,25 % y 0,5 %, mientras que con un 0,75 % se redujo la concentración de BaA (30 %) y FA, permaneciendo estable la concentración del BAP. Las PAA lograron degradar el BaA y el FA empleando un 0,5 % y 0,75 %. Esta misma tendencia se observó para las nanopartículas PEGM, aunque, en este caso también degradaron el BaA y FA empleando dos adiciones de 0,25%.

Las nanopartículas PEGM degradaron un 21 % el B(a)A empleando un 0,25 % y un 31 % el FA adicionando un 0,5 % de nanopartículas con respecto a la cantidad de suelo empleado.

Finalmente, las nanopartículas sintéticas CMC degradaron los tres HAP en todas las proporciones empleadas (excepto el BaP empleando 0,75%). Igualmente, las nanopartículas PAA también degradaron todos los HAP, tanto al realizar dos adiciones secuenciales del 0,5% de nanopartículas, como al realizar dos adiciones secuenciales del 0,75 % de nanopartículas.

4.4. Bibliografía

1. Fetzer, J.C. The Chemistry And Analysis of Large PAHs. *Polycycl. Aromat. Compd.* 2007, 27, 143-162, doi:10.1080/10406630701268255.
2. *World Health Organization. Regional Office for Europe. Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. Copenhagen : WHO Regional Office for Europe.; 2003.*

3. Parrish, Z.D.; Banks, M.K.; Schwab, A.P. Effectiveness of Phytoremediation as a Secondary Treatment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Composted Soil. *Int. J. Phytoremediation* 2004, 6, 119-137, doi:10.1080/16226510490454803.
4. Baussant, T.; Sanni, S.; Jonsson, G.; Skadsheim, A.; Fredrik Børseth, J. Bioaccumulation Of Polycyclic Aromatic Compounds: 1. Bioconcentration In Two Marine Species and in Semipermeable Membrane Devices During Chronic Exposure to Dispersed Crude Oil. *Environ. Toxicol. Chem.* 2001, 20, 1175, doi:10.1897/1551-5028(2001)020<1175:BOPACB>2.0.CO;2.
5. Cerniglia, C.E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 1992, 3, 351-368.
6. Johnsen, A.R.; Wick, L.Y.; Harms, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 2005, 133, 71-84, doi:10.1016/j.envpol.2004.04.015.
7. Southworth, G.R. Transport and Transformations of Anthracene in Natural Waters. En *Aquatic Toxicology: Proceedings of the Second Annual Symposium on Aquatic Toxicology*; L.L. Marking, and R.A.K., Ed.; ASTM International: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1979; pp. 359-359-22.
8. García Martínez; M.J. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación, Universidad Politécnica de Madrid, 2005.
9. Gotor-Navarra, G. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP): Estudio de métodos cromatográficos. Aplicación a muestras de aire ambiente y alimentos., Universitat Ramon Llull (IQS School of Engineering), 2015.
10. Abdel-Shafy, H.I.; Mansour, M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* 2016, 25, 107-123, doi:10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
11. Zhang, Y.; Tao, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.* 2009, 43, 812-819, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.050.
12. Wilson, S.C.; Jones, K.C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environ. Pollut.* 1993, 81, 229-249, doi:10.1016/0269-7491(93)90206-4.

13. Colombo J.C., Pelletier E., Brochu Ch., K.M. Determination of Hydrocarbon Sources Using n -Alkane and Potyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 888-894.
14. Benlahcen, K.T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Garrigues, P. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 1997, 34, 298-305, doi:10.1016/S0025-326X(96)00098-7.
15. Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Sole, M. y A.J. The Aegean Sea oil spill 2. Temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 5067-5075, doi:10.1021/es000064+.
16. Igwe, J. C.; Ukaogo, P.O. Environmental Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Nat. Sci. Res.* 2015, 5, 117-131.
17. Hoffman, J. A., Katz, J., Bertness, M.D. Fiddler crab deposit-feeding and meiofauna abundance in salt marsh habitats. *J. exp. mar. Biol. Ecol* 1984, 82, 161-174.
18. Larsson, B.K.; Sahlberg, G.P.; Eriksson, A.T.; Busk, L.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food. *J. Agric. Food Chem.* 1983, 31, 867-873, doi:10.1021/jf00118a049.
19. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* 2010.
20. Oliveira Souza, M.; Stellet Ferreira, R.; Ramos de Oliveira Nunes, C.; Canela, M.C. *Análisis de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA) en material particulado en la atmosfera de Campos dos Goytacazes. Congreso Nacional del Medio Ambiente (CONAMA)*; RJ, Brasil, 2018.
21. Mumtaz, M.M.; George, J.D.; Gold, K.W.; Cibulas, W.; Derosa, C.T. Atsdr Evaluation of Health Effects of Chemicals. Iv. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Understanding a Complex Problem. *Toxicol. Ind. Health* 1996, 12, 742-971, doi:10.1177/074823379601200601.
22. Pignatello JJ, X.B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Env. Sci Technol* 1996, 30, 1-11.

23. Juhasz, A.L.; Naidu, R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 2000, *45*, 57-88, doi:10.1016/S0964-8305(00)00052-4.
24. Naidu, R.; Bolan, N.S. Contaminant chemistry in soils: key concepts and bioavailability, in Naidu, R (Ed), *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environments*. En *Developments in soil science*; Elsevier, Ed.; Amsterdam, 2008; pp. 9–37 ISBN 9780080557755.
25. Rulkens, W.H.; Grotenhuis, J.T.C.; Harmsen, J.; Sims, R.C. Physical/chemical measurements of bioavailability: function in the selection of soil remediation strategies. In *Proceedings of the Seventh international in situ and on site bioremediation symposium*; Orlando (Fl.), 2004.
26. Tucker B, McLean JE, Brar JS, A.A. Soil composition and suppression of pyrene mineralisation by Phanerochate chrysosporium. In *Proceedings of the Erickson LE, Tillison DE, Grant SC, McDonald JP (eds) Proceedings of 10th annual conference on hazardous waste research*; Kansas State University: Manhattan, Kansas, USA, 1995; pp. 325–332.
27. Karickhoff, S.W.; Brown, D.S.; Scott, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 1979, *13*, 241–248, doi:10.1016/0043-1354(79)90201-X.
28. Tucker, B.; McLean, J.E.; Brar, J.S.; Anderson, A.J. *Soil composition and suppression of pyrene mineralisation by Phanerochate chrysosporium. Proceedings of 10th annual conference on hazardous waste research.*; Erickson LE, Tillison DE, Grant SC, M.J., Ed.; Kansas State University: Manhattan, Kansas, USA, 1995.
29. Yang, Y.; Zhang, N.; Xue, M.; Lu, S.T.; Tao, S. Effects of soil organic matter on the development of the microbial polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation potentials. *Environ. Pollut.* 2011, *159*, 591-595, doi:10.1016/j.envpol.2010.10.003.
30. Chiou, C.T.; McGroddy, S.E.; Kile, D.E. Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 1998, *32*, 264-269, doi:10.1021/es970614c.

31. Gardner, W.S.; Lee, R.F.; Tenore, K.R.; Smith, L.W. Degradation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments: Importance of microbes and polychaete worms. *Water. Air. Soil Pollut.* 1979, *11*, 339-347, doi:10.1007/BF00296591.
32. Ghosh, U.; Zimmerman, J.R.; Luthy, R.G. PCB and PAH Speciation among Particle Types in Contaminated Harbor Sediments and Effects on PAH Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 2003, *37*, 2209-2217, doi:10.1021/es020833k.
33. Johnson, M.D.; Weber, W.J. Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2001, *35*, 427-433, doi:10.1021/es001392c.
34. Manciualea, I.; Dumitrescu, L. *Through Open Educational Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Learning Toxicology Through Open Educational*; 2012;
35. Mougín, C. Bioremediation and Phytoremediation of Industrial PAH-Polluted Soils. *Polycycl. Aromat. Compd.* 2002, *22*, 1011-1043, doi:10.1080/10406630214286.
36. MacLeod, C.J.A.; Semple, K.T. Influence of Contact Time on Extractability and Degradation of Pyrene in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 2000, *34*, 4952-4957, doi:10.1021/es000061x.
37. Hwang, S.; Cutright, T.J. Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere* 2002, *47*, 891-899, doi:10.1016/S0045-6535(02)00016-4.
38. Wilson, S.C.; Jones, K.C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environ. Pollut.* 1993, *81*, 229-249, doi:10.1016/0269-7491(93)90206-4.
39. Juhasz, A.L.; Naidu, R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 2000, *45*, 57-88, doi:10.1016/S0964-8305(00)00052-4.
40. Ukiwe, L.N.; Egereonu, U.U.; Njoku, P.C.; Nwoko, C.I.A.; Allinor, J.I. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Degradation Techniques: A Review. *Int. J. Chem.* 2013, *5*, 43-55, doi:10.5539/ijc.v5n4p43.

41. Duan, L.; Naidu, R.; Thavamani, P.; Meaklim, J.; Megharaj, M. Managing long-term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 8927-8941, doi:10.1007/s11356-013-2270-0.
42. Masih, J.; Singhvi, R.; Kumar, K.; Jain, V.K.; Taneja, A. Seasonal Variation and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Semi Arid Tract of Northern India. *Aerosol Air Qual. Res.* 2012, 12, 515-525, doi:10.4209/aaqr.2011.11.0192.
43. Domenech, X.; Peral, J. *Química Ambiental de sistemas terrestres.*; Reverté, E., Ed.; 1.^a ed.; 2006; ISBN 978-84-291-7906-4.
44. Thavamani, P.; Megharaj, M.; Naidu, R. Bioremediation of high molecular weight polyaromatic hydrocarbons co-contaminated with metals in liquid and soil slurries by metal tolerant PAHs degrading bacterial consortium. *Biodegradation* 2012, 23, 823-835, doi:10.1007/s10532-012-9572-7.
45. Zeyaulah Md., Atif M., Islam B., Abdelkafe A.S., Sultan P., M.A. Bioremediation: A tool for environmental cleaning. Review. *African J. Microbiol. Res.* 2009, 3(6), 310-314.
46. Das, N.; Chandran, P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnol. Res. Int.* 2011, 2011, 1-13, doi:10.4061/2011/941810.
47. Mougín, C.; Kollmann, A.; Jolival, C. Enhanced Production of Laccase in the Fungus *Trametes versicolor* by the Addition of Xenobiotics. *Biotechnol. Lett.* 2002, 24, 139-142, doi:10.1023/A:1013802713266.
48. Gratia, E.; Weekers, F.; Margesin, R.; D'Amico, S.; Thonart, P.; Feller, G. Selection of a cold-adapted bacterium for bioremediation of wastewater at low temperatures. *Extremophiles* 2009, 13, 763-768, doi:10.1007/s00792-009-0264-0.
49. Epuri, V.; Sorensen, D.L. Benzo(a)pyrene and Hexachlorobiphenyl Contaminated Soil: Phytoremediation Potential. En; American Chemical Society Press.: Washinton DC, 1997; pp. 200-222.
50. Adam, G., & Duncan, H. Effect of diesel fuel on growth of selected plant species. *Environ. Geochem. Health* 1999, 21, 353-357, doi:10.1023/A:1006744603461.

51. Comba, S.; Di Molfetta, A.; Sethi, R. A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers. *Water, Air, Soil Pollut.* 2011, *215*, 595-607, doi:10.1007/s11270-010-0502-1.
52. Wang, C.-B.; Zhang, W. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 1997, *31*, 2154-2156, doi:10.1021/es970039c.
53. Bartolomé, L.; Cortazar, E.; Raposo, J.C.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O.; Etxebarria, N.; Fernández, L.A. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments. *J. Chromatogr. A* 2005, *1068*, 229-236, doi:10.1016/j.chroma.2005.02.003.
54. He, D.; Ma, J.; Collins, R.N.; Waite, T.D. Effect of Structural Transformation of Nanoparticulate Zero-Valent Iron on Generation of Reactive Oxygen Species. *Environ. Sci. Technol.* 2016, *50*, 3820-3828, doi:10.1021/acs.est.5b04988.
55. Wang, X.-C.; Zhang, Y.-X.; Chen, R.F. Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States. *Mar. Pollut. Bull.* 2001, *42*, 1139-1149, doi:10.1016/S0025-326X(01)00129-1.
56. Enell, A.; Reichenberg, F.; Warfvinge, P.; Ewald, G. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* 2004, *54*, 707-715, doi:10.1016/j.chemosphere.2003.08.026.
57. Crane, R.A.; Scott, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 2012, *211-212*, 112-125, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
58. Ma, J.; He, D.; Collins, R.N.; He, C.; Waite, T.D. The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants. *Water Res.* 2016, *105*, 331-340, doi:10.1016/j.watres.2016.09.012.

Capítulo 5.

Inmovilización de metales y metaloides mediante nZVI y biorremediación

Sujeto a confidencialidad por la autora

“¿La ciencia ha prometido la felicidad? No lo creo. Ha prometido la verdad y la cuestión es saber si con la verdad se conseguirá algún día la felicidad”.

Emilé Zola

Capítulo 6

Nanobiopila a escala piloto

Sujeto a confidencialidad por la autora

"Qué sería de la vida si no tuviésemos el coraje de intentarlo?".

Vincent van Gogh

Capítulo 7

Conclusiones y consideraciones finales

“Ordu goxoak

ordu garratzak,

Denetik du bizitzak.

Baina gaur tori loreak

eta utzi arantzak”.

Joxantonio Ormazabal

Capítulo 7

Conclusiones y consideraciones finales

Las nanopartículas de hierro son capaces de degradar una gran variedad de contaminantes tanto en el suelo como en disolución. En los últimos años se ha prestado una atención especial, en el ámbito de la investigación, a la mejora de sus propiedades para reaccionar de manera óptima con los contaminantes en el medio ambiente a través de la modificación de su superficie empleando polímeros. El recubrimiento de las nanopartículas mediante polímeros ha logrado aumentar su estabilidad en disolución y preservar la capacidad reductora de las nanopartículas evitando su oxidación antes de llegar a los contaminantes.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la síntesis de diferentes tipos de nanopartículas. En primer lugar, se han llevado a cabo numerosas síntesis con diferentes condiciones experimentales en las que se han empleado distintos polímeros como recubrimiento. La optimización de los parámetros de síntesis y el empleo de polímeros con diferentes características como polietilenglicol de diferentes pesos moleculares y combinaciones de éstos, politetrametilenglicol, poliácido acrílico, carboximetil celulosa y poliaspartato, han permitido obtener combinaciones

nanopartícula-polímero con unas propiedades atractivas de cara a su uso en la remediación de suelos y efluentes.

Las nanopartículas sintetizadas se han testado en la degradación de lindano, pesticida clorado que representa un alto riesgo para la salud humana y los ecosistemas y de difícil gestión por su alto grado de persistencia, en disolución acuosa. Los estudios realizados, han demostrado que el nanohierro modificado con diferentes polímeros y mezclas de polímeros, es capaz de degradar prácticamente la totalidad del lindano en un tiempo inferior a 72 h, mostrando perfiles de degradación diferentes en función del tipo de nanopartícula empleado. Este estudio ha permitido comprobar la eficiencia de varios materiales sintéticos diferentes en la degradación del lindano, lo que resulta interesante desde el punto de vista de la remediación medioambiental, en la que las características de cada sitio a descontaminar pueden requerir de diferentes soluciones.

Además, se ha estudiado la degradación de tres HAP, seleccionados por su persistencia y recalcitrancia y por su gran presencia en los suelos de la CAPV (benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y fluoranteno, empleando diferentes cantidades de las nanopartículas sintetizadas. Las nanopartículas de hierro cerovalente modificadas con polímeros han logrado degradar los HAP tanto en disolución de metanol como en el suelo, presentando niveles de degradación diferentes para los tres HAP en función de la cantidad de nanohierro empleado, de la composición del mismo y del número de adiciones de nanohierro al suelo contaminado.

Asimismo, y teniendo en cuenta que las características del suelo afectan de manera decisiva a la distribución de los contaminantes y su disponibilidad, se ha estudiado la inmovilización de Cr y As en dos tipos de suelo (un suelo procedente de una zona industrial contaminada y otro suelo natural contaminado artificialmente) empleando nanopartículas de hierro comerciales a través de su presencia en el lixiviado. Ambos suelos contenían contaminación heterogénea formada por metales e hidrocarburos. El estudio se realizó a escala semipiloto y se pudo comprobar que la adición de nanopartículas de hierro disminuía la concentración del Cr y el As en el lixiviado en ambos suelos, sin embargo, se comprobó que la adición de compost revertía el proceso. Además, se evaluó la toxicidad del suelo después de aplicar el tratamiento, observándose que la toxicidad disminuía para las plantas terrestres, aunque este efecto no se observó en el caso de las lombrices.

Finalmente, en este estudio se abordó la descontaminación de un suelo industrial con alta carga de hidrocarburos a escala piloto. Se trataron 8 Tm de tierra contaminada mediante la tecnología híbrida nanorremediación-biorremediación. El tratamiento se

efectuó añadiendo nanopartículas y compost al suelo en una configuración de biopila dinámica desde el punto de vista operativo. La biopila se diseñó de tal manera que se podía actuar sobre ella aportando nutrientes, oxígeno, etc., para optimizar el proceso de biorremediación. La combinación mixta de ambas tecnologías logró una disminución de la concentración de TPH de, aproximadamente, un 70 %.

En conclusión, se ha demostrado que la tecnología híbrida de nanobiorremediación empleando nanopartículas de hierro cerovalente y compost es una alternativa eficiente en la descontaminación de TPH en suelos. La combinación de diferentes tipos de nanopartículas y compost ofrece una gran variedad de soluciones para abordar la descontaminación de los diferentes sitios.

Posible trabajo futuro

Este trabajo representa un nuevo enfoque a través del empleo de la tecnología híbrida de nanobiorremediación en configuración biopila dinámica, en lo que se refiere a la remediación de contaminantes persistentes en suelos y efluentes. Sin embargo, la gran cantidad de casuísticas generadas por los diferentes tipos de suelo, las distintas combinaciones de contaminantes y las características hidrogeológicas de cada emplazamiento en particular, que determinan tanto la tecnología a emplear como su forma de aplicación, requieren el uso de formulaciones específicas en cada caso. De este modo, es necesario que el trabajo futuro vaya encaminado en la siguiente dirección:

- Evaluar el uso de las diferentes formulaciones nanopartícula-polímero en diferentes tipos de suelo con contaminación heterogénea para establecer la formulación óptima con el fin de obtener productos finales especializados para la remediación de cada sitio.
- Ampliar el estudio a otros contaminantes a remediar, como por ejemplo policlorobifenilos y otros contaminantes de gran presencia en emplazamientos contaminados.
- Abordar la producción a gran escala de las formulaciones nanopartícula-polímero estudiadas.
- Optimizar el proceso de nanobiorremediación, mediante la reactivación de la nanobiopila, con el fin de mejorar el ratio de descontaminación.
- Optimizar el modo de difusión de las nanopartículas en cantidades industriales de suelo.

En definitiva, el trabajo futuro necesita ser encaminado a la mejora del rendimiento en la remediación del mayor número de contaminantes que sea posible.

Contribuciones

Patente

Este estudio ha dado lugar a una solicitud de patente española para la tecnología mixta de nano-biorremediación para la descontaminación de suelos.

—Iragaz Watin S.A., “Procedimiento para tratar suelos contaminados on-site”; Patente Española 2676911, Enero 25, 2019.

Artículos

—Ruiz-Rubio, L.; Galdames, A.; Brettes, P.; Etxebarria, J.; Vilas-Vilela, J.L. Nanobioremediation for soil remediation: an introduction. Part 4. Nanomaterials-Based Biotechnology for Soil Remediation. In Nano-bioremediation: Fundamentals and Applications; Elsevier S&T Books: Sao Paulo (Brasil); 2021, ISBN 9780128239629.

—Galdames, A.; Ruiz-Rubio, L.; Orueta, M.; Sánchez-Arzalluz, M.; Vilas-Vilela, J.L. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020, 17, 5817, doi: 10.3390/ijerph17165817.

—Galdames, A.; Mendoza, A.; Orueta, M.; de Soto García, I.S.; Sánchez, M.; Virto, I.; Vilas, J.L. Development of new remediation technologies for contaminated soils based on the application of zero-valent iron nanoparticles and bioremediation with compost. *Resour. Technol.* 2017, 3, 166-176, doi:10.1016/j.reffit.2017.03.008.

—San Román, I.; Galdames, A.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Vilas, J.L.; Alonso, R.M. Effect of coating on the environmental applications of zero valent iron nanoparticles: the lindane case. *Sci. Total. Environ.* 2016, 565, 795-803, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.034.

—San Román, I.; Alonso, M.L.; Bartolomé, L.; Galdames, A.; Goiti, E.; Ocejó, M.; Moragues, M.; Alonso, R.M.; Vilas, J.L. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. *Chemosphere* 2013, 93, 1324-1332, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.050.

