

EVALUACION DE DIFERENTES METODOS PARA LA REMEDIACION DE SUELOS CONTAMINADOS CON PLOMO, CROMO Y CADMIO

DIFFERENTS REMEDIATION METHODS FOR LEAD, CHROMIUM AND CADMIUM CONTAMINATED SOILS

Trelles, G.¹; Pochintesta, L.¹; Ehrlich, S.¹

¹Laboratorio ECOTECH. República 1575 bis, 11.200 Montevideo-Uruguay; ecotech@adinet.com.uy

RESUMEN

El uso de fosfatos en la remediación de terrenos contaminados con metales pesados promete ser una buena estrategia en la disminución de la peligrosidad asociada a estos metales.

En este trabajo se estudia el efecto de la inmovilización de Plomo, Cromo y Cadmio utilizando diversas formas de fosfatos en suelos contaminados de tres orígenes diferentes con modificación del pH y sin ella.

Palabras clave: remediación, inmovilización in situ, metales pesados, plomo, apatito.

ABSTRACT

The usage of phosphates in the remediation of plots contaminated with heavy metals appears to be a good strategy to lessen the danger of these metals. This study analyses the effect of the mobilization of: Lead, Chromium and Cadmium by utilizing diverse forms of phosphates in contaminated soils of three different origins with pH modification and without it.

Key words: remediation, in situ immobilization, heavy metals, apatite.

INTRODUCCION

El problema de la contaminación por metales pesados en el suelo ha cobrado notoriedad en Uruguay desde el año 2000, si bien existían indicios documentados de plomo en sangre en niños (plombemia) desde hace varios años atrás. El epicentro ha sido el barrio La Teja, (Montevideo, Uruguay), y zonas aledañas aunque se han detectado otras zonas de Uruguay afectadas. La presencia de industrias metalúrgicas, reciclaje informal, relleno del suelo con escorias de fundición, deposición de plomo por residuos de contaminación de nafta con plomo, quema de cables, pinturas y altos niveles de este metal en el agua han sido causas identificadas de la contaminación por plomo.

Esta concentración excede las 1000 ppm en un porcentaje elevado de los casos (Trelles & Dol 2007).

La remediación de los suelos consiste en la disminución de la peligrosidad asociada a la presencia del metal pesado en el mismo. La inmovilización in-situ no requiere alteración del paisaje, de la hidrología ni los ecosistemas a diferencia de las técnicas de tratamiento exsitu (biológicas, térmicas, fisicoquímicas). Dentro de las técnicas insitu, el uso de diversas formas del fosfato

ha demostrado ser eficiente para modificar la movilidad del Pb y otros metales pesados así como para disminuir su biodisponibilidad. (Yang & Mosby 2006). Se ha reportado que la solubilidad de los Pb-fosfatos es por lo menos 44 órdenes de magnitud menor que la solubilidad de los minerales de Pb incluyendo cerusita ($PbCO_3$), galena (PbS) y litargirio (PbO). (Hashimoto & Sato 2007)

Este fenómeno está asociado a la rápida formación de fosfatos geoquímicamente estables como la piromorfita, Cd-piromorfita y Cr-piromorfita, con sustitución parcial o total del Plomo.

Esta técnica consiste en la aplicación en el sitio y mezcla del fosfato con el suelo.

Se ha investigado la aplicación de diversas formas del fosfato para la inmovilización: aplicación de apatito de diversos orígenes: geológico (Raicevic et al., 2005), aplicación de apatito sintetizada en el laboratorio (Hashimoto & Sato 2007) o ácido fosfórico (Yang & Mosby 2006) y sintetizada a partir de residuos industriales (Furuta et al; 1998).

Basados en estos antecedentes se investigó el efecto de la inmovilización de Plomo, Cromo y Cadmio utilizando apatito de origen geológico (HA), harina de hueso (HU), apatito sintetizada en el laboratorio (HAPC)

y ácido fosfórico (H_3PO_4). El hidroxiapatito cristalizado en el laboratorio se halla con una cristalización pobre en relación a la de origen geológico. Se utilizan suelos de tres orígenes distintos: inmediaciones de fundición ferrosa (contaminado con Pb, Cd y Cr), inmediaciones de fábrica de baterías (contaminado con Pb) y suelo de zona residencial (contaminado con Pb). Se trabaja con una dosis de estabilizante fija y se estudia el efecto del pH para cada suelo y cada estabilizante (a excepción del ácido fosfórico). A estos efectos se estudia el suelo sin agregado de ácido (sa) y con agregado (a).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó hidroxiapatito comercial ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) el cual se tamizó por malla 212 micras.

La harina de hueso se obtuvo a partir de hueso vacuno y fue tamizada por idéntica malla que el hidroxiapatito. El hidroxiapatito de síntesis fue obtenido a partir de sulfato de calcio y fosfato de

amonio en caliente. Luego de obtenida se filtró, se enjuagó y se secó a $105^\circ C$. Una vez seca se tamizó por malla de 212 micras para su uso. Se utilizó ácido fosfórico de calidad técnica 85% de pureza. El pH se ajustó utilizando HCl 0,05 N.

Por su parte, los suelos utilizados se secaron a $105^\circ C$, se disgregaron y tamizaron por malla 2mm.

Los estabilizantes en polvo se agregaron al suelo en proporción 2% m/m. Los mismos se humedecieron con agua desionizada 25% m/m y se mezclaron exhaustivamente con el estabilizante.

Al suelo tratado con H_3PO_4 se le adicionan 10000 ppm de ácido como P y 500 ppm de Cl (como KCl) para la formación de cloropiromorfita (Yang & Mosby 2006)

Los suelos tratados se dejaron en reposo 72 horas a $20 \pm 2^\circ C$, se secaron 24 horas a $105^\circ C$, se disgregaron y tamizaron en malla de 2mm. Se digirieron con HNO_3 a $95 \pm 5^\circ C$ y se determinaron los metales pesados con un espectrómetro de absorción atómica de llama Perkin Elmer-AAnalyst 200.

RESULTADOS

Table N° 1. Concentración Pb. Suelo con contaminación de origen desconocido.

Table 1. Pb concentration. Contaminated soil of unknown origin.

Estabilizante	pH	Pb (mg/Kg)
Ninguno	sin ajustar	2403
Fosforita(HA)	sin ajustar	2032
Fosforita(HA)	ácido(HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	2180
Hidroxi apat. Pob. Crist(HAPC).	Sin ajustar	1642
Hidroxi apat. Pob. Crist(HAPC).	Ácido(HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	2058
Harina Hueso(HU)	sin ajustar	2335
Harina Hueso(HU)	ácido(HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	2262
Ácido fosforito (H_3PO_4)+KCl	sin ajustar	2179

Tabla N° 2. Concentración Pb. Suelo correspondiente a Fábrica de Baterías.

Table 2. Pb concentration. Soil of a batteries factory.

Estabilizante	pH	Pb (mg/Kg)
Ninguno	sin ajustar	608
Fosforita (HA)	sin ajustar	631
Fosforita (HA)	ácido (HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	589
Hidroxi apat. Pob. Crist (HAPC).	sin ajustar	552
Hidroxi apat. Pob. Crist (HAPC).	ácido (HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	600
Harina Hueso (HU)	sin ajustar	577
Harina Hueso (HU)	ácido (HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	556
Ácido fosforico (H_3PO_4)+KCl	sin ajustar	549

Table N° 3. Concentración Pb, Cr, Cd. Suelo correspondiente a fundición ferrosa.
Table 3. Pb, Cr, Cd concentration. Soil of an Iron Smelting.

Estabilizante	pH	Pb (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
Ninguno	sin ajustar	842	11,1	118
Fosforita (HA)	sin ajustar	597	9,1	9
Fosforita (HA)	ácido (HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	708	9,3	102
Hidroxi apat. Pob.Crist (HAPC).	sin ajustar	876	7,9	24
Hidroxi apat. Pob.Crist (HAPC).	ácido (HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	325	6,7	0
Harina Hueso (HU)	sin ajustar	696	9,8	118
Harina Hueso (HU)	ácido (HCl), 2ml HCl 0,05N/10 g suelo	860	8,5	100
Ácido fosforico (H ₃ PO ₄) +KCl	sin ajustar	797	9	116

Table N° 4. Porcentajes de reducción de plomo en los tres suelos.
Table 4. Percentage of Lead reduction in three types of soils.

Origen	Estabilizante	pH	Pb(mg/Kg)	% reducción
Desconocido	ninguno	sin ajustar	2403	
	HA -sa	sin ajustar	2032	15
	HA-a	ajustado HCl	2180	9
	HAPC-sa	sin ajustar	1642	32
	HAPC-a	ajustado HCl	2058	14
	HU-sa	sin ajustar	2335	3
	HU-a	ajustado HCl	2262	6
	H ₃ PO ₄ +KCl	sin ajustar	2182	9
Fabrica Baterías	ninguno	sin ajustar	608	
	HA -sa	sin ajustar	631	-4
	HA-a	ajustado HCl	589	3
	HAPC-sa	sin ajustar	552	9
	HAPC-a	ajustado HCl	600	1
	HU-sa	sin ajustar	577	5
	HU-a	ajustado HCl	556	9
	H ₃ PO ₄ +KCl	sin ajustar	549	10
Fundición Ferrosa	ninguno	sin ajustar	842	
	HA -sa	sin ajustar	597	29
	HA-a	ajustado HCl	708	16
	HAPC-sa	sin ajustar	876	-4
	HAPC-a	ajustado HCl	325	61
	HU-sa	sin ajustar	696	17
	HU-a	ajustado HCl	860	-2
	H ₃ PO ₄ +KCl	sin ajustar	797	5

Tabla N° 5. Porcentajes de reducción Pb, Cr, Cd en suelo Fundición Ferrosa
Table 5. Percentage of Pb, Cr, Cd reduction in the Iron smelting soil.

Estabilizante	pH	Pb mg/Kg	% Red.	Cd mg/Kg	% Red.	Cr mg/Kg	% Red.
Ninguno	sin ajustar	842		11,1		118	
HA -sa	sin ajustar	597	29	9,1	18	9	92
HA-a	ajustado HCl	708	16	9,3	16	102	14
HAPC-sa	sin ajustar	876	-4	7,9	28	24	80
HAPC-a	ajustado HCl	325	61	6,7	39	0	100
HU-sa	sin ajustar	696	17	9,8	12	118	0
HU-a	ajustado HCl	860	-2	8,5	23	100	16
H ₃ PO ₄ +KCl	sin ajustar	797	5	9	19	116	2

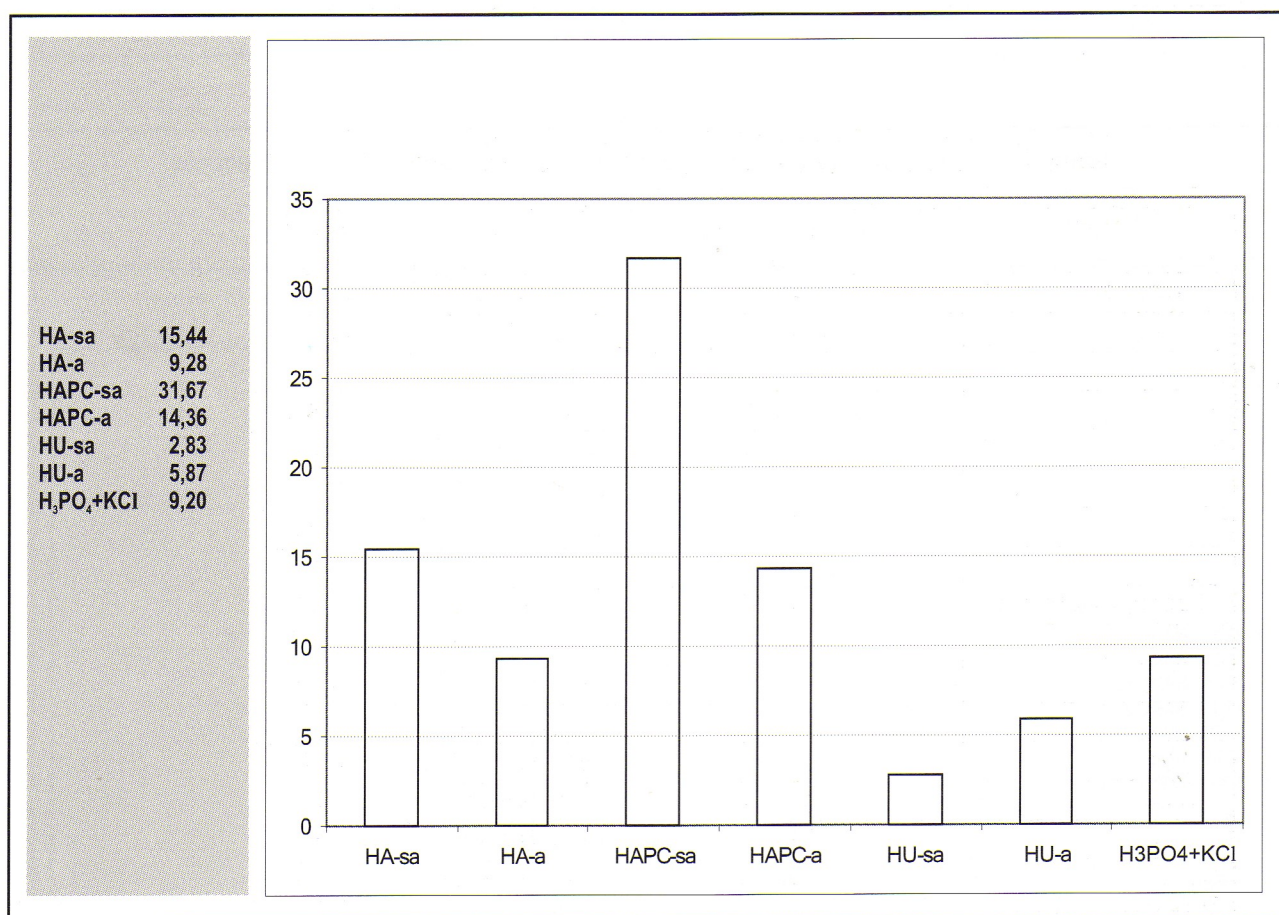


Grafico N°1. Porcentaje de reducción de Plomo en terreno desconocido.
Graphic 1. Percentages of Lead reduction in an unknown plot.

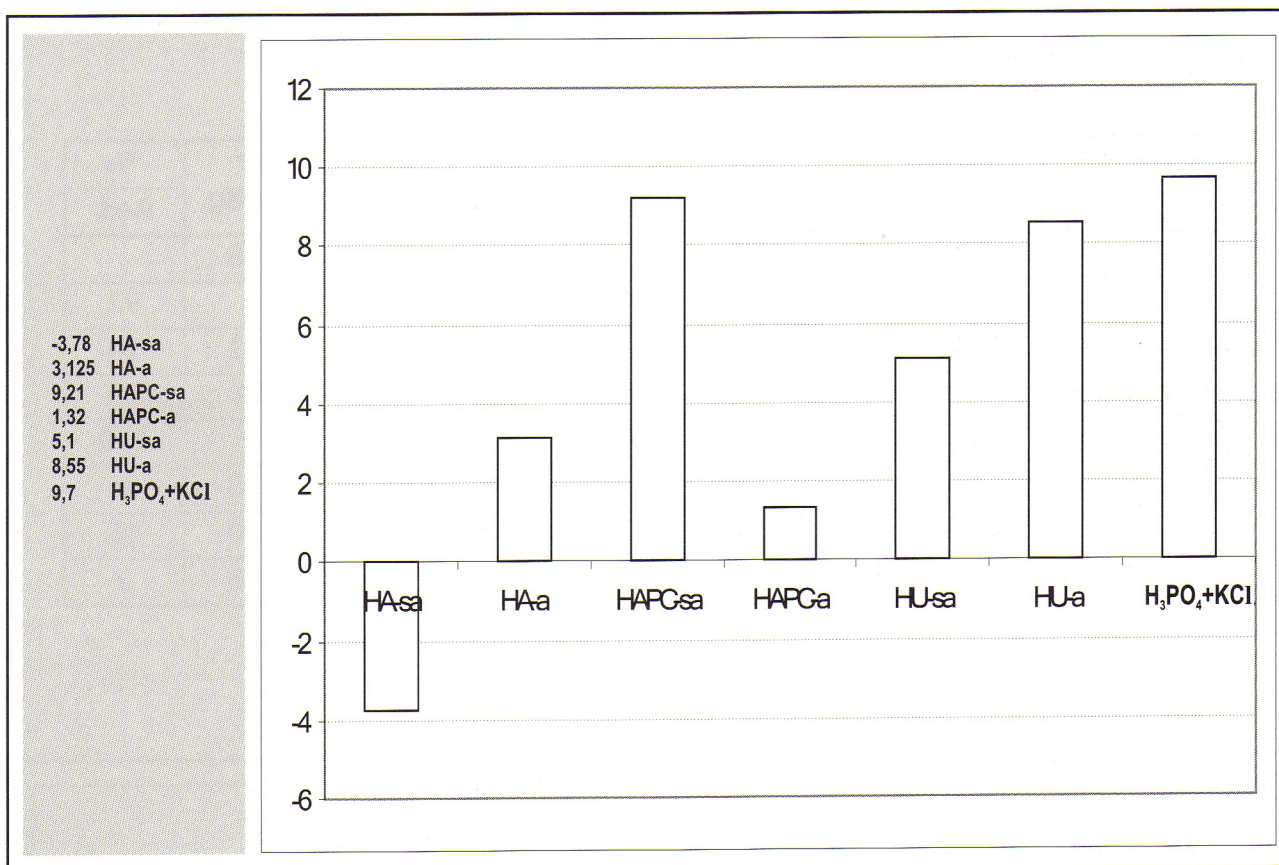


Grafico N°2. Porcentaje de reducción de Plomo en terreno de Fábrica de Baterías.
Graphic 2. Percentages of Lead reduction in the batteries factory plot.

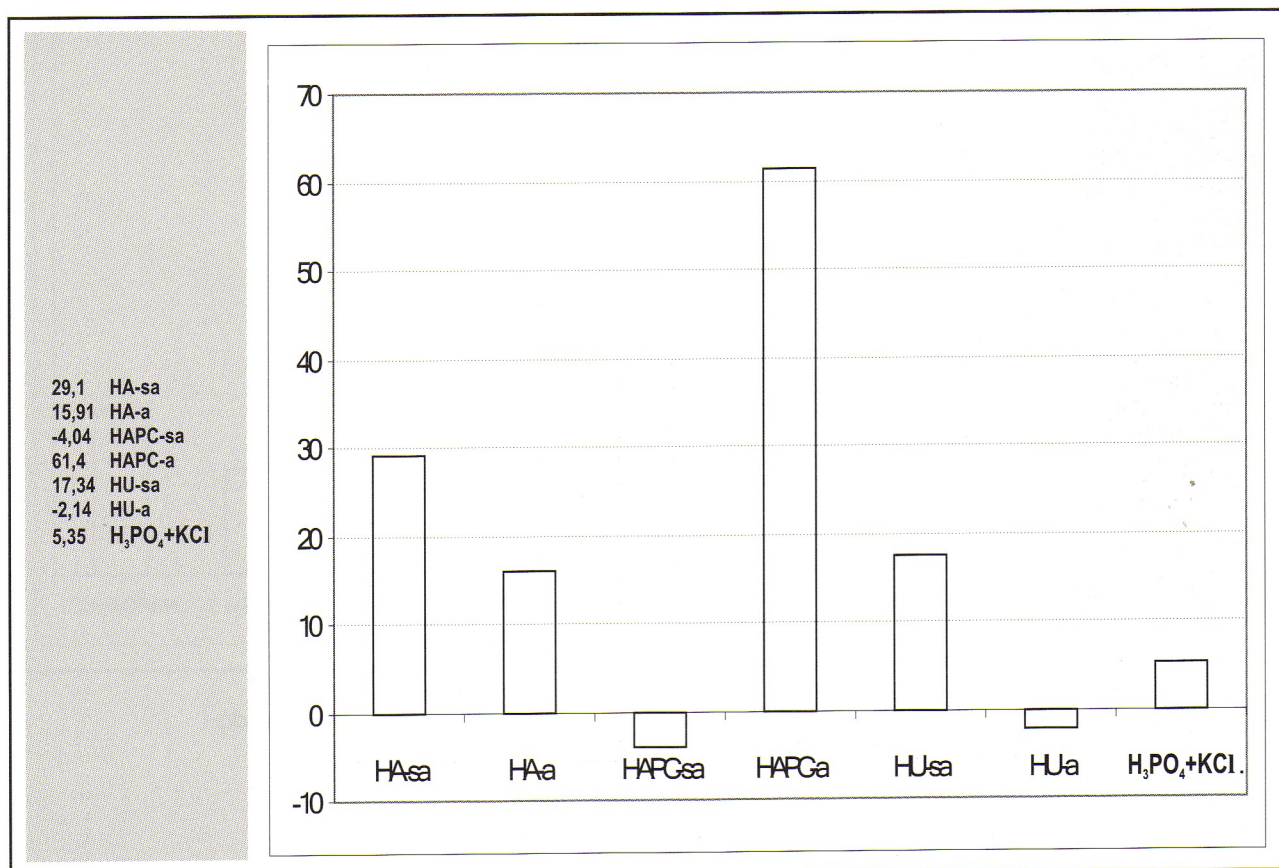


Grafico N°3. Porcentaje de reducción de Plomo en suelo fundición ferrosa.
Graphic 3. Percentage of Lead reduction in the Iron smelting soil.

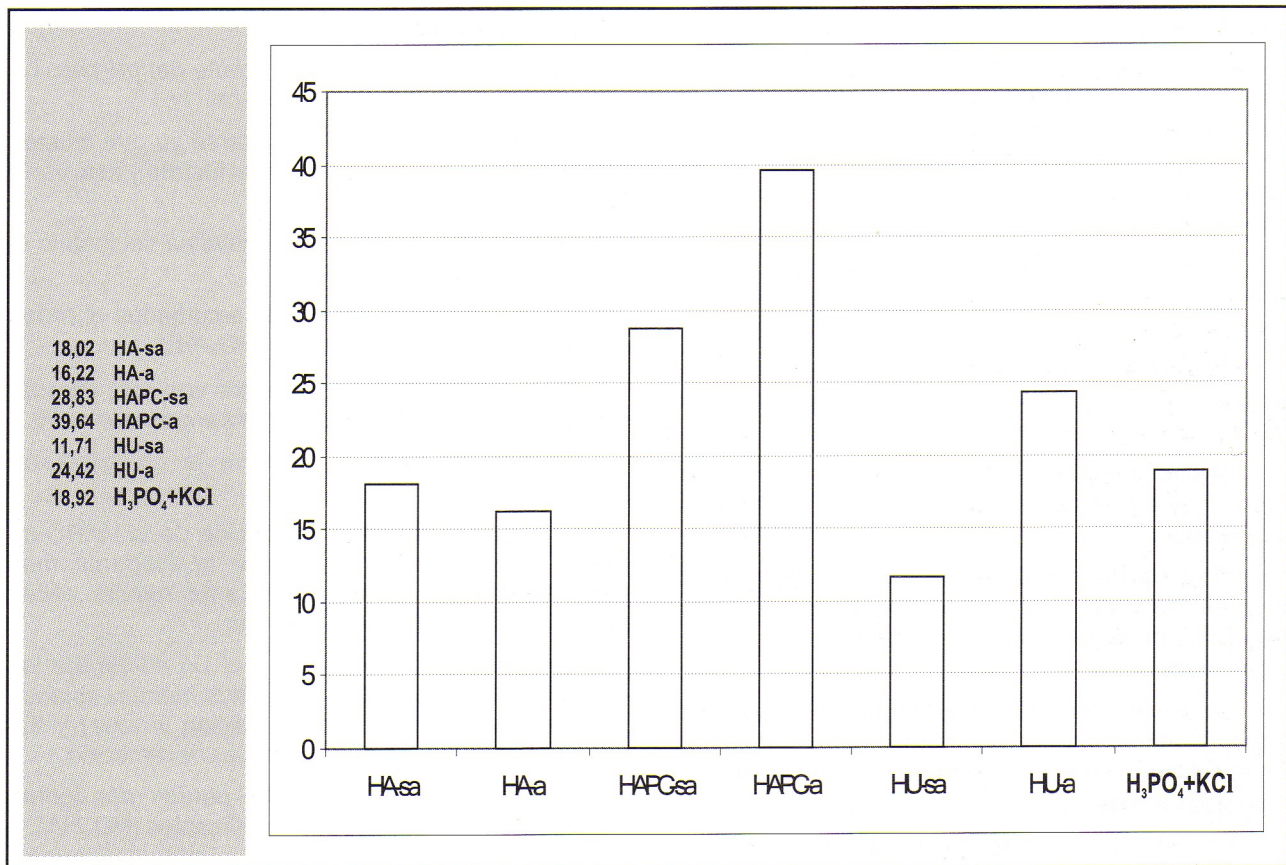


Grafico N°4. Porcentaje de reducción de Cadmio en suelo fundición ferrosa.

Graphic 4. Percentage of Cadmium reduction in the Iron smelting soil.

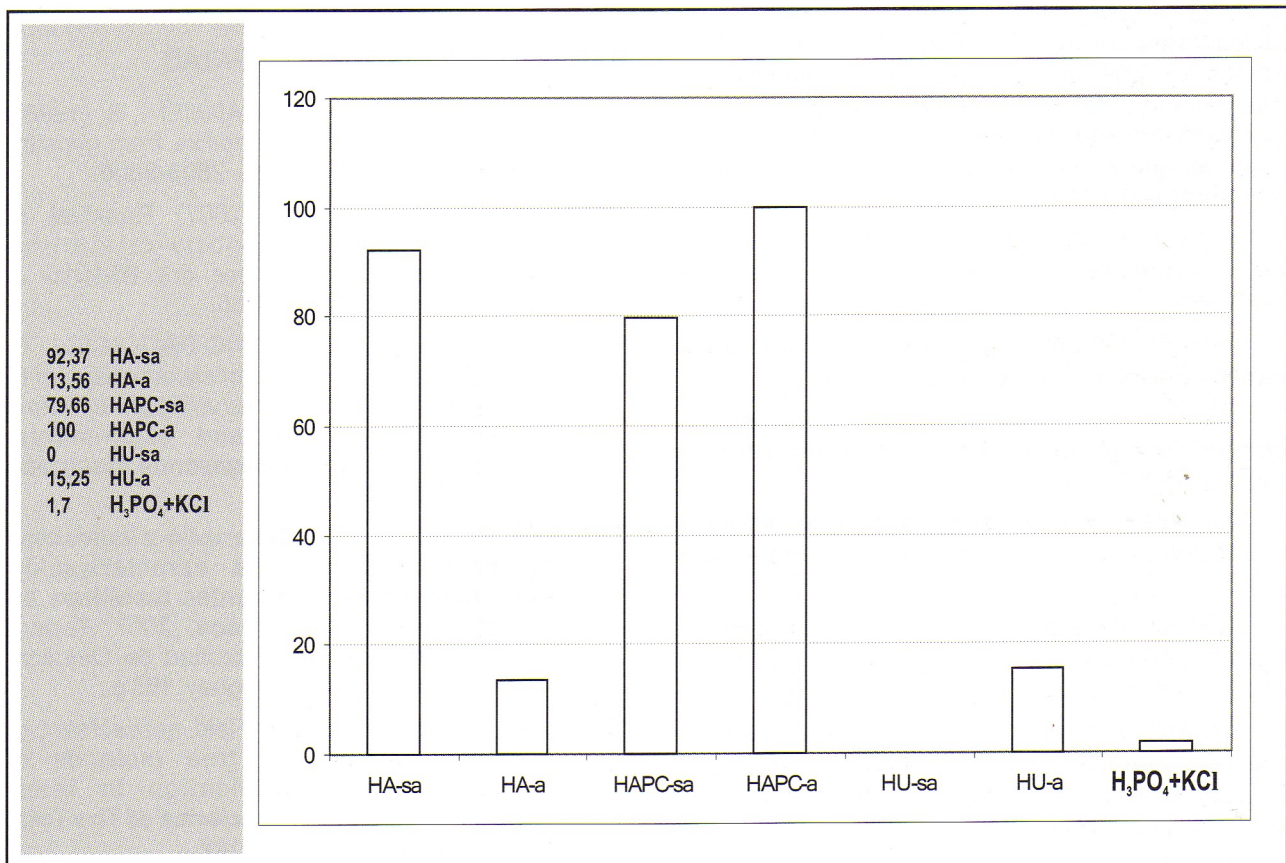


Grafico N°5. Porcentaje de reducción de Cromo en suelo fundición ferrosa.

Graphic 5. Percentage of Chromium reduction in the Iron smelting soil.

DISCUSIÓN

El porcentaje de estabilización de los metales depende de: la dosificación del estabilizante; la forma cristalina del fosfato o fase de aplicación; el pH; el tipo de suelo; la especie bajo la cual se presenta el metal en suelo; la materia orgánica y el tiempo de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede afirmar que en las condiciones de la experiencia, los niveles de remoción de Pb son en general bajos.

Debido a la variabilidad de los ensayos en suelos, se considera que existe una remoción significativa para valores mayores a 10 %.

El sitio correspondiente a la fábrica de baterías fue el único que no presentó remoción de los tres estudiados.

El sitio correspondiente a la fundición ferrosa fue el más sensible a la aplicación de los fosfatos seguido por el sitio con contaminación de origen desconocido.

La HAPC fue el estabilizante más eficiente logrando porcentajes significativos de remoción (61%) en el caso de la fundición ferrosa. Le sigue la HA con valores máximos significativamente menores (29%).

La HU se mostró poco efectiva en las condiciones de la experiencia para todos los tipos de suelo en estudio, independientemente del pH.

El pH tiene una marcada influencia en la remoción en el caso de la HAPC para los suelos de la fundición ferrosa y para el terreno de contaminación desconocida. Sin embargo el efecto es inverso entre ambos ya que en el terreno de contaminación desconocida la disminución del pH reduce significativamente la remoción (de 32 a 14%) mientras que en el caso de la fundición ferrosa lo aumenta (de 0 a 61%).

Para el caso de la HA el efecto de la disminución del pH se traduce en una reducción en el porcentaje de remoción para los dos suelos anteriores.

El H_3PO_4 no presenta efecto significativo en la remoción de plomo en las dosis aplicadas.

Para el suelo de la fundición ferrosa se observó el comportamiento no solo del Pb sino también del Cd y Cr.

La HAPC fue el estabilizante más eficiente obteniendo remociones de hasta 100% para el caso del Cr.

El efecto de la disminución del pH para la HAPC fue similar para los tres metales. A menor pH mayor eficiencia de remoción.

La HU y el H_3PO_4 se mostraron efectivos exclusivamente para la remoción del Cd, resultando inertes para el Cr. La HU resulta más efectiva a pH menor.

La HA sin acidificar resultó efectiva para los tres metales aunque en proporción significativamente menor que la HAPC.

CONCLUSIONES

La estabilización es dependiente del pH pero no puede afirmarse un principio general.

La dosificación debe optimizarse ya que existen otras especies que compiten por el fosfato y esto varía para cada suelo.

No es indiferente la forma cristalina del fosfato ni la fase de aplicación.

En general, para los suelos estudiados el orden de efectividad es: HAPC > HA > H_3PO_4 > HU

Para algunos suelos los fosfatos son más eficaces para la remoción del Cr y el Cd que para la remoción de Pb.

En general debe optimizarse la estabilización para cada suelo.

Resulta promisorio la aplicación de la HAPC en medio acidificado, lo cual debe investigarse más exhaustivamente. Este estabilizante resulta eficaz para la estabilización del Cr y el Cd.

La competencia con el Cr y el Cd no explica las diferencias de eficiencia ya que estos metales estaban presentes solo en un sitio (Fundición ferrosa) y fue donde se obtuvo mejores porcentajes de remoción.

La granulometría de la HAPC parece más óptima para la mezcla que los otros estabilizantes (HU, HA).

Para la aplicación en el terreno debe tenerse en cuenta que la mezcla íntima del estabilizante con el suelo es un factor crítico para la efectividad del mismo. El efecto de la mezcla no fue estudiado en la experiencia y resulta clave para la eficiencia de la estabilización.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FURUTA, S.; KATSUKI, H; KOMARMENI, S. (1998). Porous hydroxiapatite monoliths from gypsum waste. **J. Mater. Chem.** 8, p. 2803-2806.
- HASHIMOTO, Y.; SATO, T. (2007) Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hidroxiapatite. *Chemosphere*, doi: 10.1016/J. **Chemosphere**. 2007.05.055.
- RAICEVIC, S.; KALUDJEROVIC-RADOICIC, T.; ZOUBOUILIS, A.I. (2005). In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. **Journal of Hazardous Materials**, 117, p. 41-53.
- TRELLES, G.; DOL, I. 2007 **Desarrollo y validación de protocolos para la caracterización superficial de contaminantes metálicos en suelos para distintos usos**. 2007. Tesis (Magíster en Química) –Facultad de Química, UDELAR, Montevideo, Uruguay. 165 p.
- YANG, J.; MOSBY, D. (2006). Field assessment of treatment efficacy by tree methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil. **Science of The Total Environment**, 366, p. 136-142.

Recibido: 14 de Agosto de 2008

Aceptado: 12 de Diciembre de 2008