

CTQ2005-09430-C05

(PROQUISEP)

- 1- Desarrollo de métodos de caracterización eficiente de sistemas contaminados (suelos y efluentes industriales): implementación de las tecnologías de remediación (lavado de suelos y recuperación o eliminación de compuestos tóxicos) más adecuadas según los resultados obtenidos en la caracterización de dichos sistemas contaminados.
- 2- Desarrollo de nuevos procesos de separación y eliminación selectiva de metales tóxicos (i.e.. cromo y cadmio) y de colorantes de la industria textil y disruptores endocrinos. Métodos de separación basados en la tecnología de membranas, procesos de porción y lixiviación. Caracterización de dichas metodologías en términos de eficacia y eficiencia de los mismos.

OBJETIVO 1.

Caracterización de los sistemas contaminados (suelos y aguas residuales industriales) basados en la especiación química y distribución de los contaminantes (inorgánicos y orgánicos).

1-Desarrollo de operaciones avanzadas de separación para la EXTRACCIÓN SECUENCIAL de contaminantes inorgánicos de elevada importancia en suelos y sedimentos contaminados: caso del Arsénico (As)

Dichos procedimientos permitirán determinar aquellos indicadores de calidad del suelo implicados en la recuperación, evaluación e identificación de las fuentes, destino y comportamiento de los contaminantes (una de las prioridades fundamentales recogidas en la agenda europea para el *Management of European Soil Resources*).

- i. Harmonización de los procedimientos de extracción en busca de la mayor selectividad y especificidad posible.
- ii. Desarrollo y optimización de metodología acelerada alternativa de extracción secuencial, para obtener procedimientos rápidos, eficientes y económicamente viables.
- iii. Validación y aplicación sobre materiales de referencia certificados y sobre muestras reales.

OBJETIVO 1.

2-Estudios y aplicación de procedimientos de especiación: caso de estudio del Mercurio (Hg)

Se propone la aplicación de técnicas espectroscópicas y estructurales tales como el EXFAS (*extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*), como uno de los mejores métodos directos de especiación de metales en muestras sólidas, así como herramienta útil en la determinación estructural y composicional de complejos de metales dentro de una matriz ambiental. Se evaluará la aplicación de la técnica de EXAFS, entre otras tareas como por ejemplo:

- i. Caracterización de muestras evaluando parámetros determinantes de la especiación de Hg en suelos y sedimentos mineros.
- ii. Caracterización estructural de la especiación de Hg mediante EXFAS y XANES de suelos y sedimentos mineros y/o industriales contaminados. Evaluación de la focalización microscópica (*microfocusing*) para la disminución de LODs en muestras heterogéneas. Aplicación de m-XANES.
- iii. Validación y aplicación de las técnicas EXFAS y XANES sobre materiales de referencia certificados y sobre muestras reales.

OBJETIVO 1.

3- Implementación de métodos quimiométricos y de herramientas geoestadísticas, para la correcta evaluación de la contaminación en suelos y sedimentos contaminados

Se pretende la implementación de métodos quimiométricos y de herramientas geoestadísticas dentro de los estudios de extracción secuencial de contaminantes inorgánicos en suelos y sedimentos contaminados. Dicha implementación permitirá la generación de mapas de distribución horizontal de la movilidad, biodisponibilidad o distribución de los contaminantes favorecidos antropogénicamente, en la mejora de la evaluación del impacto medioambiental. Para ello será necesario llevar a cabo las siguientes tareas:

- i. Selección de métodos quimiométricos adecuados, según su capacidad predictiva. Selección del método de interpolación adecuado para la correcta predicción espacial de contaminación en suelos y sedimentos.
- ii. Ajuste de los modelos experimentales a partir de los variogramas generados. Estimación de las variables en zonas no muestreadas.
- iii. Validación del modelo geoestadístico. Generación de los mapas de distribución, movilidad o disponibilidad de los contaminantes estudiados.

OBJETIVO 1.

4- Aplicación de compuestos organometálicos quirales a la caracterización y separación de compuestos contaminados, como marcadores de contaminación y toxicidad

Este estudio se llevará a cabo teniendo en cuenta situaciones de niveles demasiado altos de estos compuestos en distintos medios naturales. Por ejemplo, compuestos de selenio quirales (i.e. D,L-selenometionina, D,L-selenocistina y D,L-selenoetionina), siendo el L-selenoaminoácido el que posee la actividad deseada. Este enantiómero constituye, en cada caso, un compuesto esencial para la salud de organismos vivos, y del hombre en particular, a niveles bajos y controlados (aporte de Se). Por ello su determinación nos será útil como indicador de contaminación y/o toxicidad en distintos medios, cuando se encuentre a excesiva concentración. El desarrollo de esta tarea implica la consecución de una serie de objetivos parciales tales como:

- i. Diseño de sistemas químicos de enantioseparación mediante membranas poliméricas activadas. Selección de agentes quirales transportadores.
- ii. Inmovilización de los agentes quirales transportadores seleccionados para el transporte de selenoaminoácidos en dichas membranas poliméricas (preparación de las membranas poliméricas activadas). Caracterización física de las membranas preparadas.
- iii. Caracterización del transporte enantioselectivo en diferentes configuraciones de membrana: estudio de parámetros químicos del sistema de separación, y caracterización de los parámetros físicos según la configuración de membrana empleada.
- iv. Correlación de los parámetros físicos de las membranas con su comportamiento químico de enantioseparación.
- v. Evaluación de la presencia a ciertos niveles de estos compuestos en organismos vivos como indicadores de contaminación y/o toxicidad en distintos medios.

OBJETIVO 1.

5- Desarrollo de la metodología de la tecnología de Distribución Física de Componentes (FIELD FLOW FRACTIONATION). Diseño y desarrollo de metodologías para la caracterización de la influencia del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de suelos, sedimentos y otros materiales heterogéneos es especialmente importante en la fraccionación de los diferentes contaminantes inorgánicos, derivada de la aplicación de los procedimientos de extracción secuencial. Así, en este punto se propone el desarrollo de un estudio sistemático de este factor aplicando las técnicas de *Field Flow Fractionation*. En estos estudios será de especial interés la adecuación de los procesos químicos a la separación de las especies químicas más relevantes en la contaminación del sistema y que han sido identificadas en la caracterización del mismo.

- i. Profundización en la técnica de *Field Flow Fractionation*, en colaboración con el Prof. Wolfgang Calmano (Technical University of Hamburg-Harburg, Alemania, TUH)
- ii. Estudio de sistemas heterogéneos contaminados (suspensiones acuosas y sedimentos) para la determinación de la distribución de los contaminantes en las distintas fracciones de componentes particulados, identificando la influencia del tamaño de partícula en la distribución tóxica de contaminantes.

6- Análisis del proceso de transporte

Estudio del transporte de contaminantes en suelos. Estos estudios se efectuarán a través de la determinación de la especiación y los límites de solubilidad de los diferentes contaminantes estudiados (que marcarán la concentración residual de estos contaminantes). Evaluación del riesgo de lixiviación a partir de los límites de solubilidad calculados, la interacción con la fase sólida y los parámetros hidráulicos.

OBJETIVO 2.

Desarrollo de procesos químicos de separación de efluentes líquidos. Por una lado utilizando la tecnología de membranas aplicada a la recuperación de metales tóxicos (cromo, cadmio, oro, platino y paladio), y por otro lado mediante la aplicación de bioadsorbentes para la eliminación selectiva de contaminantes orgánicos (colorantes de la industria textil).

7- Desarrollo de biopolímeros como sorbentes en la eliminación de colorantes de la industria textil

En esta tarea se incluyen los siguientes estudios:

- i. Estudio de bioadsorbentes para la eliminación de contaminantes orgánicos
- ii. Diseño de sistemas bioadsorbentes para la extracción/eliminación de contaminantes orgánicos. Selección de bioadsorbentes
- iii. Evaluación de la utilización de quitosano y distintos derivados funcionalizados del quitosano (con distintos grados de reticulación y distinto tamaño de partícula) en disolución como agente para la eliminación de contaminantes orgánicos: capacidad de extracción y selectividad, influencia de la composición de la disolución (principalmente pH, concentración de reactivos y tiempo de contacto), cinética del proceso de extracción (coeficientes de transferencia de materia y coeficientes de difusión), estudio de pérdidas de extractante y disolvente a la fase acuosa, evaluación de la estabilidad del proceso

OBJETIVO 2.

8- Desarrollo e implementación de procesos de separación basados en membranas líquidas soportadas y contactores de fibra hueca con reextracción mediante dispersión (HOLLOW FIBER STRIP DISPERSIÓN, HFSD)

Se llevará a cabo a través de la selección, como sistema modelo, de uno de los sistemas ya estudiados mediante membranas líquidas soportadas (SLM) y mediante extracción no dispersiva (HFNDSE) con el objetivo de comparar el funcionamiento y la efectividad de la tecnología de HFSD con las tecnologías previamente estudiadas. En esta tarea se incluyen los siguientes estudios

- i. Selección del sistema membrana (agente transportador), así como del agente de re-extracción.
- ii. Estudio de los parámetros que intervienen en la preparación de la pseudo-emulsión del HFSD.
- iii. Estudio sobre la influencia de la diferencia de presión entre las fases en el proceso de separación-recuperación, y determinación de las condiciones físicas óptimas de funcionamiento del sistema modelo, con respecto a la velocidad de agitación, a las condiciones de circulación o recirculación de la fase de alimentación y de la pseudo-emulsión, y al caudal de la fase acuosa y de la fase dispersa.

OBJETIVO 2.

9- Estudio de las variables químicas que intervienen en el proceso HFSD, implementación y optimización del sistema

Una vez diseñado y evaluado el sistema de separación-recuperación, se propone la optimización de parámetros químicos del sistema, ya en los casos de estudio, como son concentración de transportador, condiciones de acidez, relación de volúmenes en el proceso de separación, condiciones de las disoluciones de carga y receptora, determinación de los factores de concentración y selectividad del sistema de HFSD. Todo ello se concreta en las tareas que siguen:

- i. Estudio de composición química de la emulsión en el proceso de separación-recuperación.
- ii. Determinación de factores de concentración y selectividad
- iii. Comparación del comportamiento de la técnica (HFSD) con los resultados obtenidos en sistemas de membrana previamente caracterizados y estudiados, como son SLM y HFNDSE.
- iv. Se realizará la optimización del sistema mediante la implementación de procesos de separación/eliminación mediante HFSD: casos de estudio. Determinación de las condiciones de funcionamiento, circulación o recirculación de la fase de alimentación y de la pseudo-emulsión.
- v. Estudio de los diferentes parámetros tanto hidrodinámicos como químicos en dichos casos: diferencia de presión, caudal de las fase acuosa y la fase dispersa, concentración de transportador, condiciones de acidez, etc.

OBJETIVO 3.

Estudio de los procesos de transporte de compuestos orgánicos contaminantes en suelos (derivados fenólicos clorados y productos veterinarios antibióticos), caracterización de la interacción de estos contaminantes con suelos de diferentes características. Aplicación de los resultados al diseño de procesos de eliminación de estos contaminantes en suelos. Evaluación de sorbentes (residuos de minería, corcho, etc.) para la eliminación de dichos contaminantes.

10- Caracterización de suelos contaminados por compuestos orgánicos (derivados fenólicos clorados y productos veterinarios antibióticos)

Mediante el estudio de la distribución de los contaminantes en los diferentes horizontes del suelo, según la interacción entre la forma química en la que esta presente el contaminante en suelo y las características del mismo para determinar las condiciones de lixiviación más adecuadas. El tratamiento de los lixiviados mediante procesos químicos de separación. Se detalla el plan de trabajo:

OBJETIVO 3.

(cont.)

10- Caracterización de suelos contaminados por compuestos orgánicos (derivados fenólicos clorados y productos veterinarios antibióticos)

- i. Desarrollo y validación de métodos de análisis para la determinación de microcontaminantes orgánicos en suelos, utilizando técnicas de separación (membranas líquidas y extracción en fase sólida) para la purificación y preconcentración de los analitos.
- ii. Caracterización de los procesos de adsorción de los contaminantes en suelos de diferentes características (contenido en materia orgánica, arcilla, capacidad de intercambio, pH). Estos estudios se realizarán en discontinuo (batch) y en columna de suelo.
- iii. Modelización del proceso de transporte y degradación de los compuestos orgánicos en columna de suelo y seguimiento del proceso en una parcela experimental.
- iv. Tratamiento y eliminación de los contaminantes orgánicos de los lixiviados del suelo mediante adsorción con resinas reactivas y bioadsorbentes.
- v. Eliminación y separación de compuestos inorgánicos aniónicos (As y Cr) mediante membranas líquidas y adsorbentes.
- vi. Estudiar la viabilidad y posibilidad de utilizar residuos metalúrgicos, y procedentes de la industria del corcho en el diseño de barreras geoquímicas reactivas, para el tratamiento de los lixiviados y de efluentes industriales.

OBJETIVO 4.

Análisis global de los resultados obtenidos y diseminación de los mismos. Evaluación de la viabilidad tecnológica de los procesos desarrollados en el proyecto.

11- Análisis global y diseminación de los resultados obtenidos

- Como actividad final del proyecto se prevé llevar a cabo una evaluación de los resultados obtenidos, para determinar la viabilidad tecnológica de los procesos desarrollados en el proyecto, con el soporte de las empresas colaboradoras interesadas..
- Preparación de informes para empresas colaboradoras interesadas.
- Publicación trabajos presentados en las Jornadas científicas del consorcio.
- Asimismo, se procederá a la defensa de las tesis doctorales propuestas en el marco de este Proyecto. Igualmente se publicarán artículos en revistas de difusión internacional y se llevará a cabo la presentación de ponencias y comunicaciones, en eventos especializados internacionales y nacionales; incluyendo en todos los casos la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia.

Para el diseño de los experimentos relacionados con la caracterización de suelos contaminados, así como para el desarrollo de la mayoría de procedimientos y procesos químicos que se emplearán en los distintos estudios se seguirá un sistema de garantía de calidad basado en la norma ISO 9001.

PERSONAL PARTICIPANTE EN EL PROYECTO.

Subproyecto 1 (UAB) (código: 5261):

Cristina Palet (IP) temps complert

Manuel Valiente (temps compartit)

Wolfgang Calmano (temps compartit) (TUH)

Sylvia Daunert (temps compartit) (UK)

Aleix Conesa (temps complert)

Marc Campillo (temps complert)

Novetats: Johannes Luis Gonzalez (temps complert)

Marta Campos (temps complert)

Subproyecto 2 (UPC) (código: 1574):

Anna M^a Sastre (IP) temps complert

Nuria Miralles Esteban (temps compartit)

Antonio Florido Pérez (temps compartit)

Montserrat Ruiz Planas (temps complert)

Agustín fortuny Sanroma (temps compartida)

Agata Szgula (temps complert)

Subproyecto 3 (UdG) (código: 4022):

Victòria Salvadó (IP) temps compartit

Manuela Hidalgo Muñoz (temps compartit)

Roberto Rodriguez (temps complert)

Gabriela Roman Ross (temps compartit)

Juan Manuel sánchez (temps compartit)

Clàudia Fontàs Rigau (temps complert)

Mercedes Portillo (temps complert)

Eduard Sauri Pi (temps complert)

BENEFICIOS DEL PROYECTO, DIFUSIÓN Y EXPLOTACIÓN EN SU CASO DE LOS RESULTADOS.

Contribuciones al empleo, educación y condiciones de trabajo

Contribuciones al medioambiente y los recursos naturales

Contribuciones a la calidad de vida, salud y seguridad ciudadana

Adecuación del proyecto y del consorcio y Plan de difusión del proyecto

REVISTES: Analytical Chemistry, Chem Eng J., Chemosphere, Environmental Science and Technology, Industrial Engineering Chemical Research, Journal of American Society Mass Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Journal of Environmental Monitoring, Journal of Membrane Science, Reactive and Functional Polymers, Sensors & Actuators B, Separation Science and Technology, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Water Research, Desalination.

CONGRESSOS: Euromembrane, Ion-Ex (International Conference on Ion Exchange Processes), PITTCON, ICOM, Engineering with Membranes y AIChE Meeting

EPOS: Técnicas de Protección Ambiental, S.A., C-Tech Innovation, Purolite, Fibracolor S.A, BHABHA Atomic Research Centre, Asociación de Empresarios del Corcho de Cataluña, Fort Dodge Veterinaria S.A., Hainan, Laboratorio MAT CONTROL