

Uso de nanopartículas de Fe_2O_3 en sistemas LID de construcción sostenible

Anna Karen Gallo-González ^{a1}, G. A. Vázquez-Rodríguez ^a, L. Lizárraga-Mendiola ^b

^a Área Académica de Química, UAEH, Carretera. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Col. Carboneras, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^b Área Académica de Ingeniería, UAEH.

Resumen

La nanotecnología tiene numerosas aplicaciones en el ramo de la construcción sostenible, que han permitido ahorrar energía, minimizar el empleo de recursos no renovables y reducir la generación de residuos sólidos, así como la toxicidad de las emisiones a la atmósfera. En lo referente a la protección del medio hídrico, esta tecnología puede proporcionar materiales útiles para el control de la contaminación del agua de escorrentía urbana mediante los sistemas LID (por las siglas de *Low-impact development*), o desarrollos de bajo impacto tales como los pavimentos permeables. En este trabajo se evaluó el potencial de nanopartículas (NP) de Fe_2O_3 para oxidar contaminantes presentes en escorrentías urbanas. Se preparó agua de escorrentía urbana sintética (AEUs) con 2 ppm de N-NH_4^+ , 0.1 ppm de N-NO_2^- , 4 ppm de NO_3^- y 2 ppm de fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$). Se colocaron 35 mL de AEUs y 0.01 gramos de NP en cajas Petri que se expusieron a la luz solar. Al cabo de ocho horas, se demostró la oxidación del fenol y del ion amonio. Estos resultados señalan que estas partículas podrían usarse para recubrir pavimentos permeables y disminuir la contaminación que el agua de escorrentía urbana aporta a los cuerpos receptores.

Palabras Clave: desarrollos de bajo impacto, escorrentía urbana, oxidación, infiltración, sustentabilidad.

1. Introducción

Al agua de lluvia que circula sobre una superficie impermeable tras un evento de precipitación pluvial se le conoce como agua de escorrentía urbana (AEU). Esta, en su trayecto por calles, estacionamientos y banquetas, incorpora contaminantes tales como materia orgánica, nutrientes, sólidos suspendidos, metales pesados, microorganismos patógenos, disruptores endocrinos, entre muchos otros (Tsihrintzis y Hamid, 1997). Además, la abundancia de superficies impermeables en las ciudades minimiza la acción limpiadora del suelo y de las plantas, que ayudan a eliminar los contaminantes del agua cuando esta se infiltra. Por lo tanto, durante su trayecto por una ciudad, el agua de escorrentía no se deshace de suficientes sustancias contaminantes.

La llegada de los contaminantes del AEU a los cuerpos acuáticos receptores (i.e., aguas superficiales o mantos freáticos) trae varias consecuencias importantes. Por ejemplo, las partículas de suelo acarreadas pueden depositarse en los sedimentos acuáticos y dañar a los organismos que viven ahí. Asimismo, incrementan la turbidez, lo que forzosamente disminuye la capacidad fotosintética de la vegetación sumergida (Ericksson et al., 2013). También pueden causar eutrofización, disminución del oxígeno disuelto, resistencia microbiana a antibióticos y, en el caso de los disruptores endocrinos, alteraciones en el equilibrio hormonal de diversos organismos (Mallin et al., 2009). Por estas razones, el AEU es una fuente difusa de contaminación, cuyo control se ha convertido en prioritario al menos en países industrializados (Gaffield et al., 2003).

Las tecnologías de bajo impacto tienen como objetivo rehabilitar el ciclo hidrológico urbano, intensificando la

infiltración del AEU (como ocurre en las zonas no urbanizadas), al tiempo que se le da un cierto tratamiento y se disminuye su carga contaminante. Se trata de técnicas de construcción sostenible que se implementan cada vez más en el mundo (Davis, 2005). Entre las principales se encuentran las azoteas verdes, las celdas de biorretención y los pavimentos permeables. Estos últimos se usan cada vez más, debido a su fácil instalación, y a que favorecen la recarga de acuíferos urbanos (Dietz, 2007). Dado que son comparables a un filtro, permiten mejorar la calidad del agua que reciben (Huang et al., 2016). Sin embargo, existen muy pocos reportes que, por una parte, señalen su eficacia en la remoción de los contaminantes del AEU y, por la otra, busquen potenciar esta característica.

Recientemente, se han desarrollado pavimentos permeables con una capa fotocatalítica en la superficie, por lo general a base de nanopartículas (NP) de TiO_2 . El objetivo de estos trabajos ha sido oxidar contaminantes atmosféricos perjudiciales, tales como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles, en presencia de radiación UV. Estas tecnologías se han aplicado a pavimentos permeables y se ha comprobado su efectividad (Asadi et al., 2012; Shen et al., 2012). Sin embargo, por una parte, el uso del TiO_2 se cuestiona cada vez más, ya que diversos estudios han sugerido que causa daños a la salud humana y de los ecosistemas (Zhu et al., 2012). Por otra parte, no existen estudios que reporten el empleo de NP para reducir la carga contaminante de agua de escorrentía urbana.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial de oxidación de contaminantes comúnmente presentes en AEU por NP de Fe_2O_3 . Los óxidos de hierro son materiales muy comunes en la corteza terrestre, baratos y de cuyos efectos tóxicos negativos no se tiene conocimiento hasta el momento.

¹ Autor en correspondencia.

* Correos electrónicos: akgg_05@hotmail.com (Anna Karen Gallo-González)

2. Materiales y métodos

2.1 Ensayos de fotooxidación

Se realizaron dos tipos de ensayos. Para los primeros, denominados de muestras complejas, se preparó un AEU sintética (AEUs) con 2 mg/L de $N-NH_4^+$, 4 mg/L de $N-NO_3^-$ y 0.1 mg/L de $N-NO_2^-$ y una concentración aproximada de fenol de 2 mg/L. En cajas Petri se colocaron 0.01 g de NP de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich) y 35 mL de AEU. Las cajas se expusieron durante ocho horas a la luz solar, y se tomaron 10 mL de muestra pasadas tres, seis y ocho horas de exposición. Las muestras se tomaron con una jeringa quirúrgica, que después se colocaron en viales. En ellos se permitió la separación de las NP, y se tomaron los sobrenadantes para ser analizados en términos de los contaminantes considerados.

Luego, se hicieron ensayos con AEU que solamente contenía fenol. Los primeros ensayos se hicieron en cajas Petri, en donde se colocaron 0.01 g de NP y 35 mL de AEU con 2 mg/L de fenol. Se tomaron alícuotas de 5 mL cada hora durante seis horas. En otros ensayos se utilizaron viales de vidrio, en los que se colocaron 0.015 g de NP y 50 mL de AEU con 3.5 ppm de fenol. Como en el caso anterior, se tomaron muestras de 15 mL cada hora durante seis horas de exposición. Durante estos últimos ensayos se midió también el semialdehído ácido 2-hidroximuconico (2-HMAS), que es un intermediario de la oxidación de fenol por la vía *meta* (Mörsen y Rehm, 1990).

2.2 Técnicas analíticas

Amonio ($N-NH_4^+$): El nitrógeno amoniacal se midió con el método del fenato (4500-NH₃ D; APHA, 2012). A 10 mL de muestra se le agregan 50 µL de $MnSO_4$ 0.003M, 0.5 mL de NaOCl al 1% y 0.6 mL de reactivo de fenato (2.5 g de NaOH y 10 g de fenol en 100 mL de agua destilada), en ese orden e inmediatamente. La mezcla se dejó reposar durante 10 minutos para leer la absorbancia a 600 nm. La concentración de $N-NH_4^+$, se calculó a partir de una recta de calibración de 0-3 mg/L preparada a partir de una solución madre de NH_4Cl de 100 mg/L (381.9 mg de NH_4Cl /L).

Nitritos ($N-NO_2^-$): La técnica analítica utilizada para la cuantificación de $N-NO_2^-$ es una modificación de la reacción de Griess-Ilosvay (4500-NO₂⁻; APHA, 2012). A pH ácidos (2.2.5) se forma un compuesto azo colorido (rojizo-violeta) a través del acoplamiento de la sulfonilamida diazotizada con el N-(1-naftil)-etilendiamina diclorohidratado; el color producido es directamente proporcional a la cantidad de nitritos presentes. A 50 mL de muestra filtrada se le agregaron 2 mL de reactivo de color (preparado por disolución de 10 g de sulfonilamida en 800 mL de agua desionizada y 100 mL de H_3PO_4 al 85 %; luego se añadió 1 g de N-(1-naftil)-etilendiamina diclorohidratado y se aforó a 1 L con agua destilada). La absorbancia a 543 nm se midió entre 10 minutos y 2 horas después de la adición. Las soluciones de la recta de calibración se prepararon con concentraciones comprendidas entre 0.05 y 0.5 mg/L de $N-NO_2^-$.

Nitratos ($N-NO_3^-$): Los nitratos reaccionan con el ácido difenilsulfónico para producir un compuesto nitro derivado que a pH básico forma una sal de diazonio de color amarillo, cuya absorbancia puede medirse a 410 nm. (Mubarak et al., 1977). Una alícuota de 10 mL de muestra filtrada se evaporó a

sequedad. El residuo se mezcló con 2 mL de ácido difenilsulfónico (25 g de fenol blanco en 150 mL de H_2SO_4 concentrado). La mezcla anterior se diluyó con 20 mL de agua destilada y luego se le adicionaron 7 ml de KOH 12N con agitación hasta que se desarrolló la máxima coloración amarilla. La solución se aforó a 50 mL con agua destilada y se leyó la absorbancia a 410 nm. La concentración se calculó a partir de una curva de calibrado cuyas concentraciones comprendían entre 0 y 5 mg/L de NO_3^- .

Fenol: El fenol se cuantificó mediante espectroscopia UV. Primero se realizó un barrido entre 190 y 600 nm, y la máxima absorción se encontró entre los 260 y 270 nm. Luego se realizó una recta de calibrado comprendida entre los 0 y los 5 mg/L de fenol.

Ácido 2-hidroximuconico (2-HMAS): A 10 mL de muestra se le ajustó el pH a 8 y se midió su absorbancia a 375 nm. La concentración se calculó mediante la Ley de Lambert-Beer: el coeficiente de extinción molar del 2-HMAS es 33 000 mol⁻¹ cm⁻¹ a pH 8 (Mörsen y Rehm, 1990).

3. Resultados y discusión

En los ensayos con muestras complejas, se observó que el $N-NH_4^+$ se oxidó completamente al cabo de ocho horas (Figura 1). La concentración de $N-NO_2^-$ tuvo un aumento considerable, mientras que para el $N-NO_3^-$, no se detectó un cambio con respecto al tiempo. Lo anterior nos permite señalar que el amonio se oxidó parcialmente a nitritos, pero que la oxidación no prosiguió hasta nitratos. El fenol no se pudo analizar por la técnica empleada, pues se encontraban muchas interferencias en las muestras.

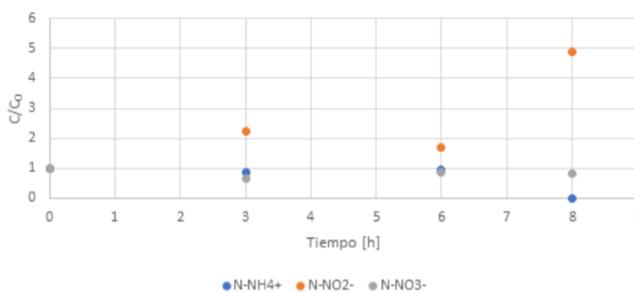


Figura 1. Cinética de oxidación para especies nitrogenadas. C/C₀: relación entre la concentración de cada especie y la concentración inicial.

En el ensayo llevado a cabo en cajas Petri con un AEU que solo contenía fenol, se observó una oxidación del 46.67 % de este contaminante al cabo de seis horas (Figura 2), mientras que en el ensayo realizado en viales de vidrio se eliminó un 75.27 % en el mismo tiempo. Esto indicó que la cantidad de NP, o bien la relación NP/volumen de medio, modifica el nivel de oxidación de fenol que puede alcanzarse.

Al medir al intermediario de oxidación del fenol (2-HMAS), se observó que su concentración aumentó gradualmente hasta las cuatro horas de exposición, momento en el cual alcanzó su máxima concentración (Figura 3). A partir de ese tiempo, su concentración disminuyó. Desgraciadamente no pudimos observar la oxidación completa del fenol y del 2-HMAS, pero conjeturamos que podría haber ocurrido como máximo al cabo de ocho horas de exposición.

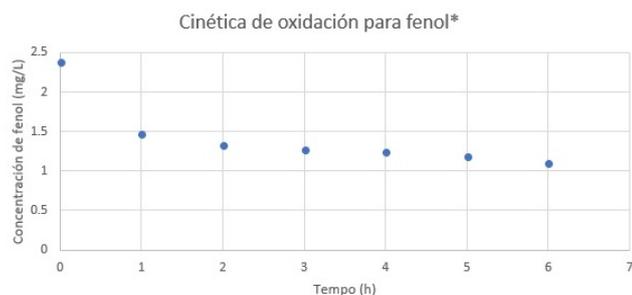


Figura 2. Cinética de oxidación de fenol. C/C₀: relación entre la concentración de fenol y la concentración inicial.

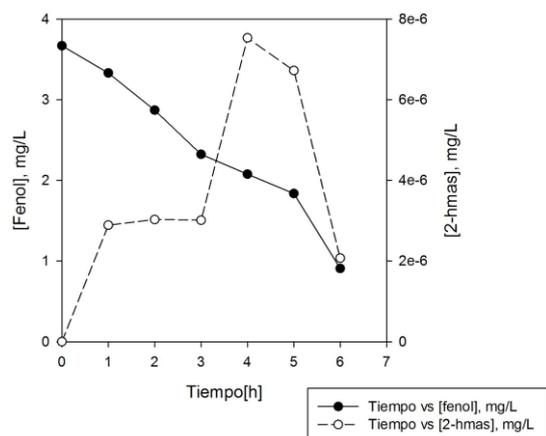


Figura 3. Cinética de oxidación de fenol y de producción de 2-HMAS.

4. Conclusiones

Las NP de óxidos de hierro son capaces de oxidar considerablemente contaminantes orgánicos y nitrogenados presentes en AEU, por lo que su aplicación en sistemas LID parece una solución efectiva para el control de la contaminación del agua de escorrentía. Su aplicación en pavimentos permeables permitiría la protección de la calidad de los acuíferos y de otros cuerpos receptores. Sin embargo, es importante seguir trabajando con las NP para evaluar su capacidad de oxidar otros contaminantes orgánicos más persistentes que el fenol, y garantizar su éxito en otros sistemas de construcción sostenible.

English Summary

Use of Fe₂O₃ nanoparticles in sustainable construction LID systems

Abstract

Nanotechnology has numerous applications in the field of sustainable construction, which have allowed to save energy, minimize the use of non-renewable resources and reduce the generation of solid waste, as well as the toxicity of atmospheric emissions. Concerning the protection of the

aquatic environment, this technology can provide useful materials for the control of urban runoff pollution through LID (Low-impact development) systems, such as permeable concretes. In this work the oxidation potential of nanoparticles (NP) of Fe₂O₃ was evaluated towards pollutants commonly present in urban runoff. Synthetic urban runoff (AEUs) was prepared with 2 ppm of N-NH₄⁺, 0.1 ppm of N-NO₂⁻, 4 ppm of NO⁻ and 2 ppm of phenol (C₆H₆O). 35 mL of AEU and 0.01 grams of NP were placed in Petri dishes and then exposed to sunlight. After eight hours, the oxidation of phenol and ammonium was observed. Our results indicate that Fe₂O₃ nanoparticles could be used to cover permeable pavements and to diminish the pollution coming from urban runoff.

Keywords:

Low-impact development, urban runoff, oxidation, infiltration, sustainability

Referencias

- APHA (2012) Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington D. C.
- Asadi, S., Hassan, M., Kevern, J., Rupnow, T. (2012) Development of photocatalytic pervious concrete pavement for air and storm water improvements. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2290, 161-167.
- Davis A. P. (2005) Green engineering principles promote low-impact development. Environmental Science and Technology, 39(16), 338A-344A.
- Dietz, M. E. (2007) Low impact development practices: A review of current research and recommendations for future directions. Water, Air, and Soil Pollution, 186(1-4), 351-363.
- Erickson, A. J., Weiss, P. T., Gulliver, J. S. (2013) Impacts and composition of urban stormwater. En: Optimizing Stormwater Treatment Practices (Erickson A. J., Ed.). Springer, New York, pp. 11-22.
- Gaffield, S. J., Goo, R. L., Richards, L. A., Jackson, R. J. (2003) Public health effects of inadequately managed stormwater runoff. American Journal of Public Health, 93(9), 1527-1533.
- Huang, J., He, J., Valeo, C., Chu, A. (2016) Temporal evolution modeling of hydraulic and water quality performance of permeable pavements. Journal of Hydrology, 533, 15-27.
- Mallin, M. A., Johnson, V. L., Ensign, S. H. (2009) Comparative impacts of stormwater runoff on water quality of an urban, a suburban, and a rural stream. Environmental Monitoring and Assessment, 159(1-4), 475-491.
- Mörsen, A., Rehm, H. J. (1990) Degradation of phenol by a defined mixed culture immobilized by adsorption on activated carbon and sintered glass. Applied Microbiology and Biotechnology, 33(2), 206-212.
- Mubarak, A., Howald, R. A., Woodriff, R. (1977) Elimination of chloride interferences with mercuric ions in the determination of nitrates by the phenoldisulfonic acid method. Analytical Chemistry, 49(6), 857-860.
- Tsihrintzis, V. A., Hamid, R. (1997) Modeling and management of urban stormwater runoff quality: a review. Water Resources Management, 11(2), 136-164.
- Zhu, Y., Eaton, J. W., Li, C. (2012) Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles preferentially induce cell death in transformed cells in a Bak/Bax-independent fashion. PloS One, 7(11), e50607.