

7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

**REMEDIACIÓN DE SUELOS
CONTAMINADOS POR
HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

ITZIA ZORAIDA CRUZ CAMPA

México, D. F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Profa. ELVIRA SANTOS SANTOS
Vocal	Prof. HELIO FLORES RAMÍREZ
Secretario	Prof. SANTIAGO CAPELLA VIZCAÍNO
1er Suplente	Profa. MARÍA ISABEL GRACIA MORA
2° Suplente	Profa. GEORGINA ARTEMISA DUARTE LISCI

Sitio donde se desarrolló el tema:

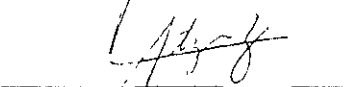
Departamento de Química Orgánica, Laboratorio 223.

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, Ciudad Universitaria.


Dra. Elvira Santos Santos

Asesora del tema


M. en C. Héctor Palencia Ramírez
Supervisor Técnico


Itzia Zórida Cruz Campa
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

- ◆ *A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por hacer de la Química una carrera maravillosa.*
- ◆ *A mis maestros, por enseñarme no sólo conocimientos, sino también a aplicar el criterio para afrontar con éxito la vida.*
- ◆ *A mis asesores del tema de tesis, que durante este proyecto aportaron sus conocimientos, puntos de vista y formas de pensar siempre valiosos.*
- ◆ *A mis amigos por escucharme y estar conmigo en los momentos más significativos.*
- ◆ *A mi novio y sus familiares, por todo su apoyo y cariño.*
- ◆ *A mis primos, tíos y abuelos, por estar siempre al pendiente de mí.*
- ◆ *Dedicada con amor a mi papá Javier, a mi mamá Alicia y a mis hermanos Héctor Javier y José Luis.*

Con la promesa de seguir siempre adelante

CONTENIDO

Índice de tablas	vii
Índice de figuras	vii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
Objetivo general	4
Objetivos particulares	4
Capítulo 1 - ANTECEDENTES	5
Métodos de remediación de suelos	7
Métodos Biológicos	9
➤ <i>Biorremediación</i>	9
Métodos Físicos	10
➤ <i>Lavado de tierra</i>	11
➤ <i>Ventilación</i>	11
➤ <i>Extracción con disolventes</i>	11
➤ <i>Solidificación, fijación y encapsulamiento</i>	12
Métodos Químicos	13
➤ <i>Neutralización</i>	14
➤ <i>Tratamiento térmico</i>	14
➤ <i>Extracción con agentes quelantes</i>	15

➤ <i>Reducción</i>	16
➤ <i>Oxidación</i>	17
<i>Reacción de Fenton</i>	18
Capítulo 2 - PARTE EXPERIMENTAL	21
Material y Equipo	22
➤ <i>Tierra utilizada</i>	22
➤ <i>Reactivos</i>	23
➤ <i>Equipos</i>	24
Análisis de la muestra de tierra	24
➤ <i>pH</i>	24
➤ <i>Materia orgánica extraíble</i>	25
➤ <i>Sólidos totales</i>	25
➤ <i>Determinación de hierro y cobre</i>	25
Procedimiento general para contaminar la tierra	26
Blanco de extracción	27
Reacciones de degradación	29
➤ <i>Sistemas utilizados</i>	29
➤ <i>Procedimiento general para las degradaciones</i>	30
Análisis de los productos de degradación	32
➤ <i>Comprobación de la mineralización del HPA</i>	36

Capítulo 3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	37
Análisis de la tierra sin contaminar	38
Blanco de extracción	42
Degradación de naftaleno	43
➤ <i>Control de pH</i>	43
➤ <i>Efecto de la concentración de H₂O₂</i>	43
➤ <i>Efecto de la temperatura de reacción</i>	46
➤ <i>Efecto de la sal de cobre</i>	49
➤ <i>Efecto de la cantidad de tritón X-100</i>	51
Degradación de fenantreno	55
Análisis de los productos de degradación	56
➤ <i>Análisis de los HPA</i>	56
➤ <i>Análisis de los extractos polares</i>	57
➤ <i>Comprobación de la mineralización del HPA</i>	60
 Capítulo 4 - CONCLUSIONES.	 62
 BIBLIOGRAFÍA.	 67
APÉNDICE.	70
A. Reactivos utilizados para cada experimento	71
B. Costos de métodos de remediación	73
C. CG-EM de H ₂ para la fracción "polares en columna"	74

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Características de la tierra utilizada	38
Tabla 3.2	Análisis de las bandas características de IR de la materia orgánica del suelo . . .	41
Tabla 3.3	Recuperación del HPA del blanco de extracción	42
Tabla 3.4	Degradación de naftaleno con H_2O_2 3M	44
Tabla 3.5	Degradación de naftaleno con H_2O_2 10M	44
Tabla 3.6	Efecto de la temperatura de reacción	47
Tabla 3.7	Efecto de la presencia de la sal de cobre	50
Tabla 3.8	Efecto de la cantidad de tritón	52
Tabla 3.9	Resultados de la degradación de fenantreno	55
Tabla 3.10	Puntos de fusión experimentales obtenidos para los HPA	57
Tabla A.1	Reactivos utilizados para cada experimento	71
Tabla A.2	Comparación de costos de algunos métodos de remediación	73

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Diagrama esquemático de un agregado de arcilla y material húmico del suelo . .	3
Fig. 1.1	Tipos de métodos de remediación	7
Fig. 1.2	Mecanismo de oxidación del reactivo de Fenton	19
Fig. 2.1	Ubicación del sitio para la obtención de tierra	22

Fig. 2.2	Diagrama de flujo del procedimiento para contaminar la tierra	26
Fig. 2.3	Columna utilizada para la recuperación del HPA	28
Fig. 2.4	Sistema simple para la degradación (sin control de temperatura)	29
Fig. 2.5	Sistema para la degradación a temperatura controlada	30
Fig. 2.6	Diagrama de flujo para las reacciones de degradación	31
Fig. 2.7	Diagrama de flujo para el análisis de los productos de degradación	33
Fig. 2.8	Sistema utilizado para verificar la mineralización del HPA	36
Fig. 3.1	Espectro de IR de la materia orgánica presente en el suelo soluble en hexano . .	39
Fig. 3.2	Espectro de IR de la materia orgánica presente en el suelo insoluble en hexano.	40
Fig. 3.3	Efecto de la concentración de peróxido sobre el % de degradación de naftaleno	45
Fig. 3.4	Temperatura de reacción en función de H ₂ O ₂ 10M adicionado (reacción 9B) . .	46
Fig. 3.5	Efecto de la temperatura de reacción sobre el % de degradación de naftaleno . .	48
Fig. 3.6	Efecto de la sal de cobre sobre el % de degradación de naftaleno	50
Fig. 3.7	Efecto de la sal de cobre sobre la cantidad de compuestos polares en columna .	51
Fig. 3.8	Porcentaje de degradación de naftaleno en función de la cantidad de tritón	53
Fig. 3.9	Compuestos orgánicos extraídos en función de la cantidad de tritón	54
Fig. 3.10	Cromatoplaaca comparativa de la materia prima y el HPA recuperado	56
Fig. 3.11	Análisis de las fracciones polares	58
Fig. 3.12	Espectro de IR representativo de la fracción "polares en columna"	59
Fig. 3.13	Espectro de IR representativo de la fracción "insolubles en hexano"	59
Fig. 4 1	Condiciones óptimas para degradar el HPA modelo	65
Fig. A 1	CG-1:M de HE para la fracción "polares en columna"	74

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es uno de los problemas más grandes que existen en la actualidad, debido a que repercute de forma directa o indirecta en la salud de los seres humanos y perjudica recursos naturales importantes como el agua y el suelo, en ocasiones de manera irreversible.

Los hidrocarburos provenientes del petróleo y sus derivados, son compuestos que tienen gran demanda comercial, por lo cual es común que durante su almacenamiento y transporte ocurran derrames accidentales que contaminen los suelos; en este rubro los hidrocarburos representan aproximadamente el 60% de los contaminantes totales de los suelos¹.

Dentro de los hidrocarburos existe un tipo de compuestos particularmente tóxicos llamados hidrocarburos poliaromáticos (HPA), los cuales como contaminantes son preocupantes debido a que diversos estudios indican que pueden ser mutagénicos y/o cancerígenos²⁻⁴. Los HPA se adsorben fuertemente en el suelo, pudiendo llegar a formar matrices estables, que los hace difíciles de remover por los métodos disponibles; sin embargo los HPA no están inmovilizados por completo, sino que se encuentran formando parte de un sistema dinámico, y como resultado de fenómenos como la lluvia, pueden llegar a alcanzar los mantos freáticos destinados a consumo humano^{1,5}.

Los contaminantes en suelos son sistemas más difíciles de tratar que los que se encuentran en fase acuosa debido a que los suelos son complejos en cuanto a su composición, por lo cual las propiedades fisicoquímicas y las afinidades hacia los contaminantes varían de acuerdo a las proporciones de partículas minerales en diversos tamaños y formas, la cantidad de materia orgánica presente en diversos estados de degradación y el porcentaje de humedad⁵.

En la naturaleza, los suelos son un ensamblaje heterogéneo de materiales, formando un medio poroso, controlado principalmente por la asociación de las partes mineral y orgánica dando lugar a agregados de diversos tamaños y composición⁶:

- ❖ 2000 μm .- Son macroagregados formados en su mayor parte por arena, no tienen cohesión y se colapsan con facilidad. Los compuestos orgánicos no se adsorben en ellos.
- ❖ 200-20 μm .- Son microagregados constituidos por sílice y raíces, tienen moderada cohesión y no forman hebras.
- ❖ Menor a 2 μm .- Estos agregados se componen por arcillas incrustadas con material húmico, que es la materia orgánica que le confiere color a la tierra, producto de la descomposición vegetal y síntesis microbiana, formada por polifenoles, aminoácidos, polisacáridos y otras sustancias (Ver Fig. 1.1). Este tipo de agregado tiene una consistencia suave y sedosa, posee una cohesión alta, es pegajoso y forma hebras.

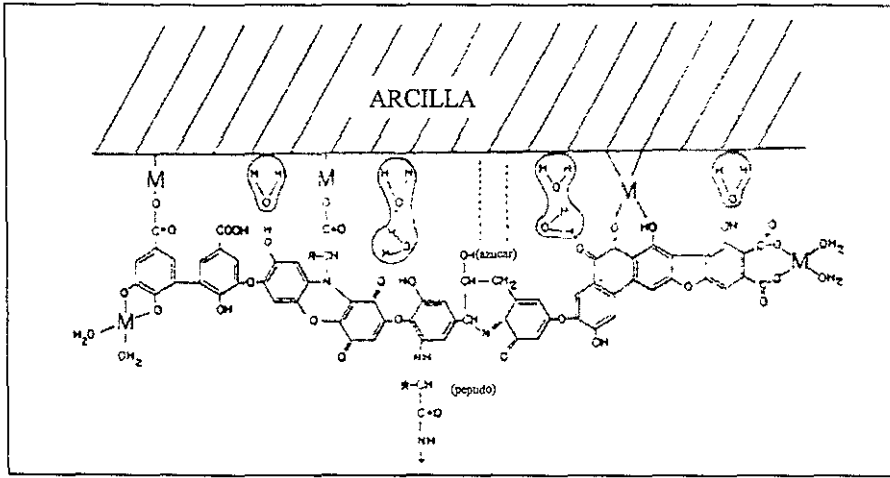


Fig. I.1 Diagrama esquemático de un agregado de arcilla y material húmico en el suelo.

Las interacciones más importantes de los componentes de la fase sólida del suelo se presentan entre los minerales arcillosos y el material húmico. Como resultado de las propiedades de los compuestos orgánicos y la superficie de la arcilla, varios mecanismos contribuyen a la adsorción de contaminantes orgánicos en la fracción mineral, tales como intercambio catiónico o aniónico, protonación, interacciones de nubes electrónicas, puentes de hidrógeno e interacciones de Van der Waals. Los HPA son compuestos que favorecen las interacciones de nubes electrónicas y por ello son muy afines a los agregados arcilloso-húmico, esto hace que se retengan fuertemente al suelo haciendo difícil su remoción y degradación⁵.

OBJETIVOS

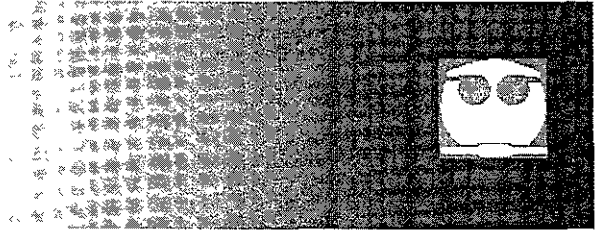
OBJETIVO GENERAL:

Establecer las condiciones experimentales para lograr la degradación total de un hidrocarburo poliaromático modelo (naftaleno) con una concentración inicial de 25,000 ppm, en tierra contaminada artificialmente, utilizando para ello el reactivo de Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- ❖ Determinar algunas de las características físicas y químicas del lote de tierra sin contaminar que se utilizó en los experimentos realizados.
- ❖ Establecer un método de análisis que permita dar seguimiento a la degradación del naftaleno.
- ❖ Realizar y analizar la degradación química del naftaleno en el suelo con el reactivo de Fenton, variando concentración de peróxido de hidrógeno, temperaturas de reacción y cantidad de tensoactivo tritón X-100, así como establecer las condiciones óptimas para lograr la degradación del naftaleno.
- ❖ Analizar la posibilidad de extender el método de degradación a otros hidrocarburos poliaromáticos

1



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES



ANTECEDENTES

La contaminación ambiental constituye uno de los problemas principales en la actualidad, siendo su control y tratamiento un gran desafío en el ámbito económico, legislativo y administrativo.

La variedad de sustancias que contaminan el entorno es muy amplia y pueden presentarse como un solo compuesto, aunque generalmente se encuentran en forma de mezclas muy complejas; a pesar de esto, podemos dividirlos en dos grandes grupos: contaminantes orgánicos e inorgánicos. Dependiendo del tipo de compuestos de que se trate, los contaminantes en suelo, agua y aire pueden generar riesgos de explosión, de ataque químico y/o daños a la salud; debido a esto, es urgente la búsqueda de métodos de remediación rápidos, económicos y eficientes que ayuden a resolver el problema^{1,5}.

Los métodos de remediación dependen de las características del o de los contaminantes y del medio que contaminan: suelo, agua o aire. En el caso particular de suelos, el tratamiento es difícil por el manejo de éstos, ya que puede implicar la excavación, el transporte, la agitación mecánica, etc.

Métodos de remediación de suelos

Cuando por accidente o negligencia un residuo peligroso ha contaminado un suelo, éste debe de removerse o destruirse para restaurar el sitio, para lograr esto se dispone de diversos métodos y tecnologías, algunas de ellas plenamente desarrolladas y otras en estudio y/o expansión. Con respecto a algunas de las tecnologías aún no se conoce con precisión el alcance que éstas tienen, por lo cual actualmente son sujetas a investigación y desarrollo por parte de grupos académicos, gubernamentales y empresariales⁷.

Los métodos de remediación en general pueden ser: biológicos, físicos, químicos o bien una combinación de ellos, presentando todos diversas ventajas y desventajas, que los hacen aplicables para determinados usos. Esto se esquematiza en la fig. 1.1.

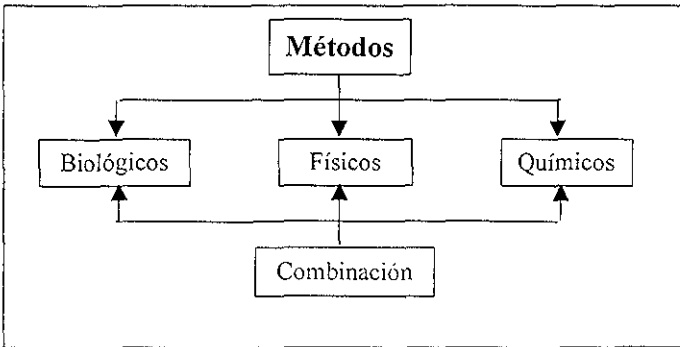


Fig. 1.1 Tipos de métodos de remediación

Los criterios a tomar en cuenta para la selección del método son los siguientes:

- ❖ Características generales del sitio (geografía, vegetación, tipo de suelo, humedad, etc.)
- ❖ Cantidad del contaminante presente
- ❖ Características del contaminante (sólido, líquido, inorgánico, orgánico, reactividad, toxicidad, etc.)
- ❖ Tamaño del área a restaurar
- ❖ Disponibilidad de la tecnología
- ❖ Disposiciones gubernamentales
- ❖ Tiempo que tiene la contaminación (antigua, actual)
- ❖ Tiempo de remediación
- ❖ Objetivos del tratamiento
- ❖ Costos

A continuación se analizan brevemente los métodos más comúnmente utilizados divididos en métodos biológicos, físicos y químicos^{1, 5}.

Métodos Biológicos

➤ Biorremediación

Se basa en la capacidad de algunos microorganismos de degradar contaminantes orgánicos, los microorganismos se implantan en el lugar a remediar o bien se hace uso de los que se encuentran presentes en el medio; el método puede ser realizado *in-situ*, cuando el suelo sea suficientemente poroso o *ex-situ*. La biorremediación tiene la ventaja de ser relativamente barato¹ (ver apéndice sección C) y se usa para remediar suelos contaminados por compuestos orgánicos biodegradables a bajas concentraciones. Este método aún dista de ser uno de carácter general pues presenta varios inconvenientes, entre los que se encuentran:

- a) La dificultad para la implantación de especies biológicas ajenas al medio capaces de degradar compuestos orgánicos, tales como hidrocarburos, debido a que la adaptación de éstas a las condiciones del medio (pH, salinidad, humedad, temperatura) es compleja; así como su interacción con otros organismos inmersos en el suelo. Esto es crucial, por que aún las bacterias provenientes del propio hábitat, cuando son extraídas y cultivadas en forma externa, para posteriormente esparcirse por el suelo contaminado, tienen dificultades para biorremediar el suelo, puesto que rompen con el equilibrio del ecosistema. A fin de salvar éstos problemas recientemente las investigaciones se han enfocado a la estimulación del crecimiento de las colonias de los microorganismos que ya se encuentran presentes en el suelo contaminado, con la finalidad de que sean

- éstos quienes degraden el contaminante; para ello se busca la manera de aportar en forma eficaz los nutrientes necesarios para el desarrollo de las colonias¹.
- b) El tiempo es otro inconveniente, ya que dependiendo del tipo y concentración del contaminante, este método puede requerir de meses e inclusive hasta de años, para poder reducir satisfactoriamente el porcentaje de contaminantes en la tierra; además es posible que los contaminantes comiencen a esparcirse, debido a las lluvias, los gradientes de concentración y la gravedad. Esto puede llevar a la infiltración en las rocas y un riesgo de que posteriormente alcance los mantos freáticos.
- c) Existen compuestos orgánicos sumamente tóxicos, como algunos hidrocarburos poliaromáticos (por ejemplo el benz[*a*]pireno), que difícilmente pueden ser degradados por los microorganismos.
- d) En aquellos casos en los que se encuentren presentes compuestos orgánicos volátiles (VOC) existe el riesgo de que las sustancias se volatilicen y contaminen la atmósfera.

Métodos Físicos

Estos métodos se han desarrollando desde hace más de una década¹, haciendo uso de procesos físicos para eliminar los contaminantes. Dentro de estos métodos destacan:

- ❖ Lavado de la tierra
- ❖ Ventilación de la tierra

- ❖ Extracción con disolventes
- ❖ Solidificación, fijación y encapsulamiento.

➤ Lavado de tierra

Este método físico-químico realizado de forma *ex-situ* se basa en el principio de la transferencia de contaminantes desde el suelo hasta una fase líquida y consiste en inyectar una mezcla de lavado (generalmente agua, y tensoactivos) en la tierra, con subsecuente recuperación de la solución acuosa con los contaminantes.

➤ Ventilación de la tierra

Este método sirve principalmente para remover los contaminantes volátiles del suelo; esto se realiza con una bomba de vacío y condensando después los compuestos para recuperarlos. El tiempo de tratamiento es corto y depende de la permeabilidad del suelo⁸.

➤ Extracción con disolventes

En este método el suelo contaminado, después de ser excavado y recuperado, es lavado con un disolvente o mezclas de ellos, los cuales se recuperan junto con las sustancias orgánicas extraídas.

La mayor desventaja de los métodos físicos mencionados anteriormente es que necesariamente necesitan tratamientos posteriores, ya sea para recuperar o degradar los contaminantes.

➤ *Solidificación, fijación y encapsulamiento.*

Estos métodos se emplean para sustancias químicas que por su naturaleza, cantidad, tipo de suelo u otras variables, no pueden ser destruidas o removidas del lugar, por lo cual han de permanecer en el sitio, pero de una manera tal que no tengan movilidad, ni reactividad para que puedan dañar el entorno, esto se logra mediante la "estabilización" de las sustancias, el cual es un procedimiento que consiste en realizar una serie de reacciones químicas que "atrapen" al contaminante en una cápsula química, que hace las veces de un "contenedor" a microescala, frecuentemente en forma de una matriz inerte desde el punto de vista químico y que a la vez presenta propiedades mecánicas buenas que le dan resistencia.

Para poder estabilizar sustancias con éste método, se utilizan cemento, arcilla, fosfatos, cal y además, junto con éstos, pueden utilizarse otros materiales en menor proporción, tales como cenizas o residuos salinos. Las matrices con base de ceniza puede contener como fase principal: ceniza volante, residuos de carbón, vermiculita y carbón activado; los residuos salinos como fases principales pueden contener una mezcla de carbón activado, resinas de intercambio iónico, NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 y Na_3PO_4 .

La estabilización por éste medio se emplea para el tratamiento de suelos que contienen metales pesados o bien para disposición de sustancias radiactivas. Como ya se mencionó las matrices deben mostrar suficiente estabilidad química y física a fin de que no liberen los metales cuando se encuentran inmersos en un medio acuoso, por lo cual cuando se tienen formulaciones nuevas, deben de realizarse pruebas que demuestren que la matriz es segura.

Métodos Químicos

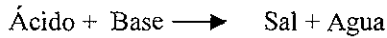
Son procedimientos de restauración basados en reacciones químicas que puedan destruir el compuesto contaminante, degradándolo a especies simples; estabilizar la sustancia contaminante presente en el sitio o bien transformarla a una especie más segura.

Los principales métodos químicos para la remediación de suelos son:

- ❖ Neutralización
- ❖ Tratamiento térmico
- ❖ Extracción con agentes quelantes.
- ❖ Reducción.
- ❖ Oxidación.

➤ Neutralización.

Este procedimiento hace uso de reacciones ácido-base para la eliminación de contaminantes con características ácidas o básicas en un sitio, para restaurarlo con un pH neutro:



Muchas veces se permite que el pH final sea ligeramente alcalino, lo cual asegura la precipitación de metales pesados que pudieran estar presentes, en forma de hidróxidos. La suspensión resultante se filtra para eliminar el exceso de agua y los lodos resultantes se depositan en celdas de seguridad y las aguas se evaporan de manera controlada.

➤ Tratamiento térmico.

Es un proceso que hace uso de una fuente de calor para desorber o vaporizar compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en el suelo, evitando su destrucción directa en la unidad de desorción, los compuestos que se eliminan del suelo por este medio, son quemados en otra unidad, para este fin se emplean procedimientos como la oxidación catalítica, oxidación en horno de sal fundida y pirólisis anaeróbica. Es un proceso de aceptación general, para cuando se requiere del tratamiento de residuos en grandes volúmenes^{1,7}. El tiempo de residencia, la temperatura de operación, la homogeneización de la mezcla son factores importantes en el proceso de tratamiento térmico.

A pesar de la aceptación y amplio uso de éste método en el tratamiento de residuos, tiene algunas desventajas importantes, como son la fuga de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles y en el caso del tratamiento de compuestos orgánicos clorados la formación de dioxinas y dibenzofuranos en bajas concentraciones; no es aplicable para el caso de zonas contaminadas con metales pesados, suelos con hidrocarburos poliaromáticos con puntos de ebullición arriba de 550 °C.

➤ Extracción con agentes quelantes.

Se utiliza para el tratamiento *ex -situ* de suelos contaminados con metales pesados y hace uso de las propiedades quelantes de los metales con algunos compuestos, para ello se trata el suelo que se desea remediar, con soluciones de éstos compuestos a determinadas condiciones de concentración y pH; los agentes quelantes pueden ser el ácido etilendiamino tetracético (EDTA), ácido cítrico, entre otros, puede requerirse también el uso de tensoactivos.

En ocasiones se deben de dar otros tratamientos precedentes para facilitar la extracción, esto cuando se tienen complejos organometálicos o estados de oxidación de los metales que no favorecen la quelación con el agente químico, en estos casos se dan tratamientos de oxidación o reducción para transformar los metales a sales con capacidad de ser extraídas.

➤ Reducción.

Muchos compuestos orgánicos halogenados y no halogenados son sustancias altamente tóxicas, que son difíciles de tratar por otros métodos químicos, porque en condiciones oxidativas y térmicas, pueden llegar a generar compuestos aún más tóxicos, como es el caso de los bifenilos policlorados, que pueden ser transformados en las dioxinas, sustancias potencialmente carcinogénicas; este tipo de sustancias, no pueden ser destruidas por biorremediación, ya que son tóxicas para los microorganismos y por lo tanto inatacables por ellos. Con el fin de resolver esta situación se han desarrollado procedimientos que logran reducir compuestos halogenados, mediante métodos químicos, utilizando procedimientos catalíticos, como el proceso catalítico de transferencia de hidrógeno, el cual consiste en la transferencia de hidrógeno hacia la sustancia que se desea reducir, en condiciones suaves y por parte de un compuesto orgánico denominado donador. En principio un donador puede ser cualquier compuesto cuyo potencial de oxidación sea lo suficientemente bajo como para que la transferencia de hidrógeno pueda ocurrir en condiciones no drásticas. Los donadores seleccionados para utilizar en los tratamientos deben ser de bajo costo y no tóxicos; el tipo de donador depende además de si la reducción se realiza en condiciones homogéneas o heterogéneas; en condiciones homogéneas, los donadores más activos son los alcoholes, éteres cíclicos, compuestos hidroaromáticos y en ocasiones ácido fórmico y ácido ascórbico. Para condiciones de catálisis heterogénea, los donadores suelen ser hidrazina, ácido fórmico, formiatos, ácido fosfínico, fosfinatos, indolina y ciclohexeno. Los catalizadores pueden ser muy variados, aunque la combinación de paladio sobre carbono es una de las más utilizadas.

El proceso de reducción es en general un procedimiento que se utiliza para el tratamiento de sustancias que al disminuir su estado de oxidación por efecto de un agente químico, se transforman en compuestos menos tóxicos, por lo cual también pueden ser utilizados para reducir los estados de oxidación de los metales pesados y de otro tipo de compuestos, utilizando como agentes reductores, otros metales, o bien sustancias químicas como el borohidruro de sodio.

➤ **Oxidación.**

Los procesos de oxidación son cada vez mas utilizados para la eliminación de contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos^{9,10,11}. Dentro de los contaminantes inorgánicos que pueden ser tratados por éste método se encuentran los cianuros y sulfuros.

Los tipos de contaminantes orgánicos que pueden ser tratados por éste método son cada vez más, y entre ellos tenemos compuestos orgánicos halogenados, fenoles, quinonas, hidrocarburos derivados del petróleo, hidrocarburos poliaromáticos, etc. Los métodos de oxidación aplicados a compuestos orgánicos, tienen muchas ventajas sobre otros y entre las más importantes están la mineralización del contaminante y el corto tiempo para el tratamiento⁹.

Los oxidantes más comunes son el hipoclorito de sodio, el ozono y el peróxido de hidrógeno; éstos dos últimos se están empleando para el tratamiento de contaminantes

peligrosos en procesos catalíticos y fotocatalíticos a diversas concentraciones en aguas, debido al éxito que están teniendo se empiezan a ver sus aplicaciones en suelos de manera comercial y actualmente diversos grupos en el mundo trabajan en la optimización y desarrollo de tecnologías encaminadas a este fin. Estos procesos contemplan la combinación de un oxidante y un "promotor", como ejemplos de combinaciones tenemos:

- ❖ $O_3/TiO_2/h\nu$ ó luz U.V.
- ❖ $H_2O_2/h\nu$;
- ❖ H_2O_2/Fe^{+2} (reactivo de Fenton)

REACCIÓN DE FENTON

De estos procesos destaca especialmente el basado en el **reactivo de Fenton**, el cual hace uso de H_2O_2 en un medio ácido y un metal de transición que promueve la descomposición del peróxido de manera catalítica¹². El uso de un cocatalizador como el cobre puede ayudar haciendo más eficiente la oxidación de los radicales orgánicos formados durante el proceso¹³⁻¹⁵. El reactivo de Fenton mineraliza los compuestos de una manera muy rápida, es decir oxida los compuestos orgánicos hasta CO_2 , H_2O y sales minerales; esto es muy ventajoso, dado que pueden tratarse hidrocarburos halogenados que son muy tóxicos para los microorganismos y que por tanto son difíciles o imposibles de tratar por biorremediación. Si las tierras son muy ricas en hierro incluso no es necesaria la adición de sales de hierro¹⁶, y el exceso de peróxido se descompone en agua y oxígeno. Esta tecnología

se ha empleado exitosamente en el caso de la restauración de aguas contaminadas con plaguicidas⁷.

El reactivo de Fenton mineraliza los compuestos orgánicos por medio del radical hidroxilo, el cual es uno de los oxidantes con mayor potencial de oxidación. El mecanismo de oxidación ocurre a través de una cascada de reacciones que desembocan en la mineralización de los compuestos¹⁷ tal como se muestra de manera simplificada en la siguiente figura:

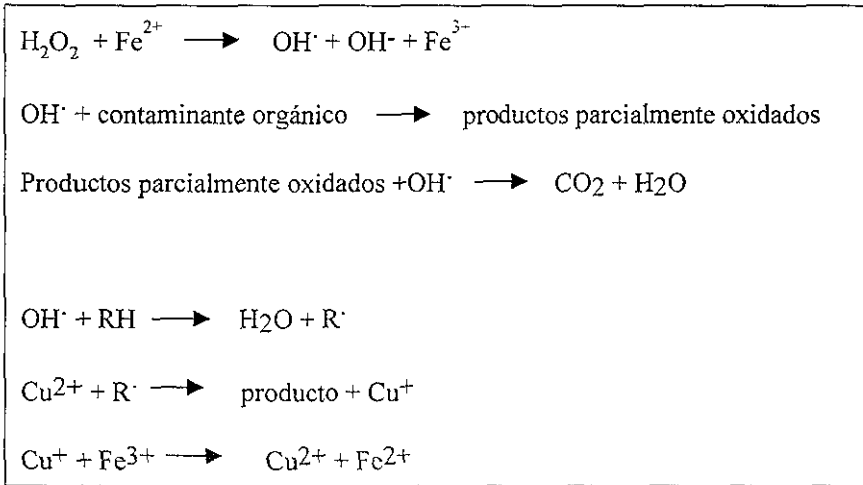


Fig. 1.2 Mecanismo de oxidación del reactivo de Fenton

Debido a que las oxidaciones son muy rápidas, este método se ha empezado a emplear en la remediación de suelos y aguas^{9-11,16}. Sin embargo, para el caso de suelos, la mineralización de contaminantes orgánicos no ha sido optimizada, encontrando relaciones de H_2O_2 /contaminante muy elevadas (250 a 1000 dependiendo del contaminante)^{9 10 16,27}.

Como antecedente de este trabajo se tiene que en investigaciones sobre los alcances del reactivo de Fenton en este laboratorio se ha logrado la reducción de aceite lubricante de desecho en fase acuosa en un 80% en un periodo de 18 h partiendo de una concentración inicial de 25 000 ppm¹⁸; también se trabajó con la oxidación de naftaleno en fase acuosa con una concentración inicial de 55 000 ppm eliminando el 60% del naftaleno inicial en 15h¹⁹. Además se estudiaron los estabilizantes del peróxido de hidrógeno en suelo¹⁹.

La remediación química del suelo mediante el uso del reactivo de Fenton ($H_2O_2+Fe^{2+}/Cu^{2+}$) con el uso de tritón X-100 como tensoactivo y estabilizante del peróxido de hidrógeno en suelo, es la alternativa que se propone en esta tesis como método viable en la degradación de naftaleno, el cual es el más sencillo de los HPA y se utiliza como modelo para el desarrollo de condiciones en este proyecto; el naftaleno es además, junto con sus derivados alquilados, uno de los principales constituyentes de la fracción aromática en destilados medios del petróleo, cuyo derivado más importante es el diesel²⁰.

Los resultados de esta investigación podrían utilizarse como base para el desarrollo de un proceso de remediación ex-situ a nivel macroscópico.

2



CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL



PARTE EXPERIMENTAL

Material y equipo

Tierra utilizada

El lote único de tierra sin contaminar (aproximadamente 2 Kg) utilizado para la realización de los experimentos fue obtenido de una área cercana a una zona contaminada por diesel en la subestación eléctrica del Centro de Instrumentos de la UNAM, de acuerdo al siguiente esquema:

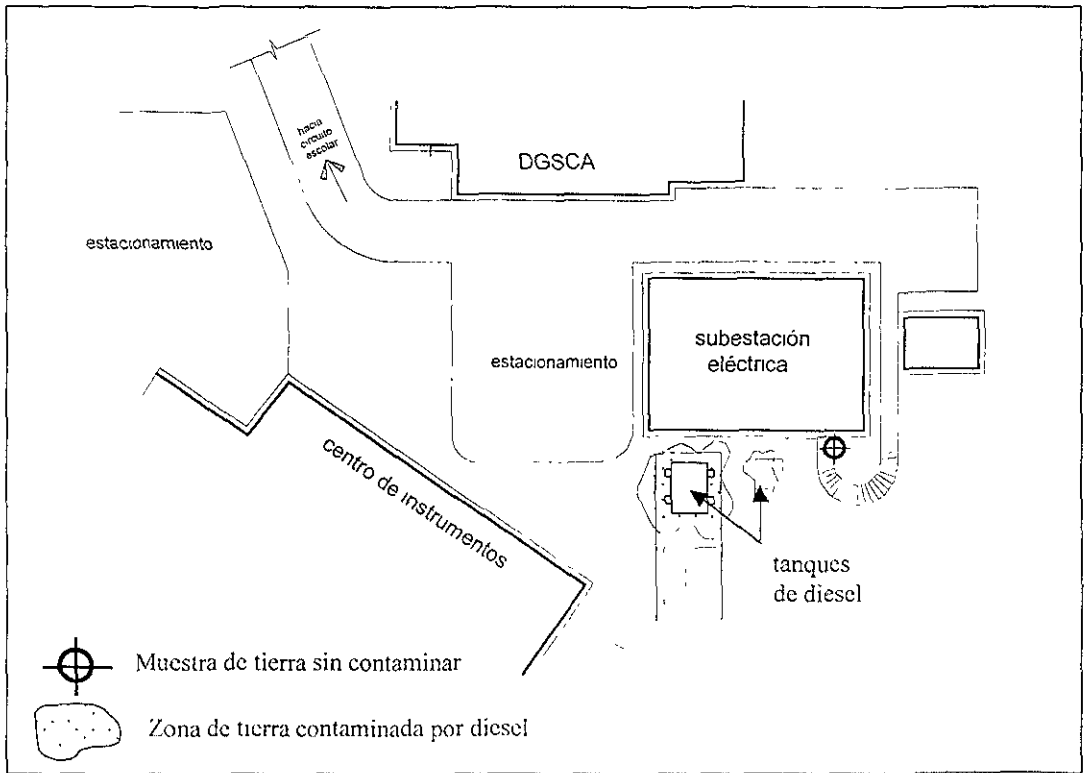


Fig. 2.1 Ubicación del sitio para la obtención de la tierra

En el punto señalado en el mapa como “muestra de tierra sin contaminar” se excavó en un radio de aproximadamente 30 cm y una profundidad de 20 cm, colectando la tierra en un recipiente. En el laboratorio se quitaron manualmente los materiales visibles como raíces y piedras que contenía la tierra y se pasó por un tamiz de malla 30. La tierra fue homogeneizada mezclándola con una espátula.

Reactivos

El **naftaleno** ($C_{10}H_8$, PM: 128.19 g/mol, 99% pureza) fue adquirido de J. T. Baker al igual que el **nitrate cúprico hemipentahidratado** al 98% ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, PM: 232.60 g/mol); el **tritón X-100** fue adquirido de Aldrich; el **fosfato diácido de potasio** (KH_2PO_4 , PM: 136.09 g/mol) fue comprado a Fisher Scientific; el **ácido fosfórico** al 87% es de J. T. Baker. Para realizar las columnas de separación se utilizó **sílica gel 60** (0.040-0.063 mm) y **arena** malla 50-70 ambos de Aldrich. Todos estos reactivos fueron utilizados directamente para las reacciones.

El **sulfato ferroso heptahidratado** ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, PM: 278.03 g/mol) de J. T. Baker fue recristalizado de una solución 0.4M de H_2SO_4 , el **fenantreno** de Merck fue recristalizado de hexano con carbón activado y el **sulfato de sodio anhidro** de J. T. Baker se secó en la mufla a 400°C por espacio de dos horas antes de ser usado. Los disolventes grado técnico (hexano, acetato de etilo, tetrahidrofurano y diclorometano) fueron purificados por métodos convencionales²¹ en este laboratorio.

El **peróxido de hidrógeno** industrial al 30% fue comprado a Química Barza y las soluciones preparadas con éste reactivo fueron tituladas con KMnO_4 0.1059 N en medio ácido.

Equipos

- ❖ Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 3110 con lámparas de cátodo hueco de Fe ó Cu.
- ❖ Bomba de adición controlada Kd Scientific 100, jeringa de plástico de 20 mL marca HSW y aguja de acero inoxidable medida 22 de 6 pulgadas de largo marca Aldrich.
- ❖ Parrilla de agitación y calentamiento Corning Stirrer PC-210
- ❖ Termómetro de IR QuikSite 900LS.
- ❖ Espectrómetro de IR Nicolet Impact 410, con detector UV-Vis Varian 9050.
- ❖ Cromatógrafo de Gases HP 5890 Serie II
- ❖ Espectrómetro de Masas Jeol SX 102 A

Análisis de la muestra de tierra

*pH*²²

Para poder medir el valor de pH del suelo se realizó una suspensión agitando 1 parte de suelo (aproximadamente 10g) por 2.5 partes de agua destilada por espacio de una hora. La suspensión se filtró y con ella se humedeció el papel pH comparando el color adquirido contra la escala de pH

Materia orgánica extraíble

Se pesaron por triplicado 20 g de tierra y se mezclaron con sulfato de sodio anhidro. La tierra seca se extrajo con una mezcla de acetato de etilo / THF 9:1 a temperatura ambiente por espacio de 8 h. La suspensión se filtró y se lavó 3 veces con 20 mL de acetato de etilo. Los disolventes se evaporaron con ayuda de un rotavapor y se cuantificó la materia orgánica remanente.

$$\% \text{ materia orgánica extraíble} = \frac{\text{peso de materia orgánica remanente (g)}}{\text{peso de tierra inicial (g)}} * 100$$

Sólidos totales²³

Se pesaron tres recipientes de aluminio se calientan en la estufa a 110°C por una hora y se metieron en el desecador hasta obtener peso constante. Se agregó a cada uno de 10 a 20 g de tierra y se pesó. Los recipientes con la tierra se meten a la estufa a 110°C por espacio de 2h y se meten al desecador. Una vez fríos y secos se pesaron en la balanza analítica.

$$\% \text{ de sólidos totales} = \frac{\text{peso de tierra seca}}{\text{peso de tierra sin secar}} * 100$$

Determinación del porcentaje de hierro y cobre

Después de realizar la digestión ácida por triplicado de aproximadamente 5 g de tierra por el método USEPA 3050A²⁴ (que consiste básicamente en adiciones repetidas de ácido nítrico, filtrar y llevar a un volumen definido (en este caso 100 mL)), se tomaron 5 mL y se aforaron a 50 mL con agua deionizada. Esta solución sirvió para determinar el porcentaje de

hierro y cobre por espectroscopía atómica de absorción siguiendo los métodos USEPA 7381 y USEPA 7210 respectivamente²⁴.

Procedimiento general para contaminar la tierra

El procedimiento general para contaminar la tierra con el HPA correspondiente se presenta en el diagrama de flujo de la figura 2.2

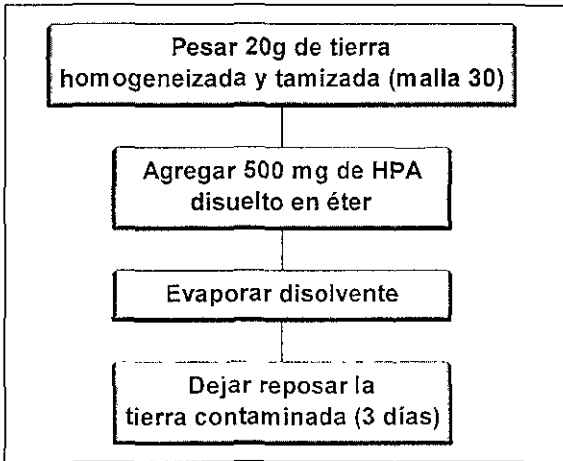


Fig. 2.2 Diagrama de flujo del procedimiento para contaminar la tierra

El procedimiento es el siguiente: en un matraz de 500 mL provisto de un agitador magnético se agregan 20 g de tierra, a continuación se adicionan 500 mg del hidrocarburo poliaromático (naftaleno o fenantreno), disueltos en éter etílico; posteriormente se vierte más disolvente, hasta cubrir la tierra y se homogeneiza la suspensión agitando. El disolvente se deja evaporar y una vez concluido esto, el matraz se tapa y se deja reposar la tierra contaminada durante 3 días

Blanco de extracción

Con el fin de determinar el disolvente o sistema de disolventes adecuados para extraer el HPA remanente de forma cuantitativa se hizo un “**blanco de extracción**”.

El procedimiento consiste en agregar a la tierra contaminada 40 mL de solución amortiguadora de pH y 2 gotas de tritón. La mezcla se deja agitando por 5 minutos e inmediatamente después se filtran los sólidos con ayuda de un embudo Kischner (10 cm aproximadamente de diámetro). El sólido se seca agregando sulfato de sodio anhidro y se homogeneiza en un mortero (15 cm de diámetro) para evitar la formación de agregados que pudieran impedir una extracción eficiente. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo (3*20 mL).

Los sólidos una vez secos se vacían, con ayuda de un embudo, a un matraz bola de 500 mL provisto con un agitador magnético, después se agregan 100 ml del disolvente o mezcla de disolventes y se dejan en agitación por 8 horas a temperatura ambiente. Se probaron dos sistemas de extracción: acetato de etilo puro y la mezcla acetato de etilo/THF 9:1; los experimentos fueron realizados por triplicado.

La mezcla es filtrada una vez más; al filtrado se le agrega la fase orgánica recuperada de la extracción de la fase acuosa. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y se elimina el disolvente en el rotavapor. La mezcla obtenida se extrae con hexano (5*10mL.) La

materia orgánica insoluble en hexano permanece pegada al matraz con aspecto de un aceite viscoso.

El extracto de hexano se concentra y se eluye con hexano a través de una columna de sílica de aproximadamente 15 cm de altura y 2 cm de diámetro para separar el HPA de los compuestos más polares que se hubieran extraído con hexano (ver figura 2.3).

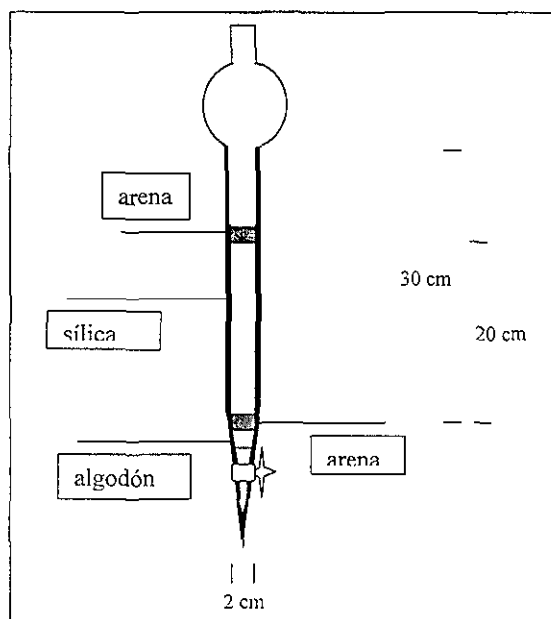


Fig. 2.3 Columna utilizada para la recuperación del HPA

Se recuperan 10 fracciones de 20 mL c/u en el caso de naftaleno y de 30 mL en el caso de fenantreno. Se colectan las fracciones que contienen el HPA y se concentran hasta eliminar el disolvente

El HPA seco se pesa y se determina su porcentaje de recuperación con respecto al HPA inicialmente agregado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{\text{HPA recuperado}}{\text{HPA inicial}} * 100$$

Reacciones de degradación

Sistemas utilizados

Para hacer las reacciones de degradación se utilizaron dos sistemas diferentes: en el caso de que la reacción no cuente con control de temperatura (como las que se hicieron para ver el efecto de la concentración de H_2O_2) se utiliza un sistema simple constituido por la bomba de adición, una jeringa provista de aguja para la adición de peróxido, una parrilla de agitación y un matraz de 500 mL de una boca con la tierra contaminada. Este sistema se ilustra en la figura 2.4. El matraz se tapa con un septum y se le inserta una aguja pequeña para la liberación de gases. La temperatura de la reacción se mide de forma externa con el termómetro de IR.

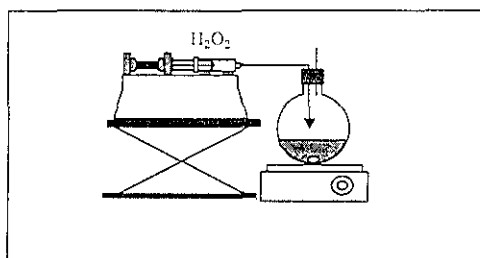


Fig 2.4 Sistema simple para la degradación (sin control de temperatura)

Cuando las reacciones cuentan con un control de temperatura se utiliza un sistema compuesto por la bomba de adición, la jeringa para el peróxido provista de una aguja, parrilla de agitación y calentamiento, un baño de agua con un termómetro y un matraz de tres bocas (que contiene la tierra contaminada) el cual se encuentra tapado de la siguiente manera: una de las bocas laterales y la del centro con tapones septum (una para la aguja del peróxido y otro para una aguja que nivela la presión exterior e interior) y la última boca se tapa con un tapón horadado de teflón con un termómetro insertado (ver figura 2.5).

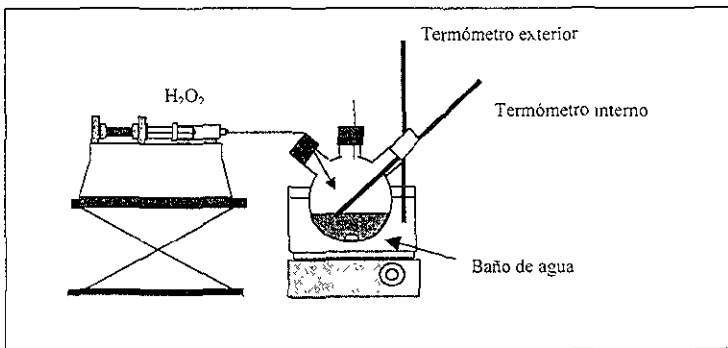


Fig. 2.5 Sistema para la degradación a temperatura controlada

Procedimiento general para las degradaciones

El método experimental para realizar las reacciones de degradación se resume en el diagrama de flujo de la figura 2.6.

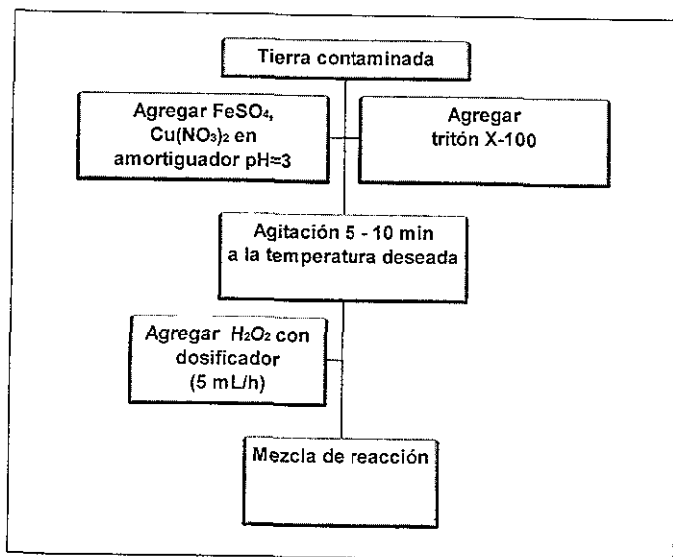


Fig. 2.6 Diagrama de flujo para las reacciones de degradación

El procedimiento detallado para la realización de las degradaciones se describe a continuación: a la tierra contaminada con el HPA correspondiente se le agrega $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en una relación molar 1:2 con respecto al HPA, disuelto en 10 mL de amortiguador de $\text{pH}=2.7$ ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ en concentración 0.02M). A continuación se agrega $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.2:1 mol con respecto a la sal de hierro) disuelta en 10 mL del amortiguador. Después se agrega tritón X-100 (0.35% respecto a la tierra). La cantidad exacta de reactivos adicionados a cada experimento se muestra en la sección A del apéndice

El matraz se deja en agitación nivel 5 en la parrilla por 5 a 10 minutos para favorecer la desorción del hidrocarburo de la tierra y en el caso de que se necesite calentar la mezcla de reacción, homogeneizar la temperatura con la del baño de agua (comprendida entre 30 y 60°C).

En la jeringa provista con la aguja de acero inoxidable se colocan 20 mL de peróxido de hidrógeno 3M o 10M con $\text{pH} = 2.7$ (mezcla amortiguadora integrada a la solución). La jeringa se cubre con papel aluminio para evitar al máximo la descomposición del peróxido de hidrógeno y la mezcla se agrega a la tierra con la bomba de adición a una velocidad de 5 mL/h.

Análisis de los productos de degradación

La forma en que se llevó a cabo el análisis de los productos de degradación se muestra en el diagrama de flujo de la figura 2.7.

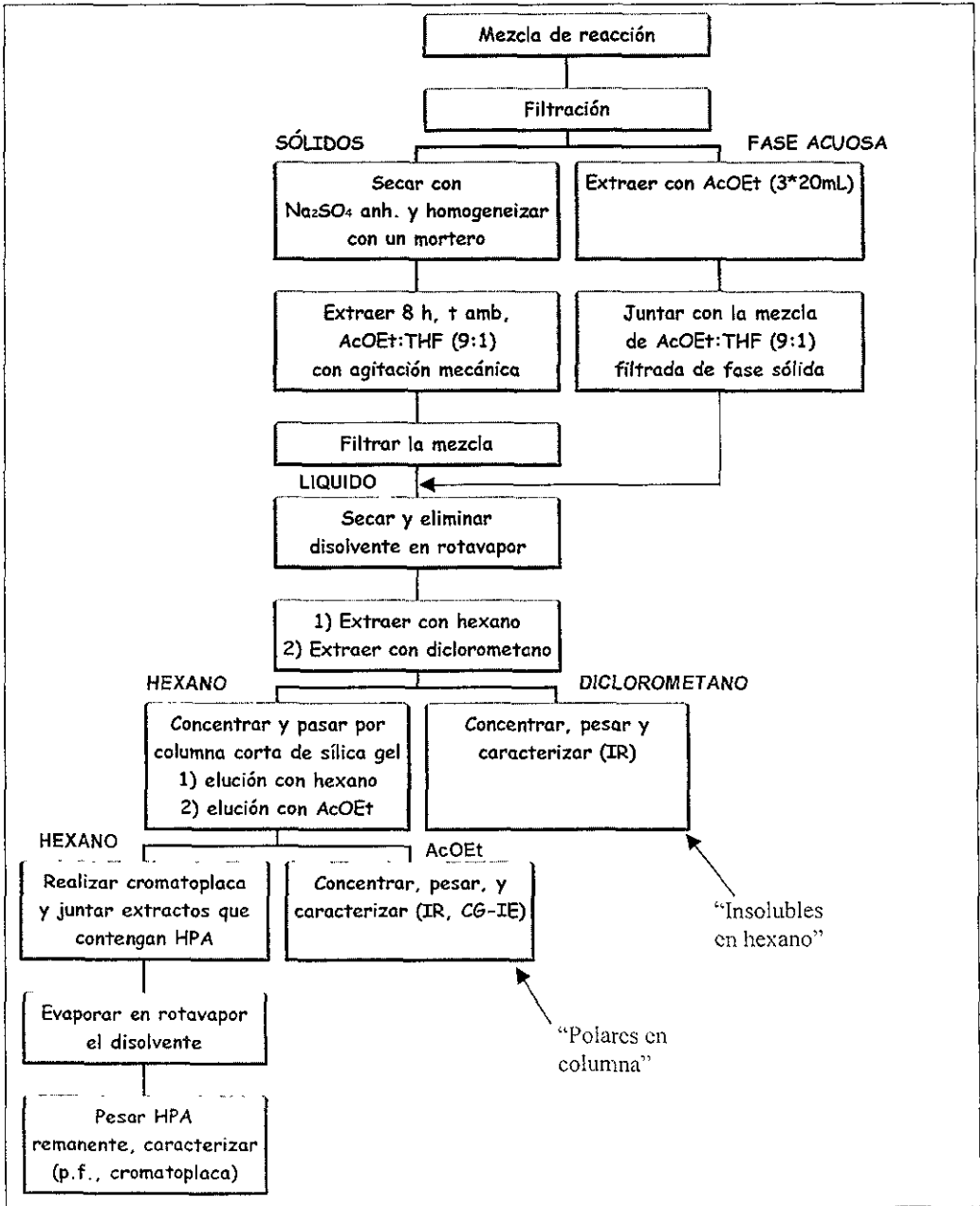


Fig. 2.7 Diagrama de flujo para el análisis de los productos de degradación

Para analizar la mezcla de reacción se realizó primero una filtración. Los sólidos filtrados de la mezcla de reacción se secaron con sulfato de sodio anhidro, se homogeneizaron en un mortero y se extrajeron por 8 horas a temperatura ambiente con acetato de etilo:THF 9:1, el cual es el sistema de disolventes más efectivo para extraer cuantitativamente el HPA remanente según los resultados obtenidos con los experimentos “blanco de extracción” (ver sección de resultados).

La suspensión de tierra se filtra y se recupera el filtrado. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo y se junta con el extracto de acetato de etilo:THF. Los disolventes se secan con Na_2SO_4 anhidro y se eliminan con un rotavapor.

La mezcla de compuestos orgánicos se extraen con hexano (5×10 mL) se concentran y se eluyen con hexano en una columna de sílica gel (ver figura 2.3). Las fracciones que contienen el HPA (analizado mediante CCF) se colectan y se les elimina el disolvente con el rotavapor. El HPA seco se pesa y se caracteriza por punto de fusión y por cromatografía de placa fina de sílica eluida con hexano y revelada con luz UV y yodo. Además se determina su porcentaje de degradación con respecto al HPA inicialmente agregado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de degradación} = \frac{\text{HPA inicial} - \text{HPA recuperado}}{\text{HPA inicial}} * 100$$

La materia orgánica insoluble en hexano permanece pegada al matraz como si fuese un aceite viscoso. Este aceite es soluble en diclorometano y se recupera en un vial. Se elimina el disolvente con una campana de vacío y se pesa. Este extracto se le llama **“insolubles en hexano”** y para su caracterización se realiza un espectro de IR (en película) y CCF en sílica eluida con una mezcla 9:1 de hexano- AcOEt.

Los compuestos retenidos en la columna se eluyen con 50 mL de acetato de etilo y se recuperan en un matraz previamente pesado. Se elimina el disolvente en el rotavapor y se vuelve a pesar. Por diferencia de pesos se conoce la cantidad de sólidos denominados **“polares en columna”**; estos compuestos son caracterizados por espectroscopia de IR, CCF en sílica eluida con hexano/AcOEt 9:1 y revelada con luz UV y yodo, además de cromatografía de gases/masas de impacto electrónico (CG/EM de IE) para determinar si existían productos de degradación no deseados de los HPA utilizados.

Comprobación de la mineralización del HPA

Para verificar cualitativamente la mineralización del HPA, es decir su conversión a CO_2 y H_2O , se utilizó el sistema que se observa en la fig 2.8.

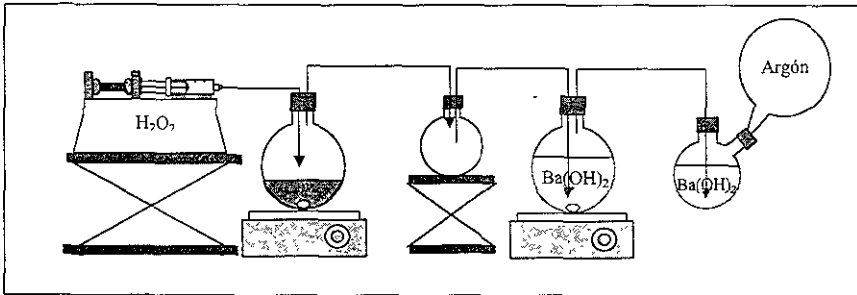


Fig. 2.8 Sistema utilizado para verificar la mineralización del HPA

Se preparó una solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en agua destilada y hervida para eliminar el CO_2 disuelto en ella. Se eliminó el aire del sistema y se conectó argón como se muestra en la fig. 2.8. La solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ fue transferida mediante cánulas, por lo que inicialmente ninguna solución contenía sólidos. Se realizó una degradación de naftaleno en tierra a temperatura ambiente con una relación molar H_2O_2 : naftaleno: Fe^{2+} : Cu^{2+} de 30: 1: 0.5: 0.1 utilizando H_2O_2 10 M.



CAPÍTULO 3

**RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ANÁLISIS DE LA TIERRA SIN CONTAMINAR

El lote de tierra tamizada y sin contaminar que se utilizó en la realización de los experimentos fue caracterizada de forma general de acuerdo a las siguientes propiedades: sólidos totales, materia orgánica extraíble, pH, hierro y cobre totales. Los resultados se muestran en la siguiente tabla y se comparan contra valores típicos para tierra^{6,25}.

Tabla 3.1 Características de la tierra utilizada

Característica	Valores determinados	Valores típicos
Sólidos totales	92 - 94%	Variable
Materia orgánica extraíble	0.04 - 0.05%	2%*
Soluble en hexano	0.025-0.03%	-
Insoluble en hexano	0.015-0.02%	-
Hierro	0.6 - 0.8%	1-17.5%
Cobre	0.009 - 0.01%	≤0.01%
pH	5	5-8

*grandes áreas de tierra, aún cuando el suministro de la capa superficial sea abundante

La materia orgánica extraíble con AcOEt/THF 9:1 de color café fue dividida en dos fracciones, la primera que incluye las sustancias solubles en hexano (líquido viscoso color amarillo) y la segunda las sustancias insolubles en hexano (líquido viscoso soluble en diclorometano de color café oscuro); los espectros se muestran a continuación en las figuras 3.1 y 3.2 respectivamente.

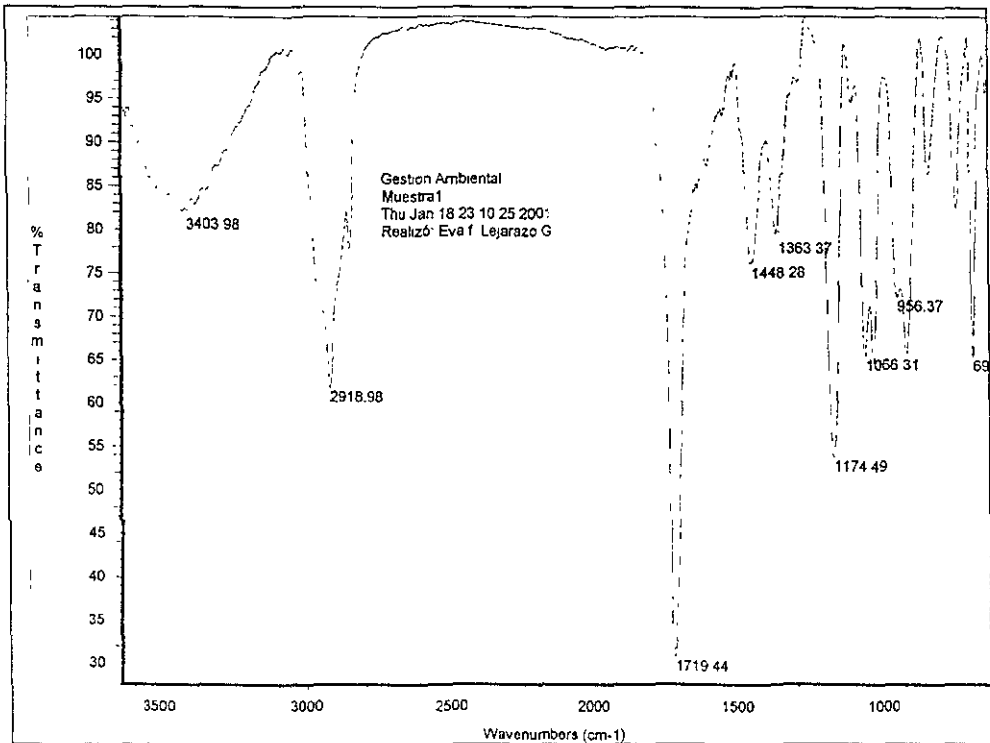


Fig. 3.1 Espectro de IR de la materia orgánica presente en el suelo soluble en hexano

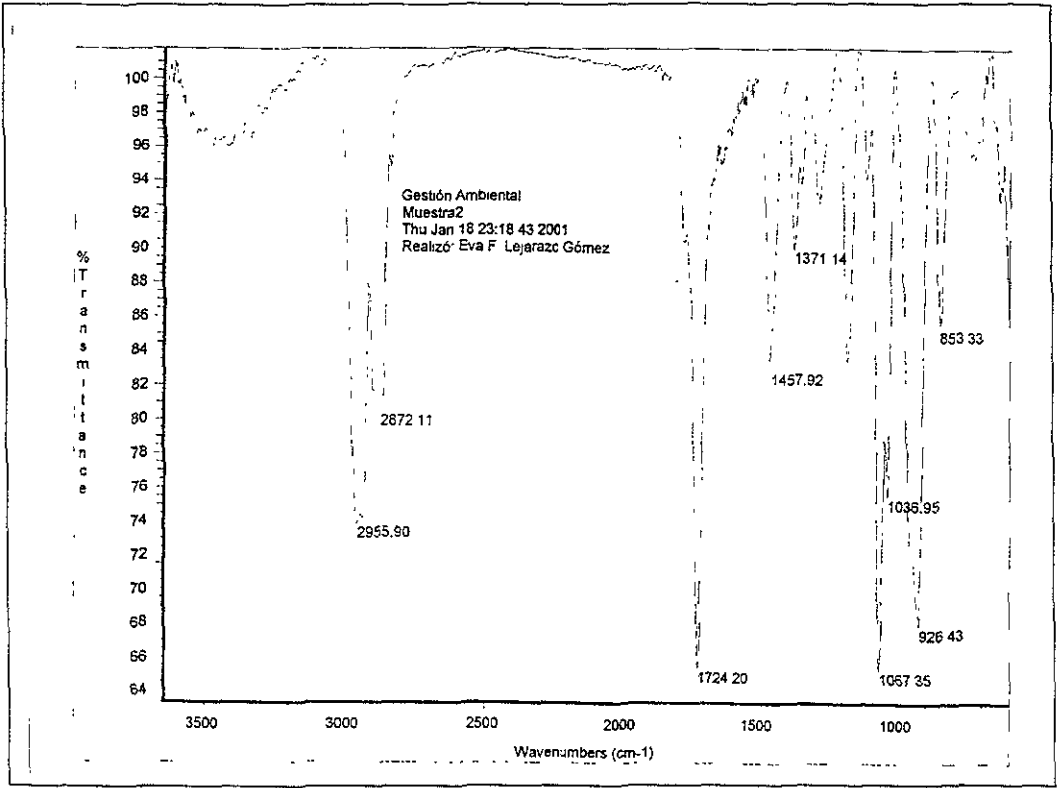


Fig. 3.2 Espectro de IR de la materia orgánica presente en el suelo insoluble en hexano

A pesar de tener diferente color, la materia orgánica soluble y la insoluble en hexano, tienen prácticamente las mismas bandas en el IR lo que indica que probablemente las dos fracciones tienen sustancias comunes. En la tabla 3.2 se muestran las bandas más importantes de ambas fracciones y se comparan con las bandas características de las sustancias húmicas del suelo²⁶.

Tabla 3.2 Análisis de las bandas características de IR de la materia orgánica del suelo

Número de onda (cm ⁻¹)			Tipo de enlace	Tipo de compuesto
Fracción soluble en hexano	Fracción insoluble en hexano	Sustancias húmicas ²⁶		
3404	3400	3200-3500	O-H	Polifenoles o alcoholes
≈3030	Arriba de 3000	≈3030	C=C	Aromático
2950, 2918, 2850	2956-2870	2960-2850	C-H	Saturados
1719	1724	1715-1750	C=O	Compuestos con grupo carbonilo o carboxilo
1600-1610	1600-1610	1600	C=C	Aromáticos
1448	1457	1440-1460	C-H	Saturados
1363	1371	1350-1390	C-H	Saturados
1066	1067	1050-1100	C-O	Alcohol, éster
699	700	700-850	C=C	Aromático

Comparando los datos vemos que el perfil de ambas fracciones es muy similar al de las sustancias húmicas, por lo cual posiblemente se trate de este tipo de compuestos.

BLANCO DE EXTRACCIÓN

Los resultados de la extracción del blanco con los diferentes disolventes o mezclas de disolventes se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.3 Recuperación de HPA del blanco de extracción

HPA	Sistema de extracción de la tierra	% recuperado (promedio)
Naftaleno	Acetato de etilo	80%
Naftaleno	Acetato de etilo / THF 9:1	95%
Fenantreno	Acetato de etilo / THF 9:1	98%

Los resultados obtenidos muestran una mejor recuperación del hidrocarburo poliaromático de la tierra con la mezcla de acetato de etilo / THF 9:1 que con el acetato de etilo puro, la razón de esto es que al tener THF, la polaridad aumenta y permite extraer el hidrocarburo aún cuando éste se encuentre adsorbido en matrices orgánicas polares como son los ácidos húmicos. También puede ser observado que el porcentaje de recuperación del fenantreno es más cuantitativa que la del naftaleno, probablemente debido a que un porcentaje pequeño del naftaleno puede perderse por sublimación cuando se seca el extracto en el rotavapor por lo que hay que tener extremo cuidado en no sobrecalentar el extracto que

contenga naftaleno. Aún así se puede ver que estos HPA pueden ser recuperados de la tierra con la mezcla de acetato de etilo / THF 9:1.

DEGRADACIÓN DE NAFTALENO

Control de pH

De acuerdo a resultados previos¹⁸ en los cuales se trataron diferentes ácidos (clorhídrico, sulfúrico, acético y fosfórico) para controlar el pH de la degradación de Fenton en fase acuosa se observó que después de varias horas de reacción existía una variación de pH hacia valores más altos dando lugar a la precipitación de las sales de hierro (II). Debido a que el control del pH en su óptimo (pH = 3) es crucial en la reacción de Fenton¹⁷ y la acción de un estabilizante es deseable para inhibir la descomposición del peróxido de hidrógeno en la tierra^{9,19}, se optó por utilizar como amortiguador de pH la combinación de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ en concentración 0.01 M; así mismo para evitar la dilución del amortiguador y la posible variación del pH, se prepararon soluciones de peróxido con el sistema amortiguador incluido a la misma concentración. Analizando una reacción preliminar de degradación se pudo observar que el pH se mantenía constante a lo largo de la reacción.

Efecto de la concentración de H_2O_2

Para observar el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno adicionado sobre la eficiencia de la degradación, se trabajó con dos diferentes concentraciones: 3M y 10M bajo las mismas condiciones (naftaleno inicial 25000ppm; 20g de tierra; relación molar de

naftaleno: Fe^{2+} : Cu^{2+} =1: 0.5: 0.1; velocidad de adición de H_2O_2 =5 mL/h, en relación mol con respecto a naftaleno de 7.5:1 hasta 60:1; pH = 3). Cada experimento se realizó por duplicado en un sistema simple de degradación (ver parte experimental). Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 3.4 Degradación de naftaleno con H_2O_2 3M*

Número de experimento	Mol H_2O_2 /naftaleno	H_2O_2 adicionado (mL)	Tiempo de adición (h)	% degradación (promedio)
1	7.5	9.17	1.8	17 ± 1
2	15	18.35	3.7	30 ± 3
3	30	36.69	7.3	37 ± 3
4	45	55.04	11.0	50 ± 2
5	60	73.38	14.7	60 ± 3

* $[H_2O_2]$ =3.1885 M, temperatura de reacción: 30-32°C

Tabla 3.5 Degradación de naftaleno con H_2O_2 10M**

Número de experimento	Mol H_2O_2 /naftaleno	H_2O_2 adicionado (mL)	Tiempo de adición (h)	% degradación (promedio)
6	7.5	2.99	0.598	29 ± 1
7	15	5.99	1.198	52 ± 3
8	30	11.97	2.394	67 ± 3
9A**	60	23.95	4.79	64
9B***	60	23.95	4.79	78

* $[H_2O_2]$ =9.7707 M

** temperatura máxima alcanzada = 57°C

*** temperatura máxima alcanzada = 46°C

Con el fin de comparar el efecto de la concentración del peróxido sobre el porcentaje degradado de naftaleno se presenta la siguiente gráfica:

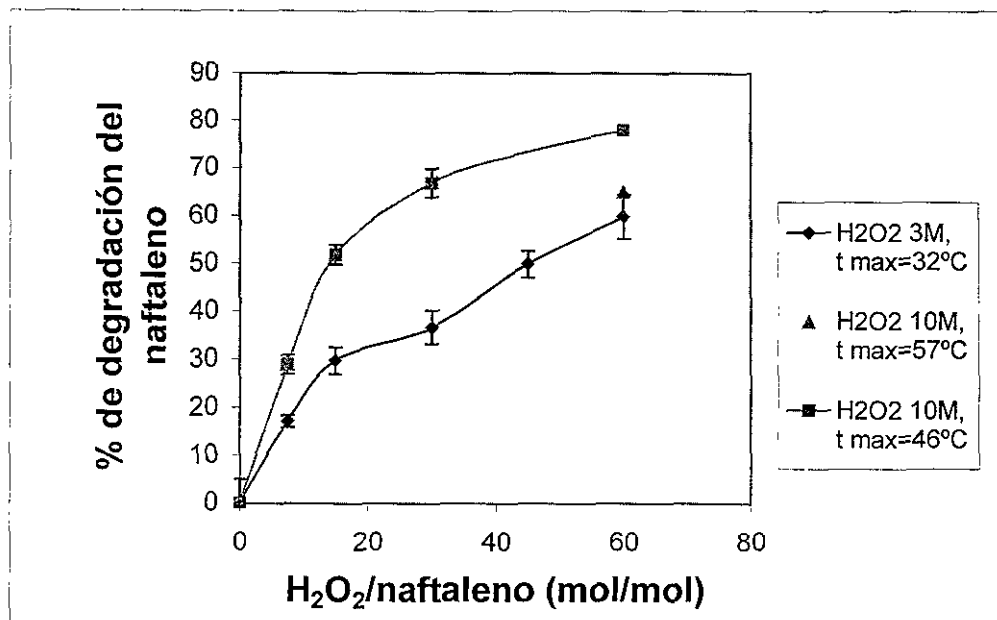


Fig. 3.3 Efecto de la concentración de peróxido sobre el porcentaje de degradación del naftaleno

En 9A y 9B a pesar de que se adicionó una mayor cantidad de H_2O_2 , con respecto a los otros experimentos, para 9A la degradación es menor que para la reacción 8 y en el caso de 9B el aumento no es muy significativo con respecto al experimento 8.

Durante la adición de 9A se observó un incremento de temperatura diferente a los demás (medido de forma externa con el termómetro de IR) con respecto a los demás, lo cual

podiera incrementar la descomposición del H_2O_2 , disminuyendo así la eficiencia. Debido a esto, se evaluó el efecto de la temperatura sobre la eficiencia de la reacción.

Efecto de la temperatura de reacción

La temperatura juega un papel importante en la cinética de las reacciones y la oxidación de Fenton no es la excepción. Para las reacciones de degradación de naftaleno con H_2O_2 3M se observó que la temperatura se mantenía prácticamente constante a lo largo de la reacción oscilando entre 30 y 32°C; sin embargo cuando se usó H_2O_2 10M se observó que la temperatura se incrementaba hasta un máximo en una curva tipo campana (ver fig. 3.4).

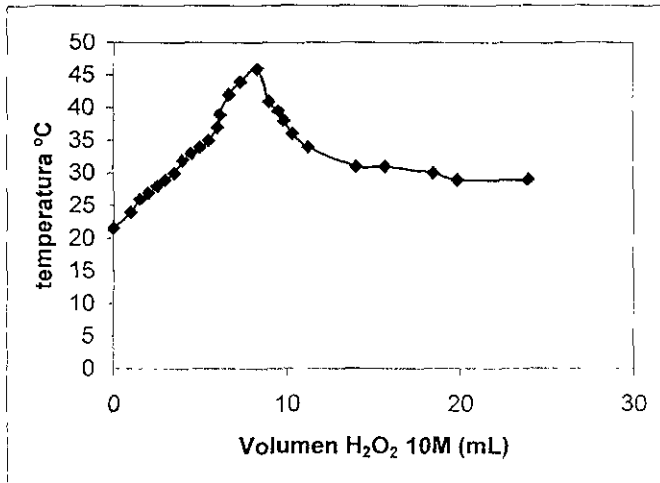


Fig. 3.4 Temperatura de reacción en función de H_2O_2 10M adicionado (reacción 9B)

Para observar el efecto de la temperatura se utilizó un sistema con control de temperatura constante (ver parte experimental) y H_2O_2 10M que es la concentración que dio mejor degradación de naftaleno en menor tiempo.

Las condiciones utilizadas para todos los experimentos fueron las mismas: relación mol H_2O_2 : naftaleno: Fe^{2+} : Cu^{2+} = 60: 1: 0.5: 0.1; naftaleno inicial 25000 ppm; 20 g de tierra, 2 gotas de tritón X-100, pH=3, velocidad de adición del peróxido= 5 mL/h; $[H_2O_2]=9.7707$ M. Los experimentos sólo se realizaron una vez. Los resultados de las degradaciones se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Efecto de la temperatura de reacción sobre el porcentaje de degradación de naftaleno

Número de experimento	temperatura	% degradación
10	26.5 ± 0.5	55
11	34 ± 1	78
12	40 ± 0.5	90
13	51 ± 1	99
14	59 ± 1	-----*

* El porcentaje de degradación no pudo ser determinado a los 59°C por que dentro del matraz se produce espuma que se sube hasta salirse por la aguja de liberación de gases haciendo que se tape la misma. Cuando se abrió el matraz se perdió material al derramarse la mezcla de reacción.

Los resultados de temperatura en función de el porcentaje de degradación de naftaleno se muestran en la siguiente gráfica (Fig. 3.5).

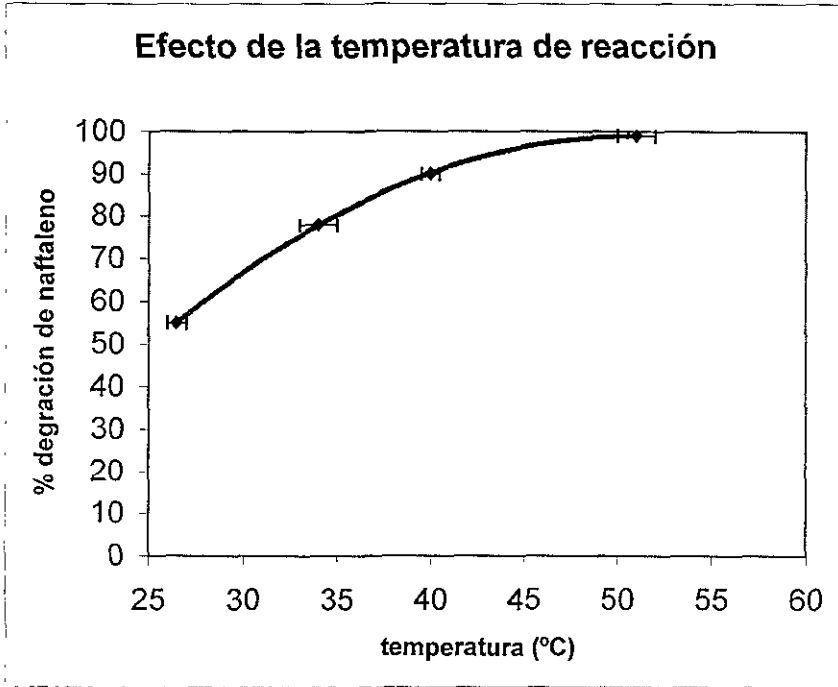


Fig. 3.5 Efecto de la temperatura de reacción sobre el porcentaje de degradación de naftaleno

En la gráfica se puede ver un comportamiento tipo asintótico después de 51°C, por lo cual se consideró esta temperatura como la óptima. Además, a mayor temperatura (cercana a los 60°C), se produce un gran volumen de espuma que ocupa todo el matraz y hace que se pierda material al salirse por la aguja de liberación de gases.

Efecto de la sal de cobre

Walling^{13,14} e Ingles¹⁵ realizaron trabajos exhaustivos sobre la química básica de la reacción de Fenton, mostrando que además del hierro otros metales de transición pueden promover la reacción. Uno de estos metales es el cobre. Este metal puede oxidar radicales orgánicos que con el uso del hierro no es posible, evitando reacciones competitivas (como la dimerización) que conducen a mezclas complejas de productos orgánicos. De esta manera el cobre favorece la formación de productos con oxígeno.

Con esto en mente, se pensó que la adición de la sal de cobre podría beneficiar la reacción de degradación, sin embargo experimentalmente se observó que el porcentaje de degradación de naftaleno era muy similar con la adición de cobre o sin él; sin embargo la cantidad de compuestos polares después de la degradación es muy diferente, prácticamente 77% mayor cuando no se usa cobre; además de esto, la cantidad de compuestos polares recuperados en la reacción sin cobre representa el 21% en peso con respecto al peso inicial de naftaleno (sin considerar al tritón X-100 que también pudiera aportar compuestos orgánicos). Estos valores se compararon también con una reacción en la que no se agregaba ningún metal promotor de la oxidación y los resultados se muestran en la tabla 3.7 y en las figuras 3.6 y 3.7.

Tabla 3.7 Efecto de la presencia de la sal de cobre

Número de experimento	Descripción	% de degradación de naftaleno	Compuestos polares en columna (g)	Compuestos insolubles en hexano (g)	Compuestos orgánicos totales (g) (sin naftaleno)
12	Con Fe y Cu	90%	0.0578	0.0668	0.1246
15	Sólo Fe (sin Cu)	87%	0.1027	0.0542	0.1569
16	Sin Fe ni Cu	41%	0.1087	0.0461	0.1548

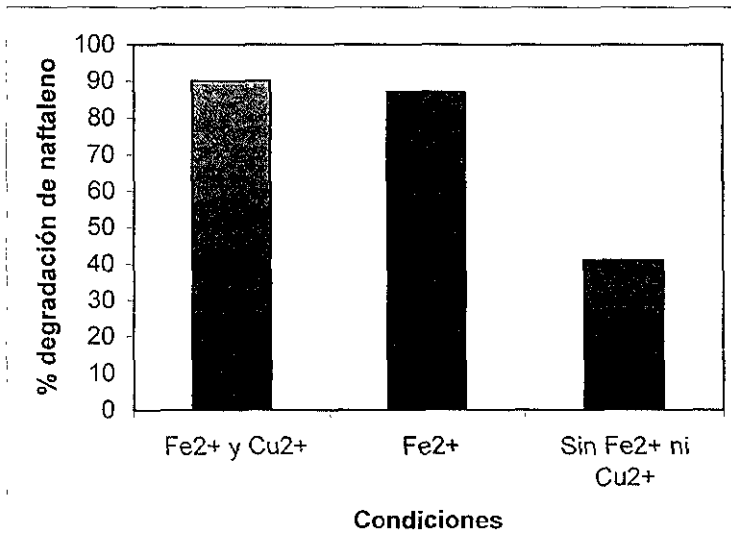


Fig. 3.6 Efecto de la sal de cobre sobre el porcentaje de degradación de naftaleno

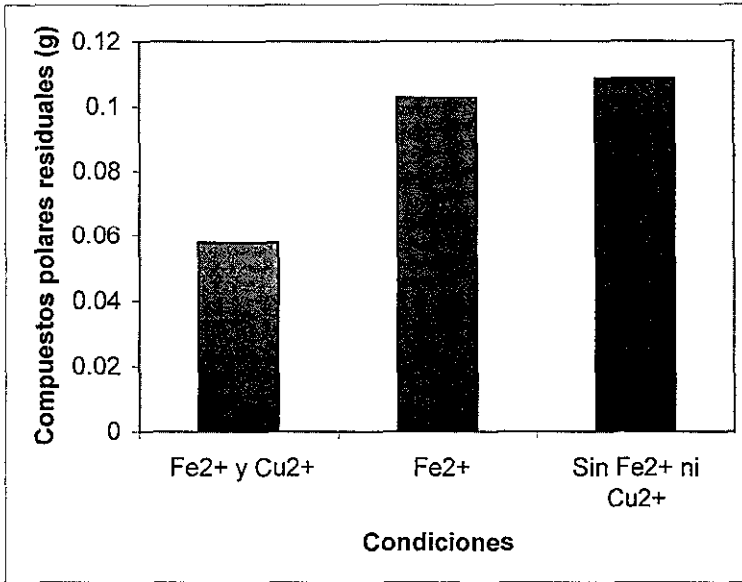


Fig. 3.7 Efecto de la sal de cobre sobre la cantidad de compuestos polares en columna

Las condiciones utilizadas en estos experimentos fueron: relación mol H₂O₂: naftaleno: Fe²⁺: Cu²⁺= 60: 1: 0.5: 0.1; naftaleno inicial 25000 ppm; 20 g de tierra, 2 gotas de tritón X-100, pH=3, velocidad de adición del peróxido= 5 mL/h; [H₂O₂]=9.7707 M; temperatura de reacción: 40 – 41°C.

Efecto de la cantidad de tritón X-100

La aplicación de la reacción de Fenton a la remediación de suelos no es una tarea fácil, por que al ser estos muy complejos en su composición, descomponen fácilmente el peróxido de hidrógeno e interaccionan con los HPA haciendo más difícil su acceso por parte del reactivo de Fenton, debido a que la reacción se lleva a cabo en un medio heterogéneo, en el

cual la eficiencia no es tan grande como en fase homogénea. El uso de tensoactivos permite desorber los contaminantes del suelo a través de la formación de micelas⁵. Las micelas incrementan el contacto entre el compuesto hidrofóbico (HPA) y el agua, favoreciendo su interacción como los radicales hidroxilo.

Para ver el efecto del tritón se utilizaron las siguientes condiciones: relación mol H₂O₂: naftaleno: Fe²⁺: Cu²⁺= 60: 1: 0.5: 0.1; naftaleno inicial 25000 ppm; 20 g de tierra, pH=3, velocidad de adición del peróxido= 5 mL/h; [H₂O₂]=9.7707 M; temperatura de reacción: 40 – 41°C. Los resultados de los experimentos se muestran a continuación:

Tabla 3.8 Efecto de la cantidad de tritón

No de experimento	Gotas de tritón	Tritón (g)	% degradación de naftaleno	Total de compuestos orgánicos extraídos (g)	Polares retenidos en la columna (g)	Orgánicos insolubles en hexano (fase diclorometano) (g)
17	0	0	No se pudieron determinar			
18	1	0.0297	90.4	0.0765	0.0364	0.0401
12	2	0.0669	89.6	0.1246	0.0578	0.0668
19	3	0.1011	89.3	0.1349	0.0714	0.0635
20	6	0.2067	87.8	0.1634	0.0946	0.0688
21	16	0.4896	85.8	0.224	0.1619	0.0621

Tabla 3.8 (continuación)

No. de experimento	Notas
17	Espuma en todo el matraz, se pierde material
18	Hasta los 4mL agregados de H ₂ O ₂ la espuma sube hasta la mitad del matraz, después prácticamente sin formación de espuma.
12	Prácticamente sin formación de espuma.
19	Prácticamente sin formación de espuma
20	Formación de algunas burbujas sin subir demasiado el volumen.
21	Formación de algunas burbujas

Con el fin de ver gráficamente el efecto del tritón se presentan las fig. 3.8 y 3.9

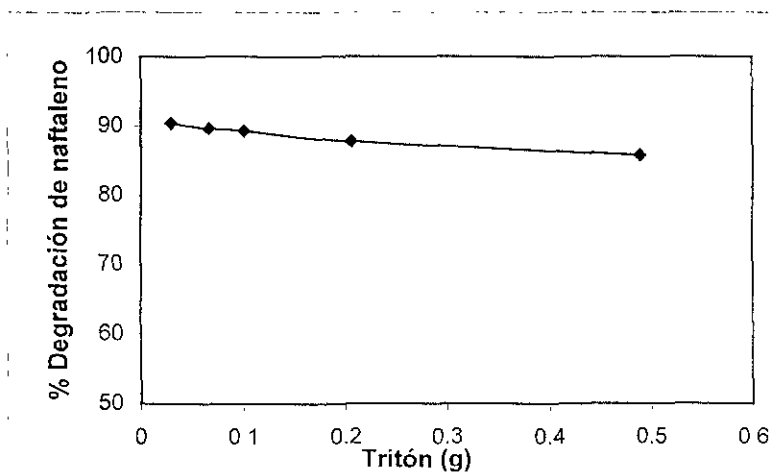


Fig. 3.8 Porcentaje de degradación de naftaleno en función de la cantidad de tritón

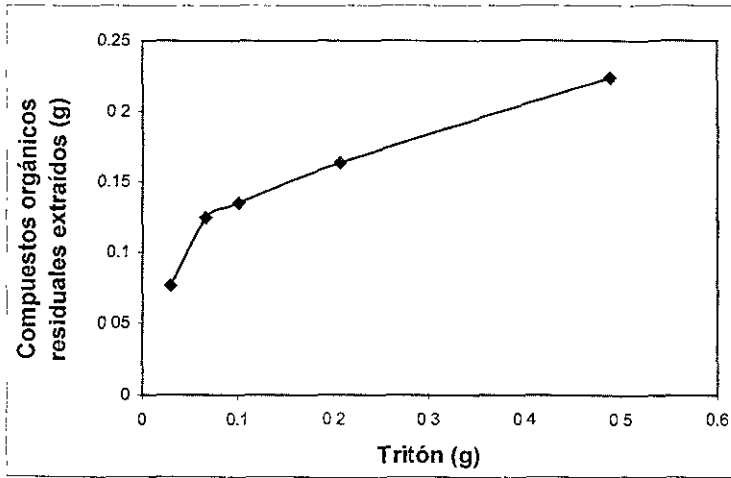


Fig. 3.9 Compuestos orgánicos extraídos en función de la cantidad de tritón

Como se observa en las figuras 3.8 y 3.9 un exceso de tritón disminuye el porcentaje de degradación del naftaleno y aumenta la cantidad de compuestos polares, por lo cual la cantidad óptima que produce una degradación mayor, sin que se produzca un incremento en la formación de espuma (ver notas de la tabla 3.8) es aquella en la que se utilizan 2 gotas de tritón X-100 (0.35% con respecto a la tierra), que corresponde aproximadamente a un valor ligeramente mayor al de su concentración micelar crítica (CMC=2.1mg/mL) tomando en cuenta los 20 mL de amortiguador de pH inicial (en los que se disuelven las sales de hierro y cobre).

La presencia del tensoactivo permite una mejor interacción entre los iones hidroxilo y el HPA; tiene un efecto como estabilizante del peróxido en tierra¹⁹ y además funciona como

antiespumante en la reacción, por que cuando el tensoactivo no es adicionado a la tierra se forma una gran cantidad de espuma que ocupa todo el volumen del matraz, saliéndose por la aguja de liberación de gases.

DEGRADACIÓN DE FENANTRENO

Los resultados de los experimentos realizados para la degradación de fenantreno en tierra se muestran a continuación:

Tabla 3.9 Resultados de la degradación de fenantreno

Número de experimento	Relación mol H ₂ O ₂ / fenantreno	% de degradación	Polares en columna (g)	Insolubles en hexano (g)	Total de fracciones orgánicas orgánicos (g)
22	60	27	0.0625	0.0366	0.0991
23	80	28	0.0553	0.0421	0.0974

Las condiciones utilizadas fueron: relación mol de fenantreno: Fe²⁺: Cu²⁺ = 1. 0.5· 0.1; fenantreno inicial 25000 ppm; 20 g de tierra, pH=3, velocidad de adición del peróxido= 5 mL/h; [H₂O₂]=10.0320 M; temperatura de reacción: 50–51°C.

De la tabla 3.9, es posible apreciar el bajo porcentaje degradado de fenantreno bajo las condiciones óptimas para la degradación del naftaleno (experimento 24) Sabiendo que el

fenantreno es una molécula más grande y consumiría más peróxido para su oxidación se hizo el experimento 25, pero no se logró mejoría en la degradación. La degradación ineficiente del fenantreno puede ser debida a diversos factores entre los cuales se distingue el hecho de ser más insoluble en agua que el naftaleno, dificultando su interacción con el reactivo de Fenton; además el fenantreno es un compuesto que se adsorbe fuertemente a la tierra¹.

ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

Análisis de los HPA

Los resultados de caracterizar por CCF los HPA recuperados después de las reacciones, comparándolos con las respectivas materias primas, mostraron el mismo valor de R_f que el HPA inicial (ver fig. 3.10).

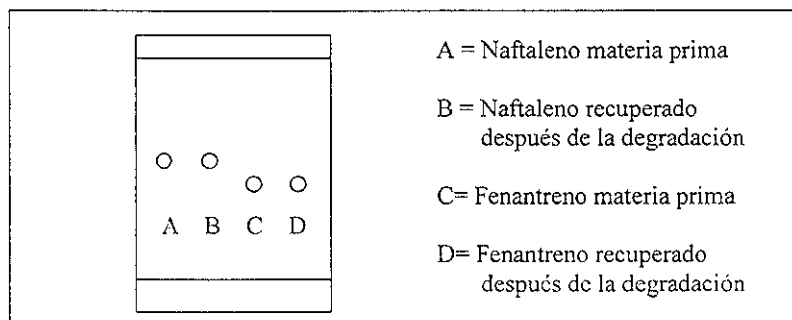


Fig. 3.10 Cromatoplaqueta comparativa de la materia prima y el HPA recuperado

Además, el punto de fusión del HPA recuperado resultó ser el mismo que el del HPA inicial como se observa en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 Puntos de fusión experimentales obtenidos para los HPA

HPA	p.f. (°C)
Naftaleno materia prima	76-78
Naftaleno recuperado	76-78
Fenantreno materia prima	96-98
Fenantreno recuperado	96-98

Tanto la CCF, como los puntos de fusión experimentales de los HPA recuperados, muestran que es posible el aislamiento del HPA de los otros compuestos solubles en hexano por medio de la columna de sílica que se describe en la parte experimental.

Análisis de los extractos polares

Los resultados del análisis por CCF de los extractos de compuestos polares denominadas "polares en columna" e "insolubles en hexano" se compararon con los HPA iniciales y con los extractos correspondientes de la tierra sin contaminar (soluble en hexano e insoluble en hexano respectivamente). A continuación se presenta un ejemplo típico de la cromatoplaça resultante (como ejemplo se utiliza el experimento 12).

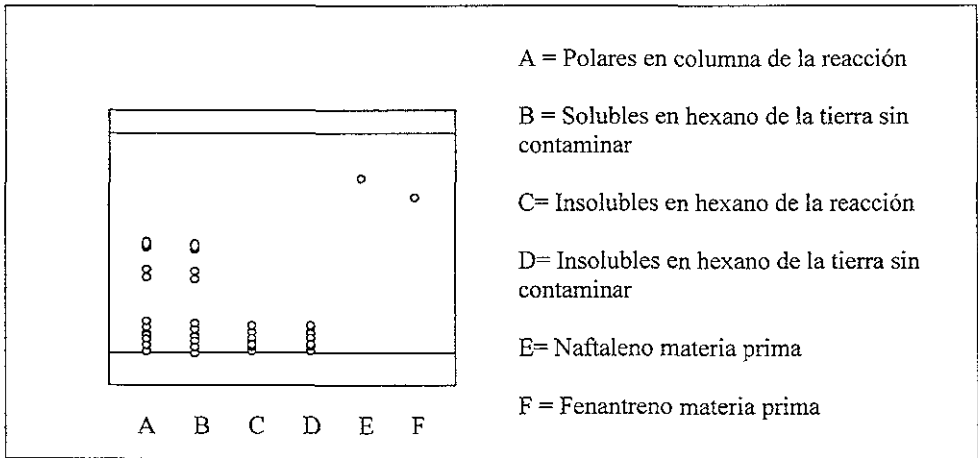


Fig. 3.11 Análisis de las fracciones polares

Las mezclas de los compuestos en las fracciones “polares en columna” e “insolubles en hexano” son muy complejas y son muy parecidas a las fracciones correspondientes a las de la tierra sin contaminar, por lo que se podría tratar de compuestos de la tierra que no se oxidan. Además las fracciones residuales de la degradación de naftaleno y fenantreno en tierra tienen el mismo patrón de comportamiento. Es importante señalar que en ninguno de las fracciones se observó el HPA inicial, ya que éste había sido separado con anterioridad para cuantificar el hidrocarburo remanente.

Los espectros de IR típicos para las fracciones orgánicas de las reacciones de degradación (como ejemplo se utilizan los de la reacción 12), se muestran en las siguientes figuras 3.12 y 3.13. En ellas se pueden observar las bandas más importantes (cm^{-1}):

Polares en columna: 3370, 2947, 1715, 1452, 1181, 1060, 1037, 924 y 700;

Compuestos insolubles en hexano: 3350, 2952, 2927, 1724, 1186, 1065, 1034, 922 y 832

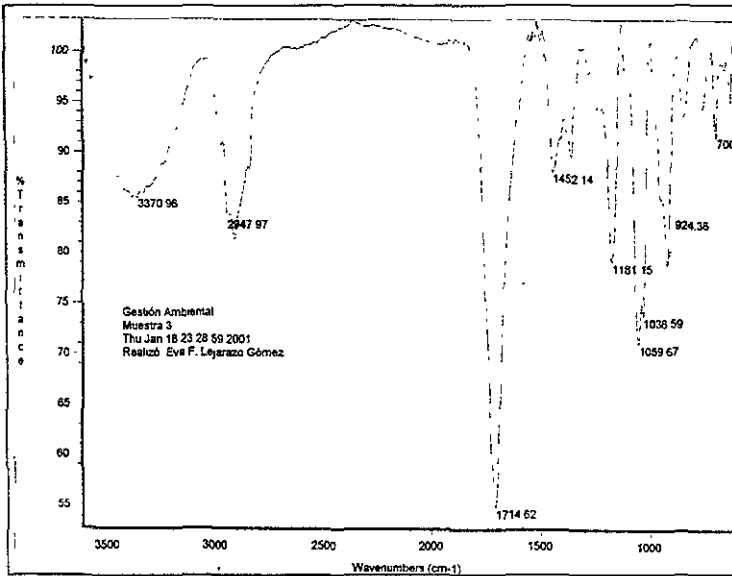


Fig. 3.12 Espectro de IR representativo de la fracción "polares en columna"

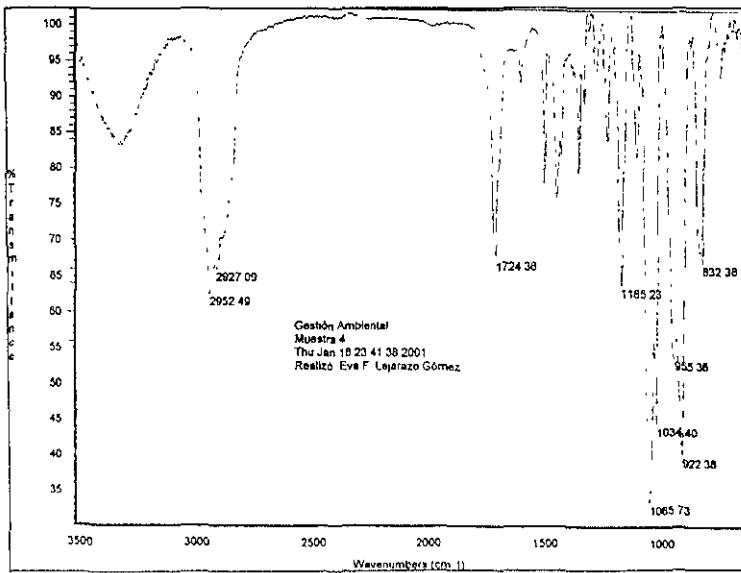


Fig. 3.13 Espectro de IR representativo de la fracción "insolubles en hexano"

Al comparar las bandas de IR más importantes de las dos fracciones polares con las correspondientes a la tierra sin contaminar (ver tabla 3.2) se puede observar que existe una gran similitud entre ellas, por lo cual posiblemente ambas fracciones estén constituidas en su mayor parte por las sustancias húmicas extraídas del suelo que no son oxidadas por el reactivo de Fenton.

Por medio del análisis del extracto de “polares en columna” por CG-EM de IE (ver resultados en sección C del apéndice) se pudo determinar, por comparación de los espectros de masas de los compuestos separados con los correspondientes reportados²⁷, que ninguno de los compuestos principales de este extracto correspondía a productos no deseados de la oxidación parcial del naftaleno, de los cuales los más importantes debido a su alta toxicidad son el 1-naftol, 2-naftol, 1,2-naftoquinona y 1,4-naftoquinona.

Comprobación de la mineralización del HPA

Se ha documentado la mineralización de compuestos orgánicos en la reacción de Fenton²⁸, sin embargo, para demostrar cualitativamente este efecto se procedió a burbujear los gases desprendidos de la reacción sobre una solución de $Ba(OH)_2$. Con esto se observó la formación de precipitado blanco abundante de $BaCO_3$, la cantidad de carbonato de bario producido no pudo ser evaluada por que en los ensayos realizados las agujas que estaban en contacto directo con la solución de hidróxido de bario se tapaban por la cantidad excesiva de sólido formado.

La reacción que ocurre es la siguiente:



Cabe señalar que el desprendimiento de CO_2 fue instantáneo observándose que en cuanto se empezó a adicionar el peróxido de hidrógeno al matraz de reacción, se formó un precipitado blanco de BaCO_3 en la solución de Ba(OH)_2 .

4



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Del trabajo realizado durante el desarrollo experimental de esta tesis se presentan las siguientes conclusiones:

- 1) La extracción cuantitativa del HPA de la tierra contaminada seca del blanco de reacción puede ser llevada a cabo con una mezcla de AcOEt/THF 9:1 a temperatura ambiente por 8 horas, lo cual presenta una ventaja sobre el método en equipo Soxhlet (método USEPA 3540C²⁴) que hace uso de una mezcla de disolventes más tóxica y contaminante de CH₂Cl₂/etanol 8:2, extrayendo por 8 horas a la temperatura de ebullición de la mezcla extrayente.
- 2) El pH óptimo (pH=3) para realizar la reacción de Fenton¹⁷, puede ser controlado con amortiguador de KH₂PO₄/H₃PO₄ 0.01M. La sal de KH₂PO₄ es además un estabilizante del peróxido en tierra⁹, haciendo deseable su uso.
- 3) La concentración de la solución de peróxido de hidrógeno influye sobre el rendimiento de la degradación. El H₂O₂ 10M es más efectivo para degradar el HPA que el H₂O₂ 3M, por que en menor tiempo de reacción y con la misma cantidad en mol de H₂O₂ se obtiene una mayor degradación. También se observó que a mayor concentración del peróxido, se alcanza una temperatura más alta de reacción.
- 4) La temperatura es un factor importante en la reacción de Fenton. Se observó que estas reacciones son exotérmicas y que un aumento en la temperatura de reacción es

favorable hasta los 51°C, temperatura a la cual se presenta el máximo degradado. Después de esta temperatura la descomposición del peróxido es más rápida que la reacción con el HPA, disminuyendo la eficiencia de la reacción.

- 5) La presencia de la sal de cobre no afecta significativamente el porcentaje degradado de naftaleno, sin embargo disminuye la cantidad de compuestos polares remanentes después de la degradación, porque la oxidación de los radicales orgánicos formados durante el proceso es más eficiente¹³⁻¹⁵.
- 6) El tritón X-100 tiene dos efectos en la reacción: a) el de hacer más factible la interacción del HPA con los radicales hidroxilo de la fase acuosa a través de la formación de micelas⁵ y b) funciona como antiespumante en la reacción. Además se observó que una cantidad excesiva de tritón (muy por encima de su CMC), disminuye ligeramente el porcentaje de degradación del naftaleno y aumenta la cantidad de compuestos polares remanentes.
- 7) Las mejores condiciones experimentales para la degradación de 25000ppm del HPA modelo (naftaleno) en 20g de tierra se presentan en el siguiente cuadro:

- ❖ pH=3 controlado con el sistema $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.01M.
- ❖ Concentración de H_2O_2 10M
- ❖ Relación mol H_2O_2 / naftaleno 60:1
- ❖ Adición dosificada del H_2O_2 (5mL/h)
- ❖ Temperatura de reacción: 51°C
- ❖ Relación mol naftaleno / Fe^{2+} / Cu^{2+} 1: 0.5: 0.1*
- ❖ Cantidad de tritón: $\approx 0.35\%$ con respecto a la tierra (2 gotas)

Fig. 4.1 Condiciones óptimas para degradar el HPA modelo

* La cantidad de sales utilizadas en las degradaciones no es perjudicial, ya que estos minerales (en el intervalo adicionado) pueden encontrarse naturalmente en el suelo^{6,25}.

- 8) La degradación del fenantreno es más difícil que la del naftaleno, debido probablemente a su baja solubilidad en agua (aún con el tensoactivo de Tritón X-100⁵), lo que dificulta la interacción con los iones hidroxilo presentes en la fase acuosa. Aún así, el porcentaje degradado equivale a 7000 ppm de fenantreno, el cual es difícil de eliminar por métodos alternativos como la biorremediación¹.
- 9) El IIPA es mineralizado de manera casi inmediata, demostrado haciendo reaccionar el CO_2 desprendido de la reacción con BaCl_2 para producir el precipitado de BaCO_3 . El análisis de las fracciones polares remanentes de la degradación muestra que éstas están

constituidas principalmente por compuestos orgánicos de la tierra y no por productos parcialmente oxidados del naftaleno.

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis se puede concluir que la reacción de Fenton, mejorada con el uso de aditivos y con el control de temperatura, puede ser aplicada en la mineralización de compuestos poliaromáticos adsorbidos en tierra en un tiempo corto y con concentraciones altas de HPA, comparado con el método de biorremediación (que es el método más usado en la actualidad) cuyo tiempo de tratamiento es de meses e inclusive años y es utilizado generalmente para concentraciones de HPA inferiores a 500ppm¹.

El costo de este método está determinado en su mayor parte por el precio del peróxido de hidrógeno (620 dólares por tonelada de H₂O₂ al 70%*). En la medida de que se encuentren métodos de producción más económicos para obtener este reactivo, el método podrá ser aplicado en el desarrollo de un proceso de remediación ex situ a nivel industrial. Aún así, al usar aditivos baratos y fácilmente asequibles¹⁹, se logró incrementar la eficiencia de la reacción minimizando la relación H₂O₂/contaminante, con respecto a otros trabajos²⁸.

* precio promedio vigente en México a nivel industrial durante el año 2000.

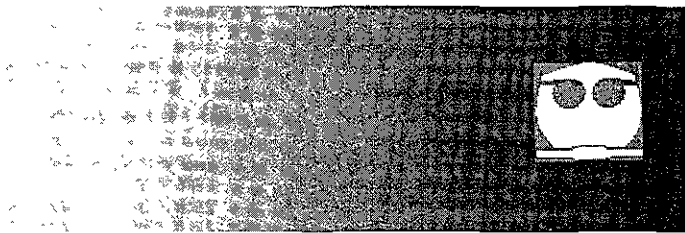
BIBLIOGRAFÍA

- (1) Lecomte, P.; Mariotti, O. *Handbook of Diagnostic Procedures for Petroleum-contaminated Sites*. John Wiley & Sons: England, 1997.
- (2) West, W. R.; Smith, P. A.; Booth, G. M.; Wise, S. A.; Lee, M. L. *Arch. Environ. Contam. T.*, 1985, 241-249.
- (3) Saethre, L. J.; Falk-Petersen, I. G.; Sydnes, L. K.; Lonning, S.; Naley, A. M. *Aquatic Toxicology*, 1984, 5, 291-306.
- (4) Brunström, B.; Broman, D.; Denker, L.; Näf, K.; Vejlsen, E.; Zebühr. *Environ. Toxicol. Chem.* 1992, 11, 1441-1449.
- (5) Yaron, B.; Calvet, R.; Prost, R. "Soil Pollution, Processes and Dynamics" Springer, 1996. New York. pp 339.
- (6) FitzPatrick, E. A. "Introducción a la Ciencia de los Suelos" Trillas, México, 1996. pp 246
- (7) Book of Abstracts, vols I and II; "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VI", Special Symposium, Atlanta, GA; American Chemical Society: Washington, D. C. 1994.
- (8) Aelion, M.; Kirtland, Brian., "Physical versus Biological Hydrocarbon Removal during Air Sarging and Soil Vapor Extraction". *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 3167-3173.
- (9) Kakarla, P. K. C.; Watts, R. J. "Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soil". *J. Environ. Engin.* 1997, 11- 17.
- (10) Duffy, J.; Adnerson, M.; Hill, C.; Zeltner, W. "Wet Peroxide Oxidation Of Sediments Contaminated with PCBs". *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 3199-3204.
- (11) Oturan, M.; Peiroten, J. Chartrin, P.; Acher, A. "Complete Destruction of *p*-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method". *Environ Sci Technol* , 2000, 3474-3479

- (12) ULLMANN'S. Enciclopedia of Industrial Chemistry. 5th edition. Volume B8.. "Environmental Protection and Industrial Safety II. VCH, 1995 pp 90, 92, 106-108.
- (13) Walling, C.; Kato, S. "The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent. The Effect of Copper Ion". *J. Amer. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 4275-4281.
- (14) Walling, C.; Johnson, R. A. "Fenton's Reagent. Hydroxylation and Side-Chain Cleavage of Aromatics". *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 363-367.
- (15) Ingles, D. L. "Studies of Oxidations by Fenton's Reagent using Redox Titration. Oxidation of Ethanol and t-Butyl Alcohol" *Aust. J. Chem.*, **1973**, *26*, 1015-1019.
- (16) Watts, R. J.; Udell, M. D.; Monsen, R. M. "Use of Iron Minerals in Optimizing the Peroxide Treatment of Contaminated Soils". *Water Environ. Res.*, **1993**, *65*, 839-844.
- (17) Walling, C. "Fenton's Reagent Revisited" *Acc Chem. Res* **1975**, *8*, 125-131.
- (18) García, K. "Degradación Oxidativa en Fase Acuosa de Aceite lubricante de Desecho mediante la Reacción de Fenton". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, **2001**
- (19) Trimble, C. G. I. "Una alternativa para la Remediación de Suelos Contaminados con Hidrocarburos, utilizando la Reacción de Fenton". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, **1999**.
- (20) Griest, W. H., Jenkins, R. A.; Tomkins, B. A.; Moneyhun, J. H.; Ilgner, R. H.; Gayle, T. M., Higgins, C. E.; Guerin, M. R. *Sampling and Analysis of Diesel Engine Exhaust and the Motor Pool Workplace Atmosphere.*, final report to the U.S. Army Medical research and Development Command ORNL/TM-10689; US Oak Ridge National Laboratory. Department of Energy: Oak Ridge, TENN, **1988**.
- (21) Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals" 3^a edición Pergamon Press **1988** pp 391

- (22) Rump, H. H.; Krist, H. *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil* Second Edition, VCH: USA, 1992; pp. 45-46, 64, 69-71.
- (23) Jackson, M. L. "Análisis Químico de Suelos". 3ª edición. Omega, S. A. Barcelona, 1976. pp 346.
- (24) Environmental Protection Agency, métodos USEPA disponibles en la página de internet: www.epa.gov
- (25) Bornemisza, E. *Introducción a la Química de los Suelos*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos: Washington, D. C., 1982; pp. 31-32, 56-57, 59-60.
- (26) Beramendi, O. L. E. *Análisis y caracterización de suelos contaminados por hidrocarburos en el campus universitario*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, 1999.
- (27) Dirección de internet: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- (28) Staton, P.C.; Watts. "Mineralization of Benzo[a]pyrene in Soils using Catalyzed Hydrogen Peroxide". Department of Civil and Environmental Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



APÉNDICE



APÉNDICE

A. REACTIVOS INICIALES PARA CADA EXPERIMENTO

En la tabla A.1 se presenta la cantidad en gramos de los reactivos adicionados para realizar cada experimento que se menciona en la sección de resultados. La cantidad de tierra y el volumen de amortiguador de pH son los mismos para todos los experimentos (20.00g y 20 mL respectivamente).

Tabla A.1 Reactivos utilizados para cada experimento

Número de experimento	HPA* (g)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Tritón X-100
1	0.5000	0.5423	0.0908	0.0666
1'	0.5005	0.5425	0.0905	0.0638
2	0.5001	0.5431	0.0907	0.0734
2'	0.5001	0.5427	0.0912	0.0588
3	0.5002	0.5428	0.0908	0.0686
3'	0.5004	0.5423	0.0905	0.0645
4	0.5005	0.5422	0.0910	0.0667
4'	0.5008	0.5422	0.0907	0.0629
5	0.5005	0.5426	0.0907	0.0624
5'	0.5000	0.5421	0.0913	0.0610
6	0.5007	0.5427	0.0913	0.0577
6'	0.5003	0.5429	0.0910	0.0629
7	0.5004	0.5423	0.0912	0.0548
7'	0.5003	0.5425	0.0907	0.0723
8	0.5000	0.5424	0.0913	0.0634

Tabla A.1 (continuación)

Número de experimento	HPA* (g)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Tritón X-100
8'	0.5002	0.5425	0.0911	0.0661
9A	0.5002	0.5425	0.0908	0.0604
9B	0.5003	0.5420	0.0915	0.0692
10	0.5003	0.5427	0.0912	0.0695
11	0.5001	0.5423	0.0908	0.0656
12	0.5006	0.5424	0.0913	0.0669
13	0.5006	0.5422	0.0907	0.0761
14	0.5007	0.5421	0.0907	0.0641
15	0.5005	0.5424	-	0.0576
16	0.5000	-	-	0.0759
17	0.5007	0.5427	0.0912	-
18	0.5002	0.5426	0.0910	0.0297
19	0.5003	0.5424	0.0908	0.1011
20	0.5003	0.5426	0.0914	0.2067
21	0.5004	0.5423	0.0907	0.4896
22	0.5003	0.3894	0.0658	0.0718
23	0.5003	0.3895	0.0655	0.0663

* Experimentos con naftaleno 1-21; experimentos con fenantreno 22-23

B. COSTOS DE LOS DIFERENTES MÉTODOS DE REMEDIACIÓN

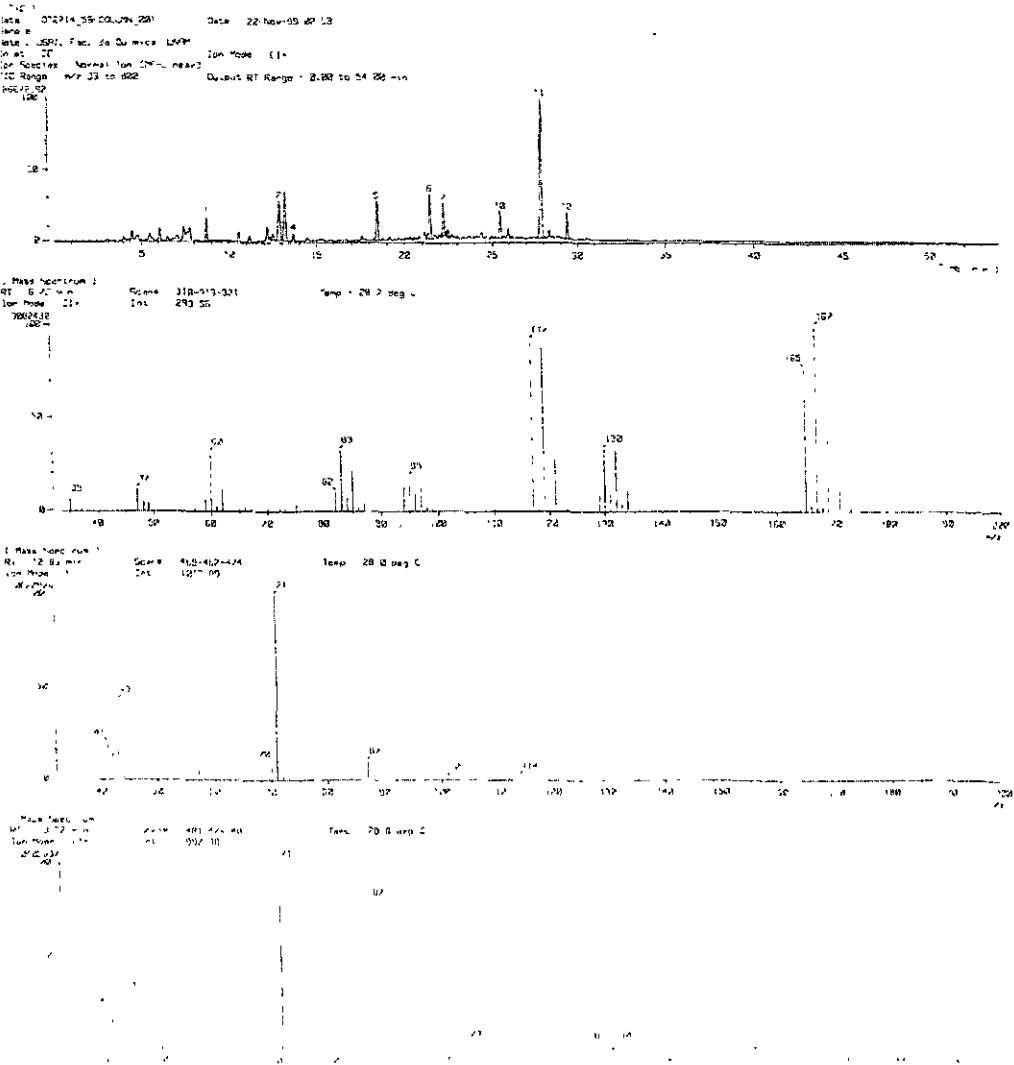
Los costos de los métodos para la remediación de suelos contaminados son variados, sin embargo, en general son altos debido al manejo que se le debe dar al suelo (como procesos de excavación, agitación mecánica, transporte, etc). La relación de los costos se presenta a continuación:

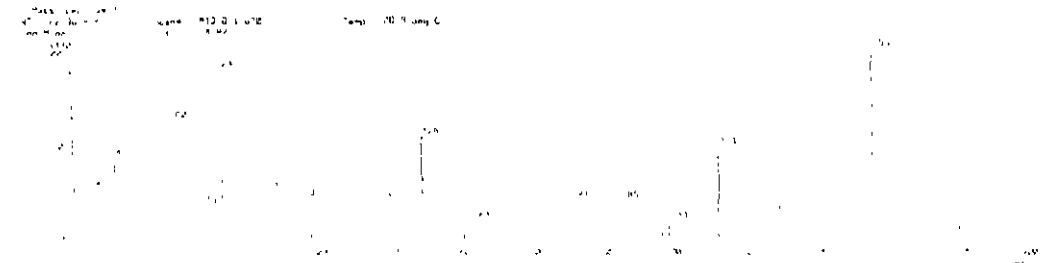
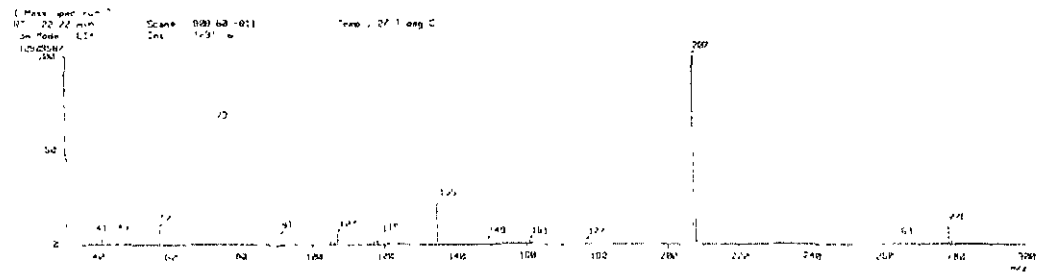
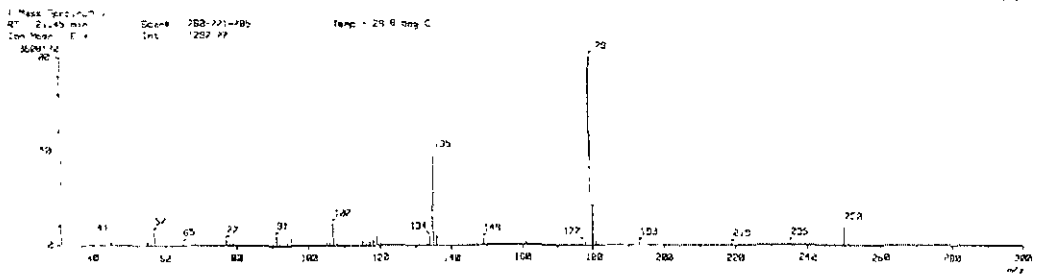
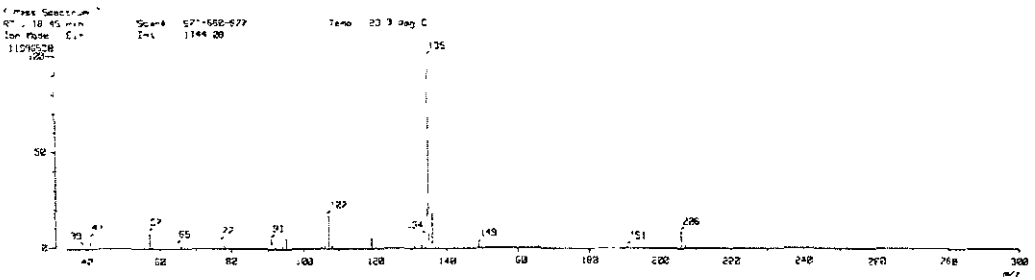
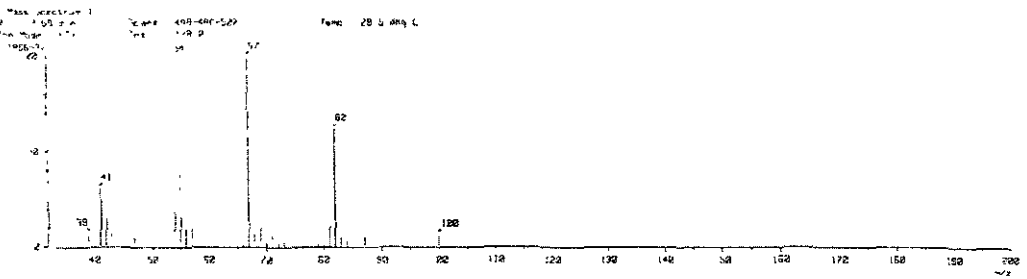
Tabla A.2 Comparación de costos de algunos métodos de remediación¹

Método	Costo (Dólares por tonelada)
Lavado de Suelos	540 - 1190 en una unidad móvil
Tratamiento Térmico	540 - 2700
Incineración	2700 - 5400
Ventilación de Suelos	320 - 650
Biorremediación	320 - 1080
Estabilización / Solidificación	1080 - 2160
Confinamiento	270 - 1080

C. ANÁLISIS DE "POLARES EN COLUMNA" POR CG-IE

En la siguiente figura se presenta en primer lugar el cromatograma de la fracción denominada "polares en columna", seguida de los espectros de masas de los compuestos merados en el cromatograma.





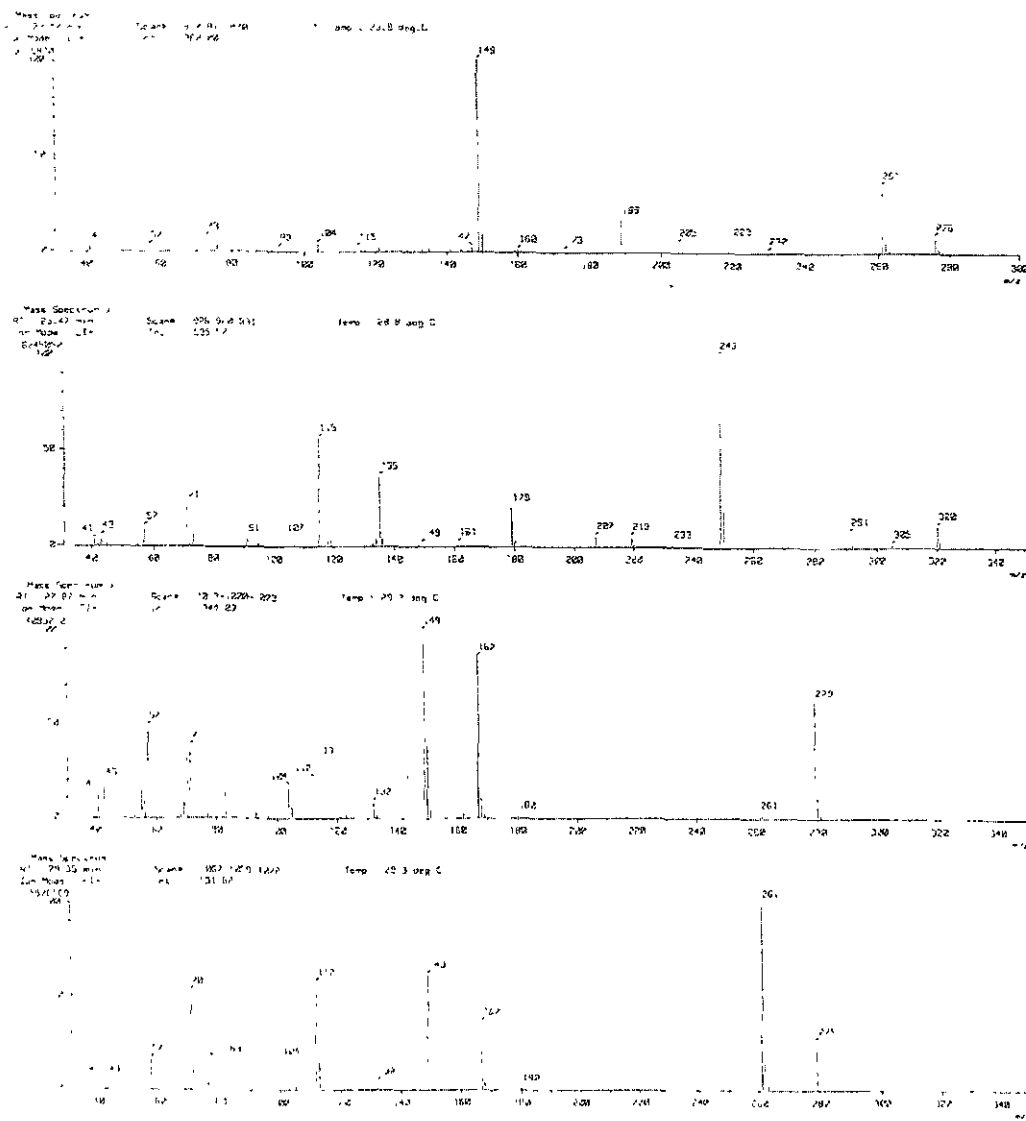


Fig. A.1. CG-EM de IE para la fracción "polares en columna"