



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Mineralización de Hidrocarburos
Poliaromáticos del Petróleo con
Superoxidante.**

T E S I S

Que para obtener el Título de

Químico Farmacéutico Biólogo

P R E S E N T A

Joel Ariel Valencia Flores.

MÉXICO, D.F. 2008



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

Presidente	Prof. Jesús González Pérez
Vocal	Prof. Rodolfo Torres Barrera
Secretario	Prof. Felipe Vázquez Gutiérrez
1er. Suplente	Prof. Víctor Manuel Luna Pabello
2do. Suplente	Profa. Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

Lugar donde se desarrolló este trabajo:

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.
Laboratorio de Físicoquímica Marina.

Asesor del tema:

Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez

Firma

Sustentante:

Joel Ariel Valencia Flores

Firma

Dedicatorias

A mis padres:

**Me pregunto, aunque tal vez conozca la respuesta,
Cómo es posible que existan gentes hechas, no más.
Para albergar en ellas ternura,
La protección; ese terrible y profundo sentido
Sólo don de los seres superiores-del amor;
Y la virtud tranquila. Y la lealtad por la vida.**

A Joaquín:

**Crece, que te crezcan los ojos y la risa.
Crece. Sé inmortal. Trabaja niño.
Cosa para querer. Pedacito de cosa
Para querer y ser querido
Se noble, se culto, se libre.**

Agradecimientos.

Al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez por darme la oportunidad de aprender y colaborar en este laboratorio.

A los ingenieros Edgar Pineda A. y Ma. Antonia Mendoza Campos por su amistad y colaboración en este trabajo experimental.

A toda la familia del laboratorio de fisicoquímica marina por el convivió diario y las experiencias vividas.

A todo lo que aprecio.

Índice Analítico

Capítulo 1

1.1 Objetivos.....1

Capítulo 2

2.1 Introducción.....2

Capítulo 3 Generalidades

3.1 Importancia del agua.....3
3.2 Hidrocarburos Poliaromáticos.....4
3.3 Propiedades Fisicoquímicas del Ferrato de Potasio.....9
3.4 Ferrato de Potasio como Superoxidante.....10
3.5 Ferrato de Potasio como Desinfectante.....10
3.6 Ferrato de Potasio como coagulante.....11
3.7 Historia del Ferrato de Potasio.....12
3.8 Métodos de Preparación.....13
3.9 Proceso Experimental para la síntesis de la sal.....14
3.10 Estabilidad de la Sal.....15
3.11 Características estructurales del Ferrato de Potasio.....15
3.12 Descomposición del Ferrato en solución acuosa.....16
3.13 Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.....19

Capítulo 4 Metodología

4.1 Síntesis de la sal.....22
4.2 Metodología de trabajo.....22
4.3 Porcentaje de recuperación.....24
4.4 Degradación de HAP's con respecto a distintas concentraciones de sal.....25
4.5 Degradación de HAP's con respecto al tiempo.....25

Capítulo 5 Resultados Experimentales

5.1 Rendimiento de la síntesis.....26
5.2 Pureza de la sal sintetizada.....26
5.3 Concentración de estándar preparado.....27
5.4 Porcentaje de recuperación.....28
5.5 Porcentaje de degradación con respecto a distintas concentraciones de sal...29
5.6 Grafica de resultados.....32
5.7 Degradación con respecto al tiempo.....32
5.8 Concentración Inicial.....34
5.9 Graficas de resultados.....35

Capítulo 6 Análisis de Resultados

6.1 Análisis de resultados.....40
6.2 Cinética química.....41
6.3 Posibles Reacciones con el Ferrato de Potasio.....44

Mineralización de Hidrocarburos Poliaromáticos del Petróleo con Superoxidante

Capitulo 7 Conclusiones y Recomendaciones	
7.1 Conclusiones y recomendaciones.....	46
Capitulo 8 Bibliografía.....	48

1.1 OBJETIVOS:

OBJETIVO GENERAL.

- Desarrollar la metodología experimental para determinar si la sal Superoxidante de Ferrato de Potasio mineraliza a hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- Obtener que concentración de Ferrato de Potasio en agua es la mejor para la oxidación de una mezcla de 13 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's).
- Proponer una constante cinética que demuestre la oxidación de la mezcla de HAP's con respecto al tiempo a temperatura y agitación constante.
- Proponer los primeros pasos del mecanismo de oxidación de los HAP's con esta sal.

Introducción.

El mayor desafío que enfrenta la humanidad en la edad moderna es la preservación del planeta. Por medio de su propio ingenio y las herramientas que han desarrollado durante siglos los seres humanos han encontrado muchas maneras de explotar la Tierra y sus recursos. El resultado ha sido una acumulación de riqueza y bienestar material para unos cuantos y una gran pobreza para la inmensa mayoría. La prosperidad medida principalmente en términos de bienestar material, ha cobrado un precio muy alto.

La degradación ambiental ha sido reconocida como uno de los principales problemas a nivel mundial, de ahí que es importante tomar medidas dirigidas principalmente a reducir la contaminación del agua y del aire.

La *Química* tiene un papel sumamente importante a desempeñar en la protección del ambiente, la *química ambiental* debe de ir más allá de simplemente detectar los problemas ambientales y explicar sus fenómenos. Debe llegar a soluciones de tales problemas y, sobre todo, encontrar las vías para evitarlo. Afortunadamente, una nueva área relacionada con la *química ambiental* se ha desarrollado desde mediados de los años 1990 que se dedica a reducir los riesgos de la química y a disminuir los efectos adversos de la práctica de la ciencia y la ingeniería química, esta es el área de la *química verde*, que se define como la aplicación de la ciencia y la manufactura química de una manera sostenible o sustentable, segura, no contaminante y que consuma cantidades mínimas de materiales y energía mientras se produce poco o ningún material de desecho.

Uno de los objetivos principales de la *química verde* es la reducción de contaminantes tanto como sea posible o, incluso eliminarlo, de ahí la importancia del *‘Ferrato de potasio’* como *tecnología verde*, ya que ha mostrado características que pocos compuestos tienen en el tratamiento de aguas contaminadas por diversos agentes, esta sal de hierro es un excelente oxidante, desinfectante y coagulante.

En el siguiente trabajo experimental hablaremos de la tecnología del *‘Ferrato de potasio’* que aunque no es nueva, ha dado respuesta a varios problemas en la contaminación del agua, nos enfocaremos a su síntesis, sus características fisicoquímicas y hablaremos de la metodología experimental utilizada para la mineralización, con esta sal, de *Hidrocarburos Poliaromáticos del petróleo* los cuales son uniones de anillos bencénicos como el naftaleno (2 anillos) antraceno y Fenantreno (3 anillos) Pireno (4 anillos) y Benzo-pireno (5 anillos) siendo, estos compuestos, muy peligrosos para la salud humana, ya que se ha encontrado que son sumamente cancerígenos, de ahí la importancia de este trabajo.

3.1 Importancia del agua.

El agua, H₂O es un compuesto químico asombroso, es como todos sabemos el verdadero medio de la vida.

Lo que hace tan especial al agua es su estructura molecular. Re cuérdese que el átomo de oxígeno en la molécula de agua tiene un octeto estable de electrones de valencia. Estos 8 electrones están agrupados en 4 pares. Dos de estos pares se comparten con los dos átomos de H en la molécula de agua y los otros dos son pares no compartidos. Los pares se repelen entre sí, colocándose alrededor de la superficie esférica de la molécula de agua de forma que se quedan tan alejados como sea posible.

Así, la primera característica significativa de la molécula de agua es que tiene una estructura arqueada con los dos átomos de H, uno en los lados opuestos del átomo de O, sino localizados en un ángulo algo mayor que un ángulo recto. Una segunda característica de la molécula de agua es que es un dipolo en el que el lado de la molécula en que se encuentra el átomo de O, está relativamente cargado más negativamente que el lado con los dos átomos de H dando esto, que las moléculas de agua en fase líquida o sólida estén conectadas entre sí por *puentes de hidrógeno* los cuales tiene profundo efecto en las propiedades del agua como solvente.

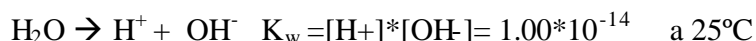
Así el agua tiene varias propiedades importantes que son cruciales en su papel como disolvente, como medio de vida, en el comportamiento ambiental y en usos industriales, basadas en las siguientes características de su molécula:

- La asimetría de la molécula
- Su naturaleza polar
- La capacidad de formar enlaces o puentes de hidrógeno

El agua es un disolvente excelente para varias sustancias, incluyendo las sales, ácidos, bases y sustancias que tiene átomos de H, O y N capaces de formar enlaces de hidrógeno. Posiblemente, la propiedad física más importante del agua es su comportamiento con el calor. El agua líquida tiene una capacidad calorífica de 4.184 joules por gramo por °C lo que significa que se requiere mucha energía calorífica para romper estos enlaces o puentes de hidrogeno, además el calor de fusión es muy alto 334 joules lo que significa que se requiere una cantidad de calor muy grande para separar las moléculas de agua.

El calor de vaporización del agua es de 2,258 J/g. lo que significa que se requieren 2259 joules de energía calorífica para vaporizar un gramo de agua líquida.

El agua se disocia según la reacción:



Dando según esta ecuación un pH= 7.

El agua es vital para la vida en el planeta de ahí, que tengamos que cuidar preservar y *restaurar* los grupos de este indispensable líquido.

3.2 Hidrocarburos Poliaromáticos.

Definición.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos formados por dos o más anillos aromáticos condensados, en donde algunos átomos de carbono son comunes a dos o tres anillos. Estas estructuras se denominan también sistemas de anillos fusionados. Los anillos pueden estar en línea recta, angulada o racimada. Además el término hidrocarburo indica que la molécula contiene solo carbono e hidrógeno, la estructura condensada más sencilla, formada por sólo dos anillos aromáticos es el *Naftaleno*. En la literatura sobre los HAPs se pueden encontrar muchas otras denominaciones, como APN (aromáticos polinucleares), CAP (compuestos aromáticos policíclicos). Entre los HAPs se encuentran cientos de compuestos que han sido objeto de gran atención por ser mucho de ellos cancerígenos, especialmente los HAPs que contienen entre cuatro y seis anillos aromáticos (Jonathan Clayden. Organic Chemistry. Oxford University Press 2001).

Propiedades fisicoquímicas.

Los sistemas conjugados π -electrón de los HAPs son los responsables de su estabilidad química. Son sólidos o líquidos a temperatura ambiente y su volatilidad es muy pequeña. Dependiendo de su carácter aromático, los HAPs absorben luz ultravioleta produciendo un espectro característico. Son solubles en muchos disolventes orgánicos pero muy poco solubles en agua, tanto menos cuanto sea su peso molecular. Sin embargo, los detergentes y compuestos que forman emulsiones en el agua, o los HAPs adsorbidos en partículas en suspensión, pueden aumentar el contenido de HAPs en aguas residuales o naturales.

Formación y usos.

Los HAPs se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica que contiene carbono e hidrógeno. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para formar HAPs. La composición de los productos resultantes de la pirosíntesis depende del combustible, la temperatura y el tiempo de estancia en la zona de caldeo. Evidentemente los HAPs se liberan de la zona de combustión en forma de vapores.

Los HAPs pueden encontrarse casi en todas partes, en el aire, en la tierra y en el agua, procedente de fuentes naturales o antropogénicas. La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de HAPs. Otras emisiones proceden de la combustión de residuos y madera, así como de los vertidos de petróleo crudo o refinado que en si mismo contiene HAPs.

Los hidrocarburos Poliaromáticos se utilizan principalmente en la fabricación de colorantes y en síntesis química.

El antraceno se utiliza en la producción de antraquinona, una importante materia prima para la fabricación de colorantes, también se utiliza en la producción de fibras sintéticas, plásticos y monocristales.

El Fenantreno se emplea en la fabricación de colorantes y explosivos, en la investigación clínica y en la síntesis de fármacos.

El benzofurano se utiliza se utiliza en la fabricación de resinas, el flurantreno es un componente del asfalto derivado del alquitrán y del petróleo que se utiliza para recubrimiento de las tuberías.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en México.

No obstante que el mayor daño que provocan los HAP's esta dado por la contaminación atmosférica, en nuestro país los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran ampliamente distribuidos en los mares y áreas costeras, en ríos, suelos y sedimentos. La presencia de estos compuestos en organismos marinos y estas zonas ha sido atribuida principalmente a derrames petroleros, aunque también la biosíntesis, el transporte atmosférico, las descargas municipales e industriales, así como las descargas terrestres son fuentes de ellos.

En este caso la zona petrolera de México en la plataforma continental de Tabasco representa una de las zonas más afectadas por HAPs debida a la extracción de petróleo. En estas zonas se asientan varias plataformas marinas y existe además un intenso tráfico de buques-tanque petroleros incluyendo además el Puerto de Dos bocas (Tabasco) que tiene una capacidad de almacenamiento de 2 millones de barriles, por lo que es considerada como zona de alto riesgo por sus problemas de contaminación del petróleo.

Cuando ocurren derrames accidentales de petróleo los compuestos de bajo peso molecular generalmente se pierden por volatilización mientras que los HAPs de mayor peso molecular permanecen como remanentes, haciéndose de esta manera persistente en el ambiente.

A pesar de que esta región se encuentra bajo la presión de intensas actividades relacionadas con la industria petrolera y de tráfico marítimo es notable la ausencia del grupo de los naftalenos y sus derivados mono, di y trimetilados, los cuales son buenos indicadores de aportes recientes de petróleo crudo. La ausencia de estos compuestos puede ser resultado de solubilidad relativa, así como procesos de evaporación ocasionados por la intensa radiación solar y las altas temperaturas que predominan en la región.

Los HAPs más característicos reportados en esta zona son aquellos conformados por 3 y 4 anillos bencénicos como los antracenos, fluorantenos, pirenos, Benzo(a) antracenos y crisenos originados en esta zona por procesos de pirólisis principalmente de la quema de combustibles fósiles. Asimismo el fenantreno es uno de los compuestos más característicos

y abundantes de áreas donde haya contaminación por petróleo cuyas fuentes de origen son procesos pirolíticos y productos de desechos de la industria petrolera.

Las concentraciones de HAP's obtenidas en estudios son mayores que las reportadas para sedimentos del Golfo Árabe.

También se reporta altas concentraciones de hidrocarburos policíclicos en las lagunas del Carmen-Machona y Mecoaacán debidas ha un derrames de l pozo Ixtoc y que aun no se ha solucionado el problema.

Los HAP's liberados a ecosistemas constituyen un grave problema porque contaminan fuentes de agua y suelos ocasionando un gran impacto ecológico en virtud de los efectos tóxicos que ejercen sobre los seres vivos.

De ahí la importancia de llevar tecnologías que solucionen los problemas causados por la zona petrolera y la actividad humana en estas zonas.

Estructuras y características químicas

Tabla 3.1 Algunas estructuras y características fisicoquímicas de HAP's encontrados en el petróleo.

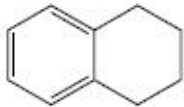
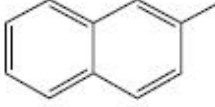
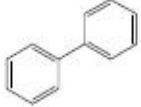
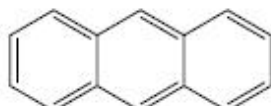
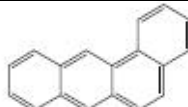

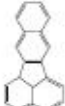
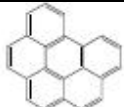
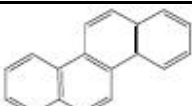

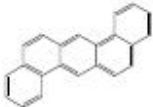
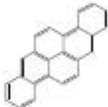
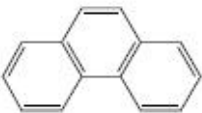
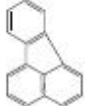
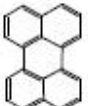

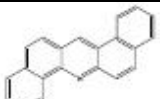
Nombre	Estructura	Peso molecular (g/mol)	P. fusión °C	P. ebullición °C	Solubilidad en agua
Naftaleno		128.16	80.2	212.9	insoluble
Metilnaftaleno		142.4		244	insoluble
Bifenilo		154.20	69	256	insoluble
Antraceno		178.22	218	342	insoluble
Benzo(a)antraceno		228.3	162	400	0.014mg/litro
Benzo(b)fluoranteno		252.3		168	insoluble
Benzo(k)fluoranteno		252.3	217	480	insoluble
Benzo(ghi)perileno		276.3	277	550	insoluble
Criseno		228.28	256	448	insoluble
Benzo(ghi)fluoranteno		252.3	284	498	Insoluble
Dibenzo(a,h)antraceno		278.33	266	524	insoluble

Tabla 3.1 continuación.

Nombre	Estructura	Peso molecular	p.de fusión	p.de ebullición	solubilidad
Dibenzo(a,h)pireno		302.38	308		insoluble
Fenantreno		178.22 g/mol	101 °C	340 °C	insoluble
Fluoranteno		202.2	111	375	insoluble
Perileno		260.2	176	420	insoluble
Pireno		202.2	156	393	insoluble
Dibenzo(a,h)acridina		279.35	228		insoluble

Propiedades cancerígenas

En 1775 el médico inglés Sir Percival Pott describió por primera vez un cáncer asociado a una profesión, describió el cáncer de escroto de los deshollinadores con su prolongada exposición a alquitrán y hollín en pésimas condiciones de higiene personal. Cien años después se describió el cáncer de piel en trabajadores expuestos a alquitrán y aceites. En 1933 se demostró que un hidrocarburo aromático cíclico aislado del alquitrán de la hulla era cancerígeno resultó ser el benzo(a) pireno. Se sabe que algunos de su metabolitos principalmente el 7,8-dio1-9.10-epóxido causa cáncer. Hay dos potentes esteroisómeros de este metabolito, de los cuales son potentes mutágenos y presumiblemente pueden causar cáncer.

Se sabe que muchos HAPs al estar en contacto con la piel provocan dermatitis severas además que pueden absorberse por la piel y provocar problemas en órganos importantes como hígado, sistema respiratorio, sistema nervioso central (SNC) , sistema inmune,

riñones provocando náuseas, vómitos, mareos y con exposiciones frecuentes daño hepático y renal provocando cáncer.

3.3 Propiedades Fisicoquímicas de Ferrato de Potasio.

Formula Química: K_2FeO_4

Estado Físico: sal de color negra sólida.

Peso molecular: 198 g/mol.

Punto de Fusión: 400 °C

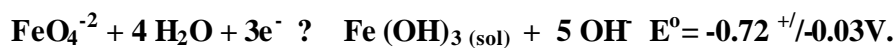
Energía libre de formación: -77 ± 2 Kcal/mol¹.

Entropía: 9 ± 4 e.u.

? $H_f^0 = -115 \pm 1$ Kcal/mol.

Potenciales de Reducción.

Sol. Básica



Sol. Ácida.

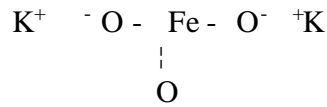


Contribución de peso molecular del hierro en la molécula: 28.2 %

Contribución del peso molecular del oxígeno en la molécula: 32.31 %

Contribución del peso molecular del Potasio en la molécula: 39.48 %.

Arreglo estructural.



3.4 Ferrato de Potasio como Superoxidante.

El ferrato de potasio (K_2FeO_4) es un poderoso agente oxidante, donde el Hierro tiene un estado de oxidación +6, este estado es inestable ya que el Hierro buscará estados de oxidación más estables como son +2 y +3, transfiriendo estos electrones a lo que tenga alrededor, el estado de oxidación final del hierro dependerá del oxígeno presente, el Fe^{6+} casi siempre se oxida finalmente hasta Fe^{3+} .

Estas características han permitido que en estudios recientes el ferrato de potasio se utilice como un efectivo agente oxidante de una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, como aldehídos, cetonas, aminas alifáticas y aromáticas, alcoholes secundarios, anilinas, compuestos orgánicos e inorgánicos del azufre.

Un ejemplo de esto es el trabajo presentado por Read, *et al.*, (2002) donde estudian la oxidación de tioles como el ácido 2-mercaptinicotínico a continuación se presenta la ecuación balanceada con respecto a los resultados encontrados:

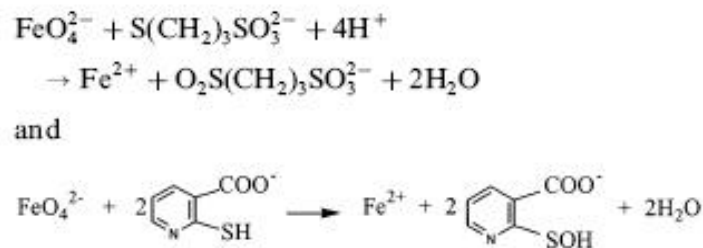
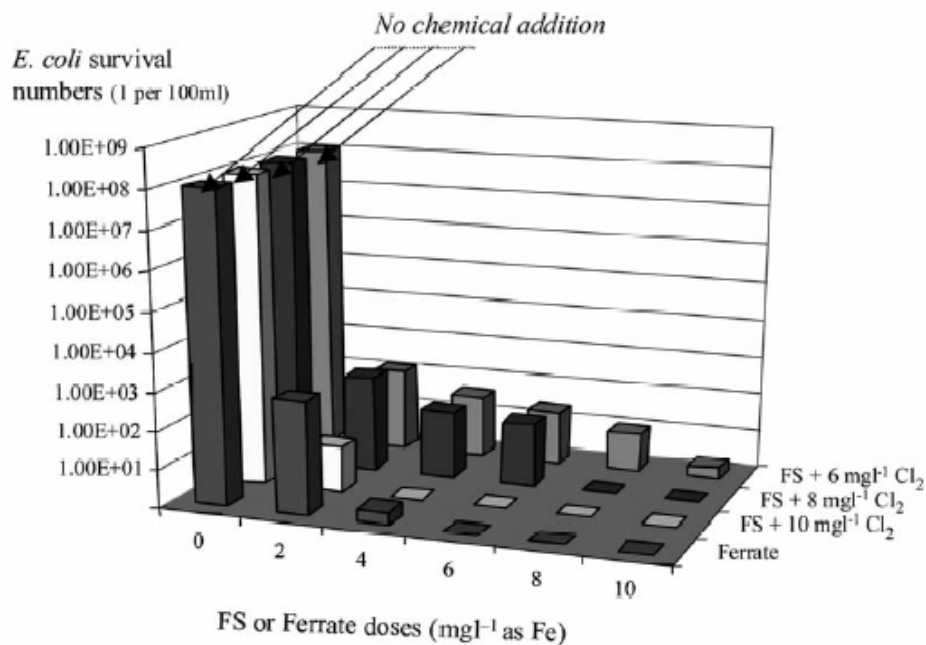


Figura 3.1 Oxidación del ácido 2-mercaptinicotínico con FeO_4^{2-}

3.5 Ferrato de Potasio como Desinfectante.

El ferrato de potasio es un compuesto que tiene excelentes propiedades desinfectantes oxidando virus, bacterias, algas, hongos y protozoos.

Jia-Quian Jiang, S Wang y A. Panagouloupoulos *et al.* En 2005 compararon esta sal de hierro con otros oxidantes utilizados como hipoclorito de sodio (NaOCl), y sulfato ferrico, siendo el Ferrato de potasio más efectivo que estas sales para inactivar bacterias como *Escherichia coliform.*



Grafica 3.1 Ferrato de potasio vs. Hipoclorito de sodio con sulfato ferrico.

En la grafica 1 se muestra la capacidad del ferrato de potasio como desinfectante versus hipoclorito de sodio con sulfato ferrico, teniendo el ferrato de potasio mejores resultados en la inhibición de esta bacteria en muestras biológicas.

3.6 Ferrato de Potasio como coagulante.

Una característica importante del ferrato de potasio es que permite la precipitación de partículas en suspensión, la sedimentación de la biomasa durante el tratamiento de aguas residuales es sumamente importante, ya que permite la agregación de partículas coloidales formando sedimento en el fondo y la clarificación del agua turbia.

Muchas investigaciones se han hecho al respecto de esta capacidad que tiene la sal, por citar un ejemplo Ma, y Liu *et al* en 2002 trabajaron con varios cuerpos de agua de la Republica Popular China encontrando que el ferrato junto con sulfato de aluminio son muy eficaces para disminuir la turbidez de aguas en algunos depósitos y ríos contaminados por materia orgánica y otros factores. (Fig 1 y Fig 3)

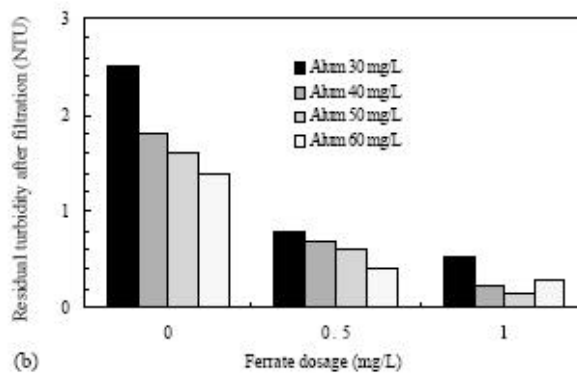


Figura 3.2 Influencia del ferrato de potasio en la turbidez del río Shi En China temperatura 20° C pH 7.5.

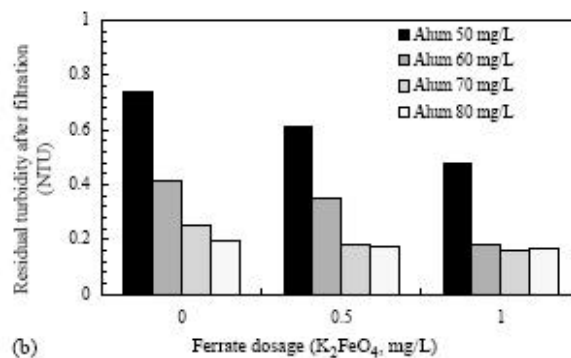


Figura 3.3 Efecto del ferrato de potasio en la turbidez del río Shongua En China temperatura 2° C pH 7.1.

Así, el Ferrato de potasio permite la **coagulación** lo que implica que esta sal, reduce las repulsiones electrostáticas de manera tal que favorecen la agregación de partículas

3.7 Historia del Ferrato de Potasio.

La historia del ferrato potasio no es nueva, nos remontaremos hasta el año de 1702, cuando el químico y físico alemán Geog Stahl observando masa fundida de la mezcla de salitre y limaduras de hierro disuelto en agua menciona que aparece un compuesto inestable de color púrpura que presumiblemente era esta sal.

En 1834 dos químicos ingleses Eckerberg y Becquerel calentaron una mezcla de potasa y sales de hierro observaron la misma sal color púrpura pero no fue sino hasta 1897 cuando describen detalladamente la preparación de ferrato de potasio, calentando sales de potasio y hierro.

Moecer escribe una descripción detallada de los ferratos y su química en 1897, describiendo tres tipos de síntesis de ferrato de potasio, una vía seca una vía electroquímica y una vía húmeda.

3.8 Métodos de preparación.

Método Electroquímico. Es un método con una eficiencia mayor al 73.2% y una pureza de la sal 95.3%-98% se usa una barra con 0.08% C, 0.05% Si, 0.35% Mn, 0.045% P, 0.05% S y el resto del ánodo es hierro, utilizando como electrolito KOH/NaOH y temperaturas mayores de 50°C.

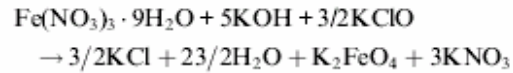
La reacción es la siguiente:



Método Seco. Se usan varias sales que contengan óxidos de hierro calentándolas en condiciones alcalinas con flujo de oxígeno.

Método Húmedo. Es el método que utilizamos en la síntesis de la sal. se utiliza cloro gaseoso y el Fe (III) es llevado a Fe (VI) con una súper base. Este método se describirá a continuación.

En 1951 Thompson *et al.* Describe la preparación de este método donde el Ferrato de potasio es sintetizado de acuerdo a la siguiente reacción.

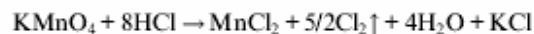


Este método da un rendimiento del 70% y una pureza reportada del 99%. El K_2FeO_4 es preparado por la oxidación del nitrato ferrico con hipoclorito, los principales reactivos químicos utilizados son: Nitrato ferrico como reactivo limitante, hidróxido de potasio y permanganato de potasio. Las soluciones son preparadas con agua previamente destilada y pasada en un sistema purificador 18 M? Mili-Q.

3.9 Proceso experimental para la síntesis de la Sal.

85 mililitros de Acido Clorhídrico al 37% se hace reaccionar agregándole muy lentamente 13.5 gramos de permanganato de potasio (KMnO_4) para producir Cloro (Cl_2 ?).

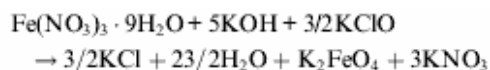
El cloro es atrapado en una solución preenfriada de KOH (30 gramos de KOH en 50 mililitros de agua 18 M?) agitando esta solución por más de dos horas para que todo el cloro que se desprende de la reacción de permanganato de potasio con HCl sea atrapado en la solución de KOH.



El precipitado de esta reacción es KCl el cual es removido por filtración al vacío usando un papel prefiltro GF/C, obteniendo una solución de color verde amarillenta altamente alcalina de hipoclorito de potasio.



Esta solución va ser mantenida en baño de hielo ($= 5^\circ \text{C}$) y agitación constante durante una hora mientras se le agrega 18.5 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ previamente pulverizado.



En estas condiciones el ión Fe (III) va ser rápidamente oxidado a ión Fe (VI) dando una solución de color negro púrpura, adicionando en las mismas condiciones de temperatura 15 gramos de KOH durante 20 minutos de agitación, la solución se mantiene durante cuarenta minutos en reposo sin variar las condiciones de temperatura.

Después de los cuarenta minutos esta solución va ser decantada en un filtro de vidrio (P-O) donde el filtrado va ser descartado y el precipitado será lavado seis veces con 25 mililitros de una solución acuosa de KOH 1 Molar fría.

El filtrado de los lavados será recolectado y se le adicionará 150 mililitros de una solución saturada de KOH dejando esta solución en reposo durante 15 minutos a una temperatura = 5° C. La solución será decantada inicialmente en un filtro de vidrio (P-3) seguida de un doble filtrado con papel GF/A (Whatman Ø 70 mm). El precipitado se lavará con n-hexano (cuatro veces × 25 mililitros), n-pentano (cuatro veces × 25 mililitros), metanol (cuatro veces × 10 mililitros) y éter di etílico (dos veces × 10 mililitros). El producto final es el ferrato de potasio, esta sal reacciona rápidamente

con la humedad del ambiente por eso es importante que después de su obtención sea recolectada en un desecador con vacío.



Figura 3.4. K_2FeO_4 sintetizado y guardado en frasco color ámbar

3.10 Estabilidad de la sal.

Se ha determinado la estabilidad de la sal en soluciones acuosas preparando una solución de ferrato de potasio en agua desionizada y destilada para obtener una concentración de 0.25 mM y 0.51 mM, los valores de pH serán controlados con

diferentes tipos de buffers. Estos son ortofosfato de di-sodio hidratado y ortofosfato de di-sodio di-hidratado para pH 7.1 y 8.0, y tetraborato de disodio decahidratado y hidróxido de sodio para pH 9.0, pH 9.2, pH 9.4, pH 10.3 y pH 11.9. La descomposición de Fe (VI) es monitoreada determinando la concentración de Fe (VI) a diferentes intervalos de tiempo. Estos estudios fueron realizados para ver la descomposición de la sal a diferentes valores de pH.

3.11 Características del ferrato de potasio

El ferrato de potasio es isomorfo con sales como K_2SO_4 y K_2MnO_4 , en su forma sólida tiene una estructura cristalina tetraédrica, para determinar las características del ferrato de potasio se analizaron tres muestras con diferente pureza en XRD (difracción de rayos x) observando que la muestra con mayor pureza tiene un pico mas grande. (Fig. 4)

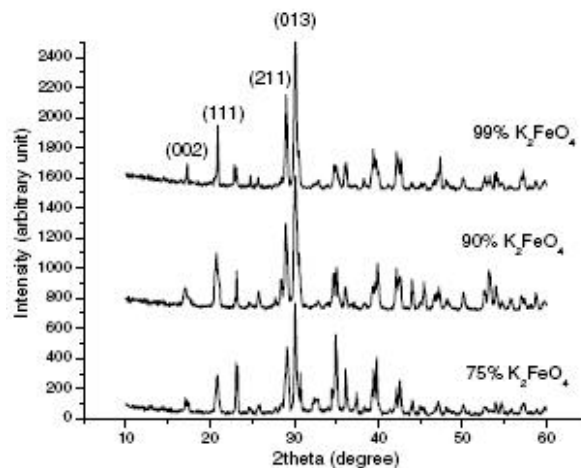


Figura 3.5 XRD de tres muestras de K_2FeO_4 .

Los resultados arrojan que tiene una estructura geométrica con un grupo espacial D_{2h} ($Pnma$) y $a=7.705 \text{ \AA}$, $b=5.863 \text{ \AA}$ y $c=10.36 \text{ \AA}$ obteniendo la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Las concentraciones de ferrato de potasio en solución acuosa fueron determinadas por espectro de UV/vis preparando dos concentraciones una de 0.25mM y otra de 0.51mM, dando la máxima absorbancia en 510nm. (Fig. 2). La absorptividad molar en 510 nm ha

sido determinada previamente dando un coeficiente de $1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ por Bielski y Thomas (1987). (Fig. 5)

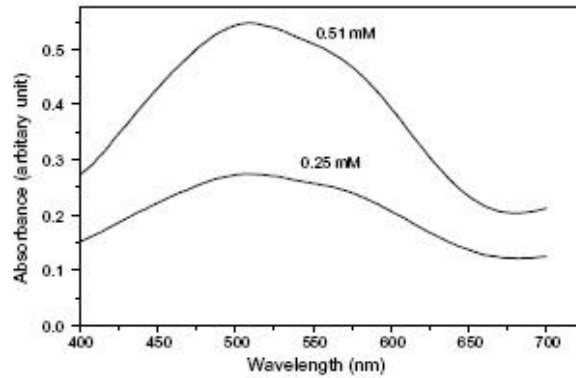


Figura 3.6 Espectros de UV/VIS de dos muestras.

3.12 Descomposición del ferrato en solución acuosa.

Se preparó una solución inicial de K_2FeO_4 de 0.25 mM donde los valores de pH irán de 7.1 a 11.9. Las concentraciones de Fe (VI) serán medidas por espectroscopia de UV/vis cada 30 segundos asumiendo que la ecuación para determinar la cinética de descomposición del K_2FeO_4 es $\frac{d[\text{FeO}_4^{2-}]}{dt} = k[\text{FeO}_4^{2-}]$. Los resultados experimentales fueron trazados en la (Fig. 6.)

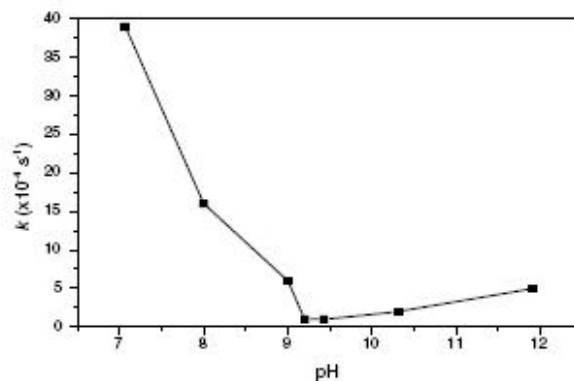


Figura 3.7 Constantes cinéticas K de Fe (VI) a diferentes pH's.

Las constantes cinéticas (**K**) fueron calculadas para cada valor de pH mostrados en la siguiente tabla. (Tabla 2)

Tabla 3.2 Constantes cinéticas para cada valor de pH.

Variation of kinetic constant (*k*) of Fe(VI) decomposition with pH

pH	<i>k</i> (s ⁻¹)
7.1	39 × 10 ⁻⁴
8.0	16 × 10 ⁻⁴
9.0	6 × 10 ⁻⁴
9.2	1 × 10 ⁻⁴
9.4	1 × 10 ⁻⁴
10.3	4 × 10 ⁻⁴
11.9	8 × 10 ⁻⁴

Las constantes de descomposición cinética mostradas en la grafica tres indican que el ión Fe (VI) es más estable en condiciones alcalinas fuertes en un rango de pH que va desde 9.2 hasta 9.4. Visualmente la descomposición del ferrato es acompañada por un marcado cambio de color en la solución que va de un color púrpura a un color amarillento y después café.

En condiciones ácidas el ferrato de potasio tiene un potencial de oxidación alto reduciendo por consiguiente de Fe (VI) a Fe (III) rápidamente. Para pH>10 el ferrato sigue diferentes pasos de reducción formando especies aniónicas Fe (OH)⁻⁴ y Fe (OH)⁻⁶ hasta Fe (OH)₃ sólido.

La descomposición de Fe (VI) en solución acuosa se da las siguientes formas dependiendo del pH mostradas a continuación.(Fig 7)

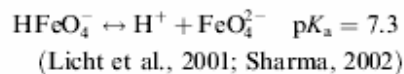
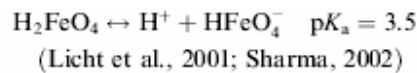
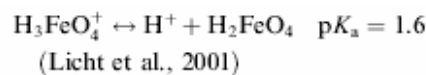


Figura 3.8 Ecuaciones de descomposición

Observando la fig. 8 la especie dominante en condiciones alcalinas es el ión FeO₄²⁻ y que en condiciones ácidas es HFeO₄⁻. Esto se debe a que el ión ferrato tiene un alto potencial de oxidación a bajo pH y que a pH básico entre 9 y 10 el estado de oxidación del FeO₄²⁻ es bajo dando estabilidad a la sal.

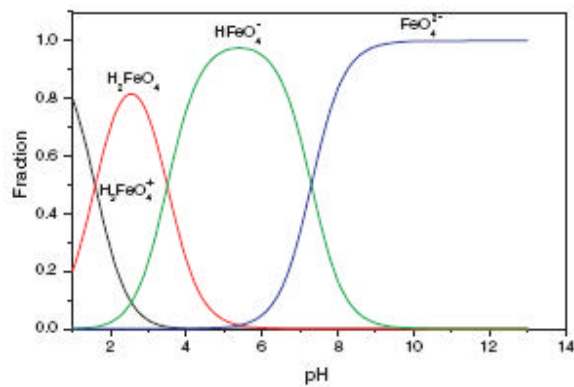
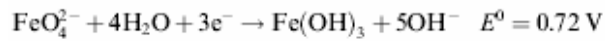
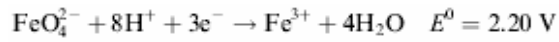


Fig 3.9 Variación de Fe (VI) con distintos valores de pH.

3.13 Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 salud, ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.

El límite Máximo Permisible es el valor o rango asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales.

Tabla 3.3 Criterios par a calidad del agua limites permisibles.

parámetros	Usos			
Unidades en miligramos/litro	1 Fuente de abastecimiento para uso publico urbano	2 Riego agrícola	3 Protección a la vida acuática: agua dulce incluye humedales	4 Protección a la vida acuática: agua costeras y estuarios.

Hidrocarburos aromáticos polinucleares	0.0001			0.1
Naftaleno			0.02	0.02

Definiciones

Toxicidad.- La propiedad de una sustancia o mezcla de sustancias de provocar efectos adversos en la salud o en los ecosistemas.

Toxicidad Ambiental.- La característica de una sustancia o mezcla de sustancias que ocasiona un desequilibrio ecológico.

Toxicidad Aguda.- El grado en el cual una sustancia o mezcla de sustancias puede provocar, en un corto periodo de tiempo o en una sola exposición, daños o la muerte de un organismo.

Toxicidad Crónica.- Es la propiedad de una sustancia o mezcla de sustancias de causar efectos dañinos a largo plazo en los organismos, generalmente a partir de exposiciones continuas o repetidas y que son capaces de producir efectos cancerígenos, teratogénicos o mutagénicos.

Tabla 3.4 Código de peligrosidad de residuos (CPR)

Características	Código de Peligrosidad de los Residuos (CPR)
Corrosividad	C
Reactividad	R
Explosividad	E
Toxicidad	T
Ambiental	Te
Aguda	Th
Crónica	Tt

Continuación Tabla 3.4

Inflamabilidad	I
Biológico-Infecioso	B

Tabla 3.5 Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica.

Residuo	CPR	Clave
GIRO 1: BENEFICIO DE METALES		
SOLUCION GASTADA PROVENIENTE DE LA LIXIVIACION ACIDA DE LOS LODOS/POLVOS DEL EQUIPO DE CONTROL DE EMISIONES EN LA FUNDICION SECUNDARIA DE PLOMO	(Tt)	E1/04
GIRO 2: PRODUCCION DE COQUE		

RESIDUOS QUE NO SE REINTEGREN AL PROCESO DE LA PRODUCCION DE COQUE Y QUE NO PUEDAN SER REUTILIZADOS	(Tt)	E2/01
GIRO 4: PETROLEO, GAS Y PETROQUIMICA		
LODOS DE LA SEPARACION PRIMARIA DE ACEITE/AGUA/SÓLIDOS DE LA REFINACION DEL PETROLEO-CUALQUIER LODO GENERADO POR SEPARACION GRAVITACIONAL DE ACEITE/AGUA/SÓLIDOS DURANTE EL ALMACENAMIENTO O TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE PROCESO Y AGUAS RESIDUALES ACEITOSAS DE ENFRIAMIENTO, DE REFINERIAS DE PETROLEO. TALES LODOS INCLUYEN, PERO NO SE LIMITAN, A AQUELLOS GENERADOS EN SEPARADORES DE ACEITE/AGUA/SÓLIDOS; TANQUES Y LAGUNAS DE CAPTACION; ZANJAS Y OTROS DISPOSITIVOS DE TRANSPORTE DE AGUA PLUVIAL, LODOS GENERADOS DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO SIN CONTACTO, DE UN SOLO PASO, SEGREGADAS PARA TRATAMIENTO DE OTROS PROCESOS O AGUAS DE ENFRIAMIENTO ACEITOSAS Y LODOS GENERADOS EN UNIDADES DE TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	(Tt)	E4/02
LODOS DE SEPARACION SECUNDARIA (EMULSIFICADOS) DE ACEITE/AGUA/SÓLIDOS. CUALQUIER LODO Y/O NATA GENERADO EN LA SEPARACION FISICA Y/O QUIMICA DE ACEITE/AGUA/SÓLIDOS DE AGUAS RESIDUALES DE PROCESO Y AGUAS RESIDUALES ACEITOSAS DE ENFRIAMIENTO DE LAS REFINERIAS DE PETROLEO. TALES RESIDUOS INCLUYEN, PERO NO SE LIMITAN A, TODOS LOS LODOS Y LAS NATAS GENERADAS EN: UNIDADES DE FLOTACION DE AIRE INDUCIDA, TANQUES Y LAGUNAS DE CAPTACION Y TODOS LOS LODOS GENERADOS EN UNIDADES DAF (FLOTACION CON AIRE DISUELTO). LODOS GENERADOS DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO SIN CONTACTO, DE UN SOLO PASO, SEGREGADAS PARA TRATAMIENTO DE OTROS PROCESOS O AGUAS DE ENFRIAMIENTO ACEITOSAS, LODOS Y NATAS GENERADOS EN UNIDADES DE TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	(Tt)	E4/03
LODOS DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE HIDROCARBUROS	(Tt)	E4/05
GIRO 6: PLAGUICIDAS Y HERBICIDAS		
LODOS DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN LA PRODUCCION DE CARBAMATOS, HERBICIDAS CLORADOS; PLAGUICIDAS ORGANO-HALOGENADOS; ORGANO-ARSENICALES; ORGANO-METALICOS Y ORGANO-FOSFORADOS	(Tt)	E6/01
GIRO 7: PRESERVACION DE LA MADERA		
LODOS SEDIMENTADOS Y SOLUCIONES GASTADAS GENERADOS EN LOS PROCESOS DE PRESERVACION DE LA MADERA	(Tt)	E7/01

Tabla 3.6 Clasificación de residuos peligrosos fuente no específica.

RESIDUALES DE PROCESO Y FORMULACIONES GASTADAS DE PROCESOS DE PRESERVACION DE LA MADERA EN PLANTAS QUE UTILICEN FORMULACIONES DE CREOSOTA, EXCEPTO AQUELLOS QUE NO HAYAN ESTADO EN CONTACTO CON CONTAMINANTES DE PROCESO	(Tt)	NE 18
--	------	-------

Tabla 3.7 Clasificación de Residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)

Nombre	CPR
Benzo(a)antraceno	(Tt)
Benzo(a)pireno	(Tt)
Benzo(c)acridina	(Tt)
Criseno	(Tt)
Dibenz[a,h]antraceno	(Tt)
Dibenzo[a,i]pireno	(Tt)

Fluoranteno	(Tt)
Indeno[1,2,3-cd]pireno	(Tt)
Naftaleno	(Tt)

Tabla 3.8 Bases para listar Residuos Peligroso por “Fuente Específica” y “Fuente no Específica”, en función de sus toxicidades ambiental, aguda o crónica.

Clave	Constituyentes por los que se listaron los residuos
E1/04	Plomo, benceno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, 3-metilclorantreno, 7,12-dimetilbenz(a)antraceno
E4/02	Benceno, benzo(a)pireno, criseno, plomo, cromo
E4/03	Benceno, benzo(a)pireno, criseno, plomo, cromo
E4/05	Plomo, benceno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, 3-metilclorantreno, 7,12-dimetilbenz(a)antraceno.
E2/01	Arsénico, benceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, cianuro, compuestos fenólicos, dibenz(a,h)antraceno, fenol, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno
E6/01	Arsénico, hexaclorociclopentadieno, creosota, criseno, naftaleno, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(a)antraceno, dibenz(a)antraceno, acenaftaleno tolueno, ésteres de ácidos fósforditioico y fósforotioico, forato, formaldehído, toxafeno
E7/01	Pentaclorofenol, fenol, 2-clorofenol, p-cloro-m-cresol, 2,4-dimetilfenil, 2,4-dinitrofenol, triclorofenoles, tetraclorofenoles, 2,4-dinitrofenol, creosota, criseno, naftaleno, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(a)antraceno, dibenz(a)antraceno, acenaftaleno
NE 18	Benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, arsénico, cromo

Como se observa, mucha de las fuentes de contaminación en agua por Hidrocarburos aromáticos policíclicos provienen de la industria petrolera y del trabajo con plomo, es importante mencionar que todos los HAP’s están clasificados como residuos con toxicidad crónica, de ahí su peligrosidad.

4.1 Síntesis de la sal.

El trabajo experimental comienza desde la síntesis de la sal ya que esta no se vende comercialmente, la síntesis es una modificación al método de Thomson, *et. al.* (1951) descrito en las generalidades de este trabajo escrito.

Ya obtenido el producto es importante guardarlo en un frasco color ámbar y contenerlo después en un desecador ya que la sal, por su alto número de oxidación, es bastante inestable reduciéndose de Fe^{6+} a Fe^{3+} esto se ve reflejado en la coloración de la sal que va de un color negro- púrpura a un color café cuando la sal se convierte en óxido de hierro.



Figura 4.1 K_2FeO_4 obtenido en el laboratorio.

Después de terminar la síntesis es necesario sacar el rendimiento y porcentaje de pureza de la sal obtenida, esto se discutirá más adelante en los resultados experimentales de este trabajo.

4.2 Metodología de trabajo.

A partir de un estándar comercial que contiene una mezcla de 13 hidrocarburos aromáticos policíclicos utilizados en el departamento de “Cromatografía” de este laboratorio para el análisis de diferentes muestras, se realizó una concentración de 5 ppm en una mezcla de acetona/metanol 1:1 (grado reactivo) ya que esta mezcla de solventes es soluble en el Buffer de Boratos pH 9 en el cual se va a trabajar.

Este buffer se prepara con 3.8 g de borato de sodio en un litro de agua, en dicho buffer el ferrato es más estable.

Para saber la concentración “real” con la cual se va a trabajar es necesario sacar el “porcentaje de recuperación” de nuestro estándar con la metodología descrita más adelante.

En general se trabaja con vasos de precipitados de 1 litro a los cuales se les agrega 500mL de buffer de boratos pH 9.

Se hacen las pruebas en un equipo de “Jarras” de seis compartimentos, se trabaja con paletas de vidrio ya que el acero es atacado por el ferrato, en todo el experimento se manejan 80 revoluciones por minuto (rpm).

Se realizaron extracciones en embudos de separación con diclorometano a volúmenes de 40:30:30 mL en cada extracción, se toma la fase orgánica recolectando en matraces Erlenmeyer, se agrega una pequeña cantidad de sulfato de sodio el cual atrapa los pequeños volúmenes de agua que se escapan de la extracción.

El volumen es traspasado a matraces bola, los cuales son colocados uno por uno en el rotavapor (baño María) a 40°C evaporando el disolvente, el restante se trasvasa a viales de 1mL llevando a sequedad con Nitrógeno.



Figura 4.2 Rotavapor utilizado.

Estos viales son analizados en equipo de “cromatografía de gases” para su lectura.

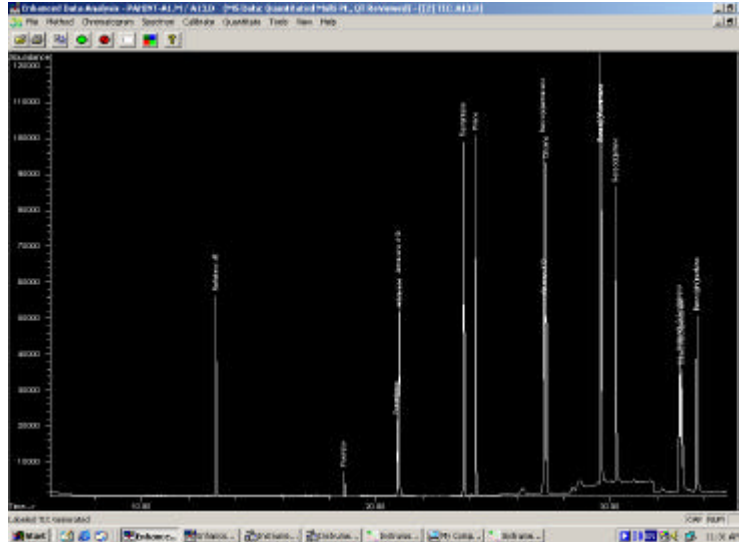


Figura 4.3 Cromatograma donde se ve los picos de la señal de los HAP's dependiendo su tiempo de retención.

Esta metodología se lleva durante todo el trabajo experimental.

4.3 Porcentaje de recuperación

Se trabajo con 6 vasos de precipitados agregándoles 500mL de buffer de boratos pH 9, a cuatro de ellos se les enriqueció con 100 μ L del estándar de HAP's para determinar el porcentaje de recuperación.

Se agitaron a 80 rpm, se hizo extracción de los dos primeros vasos con estándar a los 5 minutos utilizando la metodología descrita, a los otros cuatro vasos se les trato de la misma forma a las 2 ½ horas.

Dos de los vasos a los cuales no se les enriqueció con el estándar serán tratados como “Blancos” indicando si en la corrida hubo contaminación por otros factores.

Los otros dos vasos indicaran el porcentaje de recuperación a las 2 ½ horas, estos resultados se discutirán más adelante.

4.4 Degradación de HAP's con respecto a distintas concentraciones de K_2FeO_4 .

Es necesario saber la concentración “ideal” de K_2FeO_4 en buffer de boratos mediante la cual se mineralizan la mayoría de HAP's.

A los primeros 6 vasos de precipitados se les agregan 500mL de buffer de boratos pH 9 se enriquecieron con 100 μ L del estándar de HAP's, a dos no se les agregó la sal, a los demás vasos se les agregaron cantidades distintas de la sal K_2FeO_4 que van en la primera corrida de 0.5 g a 1.0 g, en la segunda corrida se agregaron 1.5 g, 2.0 g y 2.5g recordando que todo se hizo por duplicado para el manejo estadístico, todos fueron agitados a 80 rpm en el equipo de “Jarras”, todas las muestras fueron tratadas a las 2 ½ horas, se extrajeron utilizando la metodología descrita, las muestras fueron analizadas en equipo de “cromatografía de gases” los resultados se discutirán más adelante.

4.5 Degradación de HAP's con respecto al tiempo.

Ya conocida la concentración en la cual el ferrato de potasio actúa mejor en la mineralización de los HAP's, es necesario determinar los tiempos óptimos de degradación para proponer una ecuación que refleje la cinética química del método experimental.

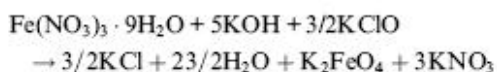
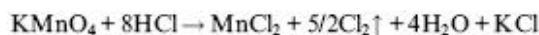
A 6 vasos de precipitados de 1 litro se les agregó 500 mL del buffer de Boratos pH 9 se enriquecieron después con 100 μ L del estándar de HAP's, a cuatro vasos se les agregó 2 g de K_2FeO_4 , todos fueron agitados a 80 rpm, se hicieron extracciones por duplicado desde los 5 minutos hasta los 30 minutos, en las siguientes corridas se hicieron extracciones cada media hora hasta las 2 ½ horas utilizando la misma metodología de extracción, las muestras fueron analizadas en cromatografía de gases.

Los dos vasos a los que no se les agregó la sal fueron tratados hasta las 2 ½ horas, servirán para ver la degradación conforme al tiempo.

Resultados experimentales.**5.1 Rendimiento de la síntesis.**Tabla 5.1. Peso molecular del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y K_2FeO_4

compuesto	Peso molecular en g/mol.
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	404
K_2FeO_4	198.04

Observando la reacción, el reactivo limitante es el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ teniendo una estequiometría 1:1 en la producción de K_2FeO_4 podemos sacar el rendimiento teórico de esta, por consiguiente.



18.5 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mol / 403.85 g = 0.0446 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2 \text{FeO}_4$

0.0446 mol $\text{K}_2 \text{FeO}_4$ * 198.05 g (K_2FeO_4) / mol = 8.83g K_2FeO_4

8.83 g es el 100 % del rendimiento teórico de la reacción, el rendimiento experimental reportado en artículo de *C. Li et al.* es del 50% al 70 % esto equivale a 6.18 g de $\text{K}_2 \text{FeO}_4$. Los resultados obtenidos en la síntesis de la sal fueron variados lográndose un rendimiento del 60 % en el laboratorio.

Fue necesario familiarizarse con la síntesis de la sal y en ese proceso fueron invertidos varios meses de trabajo.

5.2 Pureza de la sal sintetizada.

El método utilizado en la síntesis de la sal reporta una pureza del 99%, por consiguiente es necesario determinar la pureza de la sal sintetizada en el laboratorio por el mismo método que menciona el artículo de *C. Li et al.* el cual es vía espectrofotometría UV-VISIBLE.

Se preparó una solución de K_2FeO_4 0.25 mM en un matraz aforado de un litro, el espectrofotómetro se llevó a una longitud de onda de 510 nm llevando a una Absorbancia igual a cero con solución buffer de boratos pH 9, posteriormente se realizaron 10 lecturas de distintas soluciones de 0.25 mM de K_2FeO_4 sintetizado en el laboratorio.

Los resultados fueron los siguientes:

- | | |
|----------|-----------|
| 1) 0.266 | 6) 0.269 |
| 2) 0.259 | 7) 0.265 |
| 3) 0.278 | 8) 0.274 |
| 4) 0.264 | 9) 0.266 |
| 5) 0.265 | 10) 0.267 |

Los resultados de la concentración de K_2FeO_4 se obtuvieron con la ecuación de la ley de Beer –Lambert $A = \epsilon b c$ donde A es la absorbancia, c es la concentración, la longitud del trayecto óptico es b y la absorptividad molar es ϵ con un valor igual $1150 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ por lo tanto $c = A / \epsilon b$ obteniendo los siguientes resultados:

- | | |
|------------|-------------|
| 1)0.231 mM | 6) 0.233 mM |
| 2)0.225 mM | 7) 0.230 mM |
| 3)0.241 mM | 8) 0.238 mM |
| 4)0.229 mM | 9) 0.231 mM |
| 5)0.230 mM | 10)0.232 mM |

Los resultados de pureza son los siguientes utilizando una regla de tres:

0.25mM-----100%
0.231mM----- X.

- | | |
|-----------|-----------|
| 1) 92.4 % | 6) 93.2% |
| 2) 90 % | 7) 92% |
| 3) 96.4 % | 8) 95.2% |
| 4) 91.6% | 9) 92.4 % |
| 5) 92.0% | 10) 92.8% |

Como se observa el porcentaje de pureza es mayor del 90% aunque no se llega al reportado del 99 % esto se discutirá en el análisis de resultados.

5.3 Concentración del estándar preparado.

Se preparo una concentración de 5 ppm tomamos una alícuota de $100\mu\text{L}$ para saber la concentración real del estándar preparado.

Cálculos teóricos.

$$\frac{5 \mu\text{g}}{x} = \frac{1000 \mu\text{L}}{100 \mu\text{L}} \quad x = 0.5 \mu\text{g}.$$

$$(0.5 \mu\text{g}/\text{mL}) \times (1000 \text{ ng}/\mu\text{g}) = 500 \text{ ng}/\text{mL}.$$

La concentración real con la que se trabajo es el resultado del “porcentaje de recuperación.” a los 5 minutos y a las 2 ½ horas.

5.4 Porcentaje de recuperación.

Como el equipo de “Jarras” es un sistema abierto se calculo el porcentaje de recuperación de lo HAP's en Buffer de boratos pH 9, a 80 rpm con la técnica descrita. Los resultados fueron los siguientes.

A los 5 minutos.

Tabla 5.2. Resultados del “porcentaje de recuperación” por duplicado a los 5 minutos.

compuesto	C directa de equipo en ng/mL	Concentración ng/mL 5 min	Concentración ng/mL 5 min	Promedio	DST	C.V	% de recobro
Fluoreno	531.88	50.27	58.84	54.555	6.060	13.7198	10.26%
Fenantreno	583.72	140.82	148.92	144.870	5.728	10.06	24.82%
Antraceno	575.68	314.7	331.88	323.290	12.148	3.255	56.16%
Fluoranteno	559.56	392.68	405.53	399.105	9.086	2.7929	71.32%
Pireno	560.62	397.83	409.43	403.630	8.202	3.956	72.00%
Benzo(a)antraceno	545.05	469.2	479.46	474.330	7.255	2.088	87.03%
Criseno	590.26	455.84	463.37	459.605	5.325	1.2227	77.86%
Benzo(b)fluoranteno	516.32	510.11	503.42	506.765	4.731	2.797	98.15%
Benzo(k)fluoranteno	583.11	468.6	468.63	468.615	0.021	1.9714	80.36%
Benzo(a)pireno	548.44	517.14	515.55	516.345	1.124	5.3948	94.15%
Indeno(1,2,3-cd)pireno	469.95	538.31	535.02	536.665	2.326	2.0137	114.20%
Dibenzo(a,h)antraceno	493.19	500.31	503.81	502.060	2.475	3.347	101.80%
Benzo(ghi)perileno	527.65	500.84	498.05	499.445	1.973	1.125	94.65%

A las 2 ½ horas.

Tabla 5.3. Resultados del “porcentaje de recuperación” por duplicado a las 2 ½ horas

compuesto	C DIRECTA DE EQUIPO ng/mL	Concentración ng/mL 2.5 horas	Concentración ng/mL 2.5 horas	Promedio	DST	C.V	% de recobro
Fluoreno	531.88	25.91	19.02	22.465	4.872	21.687	4.22%
Fenantreno	583.72	71.61	71.42	71.515	0.134	0.188	12.25%
Antraceno	575.68	193.71	158.23	175.97	25.088	14.257	30.57%
Fluoranteno	559.56	330.63	305.67	318.15	17.649	5.548	56.86%
Pireno	560.62	343.66	324.48	334.07	13.562	4.060	59.59%
Benzo(a)antraceno	545.05	393.52	373.11	383.315	14.432	3.765	70.33%
Criseno	590.26	389.26	374.03	381.645	10.769	2.822	64.66%
Benzo(b)fluoranteno	516.32	468.73	446.92	457.825	15.422	3.369	88.67%
Benzo(a)pireno	548.44	393.83	361.56	377.695	22.818	6.041	68.87%
Indeno(1,2,3-cd)pireno	469.95	314.05	286.1	300.075	19.764	6.586	63.85%
Dibenzo(a,h)antraceno	493.19	220.57	192.12	206.345	20.117	9.749	41.84%
Benzo(ghi)perileno	527.65	371.05	359.06	365.055	8.478	2.322	69.19%

El sistema estuvo libre de contaminación por otros factores ya que los dos blancos no mostraron ninguna lectura en el equipo a las 2 1/2 horas de extracción.

5.5 Resultados de la degradación con respecto a distintas concentraciones de K_2FeO_4 .

Resultados.

Los resultados se hicieron por duplicado a distintas concentraciones de la sal, las extracciones se realizaron a las 2 1/2 horas.

0.1g de K_2FeO_4 .

Tabla 5.4. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 0.1 g de K_2FeO_4 .

COMPUESTOS	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	dst	C.V
Fluoreno	0.000	5.450	2.725	3.854	141.421
Fenantreno	170.810	180.380	175.595	6.767	3.854
Antraceno	156.930	156.850	156.890	0.057	0.036
Fluoranteno	380.200	376.460	378.330	2.645	0.699
Pireno	380.810	374.790	377.800	4.257	1.127
Benzo(a)antraceno	373.880	369.870	371.875	2.835	0.762
Criseno	393.400	395.660	394.530	1.598	0.405
Benzo(b)fluoranteno	341.680	329.710	335.695	8.464	2.521
Benzo(k)fluoranteno	359.830	340.200	350.015	13.881	3.966
Benzo(a)pireno	326.840	257.660	292.250	48.918	16.738
Indeno(1,2,3-cd)pireno	257.530	224.720	241.125	23.200	9.622
Dibenzo(a,h)antraceno	247.400	235.010	241.205	8.761	3.632
Benzo(ghi)perileno	293.710	278.360	286.035	10.854	3.795

0.5 g de K_2FeO_4 .

Tabla 5.5. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 0.5 g de K_2FeO_4 .

COMPUESTOS	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	dst	c.v
Fluoreno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fenantreno	93.940	92.080	93.010	1.315	1.414
Antraceno	88.230	78.390	83.310	6.958	8.352
Fluoranteno	343.070	315.410	329.240	19.559	5.941
Pireno	344.270	312.390	328.330	22.543	6.866
Benzo(a)antraceno	364.850	299.040	331.945	46.535	14.019
Criseno	388.280	325.440	356.860	44.435	12.452
Benzo(b)fluoranteno	321.920	233.890	277.905	62.247	22.399
Benzo(k)fluoranteno	335.560	241.120	288.340	66.779	23.160
Benzo(a)pireno	264.970	189.060	227.015	53.676	23.644
Indeno(1,2,3-cd)pireno	211.850	136.950	174.400	52.962	30.368
Dibenzo(a,h)antraceno	230.280	147.430	188.855	58.584	31.021
Benzo(ghi)perileno	268.210	180.670	224.440	61.900	27.580

1.0g de K₂FeO₄

Tabla 5.6. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 1.0 g de K₂FeO₄.

COMPUESTOS	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	dst	c.v
Fluoreno	0.710	0.000	0.355	0.502	141.421
Fenantreno	161.370	159.580	160.475	1.266	0.789
Antraceno	139.360	150.260	144.810	7.707	5.322
Fluoranteno	350.720	355.990	353.355	3.726	1.055
Pireno	346.660	349.230	347.945	1.817	0.522
Benzo(a)antraceno	308.390	325.300	316.845	11.957	3.774
Criseno	321.170	339.480	330.325	12.947	3.920
Benzo(b)fluoranteno	234.360	255.180	244.770	14.722	6.015
Benzo(k)fluoranteno	228.530	260.780	244.655	22.804	9.321
Benzo(a)pireno	172.570	233.700	203.135	43.225	21.279
Indeno(1,2,3-cd)pireno	107.050	136.870	121.960	21.086	17.289
Dibenzo(a,h)antraceno	81.310	121.730	101.520	28.581	28.153
Benzo(ghi)perileno	109.670	157.140	133.405	33.566	25.161

1.5 g de K₂FeO₄

Tabla 5.7. Resultados por duplicado de alícuota de HAP's con 1.5 g de K₂FeO₄.

COMPUESTOS	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	d.st	C.V
Fluoreno	19.120	0.000	9.560	13.520	141.421
Fenantreno	85.770	2.470	44.120	58.902	133.504
Antraceno	97.650	21.160	59.405	54.087	91.047
Fluoranteno	136.730	54.890	95.810	57.870	60.400
Pireno	141.340	61.810	101.575	56.236	55.364
Benzo(a)antraceno	103.220	99.000	101.110	2.984	2.951
Criseno	109.520	108.160	108.840	0.962	0.884
Benzo(b)fluoranteno	126.920	122.500	124.710	3.125	2.506
Benzo(k)fluoranteno	105.130	99.340	102.235	4.094	4.005
Benzo(a)pireno	97.180	92.190	94.685	3.528	3.727
Indeno(1,2,3-cd)pireno	68.080	59.190	63.635	6.286	9.878
Dibenzo(a,h)antraceno	42.940	37.910	40.425	3.557	8.798
Benzo(ghi)perileno	103.580	95.270	99.425	5.876	5.910

2.0 g de K₂FeO₄

Tabla 5.8. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.0 g de K₂FeO₄.

COMPUESTOS	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	dst	C.V
Fluoreno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fenantreno	0.000	0.880	0.440	0.622	141.421
Antraceno	8.630	17.040	12.835	5.947	46.332
Fluoranteno	20.130	45.170	32.650	17.706	54.230
Pireno	21.020	51.450	36.235	21.517	59.383
Benzo(a)antraceno	59.600	59.590	59.595	0.007	0.012
Criseno	68.330	68.290	68.310	0.028	0.041
Benzo(b)fluoranteno	75.190	74.880	75.035	0.219	0.292
Benzo(k)fluoranteno	63.470	62.640	63.055	0.587	0.931
Benzo(a)pireno	56.130	54.250	55.190	1.329	2.409
Indeno(1,2,3-cd)pireno	33.420	29.650	31.535	2.666	8.453
Dibenzo(a,h)antraceno	23.020	19.300	21.160	2.630	12.431
Benzo(ghi)perileno	58.160	55.830	56.995	1.648	2.891

2.5 g de K₂FeO₄Tabla 5.9. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.5 g de K₂FeO₄.

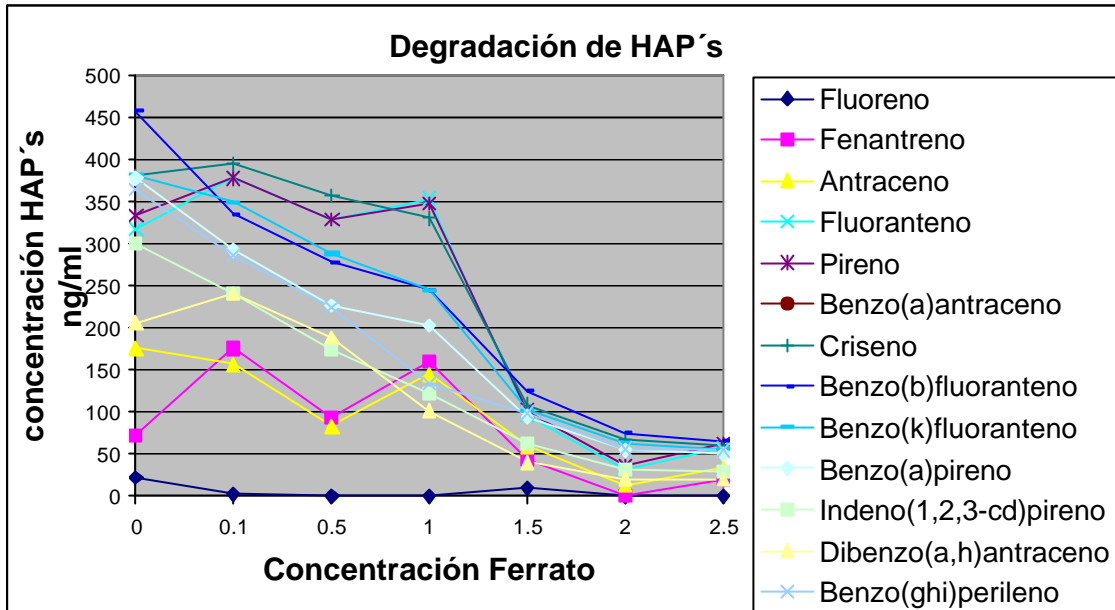
COMPUESTOS	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	d.st	C.V
Fluoreno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fenantreno	36.240	3.180	19.710	23.377	118.605
Antraceno	53.510	14.130	33.820	27.846	82.335
Fluoranteno	82.520	35.200	58.860	33.460	56.847
Pireno	86.160	40.070	63.115	32.591	51.637
Benzo(a)antraceno	59.720	45.110	52.415	10.331	19.710
Criseno	67.900	54.040	60.970	9.800	16.074
Benzo(b)fluoranteno	73.660	57.350	65.505	11.533	17.606
Benzo(k)fluoranteno	64.040	49.600	56.820	10.211	17.970
Benzo(a)pireno	56.100	43.380	49.740	8.994	18.083
Indeno(1,2,3-cd)pireno	34.840	25.530	30.185	6.583	21.809
Dibenzo(a,h)antraceno	22.730	17.520	20.125	3.684	18.306
Benzo(ghi)perileno	61.630	48.450	55.040	9.320	16.933

Tabla 5.10. Resultados totales (Promedios)

Concentración de ferrato.

COMPUESTO	Inicial	0.1 g	0.5 g	1.0 g	1.5 g	2.0 g	2.5 g
Fluoreno	22.465	2.725	0.000	0.355	9.560	0.000	0.000
Fenantreno	71.515	175.595	93.010	160.475	44.120	0.440	19.710
Antraceno	175.97	156.890	83.310	144.810	59.405	12.835	33.820
Fluoranteno	318.15	378.330	329.240	353.355	95.810	32.650	58.860
Pireno	334.07	377.800	328.330	347.945	101.575	36.235	63.115
Benzo(a)antraceno	383.315	371.875	331.945	316.845	101.110	59.595	52.415
Criseno	381.645	394.530	356.860	330.325	108.840	68.310	60.970
Benzo(b)fluoranteno	457.825	335.695	277.905	244.770	124.710	75.035	65.505
Benzo(k)fluoranteno	382.4	350.015	288.340	244.655	102.235	63.055	56.820
Benzo(a)pireno	377.695	292.250	227.015	203.135	94.685	55.190	49.740
Indeno(1,2,3-cd)pireno	300.075	241.125	174.400	121.960	63.635	31.535	30.185
Dibenzo(a,h)antraceno	206.345	241.205	188.855	101.520	40.425	21.160	20.125
Benzo(ghi)perileno	365.055	286.035	224.440	133.405	99.425	56.995	55.040

5.6. Gráfica 1 Resultados totales de degradación con distintas concentraciones de K₂FeO₄



5.7 Degradación con respecto al tiempo.

Ya conocida la concentración en la cual se degradan un mayor número de HAP's, es necesario conocer el tiempo óptimo de degradación y proponer una ecuación cinética. Para el mejor manejo de los resultados decidimos sacarle el logaritmo natural al promedio de las dos corridas.

30 minutos.

Tabla 5.11. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.0 g de sal a 30 minutos de extracción.

compuesto	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	log natural	Dst.	c.v
Fluoreno	78.430	0.000	39.215	3.669	55.458	141.421
Fenantreno	326.840	48.000	187.420	5.233	197.170	105.202
Antraceno	261.020	50.130	155.575	5.047	149.122	95.852
Fluoranteno	413.010	310.830	361.920	5.891	72.252	19.964
Pireno	405.950	315.860	360.905	5.889	63.703	17.651
Benzo(a)antraceno	350.850	341.890	346.370	5.848	6.336	1.829
Criseno	372.700	367.940	370.320	5.914	3.366	0.909
Benzo(b)fluoranteno	293.270	285.960	289.615	5.669	5.169	1.785
Benzo(k)fluoranteno	282.430	291.900	287.165	5.660	6.696	2.332
Benzo(a)pireno	238.370	231.310	234.840	5.459	4.992	2.126
Indeno(1,2,3-cd)pireno	162.430	152.930	157.680	5.061	6.718	4.260
Dibenzo(a,h)antraceno	153.590	153.050	153.320	5.033	0.382	0.249
Benzo(ghi)perileno	184.690	189.050	186.870	5.230	3.083	1.650

1.0 hora.

Tabla 5.12. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.0 g de sal a 1.0 de extracción.

compuesto	corrida 1 ng/mL	corrida 2 ng/mL	promedio ng/mL	log natural	dst	c.v
Fluoreno	0	0	0.000	0	0.000	0
Fenantreno	77.16	73.62	75.390	4.323	2.503	3.320
Antraceno	69.46	69.74	69.600	4.243	0.198	0.284
Fluoranteno	313.25	338.67	325.960	5.787	17.975	5.514
Pireno	314	337.86	325.930	5.787	16.872	5.176
Benzo(a)antraceno	335.53	356.72	346.125	5.847	14.984	4.329
Criseno	359.53	378.26	368.895	5.911	13.244	3.590
Benzo(b)fluoranteno	291.09	316.36	303.725	5.716	17.869	5.883
Benzo(k)fluoranteno	290.52	313.1	301.810	5.710	15.966	5.290
Benzo(a)pireno	206.65	247.61	227.130	5.426	28.963	12.752
Indeno(1,2,3-cd)pireno	173.81	183.18	178.495	5.185	6.626	3.712
Dibenzo(a,h)antraceno	179.03	184.51	181.770	5.203	3.875	2.132
Benzo(ghi)perileno	224.77	226	225.385	5.418	0.870	0.386

1 ½ horas.

Tabla 5.13. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.0g de sal a la 1 ½ de extracción.

compuestos	corrida 1	corrida 2	promedio ng/mL	log natural	Dst.	c.v
Fluoreno	0.000	0	0.000	0	0.000	0
Fenantreno	118.700	179.46	149.080	5.004	42.964	858.506
Antraceno	110.630	151.17	130.900	4.874	28.666	588.091
Fluoranteno	337.080	339.92	338.500	5.825	2.008	34.478
Pireno	338.250	336.12	337.185	5.821	1.506	25.876
Benzo(a)antraceno	314.630	296.19	305.410	5.722	13.039	227.889
Criseno	337.420	322.31	329.865	5.799	10.684	184.255
Benzo(b)fluoranteno	231.830	218.89	225.360	5.418	9.150	168.890
Benzo(k)fluoranteno	246.710	224.56	235.635	5.462	15.662	286.737
Benzo(a)pireno	205.670	174.29	189.980	5.247	22.189	422.896
Indeno(1,2,3-cd)pireno	115.140	96.99	106.065	4.664	12.834	275.168
Dibenzo(a,h)antraceno	98.110	78.49	88.300	4.481	13.873	309.624
Benzo(ghi)perileno	128.400	105.46	116.930	4.762	16.221	340.665

2.0 horas

Tabla 5.14. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.0 g a las 2.0 horas de extracción.

compuesto	corrida 1	corrida 2	promedio	log natural	dst	c.v
Fluoreno	0	54.51	27.255	3.305	38.544	141.421
Fenantreno	11.47	115.34	63.405	4.150	73.447	115.838
Antraceno	32.87	129.73	81.3	4.398	68.490	84.244
Fluoranteno	76.23	181.02	128.625	4.857	74.098	57.608
Pireno	81.07	184.68	132.875	4.889	73.263	55.137
Benzo(a)antraceno	131.49	135.09	133.29	4.893	2.546	1.910
Criseno	144.29	140.21	142.25	4.958	2.885	2.028
Benzo(b)fluoranteno	164.45	163.78	164.115	5.101	0.474	0.289
Benzo(k)fluoranteno	133.48	132.93	133.205	4.892	0.389	0.292
Benzo(a)pireno	120.18	123.49	121.835	4.803	2.341	1.921
Indeno(1,2,3-cd)pireno	73.32	83.82	78.57	4.364	7.425	9.450
Dibenzo(a,h)antraceno	42.98	52.78	47.88	3.869	6.930	14.473
Benzo(ghi)perileno	121.98	121.45	121.715	4.802	0.375	0.308

1 ½ horas

Tabla 5.15. Resultados por duplicado de la alícuota de HAP's con 2.0 g a las 2 ½ horas de extracción.

compuesto	corrida 1	corrida 2	promedio	log natural	Dst.	c.v
Fluoreno	0.000	0	0.000	0	0.000	0
Fenantreno	0.000	0	0.000	0	0.000	0
Antraceno	5.730	0	2.865	1.053	4.052	141.421
Fluoranteno	19.750	3.8	11.775	2.466	11.278	95.782
Pireno	22.220	3.66	12.940	2.560	13.124	101.421
Benzo(a)antraceno	29.560	22.89	26.225	3.267	4.716	17.984
Criseno	35.930	32.75	34.340	3.536	2.249	6.548
Benzo(b)fluoranteno	37.630	31.4	34.515	3.541	4.405	12.763
Benzo(k)fluoranteno	33.430	28.47	30.950	3.432	3.507	11.332
Benzo(a)pireno	29.710	23.44	26.575	3.280	4.434	16.683
Indeno(1,2,3-cd)pireno	16.550	10.35	13.450	2.599	4.384	32.595
Dibenzo(a,h)antraceno	14.520	9.45	11.985	2.484	3.585	29.913
Benzo(ghi)perileno	29.440	25.14	27.290	3.307	3.041	11.142

5.8 Concentración inicial.

Tabla 5.16 Concentración inicial del estándar de HAP's promedio de dos corridas

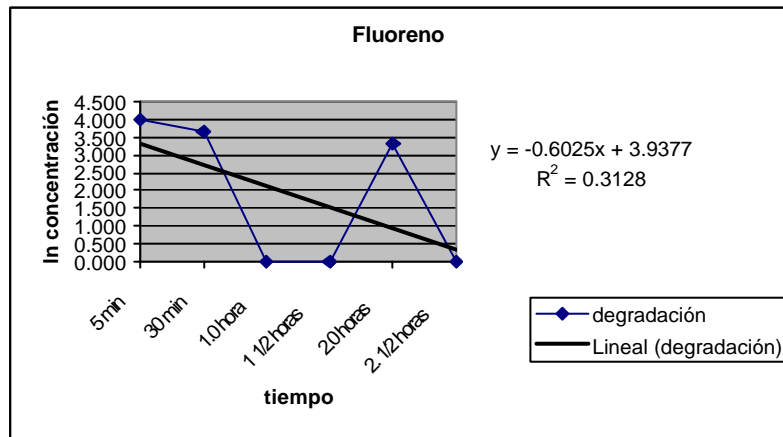
compuesto	ng/mL
Fluoreno	54.555
Fenantreno	144.870
Antraceno	323.290
Fluoranteno	399.105
Pireno	403.630
Benzo(a)antraceno	474.330
Criseno	459.605
Benzo(b)fluoranteno	506.765
Benzo(k)fluoranteno	468.615
Benzo(a)pireno	516.345
Indeno(1,2,3-cd)pireno	536.665
Dibenzo(a,h)antraceno	502.060
Benzo(ghi)perileno	499.445

Tabla 5.17. Resultados totales con **logaritmo natural**.
Logaritmo natural.

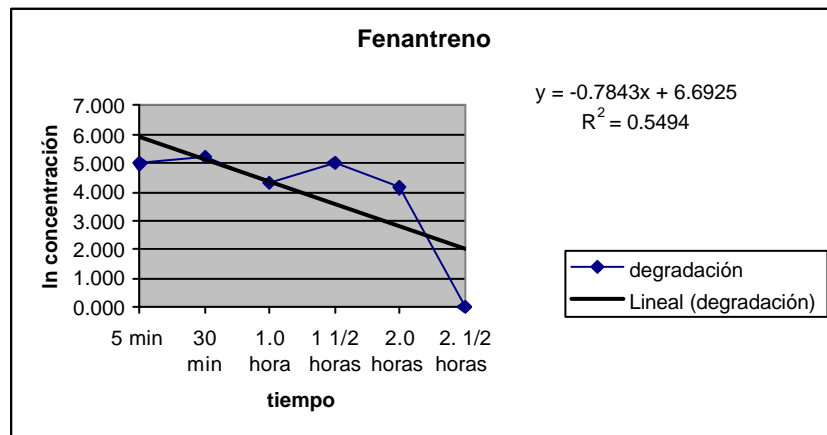
Compuesto	inicial (0.083 hora)	0.5 hora	1.0 hora	1.5 horas	2.0 horas	2.5 horas
Fluoreno	3.999	3.669	0.000	0.000	3.305	0.000
Fenantreno	4.976	5.233	4.323	5.004	4.150	0.000
Antraceno	5.779	5.047	4.243	4.874	4.398	1.053
Fluoranteno	5.989	5.891	5.787	5.825	4.857	2.466
Pireno	6.000	5.889	5.787	5.821	4.889	2.560
Benzo(a)antraceno	6.162	5.848	5.847	5.722	4.893	3.267
Criseno	6.130	5.914	5.911	5.799	4.958	3.536
Benzo(b)fluoranteno	6.228	5.669	5.716	5.418	5.101	3.541
Benzo(k)fluoranteno	6.150	5.660	5.710	5.462	4.892	3.432
Benzo(a)pireno	6.247	5.459	5.426	5.247	4.803	3.280
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6.285	5.061	5.185	4.664	4.364	2.599
Dibenzo(a,h)antraceno	6.219	5.033	5.203	4.481	3.869	2.484
Benzo(ghi)perileno	6.213	5.230	5.418	4.762	4.802	3.307

5.9 Gráficas de resultados.

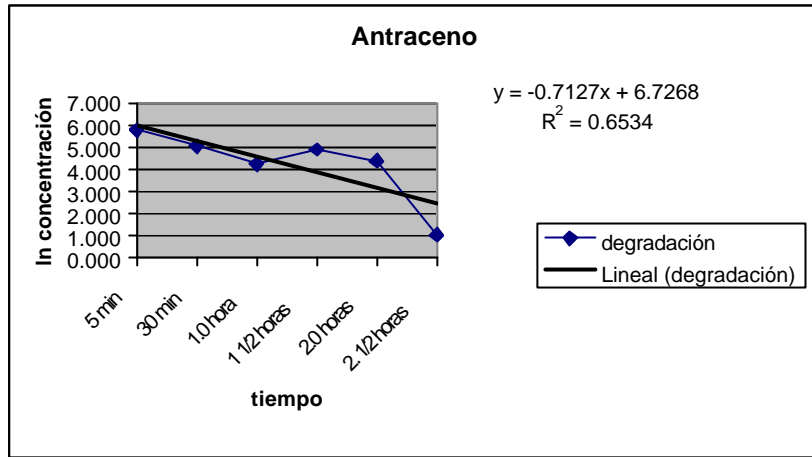
Gráfica 5.2. Degradación en base al tiempo del Fluoreno



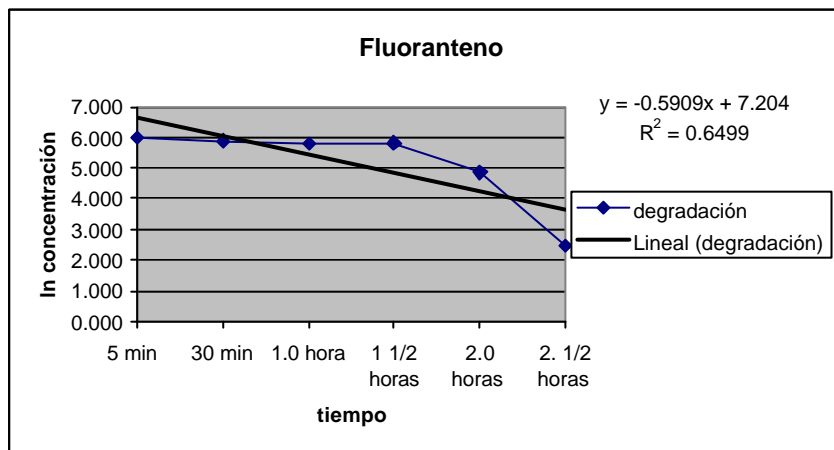
Gráfica 5.3. Degradación en base al tiempo del Fenantreno



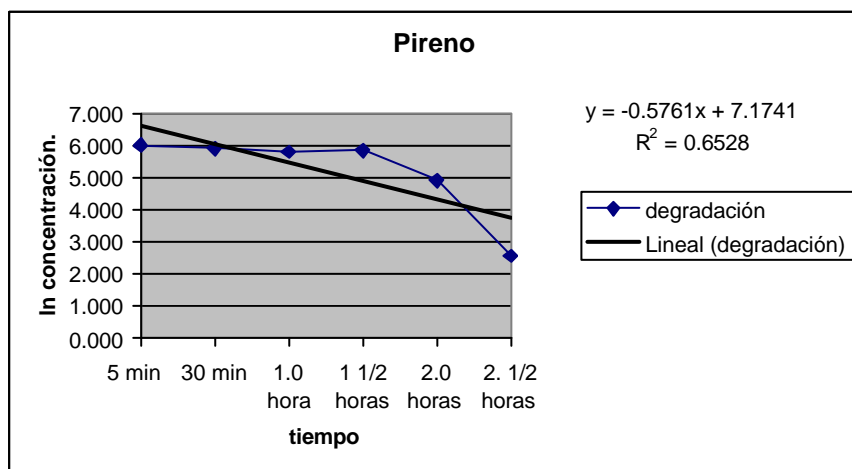
Gráfica 5.4. Degradación en base al tiempo del Antraceno



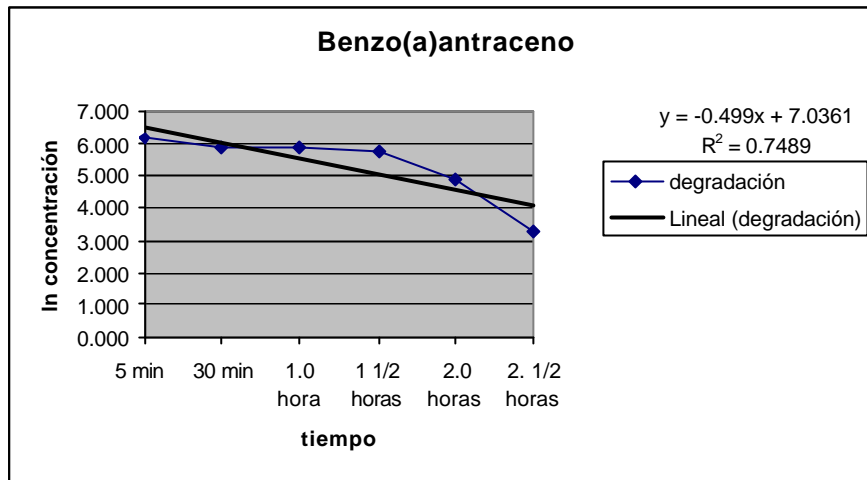
Gráfica 5.5. Degradación en base al tiempo del Fluoranteno



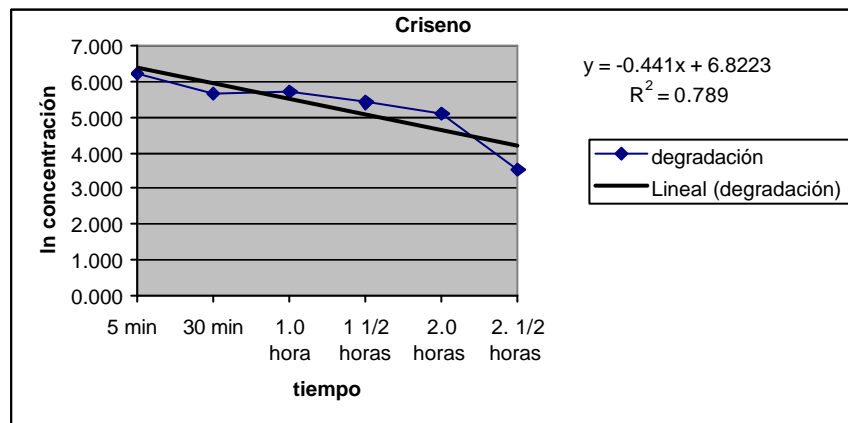
Gráfica 5.6. Degradación en base al tiempo del Pireno



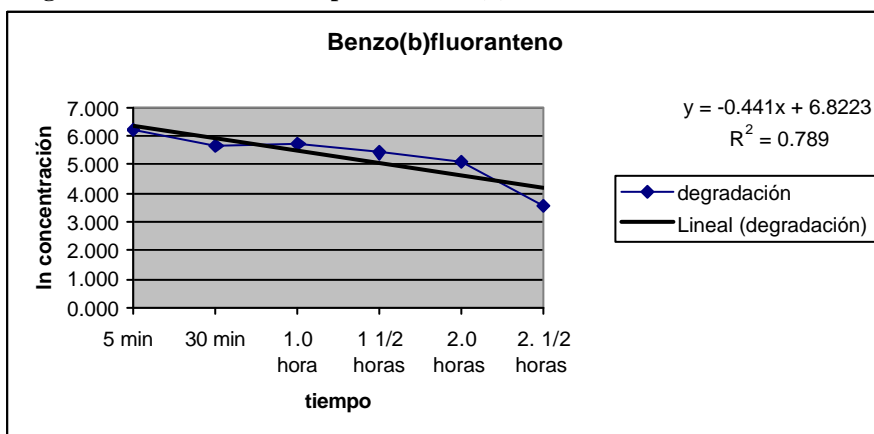
Gráfica 5.7. Degradación en base al tiempo del Benzo(a) antraceno



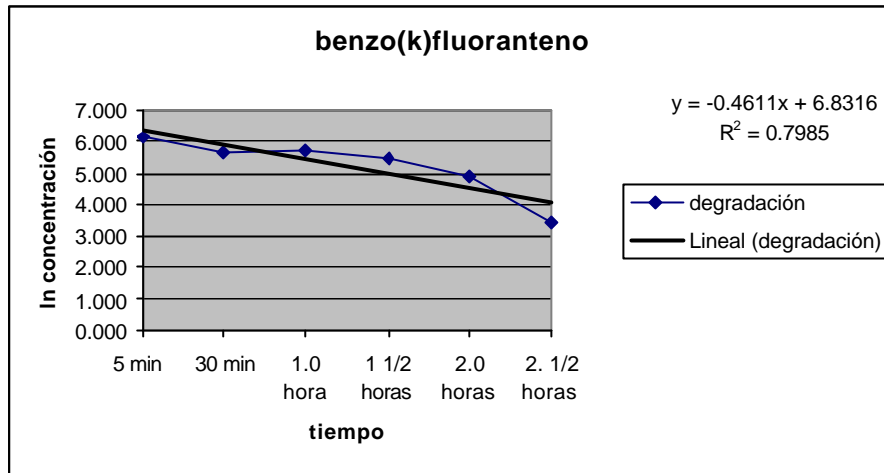
Gráfica 5.8. Degradación en base al tiempo del Criseno



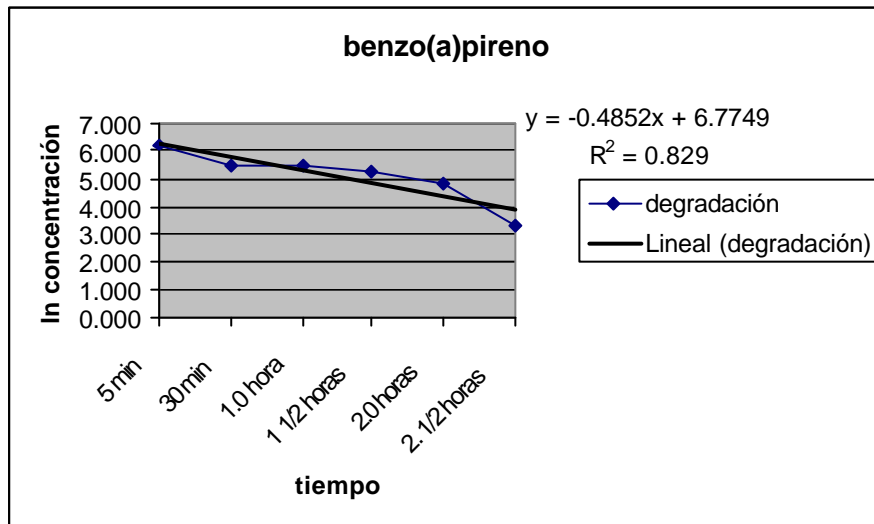
Gráfica 5.9. Degradación en base al tiempo del Benzo (b) fluoranteno



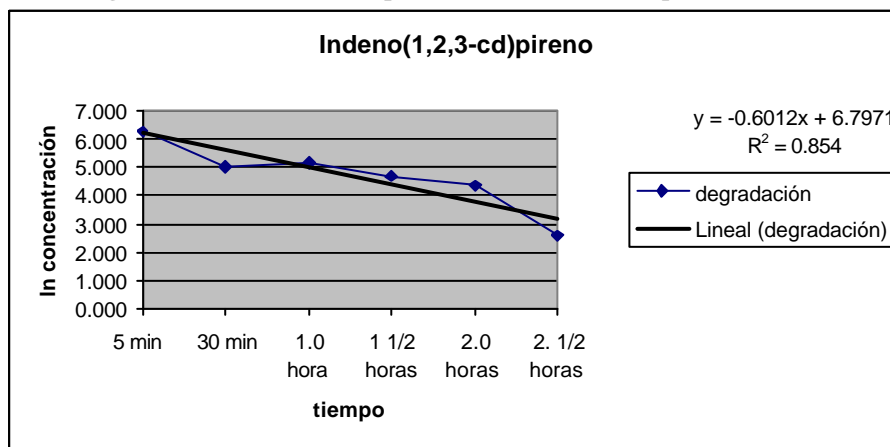
Gráfica 5.10. Degradación en base al tiempo del Benzo (k) fluoranteno



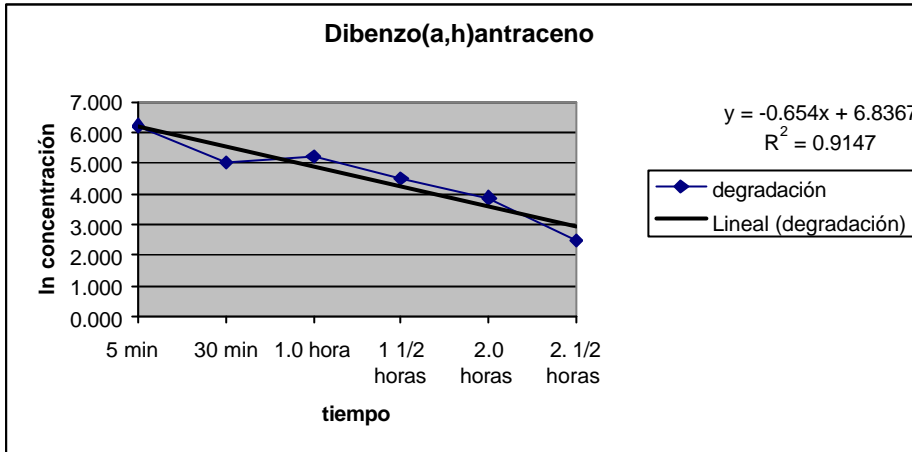
Gráfica 5.11. Degradación en base al tiempo del Benzo(a)pireno



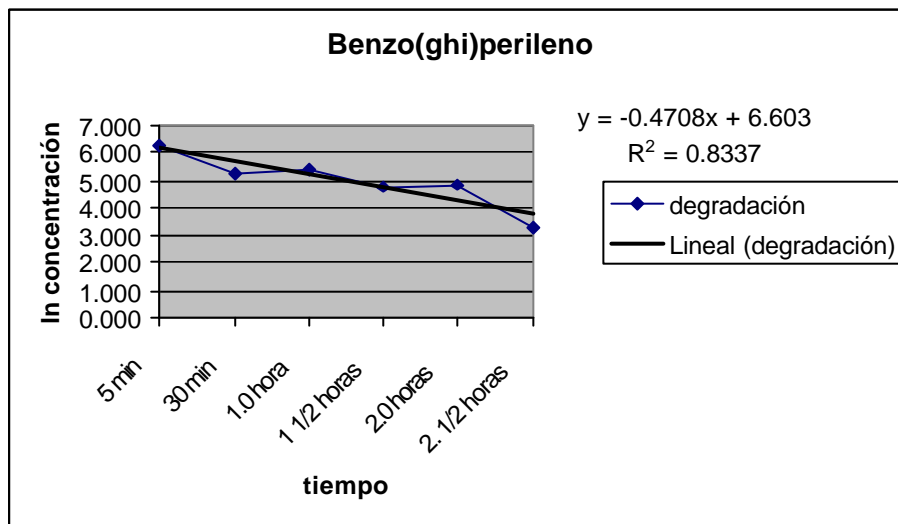
Gráfica 5.12. Degradación en base al tiempo del Indeno (1, 2,3-cd) pireno



Gráfica 5.13. Degradación en base al tiempo del Dibenzo(a, h) antraceno



Gráfica 5.14. Degradación en base al tiempo del Benzo (ghi) perileno



6.1 Análisis de Resultados.

Es importante mencionar que se dedicaron varios meses a optimizar la síntesis de la sal y calcular el porcentaje de pureza de esta, aunque el artículo *C. Li et al* reporta un rendimiento del 70 % nuestro rendimiento vario de un 40 % a un 60%, esto se debe a que el ión Ferrato FeO_4^{2-} es muy inestable por su alto numero de oxidación (Fe^{6+}) reduciéndose rápidamente a Fe^{3+} , por este motivo se tiene que trabajar rápida y cuidadosamente ya que el trabajo realizado en la síntesis se ve reflejado en la pureza de la sal obtenida .

El “**porcentaje de recuperación**” es sumamente importante ya que con este se sabe la concentración real con la que se esta trabajando, los resultados son variados entre los 5 minutos y las 2 ½ horas, recordemos que el equipo de “**Jarras**” es un sistema abierto que esta a agitación constante además que en la metodología experimental para la recuperación de los HAP’s hay varios “**puntos críticos**”, el primero seria el trasvasado de los vasos de precipitados de 1 litro a embudos de separación, el segundo recolectar y pasar a matraces bola para su evaporación en el rotavapor y finalmente, el tercero el paso a viales de 1 mL para su evaporación con nitrógeno y su posterior análisis en el equipo de cromatografía , en estos “**puntos críticos**” hay perdidas de HAP’s que se quedan en el material de vidrio, además que se están trabajando concentraciones muy bajas (del orden de partes por millón, ppm) haciendo más difícil su manejo.

Es importante conocer las pérdidas por estos factores para determinar realmente que concentración de HAP’s esta siendo atacada por el ferrato de potasio.

Ya obtenidos los resultados del “**porcentaje de recuperación**” se conoció la concentración de sal con la que hay una mayor degradación de HAP’s estos resultados se observan en la tabla 5.10 del capítulo 5. Observamos que la mayor degradación se da a los 2 gramos en 500mL. , es decir, una concentración 0.02 M de Ferrato de potasio K_2FeO_4 en buffer de boratos pH 9.

6.2 Cinética química.

Los resultados muestran que la mayoría de los compuestos siguen una degradación con respecto al tiempo, aunque esta no sea lineal

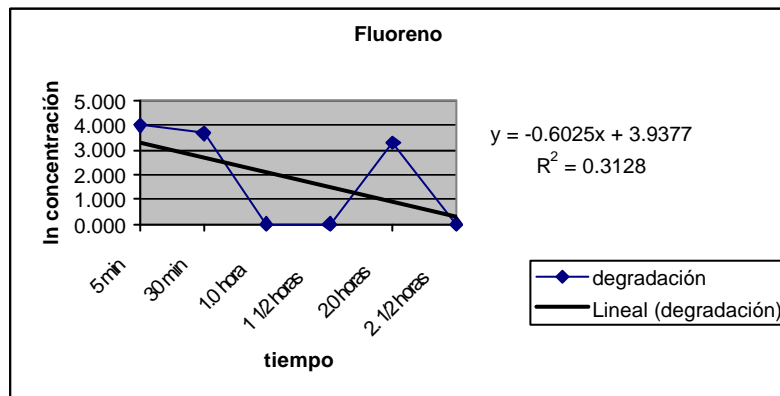
Sabemos que los HAP’s están clasificados de acuerdo a su peso molecular, los de bajo peso molecular (152-178 g/mol) como el antraceno, Fluoreno y Fenantreno, los de peso intermedio (202 g/mol) como el Pireno y los de alto peso molecular (228-278 g/mol) como el indeno (1, 2,3 -cd) pireno, Dibenzo(a, h)antraceno y otros, esto es un factor importante para analizar ya que la linealidad de los resultados es proporcional al peso molecular en la mayoría de los compuestos.

Tabla 6.1. Relación del coeficiente de correlación lineal en base al peso molecular.

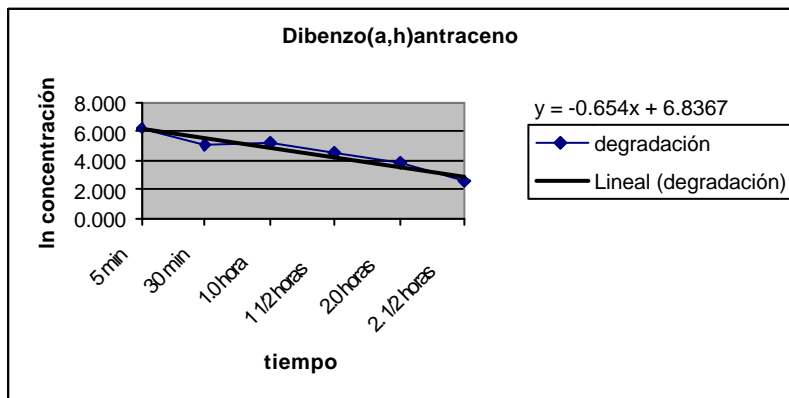
compuesto	Peso molecular g/mol	Correlación lineal R^2	pendiente m
Fluoreno	166.22	0.3128	-0.6025
Fenantreno	178.22	0.5494	-0.7843
Antraceno	202.26	0.6534	-0.7127
Fluoranteno	202.26	0.6499	-0.5909
Pireno	202.2	0.6528	-0.5761
Benzo(a)antraceno	228.3	0.7489	-0.499
Criseno	228.28	0.789	-0.441
Benzo(b)fluoranteno	252.3	0.789	-0.441
Benzo(k)fluoranteno	252.3	0.7985	-0.4611
Benzo(a)pireno	252.3	0.829	-0.4852
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276.34	0.854	-0.6012
Dibenzo(a,h)antraceno	278.33	0.9147	-0.654
Benzo(ghi)perileno	302.38	0.8337	-0.4708

Tratamos los resultados de esta forma ya que la linealidad de las gráficas esta en función del peso molecular, a excepción del benzo(ghi)perileno, observemos las graficas del fluoreno y del dibenzo(a, h)antraceno.

Gráfica 6.1 Degradación en base al tiempo del Fluoreno



Gráfica 6.2. Degradación en base al tiempo del Dibenzo(a, h) antraceno.

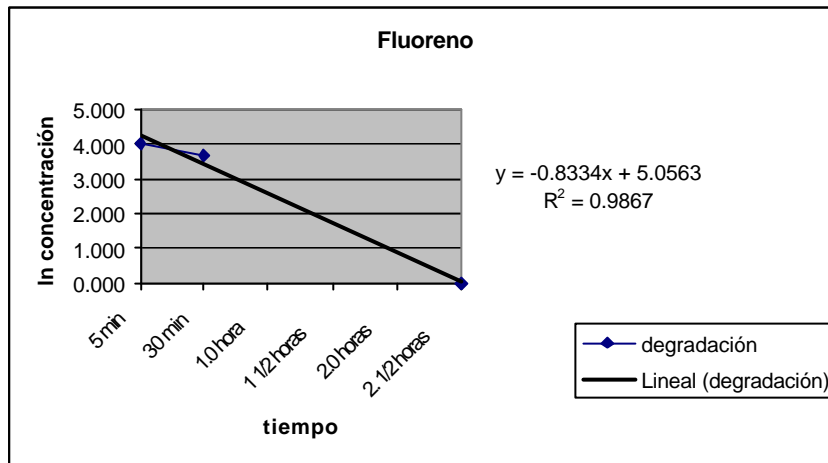


La pendiente del dibenzo(a, h) antraceno es de -0.654 la cual la podemos tomar como una constante cinética dando una correlación de 0.9147 sin eliminar ningún dato.

Se puede decir que a mayor peso molecular la respuesta lineal de la degradación conforme al tiempo es proporcional, mientras que el comportamiento de compuestos con menor peso molecular es irregular como el fluoreno, el fenantreno y el antraceno.

Ajustando algunos datos la linealidad mejora como se observa en las siguientes gráficas:

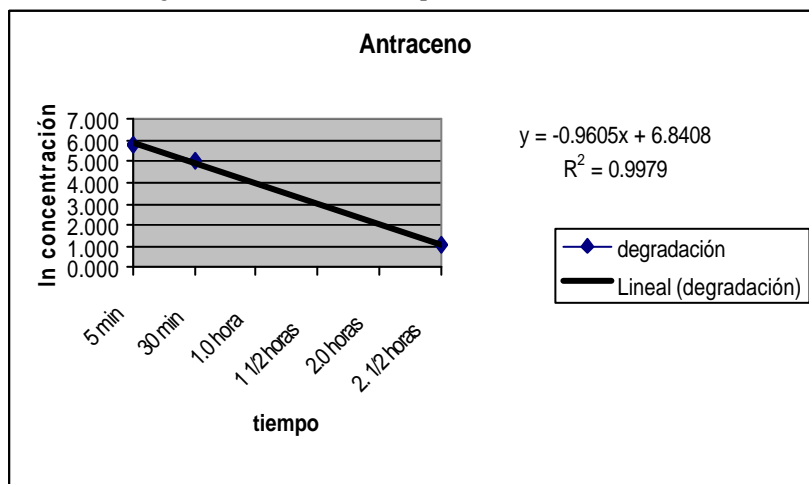
Gráfica 6.3. Degradación en base al tiempo del Fluoreno eliminando 3 valores.



Dando una pendiente de -0.8334 tomándola como una constante cinética, dando una correlación lineal de 0.9867.

Quitando 3 valores el coeficiente de correlación del antraceno da del orden de -0.9979 dando una constante cinética de -0.965.

Gráfica 6.4. Degradación en base al tiempo del antraceno eliminando 3 valores.



6.3 Posibles reacciones con el Ferrato de potasio.

Sabemos que los anillos aromáticos proporcionan una enorme estabilidad a la molécula, no hay estudios de oxidación con el ferrato de potasio, aunque si los hay con otros oxidantes como el tetraóxido de osmio o permanganato de potasio el cual tiene una estructura espacial muy similar al ferrato de potasio. El permanganato de potasio es un oxidante que convierte los alquenos en glicoles 1,2. (Fig. 6.1)

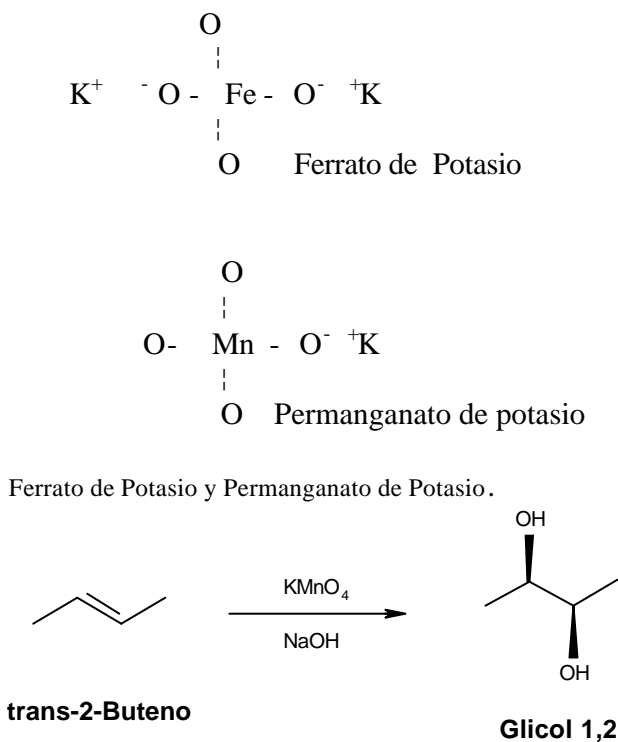


Figura 6.1. Alquenos convertidos en glicoles 1,2.

El ión permanganato se emplea en solución ácida para escindir los enlaces tanto σ como π de un alqueno. De acuerdo con el patrón de sustitución de los átomos de carbono en el alqueno, el permanganato oxida los carbonos de hibridación sp^2 del doble enlace a grupo cetona o ácido carboxílico.

El nivel de oxidación de los productos de la degradación oxidativa con KMnO_4 acuoso caliente está determinado por el grado de sustitución de los átomos de carbono con hibridación sp^2 de alqueno inicial. (a) Cuando el carbono tiene dos átomos de hidrogeno (como en un alqueno terminal) se produce CO_2 . (b) Cuando el carbono tiene un átomo de hidrogeno, el producto es un ácido carboxílico. (c) Cuando el carbono tiene dos sustituyentes (y ningún átomo de hidrogeno), el resultado es una cetona. (Fig. 6.2)

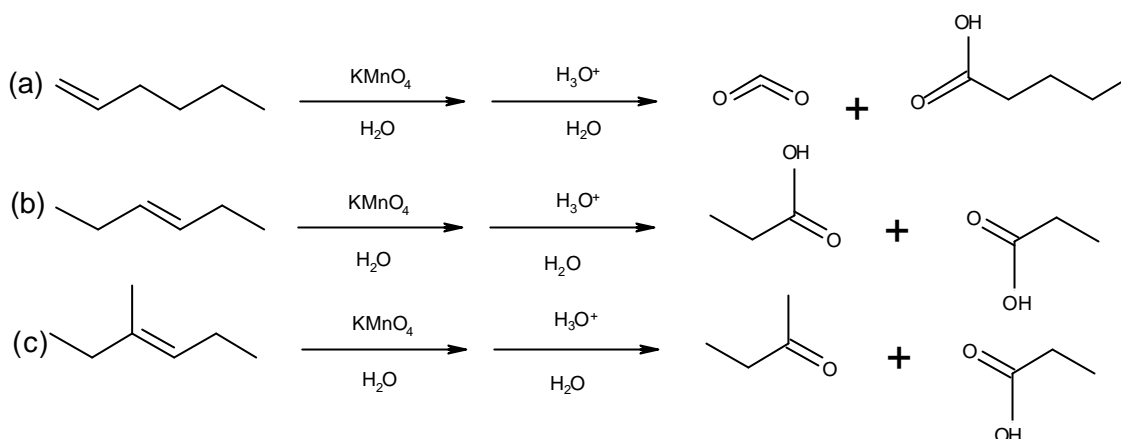


Figura 6.2. Productos de la oxidación con permanganato.

La oxidación de alquenos cíclicos con permanganato de potasio da por resultado productos difuncionales. (Fig. 6.3)

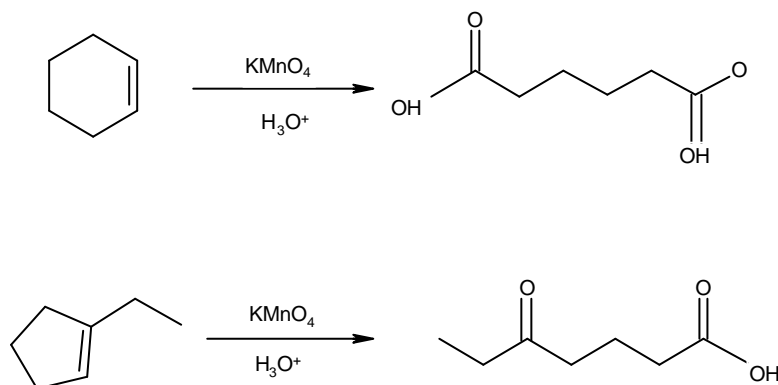


Figura 6.3. Productos de oxidación con alquenos cíclicos.

La regla simple para las oxidaciones con permanganato es que los enlaces múltiples carbono-carbono se rompen totalmente (dos enlaces en los alquenos y tres en los alquinos). Esto puede pasar con el Ferrato de potasio aunque se necesitan más estudios.

7.1 Conclusiones y Recomendaciones.

En este trabajo se pretende mostrar que existen tecnologías para la degradación de compuestos, que vertidos al ambiente, son sumamente difíciles de degradar por sus propiedades físico-químicas como es el caso de los Hidrocarburos Aromáticos policíclicos.

Al principio de este trabajo experimental se plantearon varios objetivos lográndose la mayoría de ellos.

Gracias a este trabajo sabemos que el K_2FeO_4 disminuye considerablemente la concentración de HAP's. Encontramos que a una concentración de 0.02 M de esta sal en buffer de boratos pH 9 se obtiene la máxima degradación de HAP's. en medio acuoso.

Se demostró que existe una degradación conforme al tiempo, por consiguiente, ajustando algunos datos para acercar el coeficiente de correlación a 1 podemos hablar que la degradación se comporta como una cinética de pseudo primer orden en todos los compuestos.

Este comportamiento se ve reflejado en la siguiente ecuación:

Teniendo que el cambio de la concentración de los HAP's esta dado en función del tiempo y traduciendo la pendiente como la constante K obtenemos como resultado:

$$r_{HAPs} = K [HAP's].$$

Donde r es el cambio de la concentración conforme al tiempo ($d[HAP's]/dt$).

Al parecer el ferrato de potasio rompe enlaces carbono-carbono como lo hace el permanganato de potasio, esto se ve reflejado en los resultados, ya que al estarse rompiendo los enlaces carbono-carbono de las estructuras moleculares con mayor peso atómico, como es el caso del Dibenzo(a,h)antraceno o del Benzo(g,h,i)perileno, las lecturas de las muestras reflejan un incremento en la concentración de compuestos con menor peso molecular, como es el caso del Fluoreno, Fenantreno y Antraceno, es decir, en el medio se están oxidando todos los compuestos y en esta oxidación los compuestos con mayor peso molecular (cinco o seis anillos) al romperse los enlaces carbono-carbono pasan a compuestos de menor peso molecular (tres anillos) observándose en los resultados experimentales, de ahí los incrementos en la concentración de las graficas de degradación en base al tiempo del Fluoreno, Fenatreno y antraceno.

Finalmente sabemos que el nombre de este trabajo experimental y el objetivo general es el de **Mineralización de Hidrocarburos Poliaromáticos del Petróleo con Superoxidante** lo cual implica la degradación total de estos compuestos dando como resultado CO_2 y H_2O , con este trabajo experimental no podemos arrojar esos resultados, sería necesario replantear la metodología experimental trabajando en un sistema cerrado que nos permita medir la producción de CO_2 para asegurar que hay una mineralización, además de trabajar con estándares individuales y no con una mezcla como se hizo.

Sabemos que el ferrato de potasio es un agente con excelentes propiedades para el tratamiento físico-químico de aguas contaminadas, teniendo ventajas adicionales al eliminar metales pesados, virus, bacterias, protozoos y fosfatos. Aunque no es una tecnología nueva son pocos los grupos de trabajo en el mundo que se dedican a explorar las características de este compuesto, sería interesante que gente en México dedicada a la Química orgánica, a la química analítica, y a la ingeniería de procesos, se acercará más a este compuesto que es una opción importante para la química ambiental.

8.1 Bibliografía

- *Ji-Quian Jiang, Barry Lloyd. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and waste water treatment. *Water research* (2001).
- *Jia-Qian-Jiang, Panagouloupoulos Alex, Bauer Mike, Pearce Pete. The application of potassium ferrate for sewage treatment. *Journal of Environmental Management* (2005).
- *Jia- Qian-Jiang, S.Wang, Panagouloupoulos Alex, The exploration of potassium ferrate (VI) as a desinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere*(2005).
- * Jia-Qian Jiang, S.Wang,A.Panagouloupoulos, The role of potassium ferrate (VI) *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation. *Desalination*(2006).
- * John F.Read, Christopher R. Graves, Elizabeth Jackson. The Kinetics and mechanism of the oxidation of thiols 3-mercapto-1-propane sulfonic acid and 2-mercaptosuccinic acid by potassium ferrate. *Inorganica Chimica Acta* (2002).
- *John F.Read, Jennifer John, Jan Macpherson, Catherine Schaubel, Annie Theriault, The kinetics and mechanism of the oxidation of inorganic oxysulfur compounds by potassium ferrate. *Inorganica Chimica Acta* (2001).
- *Jun Ma, Wei Liu. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water research* (2001).
- * Jun Ma , Wei Liu. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface water. *Water research* (2002).
- *Li, C,Li,X.Z Graham, N., A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere*(2005).
- *Nigel Graham, Cheng-chun Jiang, Xiang-Zhong Li, Jia-Qian Jiang, Jun Ma, The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere*(2004).
- * Virender K. Sharma,Potassium ferrate (VI): An Environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research* (2002).
- * Virender K. Sharma, Satosh K.Mishra,Ajay K. Ray. Kinetic assessment of the potassium ferrate (VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazol. *Chemosphere*(2005).

*Casarett and Doulls Toxicology, The basic science of poisons. Ed McGraw-Hill 5th Ed. USA.

*C Harris Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. Grupo editorial Iberoamericana 1992, México.

* Jonathan Clayden. Organic Chemistry. Oxford University Press 2001.

* Manahan. Stanley E. Introducción a la Química Ambiental. Reverté UNAM editores 2007, México.

*Mc Murry, John, Química Orgánica, Internacional Thomson Editores, 2001, México.

*Morrison Robert. Química Orgánica, Addison-Wesley Iberoamericana, Quinta edición, 1996, México.

*Instituto Nacional de Ecología. Contaminantes orgánicos persistentes (COP's)
http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/ti_cpos.htm #2.

*Secretaria de salud
www.ssa.gob.mx/unidades/dirgsa/downloads/saludinf/cap07.pdf.