

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE SUPEROXIDANTE HIERRO (VI) PARA  
MINERALIZACIÓN DE HIDROCARBUROS LINEALES DE  
PETRÓLEO**

**TESIS**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

GERARDO ISAAC AGUIÑAGA TORRES



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	Rodolfo Torres Barrera
Vocal	Armando Marín Becerra
Secretario	Felipe Vázquez Gutiérrez
1er suplente	Fernando Cortes Guzmán
2do suplente	Mauro Bautista Morales

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de Fisicoquímica Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM.

Asesor                      Felipe Vázquez Gutiérrez                      \_\_\_\_\_

Sustentante                      Gerardo Isaac Aguiñaga Torres                      \_\_\_\_\_

Agradecimientos.

Primero que nada quiero agradecer a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional y por todos los momentos de vida compartidos, los quiero mucho, este trabajo lo dedico a ustedes y a mi gran familia.

También agradezco a todas las personas con quien trabajé y forme amistad en el departamento de Fisicoquímica Marina, gracias por su compañerismo y disponibilidad hacia un servidor.

Estoy muy agradecido con la Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que implica obtener una formación integral en esta máxima casa de estudios, agradezco también por las personas e Instituciones que conocí gracias a ella.

Es importante mencionar el apoyo que la UNAM otorga para la realización de este trabajo a través del proyecto 132.

Agradezco de forma especial al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez por la oportunidad brindada para realizar este trabajo y por la orientación dada para el desarrollo del mismo.

## ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	2
III. GENERALIDADES DEL FERRATO DE POTASIO	3
3.1 Características de la sal del ferrato de potasio	3
3.2 Características de las disoluciones acuosas del ferrato de potasio	4
3.3 Ventajas en el uso del ferrato de potasio	6
3.4 Historia del ferrato de potasio	7
3.5 Métodos de preparación de la sal Ferrato de potasio	8
3.6 Métodos de detección y pureza	11
3.7 Coagulación y floculación	12
IV. GENERALIDADES DEL PETRÓLEO	13
4.1 Composición química del petróleo	14
4.2 Parámetros fisicoquímicos de n-alcanos	16
4.3 Toxicidad de hidrocarburos alifáticos	16
4.4 Origen de los hidrocarburos en el ambiente acuático	17
4.5 Evolución de las manchas de petróleo	18
4.6 Factores a considerar para el tratamiento de derrames de petróleo	19
V. TÉCNICAS DE SANEAMIENTO	20
VI. CARACTERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS	23
VII. LEGISLACIÓN AMBIENTAL	23
VIII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
IX. RESULTADOS	31
X. ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
XI CONCLUSIONES	48

## **Introducción:**

El agua constituye una parte esencial de todo ecosistema hablando tanto en términos cualitativos como cuantitativos. Una reducción del agua disponible ya sea en cantidad o en calidad provoca efectos negativos que pueden llegar a generar problemas graves sobre los ecosistemas.

Hay que señalar que el agua químicamente pura es un compuesto que solo se puede obtener en el laboratorio, pues todos los tipos de agua en condiciones naturales siempre contienen sustancias en solución y suspensión en proporciones muy variables, estas modifican en forma significativa las propiedades, efectos y usos del agua. Su calidad se caracteriza con parámetros que miden la presencia de diversas sustancias contaminantes. La enumeración de estos parámetros depende del uso y son muy diferentes, según sean para riego, agua potable, producción de peces, recreación, procesos industriales, etc.

Actualmente en la República Mexicana existen problemas serios en cuanto a la distribución y calidad del agua, generados principalmente por la sobreexplotación masiva de mantos freáticos y por un deterioro severo en la calidad del agua en ríos, lagos y presas. Además de esto, se requiere poner particular atención a la contaminación de los ecosistemas marinos por causa del vertido de hidrocarburos.

Un estudio llamado “Oil Spill Intelligence Report” realizado por la *National Ocean Service Office Response and Restoration* en el año 2000 revisa los vertidos petroleros en aguas marinas mayores a 34 toneladas (10,000 galones) que se produjeron entre los años 1960 y 1997, el estudio nos lleva a aguas de 112 países. Concentrándolos por zonas podemos comprobar que existen áreas particularmente afectadas y la primera de ellas es el golfo de México con un número de 267 vertidos, le sigue el noreste de los E.U. con 140, posteriormente el mar Mediterráneo con 127, después el golfo Pérsico con 108 vertidos y por último se señalan distintas áreas con un número de vertidos menor a los 75.

Tomando como base lo anterior, este trabajo trata de la valoración de la sal de ferrato de potasio ( $K_2FeO_4$ ), como alternativa para el saneamiento de aguas marinas contaminadas por combustible pesado, el cual es residuo de la destilación de petróleo y por el petróleo crudo *per se*, poniendo particular énfasis en la degradación de hidrocarburos lineales.

**Objetivos.**

Sintetizar la sal de Ferrato de potasio.

Determinar la pureza del Ferrato de potasio sintetizado.

Determinar cual es la cantidad de ferrato de potasio que optimiza la degradación de una mezcla de hidrocarburos lineales saturados.

Estudiar la cinética de degradación de los hidrocarburos lineales saturados a causa del ferrato de potasio

Observar en que medida el ferrato de potasio degrada al crudo de petróleo

## Generalidades.

### Características de la sal de Ferrato de potasio.

El ferrato de potasio es un sólido cristalino color negro mate con un bajo índice de descomposición al estar en contacto con la luz por largos periodos de tiempo.

El dianión ferrato ( $\text{FeO}_4^{-2}$ ) contiene al átomo de hierro en estado de oxidación (VI) siendo un catión inestable y un potente oxidante que al ser reducido a Hierro(III) actúa como coagulante en forma de hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) cuando se encuentra en disolución.

Propiedades fisicoquímicas del ferrato de potasio.

PM= 198 g/mol

PF= 400 °C

dS =  $-9 \pm 4$  u.e.

dH<sub>f</sub> = -480.7 Kjoule/mol

dG<sub>f</sub> =  $-321.8 \pm 2$  Kjoule/mol

Potenciales de reducción.

Sol. básica;  $\text{FeO}_4^{-2} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$   $E^\circ = 0.72 \pm 0.03$  v.

Sol. ácida;  $\text{FeO}_4^{-2} + 8 \text{H}^+ + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 2.2 \pm 0.03$  v.



### **Características de las disoluciones acuosas del Ferrato de potasio.**

El ferrato de potasio es insoluble en los solventes orgánicos comunes, sin embargo puede ser suspendido sin una rápida descomposición en ether, cloroformo, benzeno, etc.

Las soluciones acuosas de ferrato tienen un color violeta-oscuro, similar al de las soluciones de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), la intensidad de este color es dependiente de la concentración del dianión ferrato en la solución.

El grado de descomposición del Ferrato de potasio en disoluciones acuosas depende en gran medida de la concentración inicial de ferrato que coexiste con distintos iones en solución, del pH y la temperatura de la solución. Estos factores son determinantes para un uso eficiente de la sal en el tratamiento de aguas.

#### Concentración inicial de ferrato.

La estabilidad del  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  es altamente dependiente de las concentraciones de los iones con los que coexiste en solución.

Un ejemplo de esto se muestra (fig. 1) cuando una solución 0.5 M de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  ha sido expuesta a una concentración de 0.5 M de distintas sales; nitrato de potasio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, hidróxido de óxido de hierro III.

Lo anterior muestra que el cloruro de sodio y el nitrato de potasio aceleran una descomposición inicial del  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  en solución, después que la descomposición inicial ha ocurrido una pequeña cantidad de iones ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) se mantienen relativamente estables en la solución (fig 1).

En distintos estudios [1] se ha observado que las soluciones diluidas de Ferrato de potasio son más estables que las soluciones que presentan una mayor concentración de este compuesto.

Una solución de 0.01M de ferrato de potasio se descompone en un 79.5% después de un periodo de tiempo de 2.5h. Mientras una solución de 0.0019M de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  decrece solo un 37.4% después de 3h y 50 min. En ambos casos la prueba fue realizada a 25°C.

El mismo estudio presenta otra prueba que muestra una solución con una concentración inicial de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  menor de 0.025M la cual se mantiene sin descomposición en un 89% después de 60 min. Mientras concentraciones mayores a los 0.03M muestran que casi todos los iones de ferrato son descompuestos después del mismo periodo de tiempo [1].

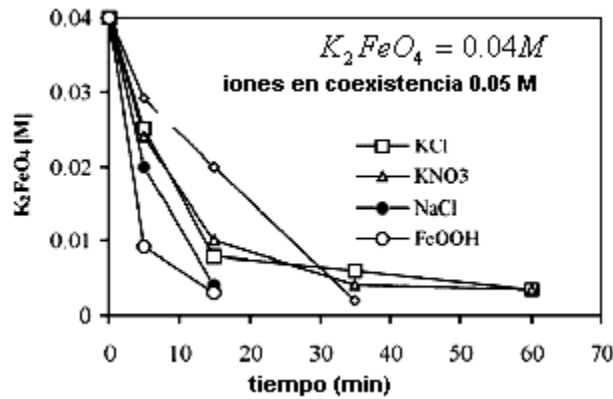


Figura 1  
Degradación del  $K_2FeO_4$   
Al coexistir con distintas  
sales en solución.

Efecto del pH.

La estabilidad de la solución de  $K_2FeO_4$  se incrementa, cuando incrementan los valores de pH.

Se realizó una prueba en un periodo de tiempo de 2h en donde la solución de ferrato decrece en forma mínima cuando esta se encuentra en una solución 6M de Hidróxido de potasio (KOH). Pero decrece rápidamente cuando la solución se encuentra en un medio 3M de KOH. De igual forma el ferrato preparado en una solución buffer a pH=8 fue más estable que el preparado a un pH=7. El 49% del ferrato original se mantiene después de 8 hrs. cuando el pH es de 7, y el 71.4% de este se mantiene después de 10 hrs, cuando el pH es de 8. Se sabe que el pH óptimo para la estabilidad del ferrato es 9.4 [1].

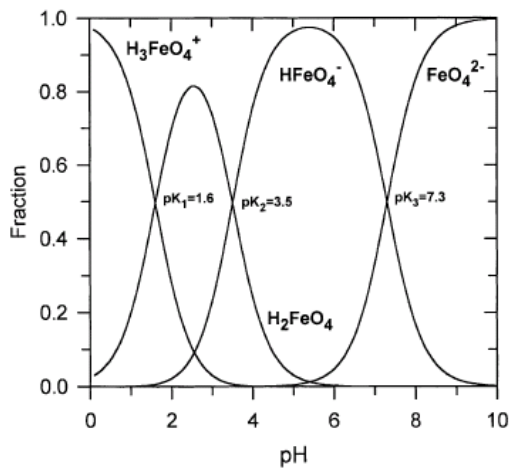


Figura 2  
Especiación del hierro  
(VI) a distintos valores  
de pH.

Efecto de la temperatura.

La temperatura es uno de los factores que influyen la estabilidad de la solución de ferrato. Una solución de 0.01M de ferrato fue reducida en un 10% a una temperatura constante de 25°C. Mientras una solución con la misma concentración a una temperatura de 0.5°C no tuvo cambio alguno, la misma solución de ferrato fue preparada a una temperatura de 25°C entonces fue llevada hasta los 0.5°C donde se obtuvo una degradación total en la solución de un 5%.

### Ventajas en el uso del Ferrato de potasio.

La coagulación y la oxidación desinfección son dos importantes procesos utilizados para el tratamiento de aguas. La coagulación suprime las impurezas coloidales y transfiere pequeñas partículas dentro de grandes agregados, absorbiendo de esta forma materia orgánica e inorgánica que puede ser removida por sedimentación y filtración. La desinfección en el tratamiento de aguas es usada para aniquilar microorganismos peligrosos (Pej; bacterias y virus) y para inactivar agentes precursores del olor.

Un amplio rango de coagulantes y oxidantes-desinfectantes pueden ser usados para purificación de aguas potables y tratamiento de aguas residuales, los coagulantes más comúnmente usados incluyen sulfato férrico, sulfato de aluminio y cloruro férrico, los oxidantes-desinfectantes usados son hipoclorito de sodio, dióxido de cloro y ozono.

Los agentes químicos utilizados para el tratamiento de aguas requieren tener propiedades específicas para la degradación de impurezas orgánicas, así como presentar propiedades para remover partículas suspendidas y metales pesados.

Un agente químico que reúne todas estas características es el Ferrato de potasio, en donde el causante principal de las propiedades de esta sal es el hierro en estado de oxidación VI, cuyo potencial de reducción en condiciones ácidas ( $^{\circ}E \text{ FeO}_4^{2-} / \text{Fe III} = 2.2\text{v}$ ) es mayor que el del ozono ( $^{\circ}E \text{ O}_3 / \text{O}_2 = 2.076\text{v}$ ). Esta comparación es útil si se considera que el ozono es el agente químico con mayor potencial de reducción de todos los que son utilizados comúnmente para el tratamiento de aguas.

Potenciales Redox de los oxidantes-desinfectantes usados en el tratamiento de aguas residuales.

Desinfectante/oxidante	reacción	E°. V
Cloro	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2e^- \Leftrightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.841
Hipoclorito	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- \Leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Dioxido de cloro	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + e^- \Leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0.954
Perclorato	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- \Leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.398
Ozono	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \Leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.776
Oxígeno disuelto	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Ferrato	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20

Durante el proceso de oxidación-desinfección, los iones de hierro VI son reducidos a Hierro III, existiendo formalmente; Ferrato ( $\text{FeO}_4^{-2}$ )<sub>(ac.)</sub> e Hidróxido de Hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )<sub>(s)</sub> en el medio antes y después de la oxidación respectivamente [1]. Todo lo anterior genera procesos simultáneos de oxidación-desinfección, precipitación por coagulación de coloides y quelatación de metales pesados.

En lo que respecta a los procesos de desinfección durante el tratamiento de agua potable la técnica de cloración es la más común. Pero hace treinta años aproximadamente se han descubierto sub-productos que son generados por la cloración de aguas, los subproductos de la cloración (SPC) son principalmente compuestos de trihalometanos ( $\text{TMH}_3$ ) y se considera que tienen efectos negativos para la salud a largo plazo. Por lo tanto se intensificó el uso de desinfectantes alternativos como lo son el yodo, el bromo y el ozono, pero estos también generan subproductos que se consideran tóxicos para la salud humana y para la vida acuática. [2].

Se ha comprobado que el uso del ferrato reduce significativamente la generación de SPC, por estas razones el Ferrato de potasio ha sido investigado y propuesto como una alternativa de los procesos de oxidación-desinfección para el tratamiento de agua potable y aguas residuales [2].

### **Historia del Ferrato de potasio.**

Los primeros indicios que se tienen sobre la aparición del Ferrato de potasio datan del año 1702 cuando es observado por el Químico-Físico Alemán Georg Stahl que menciona la apariencia de una masa inestable color rojo-púrpura resultante de la detonación de una mezcla de salitre y limadura de hierro disuelta en agua.

En el año de 1834 Beckerel y Eckeberg se dieron a la tarea de calentar varios metales de Hierro con potasa caliente obteniendo como resultado una mezcla de color similar a la obtenida por Georg Stahl, de lo cual ahora sabemos que este color es propiciado por el dianión ferrato.

Este color característico se le atribuye a las altas valencias que presentan las especies de Hierro y esta observación se le concede a Edmond Fremy quien en 1840 sugiere una fórmula ( $\text{FeO}_3$ ) para un tipo de óxido de Hierro que nunca se logro aislar. Al Hierro hexavalente se le atribuye la coloración púrpura característica en las soluciones de Ferrato de potasio.

El estudio sistemático para la síntesis de Ferrato de potasio comenzó aproximadamente 100 años después [4].

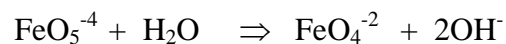
**En general existen tres métodos para la preparación del dianión Ferrato.**

- a) Oxidación seca, por calentamiento-fundición de varios óxidos de hierro contenidos en los minerales bajo condiciones fuertemente alcalinas con flujo de oxígeno.
  
- b) Método electroquímico, por oxidación anódica, usando Hierro o una aleación de este en el ánodo e hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como electrolito.
  
- c) Oxidación húmeda, por una oxidación de la sal de Fe (III) en condiciones fuertemente alcalinas, usando hipoclorito o cloro como oxidante.

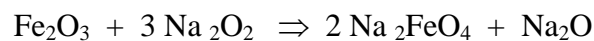
Preparación de Ferrato por oxidación seca.

El método de oxidación seca es un viejo método usado para preparar las sales de ferrato y es considerado altamente peligroso y difícil de realizar, porque el proceso de síntesis puede causar elevadas temperaturas y explosiones.

El Ferrato es preparado al hacer una calcinación de una mezcla de óxido de Hierro y peróxido de potasio a 350-370 °C, bajo condiciones de flujo continuo u oxígeno seco (libre de dióxido de carbono). El resultado del producto es considerado porque contiene al anión  $\text{FeO}_5^{-4}$ , el cual es de forma instantánea hidrolizado para formar el ion tetrahedrico  $\text{FeO}_4^{-2}$ , este al disolverse en agua resulto una solución rojo violeta.



La preparación del Ferrato por desechos galvanizados es otro de los métodos de oxidación seca. Donde los desechos se mezclan con óxido férrico en un horno a una temperatura de 800 °C, después esta mezcla se enfría con peróxido de sodio sólido y se calienta gradualmente por pocos minutos. Las mezclas se funden y después se enfrían resultando en la formación de ferrato de sodio [4].



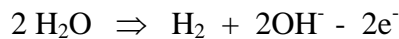
Preparación de Ferrato por el método electroquímico.

Se usa un ánodo de Hierro o una aleación de este, como electrolito se emplea una solución de hidróxido de potasio de alta concentración, posteriormente al imponer la diferencia de potenciales en los electrodos, el ánodo se oxida y paulatinamente se disuelve hasta formar  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . La secuenciación del proceso para sintetizar sales de ferrato de potasio por el método electroquímico se muestra en las siguientes ecuaciones

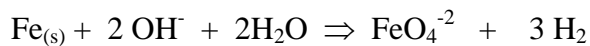
Reacción en el ánodo:



Reacción en el cátodo:



Reacciones completas:



La intensidad de corriente, la composición del ánodo y las concentraciones del electrolito son factores que afectan significativamente la eficiencia en la producción del Ferrato. Los grandes rendimientos en la producción se encuentran alrededor del 40%, esto se obtiene con una intensidad de corriente de  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  y a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  para el electrolito [5].

Altos contenidos de carbón en el material del ánodo incrementan la eficiencia de la corriente en la generación de ferrato y en complemento una solución de 13 M de KOH es el óptimo electrolito para la síntesis de las sales de ferrato.

Preparación del Ferrato por oxidación húmeda.

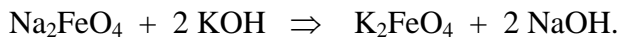
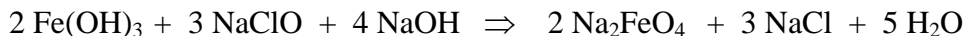
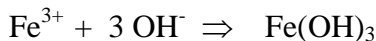
El siguiente método involucra la oxidación del Hierro(III) contenido en solución fuertemente alcalina para pasar hasta la forma de ferrato(VI). Como la solución de ferrato puede ser descompuesta rápidamente, los procesos subsecuentes de precipitación, lavado y secado se requieren en un orden definido para obtener el producto estable en forma de cristales.

Varios esfuerzos han sido hechos para preparar ferrato de sodio sólido, la desventaja es que existen dificultades para aislarlo, los resultados que existen demuestran que el ferrato de sodio ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ) tiene una solubilidad relativamente alta en solución saturada de NaOH.

La preparación del ferrato de potasio usando el método de oxidación húmeda ha sido estudiado desde 1950 por G.W. Thompson, L. T Ockerman y J.M. Schereyer [8].

El procedimiento involucra primeramente la formación del ferrato de sodio por la reacción entre el cloruro férrico con hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) en presencia del hidróxido de sodio, entonces se adiciona hidróxido de potasio para precipitar el ferrato de potasio de las mezclas en solución.

Estas son las principales reacciones químicas.

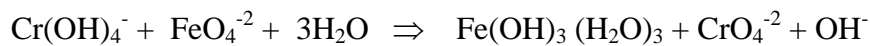


La pureza del ferrato de potasio sólido puede ser tan alta como un 96.9%, los rendimientos que se reportan están en el orden del 10-15 %, lo que significa una desventaja al usar este método de síntesis, por lo cual se han hecho modificaciones al método, reportados por C.li, X.Z.li y N. Graham (2005) [1], básicamente el cambio consiste en usar hidróxido de potasio para reemplazar al hidróxido de sodio, esto evita la formación del ferrato de sodio que es soluble. Esto se traduce en un incremento aproximado del 70 % en el rendimiento para el ferrato de potasio que se obtiene de forma sólida, los resultados de pureza reportados para el producto oscilan entre el 90 y 95 %. además con las variantes al método de 1950 se han simplificado los pasos en en la purificación del producto y se ha reducido el tiempo de preparación del ferrato de potasio.

### Métodos de detección y pureza.

Método de titulación volumétrica.

Uno de los más efectivos métodos para determinar las concentraciones del ión ferrato (VI) es basado en la oxidación de la sal de cromo con ferrato (VI).



El cromato resultante es titulado con una solución estándar de sales de hierro en medio ácido y sulfonato difenilamina de sodio que es usado como indicador [3].

Método espectroscópico UV-VIS.

La solución acuosa de ferrato ha sido caracterizada por su color rojo-violeta el cual corresponde al intervalo de absorción del espectro electromagnético visible e infrarrojo cercano, que esta entre los 500 y 800 nm. El espectro de absorción del ferrato de potasio confirma que muestra una máxima absorbancia a los 505 nm en donde el coeficiente de absortividad molar para esta longitud de onda es de  $1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [3].

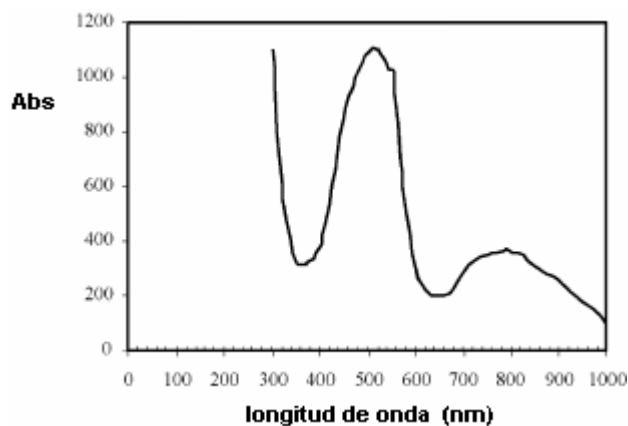


figura 3  
espectro-UV-VIS.  
característico del ferrato  
con una longitud máxima  
en los 505 nm



Método espectroscópico por IR.

Este es un método de detección fácil de operar y no genera residuos. Existen dos bandas de absorción específicas en el espectro del infrarrojo que denotan la presencia del ferrato (VI) y su segura identificación, estas corresponden a la longitud de 324 y 800  $\text{cm}^{-1}$  [3].

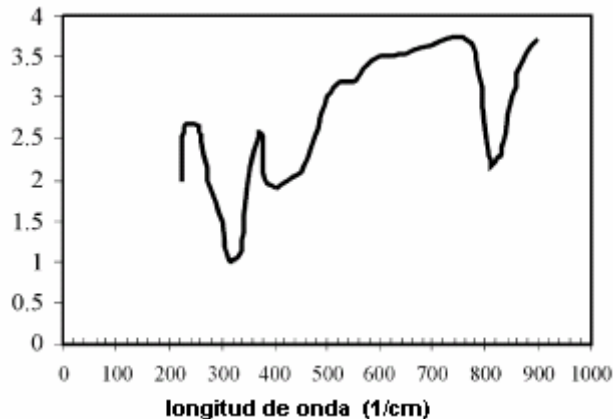


Figura 4  
Huellas digitales en el  
espectro IR a 324 y 800  
 $\text{cm}^{-1}$  para el ferrato

### Coagulación y floculación.

La coagulación es la desestabilización de partículas coloidales causadas por la interacción del reactivo químico (coagulante) y el coloide, mientras el proceso de floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido. La coagulación precede a la floculación y de esta manera las partículas entran en contacto y precipitan. El cumplimiento de ambos fenómenos facilita la remoción de materiales suspendidos en el agua.

El desempeño que muestra el ferrato en ambos procesos es ideal para incluirlo en un sistema de remediación de aguas, puesto que la formación de Fe(III) a partir de la reducción de Fe(VI) genera procesos de coagulación-floculación altamente eficientes.

Un estudio hecho (L.Yong Mei y L.Weil. 2004) [6], usa ferrato como preoxidante de materia orgánica en agua de lagos. El agua de estos lagos tiene una alta concentración de materia orgánica que dificulta los métodos de coagulación convencionales, porque la materia orgánica tiene una fuerte influencia en la estabilidad de las partículas inorgánicas existentes en el agua.

Los resultados muestran una reducción substancial en la turbidez después de la sedimentación y filtración, que fue obtenida por pre-oxidación con ferrato a bajas dosis (1-5  $\text{mg L}^{-1}$  como  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ). La preoxidación con ferrato puede reducir substancialmente las cantidades de coagulante a utilizar.

Los criterios usados (Yong et al.,) para observar la mejora en la calidad del agua tratada se basaron en la reducción del color, demanda química de oxígeno, hierro, manganeso, bacterias totales y observación de la turbidez natural.

El experimento antes mencionado fue llevado a cabo en un aparato con seis unidades de agitación. Midiendo cuidadosamente la solución de ferrato que fue mezclada con las muestras de agua en cada vaso por un periodo de tiempo, antes de la adición de sulfato de aluminio.

## El Petróleo.

El petróleo bruto es un líquido de coloración pardo-negruzca, ligeramente verde, raras veces amarillento y muy raramente límpido que se encuentra en la naturaleza en grandes agregados generados en la roca madre sedimentaria como arenas y calizas (IMP 2002).

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación **TBP** (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, para petróleo producido en México, del crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, y en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

Aceite crudo	Densidad (g/ cm <sup>3</sup> )	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

**Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:**

**Itsmo:**

Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

**Maya:**

Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

**Olmecca**

Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

**Composición química del petróleo.**

El petróleo es una mezcla de compuestos orgánicos de ocurrencia natural que puede existir en los tres estados físicos; sólido líquido y gaseoso; conforme a las condiciones de presión y temperatura, los compuestos orgánicos son esencialmente formados por átomos de carbono e hidrógeno, los cuales se denominan como hidrocarburos, la característica principal de los átomos de carbono reside en su capacidad de combinación, formando cadenas, anillos y estructuras moleculares complejas.

De acuerdo al arreglo estructural de los átomos en la molécula, se pueden clasificar en :

- Cadena abierta o lineal.
- Cadena cerrada o cíclica

Conforme al tipo de enlace en los átomos pueden ser:

- saturados o de enlace sencillo; con la formula general  $C_nH_{2n+2}$  representan hidrocarburos estables como lo son los alcanos (parafinas) e iso-alcanos y cicloalcanos con formula general  $C_nH_{2n}$  (cicloparafinas o naftenos)
- no saturados; compuestos con dobles enlaces alquenos (olefinas), compuestos con triples enlaces alquinos (acetilenos), aromáticos (bencenos); estos compuestos son inestables y muy reactivos excepto los compuestos aromáticos.

- otros compuestos del petróleo crudo son resinas y asfaltenos, compuestos de azufre, oxigenados, nitrogenados y compuestos organometalicos.

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su aplicación como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complicadas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío; estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semicontinuo.

El petróleo crudo y sus mezclas de refinación, son mezclas extremadamente complejas de compuestos orgánicos de los cuales los hidrocarburos son los más abundantes llegando a componer aproximadamente el 85% del total de compuestos [7].

composición promedio del petróleo crudo.

hidrocarburos saturados	56.0%
hidrocarburos aromaticos	27.1%
resinas y asfaltenos	14.2%
otros	2.7%
<b>total</b>	<b>100%</b>

Los compuestos que atañen a este trabajo son los hidrocarburos lineales saturados (parafinas).

**Parámetro fisicoquímicos de algunos n-alcanos**

NOMBRE	FÓRMULA	PF (°C)	PE (°C)	d (g/mL)	ESTADO
n-Decano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	-30	174	0.730	Líquido
n-Undecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	-26	196	0.740	Líquido
n-Dodecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	-10	216	0.749	Líquido
n-Tridecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	-6	234	0.757	Líquido
n-Tetradecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	5.5	252	0.764	Líquido
n-Pentadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	8.8	276	0.769	Líquido
n-Hexadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	18	280	0.775	Líquido
n-Heptadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>	22	292	-	Líquido
n-Octadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>	28	308	-	Sólido
n-Eicosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> CH <sub>3</sub>	36	343	0.765	Sólido
n-Docosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> CH <sub>3</sub>	39.8	364.7	0.774	Sólido
n-Tetracosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> CH <sub>3</sub>	46.85	387.4	0.775	Sólido
n-Hexacosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> CH <sub>3</sub>	53.3	256.8	0.771	Sólido
n-Octacosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> CH <sub>3</sub>	58	427.7	0.775	Sólido
n-Triacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>	62	445.7	-	Sólido
n-Dotriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> CH <sub>3</sub>	65.8	463.1	0.779	Sólido
Tetratriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>32</sub> CH <sub>3</sub>	68.8	-	-	Sólido
Hexatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>34</sub> CH <sub>3</sub>	71.8	-	0.78	Sólido
Octatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>36</sub> CH <sub>3</sub>	73.25	-	-	Sólido
Tetracontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>38</sub> CH <sub>3</sub>	76.9	-	-	Sólido

**Toxicidad de hidrocarburos alifáticos.**

La ingestión de hidrocarburos alifáticos puede afectar tres sistemas fundamentales, pulmón aparato gastrointestinal y sistema nervioso.

- Pulmón los síntomas característicos son: ahogo, tos sibilancias y ronquera, síntomas de distres respiratorio, como tos persistente, cianosis, retención intercostal, taquipnea.
- Generalmente son irritantes de boca, garganta e intestino, se han observado vómitos espontáneos de hasta un 40% de los pacientes, muchos presentan nauseas, malestar intestinal, distensión abdominal, eructos y flatulencias.
- SNC, es inusual a la aparición de síntomas como letargia, aturdimiento, Estupor y coma (conviene descartar en este caso la presencia de aditivos Tóxicos como aromáticos o plaguicidas).

Los hidrocarburos alifáticos de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> no producen efectos sistémicos, actúan como simples asfixiantes, la inhalación puede causar hipoxia, puede cruzar con facilidad la membrana alveolo capilar y originar síntomas neurológicos, efectos cardiotoxicos con producción de arritmias fatales. Sus efectos se observan cuando la concentración en el aire es tan elevada que disminuye de forma importante la presión parcial de oxígeno.

Los hidrocarburos de C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub> deprimen el SNC, causando mareos e incoordinación motora; en general tienen un bajo poder tóxico y se necesitan altas concentraciones en el ambiente para producir depresión central, también producen polineuropatía como el hexano.

A medida que aumenta el número de carbonos en su estructura, disminuye la concentración necesaria para producir efecto depresor en el SNC, de tal forma que para Hexano 30 µg/mL , heptanos 15µg/mL y octanos 10µg/mL (*guía de salud e higiene laboral*).

### **Origen de hc's en el ambiente acuático.**

La tarea de determinar con precisión los aportes de hidrocarburos en muestras ambientales es muy difícil y complicada debido al gran número de compuestos que pueden estar presentes en ellas, así como las modificaciones posteriores a su introducción y deposición.

Las principales fuentes de hidrocarburos en el ambiente marino pueden ser de origen biogénico, diagénico, por combustión o antropogénico.

Se puede llegar a inferir el aporte de cada una de estas fuentes en los depósitos marinos dependiendo del tipo de hidrocarburos y biomarcadores que se encuentren, pero no es objetivo de este trabajo categorizar las fuentes de contaminación de forma rigurosa pues aquí solo nos enfocaremos al tratamiento de grandes vertidos de petróleo en el medio marino.

Las estimaciones de la “internacional Tanker Owners Pollution Federation” de Londres, realizadas en 1986, indican que el total de aportes de petróleo al ambiente marino por todas las fuentes es aproximadamente 3.2 millones de toneladas por año, siendo introducido al océano y a zonas costeras de diversas maneras:

## Procedencia del petróleo vertido al mar.

FUENTE	ESTIMACIÓN
Descargas industriales urbanas	37%
Operaciones de transporte	33%
Accidentes petroleros	12%
Atmosféricos	9%
Fuentes naturales	7%
Producción/Explotación	2%

E.S. López [24].

**Evolución de las manchas de petróleo**

El hidrocarburo vertido sobre la superficie de la mar se extenderá inmediatamente. A causa de sus propiedades físicas y químicas, así como las condiciones externas. Se extenderá de manera impredecible resultando un vertido no homogéneo consistente en manchas espesas y grumos entremezclados con finas capas oleosas.

La figura o forma final estará condicionada por el viento, las olas y las corrientes. Se va extendiendo en una superficie cada vez mayor hasta llegar a formar una capa muy extensa, con espesores de sólo décimas de micrómetro. De esta forma se ha comprobado que 1 m<sup>3</sup> de petróleo puede llegar a formar, en hora y media, una mancha de 100 m de diámetro y 0.1 mm de espesor. Sobre esta película actúan factores físicos, químicos y biológicos, que son comprendidos dentro del intemperismo como lo son:

- 1; Evaporación
- 2; Dispersión
- 3; Emulsificación
- 4; Disolución de las fracciones ligeras
- 5; Oxidación
- 6; Sedimentación
- 7; Biodegradación
- 8; Adsorción sobre materia orgánica articulada

En su gran mayoría los componentes del petróleo permanecen inalterados en el medio acuático, puede decirse que la evaporación, dispersión, emulsificación, y disolución son factores de inemperismo de mayor importancia durante las fases inmediatas al derrame, mientras que la oxidación, sedimentación, y biodegradación se relacionan con procesos a largo plazo, los cuales determinan en conjunto el destino del petróleo derramado.

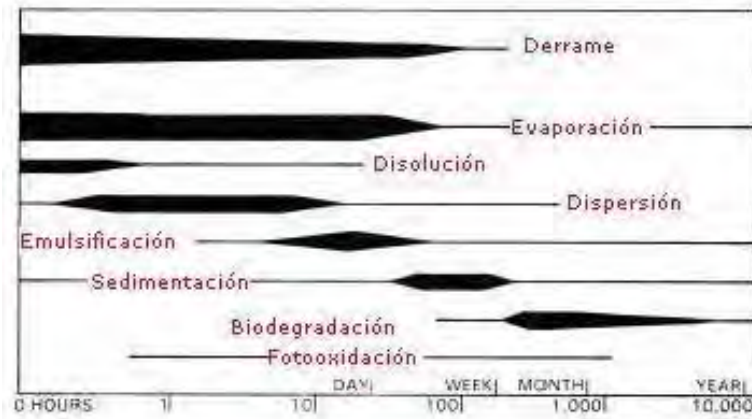


Figura 5 . etapas de transformación que sufren los vertidos de petróleo en el mar

### Factores a considerar para el tratamiento de derrames de petróleo.

Son varios los factores que hay que tomar en cuenta cuando existe un derrame de hidrocarburos en el mar, este se verá afectado por diversos procesos de envejecimiento. Pej; Al incrementarse el área del vertido aumenta también la tasa de evaporación, pero la velocidad y extensión de la evaporación varían considerablemente dependiendo de la composición del hidrocarburo. Los de poca densidad, como la gasolina o el fuel-oil ligero, se evaporan con gran rapidez (entre una y dos terceras partes en unas pocas horas), mientras que los hidrocarburos pesados se disipan más lentamente. La evaporación se ve también afectada por la velocidad del viento y la temperatura, cuanto más altas sean ambas, más rápida será la evaporación, el petróleo evaporado es descompuesto por fotooxidación en la atmósfera.

Este trabajo se centra en las fracciones pesadas del petróleo por lo que un punto importante a tomar en cuenta es como transformarlas a fracciones ligeras con una alta solubilidad en agua. La mayor solubilidad al agua por parte de los hidrocarburos es la característica que promueve su mayor movilidad y así es menos probable a ser acumulado, bioacumulado, y persistente (Ney 1990) [9].



Un contaminante poco soluble en agua es más probable a ser inmovilizado por vía adsorción (en los sedimentos) y es menos móvil, mas acumulativo o bioacumulativo, persistente en el medio ambiente y ligeramente propenso a biodegradarse.

Uno de los procesos que se desea evitar con el uso de la sal de ferrato de potasio es la emulsificación de los hidrocarburos, es decir, la incorporación de agua al hidrocarburo, lo que cambia las propiedades fisicoquímicas del mismo y dificulta su remoción de la columna de agua. El contenido de agua de tales emulsiones puede alcanzar hasta el 80%-90%. Estas emulsiones gelatinosas de agua y aceite se convierten en bolas de alquitrán densas, semisólidas, con aspecto asfáltico. Se ha calculado que en el centro del Atlántico hay unas 86.000 toneladas de este material, principalmente en el mar de los Sargazos que tiene una alta capacidad de recoger este tipo de material porque se quedan enganchadas en las algas, muy abundantes en esa zona.

Las condiciones de viento y la viscosidad del hidrocarburo son los factores más importantes para la formación de emulsiones, que pueden llevar a que el volumen de la emulsión cinco días después del derrame sea el doble del volumen derramado.

### **Técnicas de saneamiento**

Con frecuencia, las playas arenosas son consideradas como recursos recreativos valiosos y se les da prioridad de limpieza, aunque las labores más inmediatas se enfocan generalmente a la contención del hidrocarburo mediante barreras en el lugar del siniestro, siempre que las condiciones atmosféricas y características del accidente lo permitan, evitándose así que el crudo alcance las citadas playas, acantilados y zonas de especial interés. Por otra parte, los bancos de arena intermareales a menudo son biológicamente productivos e importantes para las actividades pesqueras comerciales. Las consideraciones ambientales pueden entonces dictar la selección de los métodos que probablemente causen el menor daño adicional.

Si las condiciones del mar y las características del accidente lo permiten, el primer y más adecuado método de contención de un vertido, es limitarlo al área del buque siniestrado mediante barreras diseñadas para tal efecto y se recupera con raseras o espumaderas que son sistemas que succionan y separan el petróleo del agua por los siguientes métodos:

- **Centrifugación**, aprovechando que el agua es más densa que el crudo se consigue que sea expulsada por el fondo del dispositivo que gira, mientras el petróleo es bombeado por la parte superior.

- **Bombeo por aspiración.** Técnica de bombeo común
- **Adherencia a tambor o discos giratorios,** que se introducen en la mancha para que el crudo quede adherido a ellos, luego se desprende rascando y el petróleo que va quedando junto al eje de giro es bombeado a la embarcación de recogida.
- **Fibras absorbentes,** en el que se usan materiales plásticos oleofílicos (que adhieren el petróleo) que actúan como una bayeta o "mopa" que absorbe petróleo, luego se exprime en la embarcación de recogida y vuelve a ser empleada para absorber más

Estas técnicas no causan daños y son muy usadas, pero su eficiencia, aun en las mejores condiciones, sólo llega a un 10 - 15%.

La viscosidad es un parámetro esencial a tener en cuenta tanto en el momento de elegir las formas de lucha en el mar como a la hora de realizar la limpieza del litoral. Un producto pesado como el contenido en la catástrofe del buque-tanque Prestige (fuel oil n<sub>o</sub> 2 según la categoría francesa) el 18 de noviembre del 2002, es una sustancia viscosa, poco volátil en la atmósfera y poco soluble en el agua que al contacto con esta, forma emulsiones muy difíciles de tratar por las técnicas de saneamiento ya mencionadas..

#### Tratamiento de las emulsiones

La extracción del agua de las emulsiones (mousse) es a veces muy difícil. Las emulsiones inestables por lo general pueden ser separadas por calentamiento hasta unos 80° C. permitiendo que el hidrocarburo y el agua se separen por gravedad. En los climas cálidos, el calor del sol puede ser suficiente. Las emulsiones más estables pueden requerir del uso de compuestos químicos para ser descompuestas.

No existe ningún compuesto químico adecuado para todos los tipos de emulsión y puede ser necesario realizar pruebas en el sitio para determinar cual es el agente más efectivo y la dosis óptima. El químico para descomponer emulsiones se inyecta en el lado de entrada de una bomba o a un mezclador estático en línea acoplado a una toma de succión.

Los experimentos han mostrado que las emulsiones pueden ser parcialmente descompuestas, al aplicarles abundante agua en una máquina mezcladora. Si una emulsión con 70% de agua es mezclada con un 50% de volumen de arena, el contenido de agua puede ser reducido a la mitad y devuelto a la playa junto con arena limpia separada.

### Dispersantes.

Son sustancias químicas similares a los detergentes, que rompen el petróleo en pequeñas gotitas con lo que se diluyen los efectos dañinos del vertido y se facilita la actuación de las bacterias que digieren los hidrocarburos. Es muy importante elegir bien la sustancia química que se usa como dispersante, porque con algunas de las que se utilizaron en los primeros accidentes, por ejemplo en el del Torrey Canyon (1967) se descubrió que eran más tóxicas y causaban más daños que el propio petróleo. En la actualidad existen dispersantes de baja toxicidad autorizados.

### Otras técnicas comúnmente usadas.

#### Estabilización.

Consiste en mezclar arena oleosa con una sustancia inorgánica como el óxido de calcio, esto forma un producto inerte que evita que el material filtre al exterior, una ventaja de la cal viva sobre otros materiales, consiste en que el calor generado por su reacción con el agua de los desperdicios reduce la viscosidad del hidrocarburos, lo cual facilita la absorción.

#### Incineración.

Quemar el petróleo derramado suele ser una forma eficaz de hacerlo desaparecer. En circunstancias óptimas se puede eliminar el 95% del vertido. El principal problema de este método es que produce grandes cantidades de humo negro que, aunque no contiene gases más tóxicos que los normales que se forman al quemar el petróleo en la industria o los automóviles, es muy espeso por su alto contenido de partículas.

#### Biodegradación.

En la naturaleza existen microorganismos (bacterias y hongos, principalmente) que se alimentan de los hidrocarburos y los transforman en otras sustancias químicas no contaminantes. Este proceso natural se puede acelerar aportando nutrientes y oxígeno que facilitan la multiplicación de las bacterias.

No hacer nada.

No hacer nada : En los vertidos en medio del océano, o en aquellos en que la limpieza es difícil y poco eficaz, lo mejor es dejar que la acción de las olas, la fotooxidación y otras acciones naturales, acaben solucionando el problema.

### **Caracterización de hidrocarburos**

El análisis de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) se realiza por cromatografía de gases capilar, permitiendo obtener la distribución de componentes de cada muestra de acuerdo al número de átomos de carbono y a las características estructurales de los compuestos (en este caso hidrocarburos alifáticos o parafinas). Es una técnica ampliamente aplicada para el estudio de mezclas complejas como es el caso de los petróleos.

Cuando el estudio es comparativo, la cualidad más apreciada de esta técnica es la reproducibilidad de los cromatogramas. Para lograr este tipo de resultados se utiliza la cromatografía gaseosa con detector de ionización de flama (FID).

En los estudios geoquímicos que requieren de la identificación de compuestos orgánicos individuales, como los biomarcadores, se utiliza la cromatografía gaseosa capilar acoplada a técnicas de detección más detalladas y poderosas como la espectrofotometría de masas (GC/MS). El cromatograma de un petróleo obtenido por esta técnica está constituido por más de 500 picos y hombros diferenciables, de los que solo una pequeña proporción es identificada por correlación con patrones estándar. Existen varias dependencias con métodos estandarizados, uno de ellos está establecido por la USEPA con número de folio 8015 en donde normalmente se aceptan modificaciones que dependen de las condiciones y el tipo de análisis.

### **Legislación ambiental.**

Existen una gran variedad de convenios y protocolos internacionales que tienen como función evitar el derrame de hidrocarburos y contaminantes en general en el ambiente marino, a su vez establecen lineamientos para el saneamiento del ecosistema y en algunos casos se aplican sanciones a los responsables de los derrames .

A continuación se enlistan algunos convenios y protocolos internacionales:

- 1) Convenio para prevenir la contaminación por los buques MARPOL 73/78
- 2) Convenio Internacional sobre responsabilidad civil nacida por daños causados por la contaminación de las aguas del mar por hidrocarburos 1969, clc enmendado, Protocolo de 1976, Protocolo de 1984, protocolo 1992 que enmienda el Convenio Internacional clc 1969.
- 3) Convenio Internacional sobre la constitución de un fondo internacional de indemnización de daños debidos a contaminación por hidrocarburos, 1971 (fondo 1971).
- 4) Convenio Internacional sobre búsqueda y salvamento marítimos, 1979 (SAR 1979).
- 5) Convenio Internacional sobre salvamento marítimo, 1989 (salvamento 1989).
- 6) Convenio Internacional sobre cooperación, preparación y lucha contra la contaminación por hidrocarburos, 1990 (cooperación 1990).
- 7) Convenio Internacional sobre responsabilidad e indemnización de daños en relación con el transporte marítimo de sustancias nocivas y potencialmente peligrosas, 1996 (convenio snp 1996).
- 8) Convenio sobre la prevención de la contaminación del mar por vertimiento de desechos y otras materias, 1972, Convenio de Londres 1972, en su forma enmendada y Protocolo de 1996 que enmienda el convenio de Londres 1972.
- 9) Convenio relativo a la conservación de la vida silvestre y del medio natural en Europa 1979. Convención de Berna.

( fuente, CETMAR.ORG ) [26].

## Metodología experimental

### *Síntesis*

Comenzamos con la síntesis de la sal ferrato de potasio por la técnica de la vía húmeda.

El método aplicado es una modificación al reportado por C.li, X.Z.Li y N. Graham (2005) [1], el cual a su vez es una modificación al reportado por G.W. Thompson, L.T Ockerman y J.M. Schreyer (1951) [8].

La experiencia en el laboratorio nos llevo a tomar la decisión de efectuar el método de síntesis con la mitad de la cantidad de reactivos que se reportan (C.li et al.,2005) [1] en el artículo. Esto fue principalmente porque el equipo que se tiene en el laboratorio para el filtrado de los compuestos es de menor capacidad que el requerido para las cantidades reportadas en el artículo.

### Procedimiento:

Se mide un volumen de 83 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 37% y se vierte a un matraz para posteriormente hacerle reaccionar con 13.5g de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) finamente molido, el sistema se tapa rápidamente generando gas cloro que se hace burbujear en una solución de 50 mL de hidróxido de potasio (KOH) 10 M previamente enfriada.



Al término de la producción de gas cloro se retira el hipoclorito de potasio (KClO) formado y se agrega a un vaso de precipitados con 45g de hidróxido de potasio (KOH) en baño de hielo, se agita hasta disolver completamente el KOH y observar una suspensión.

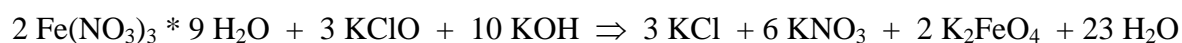
Posteriormente esta suspensión es filtrada con ayuda de vacío usando papel filtro tipo GF/C para separar el cloruro de potasio en suspensión.

Así obtenemos una superbases de hipoclorito de potasio color verde agua.



Esta base se vierte en un vaso de precipitados que se coloca en un baño de hielo con agitación constante, enseguida se agregan lentamente 18.8 g de Nitrato férrico nona-hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) finamente molido. Esta reacción se deja en agitación por treinta minutos aproximadamente para que se favorezca el paso de Fe (III) a Fe(VI), cuando la reacción se ha llevado a cabo por completo se agrega lentamente una cantidad de 15 g de KOH en ojuelas, esta mezcla se deja en agitación por veinte minutos aproximadamente.

La suspensión de color púrpura que resulta se deja reposar por unos diez minutos y posteriormente es filtrada con ayuda de vacío usando papel filtro tipo GF/C.

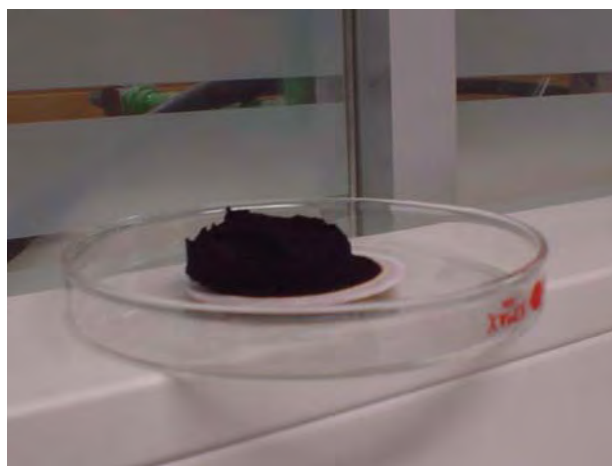


Hecho esto, el filtrado se desecha y el precipitado es lavado seis veces con 10 mL de una solución de hidróxido de potasio 1M previamente enfriada.



El filtrado de los lavados se adiciona a un vaso de precipitados que contenga 150 mL de solución de hidróxido de potasio saturada, esta solución se enfría en el refrigerador por treinta minutos aproximadamente a una temperatura de 4 °C, posteriormente es filtrada con ayuda de vacío utilizando papel filtro Whatman GF/C (45µm). El precipitado que es Ferrato de potasio se lava con 20 mL de n-hexano, después con 20 mL de n-pentano, posteriormente con 20 mL de Metanol y por último con 10 mL de éter etílico.

El Ferrato de potasio que se obtiene es un sólido cristalino color negro, este se almacena en un frasco ámbar que se coloca dentro de un desecador a vacío para evitar el contacto con la luz y la humedad del aire.





*Determinación del grado de pureza.*

a) Se preparó una solución de Ferrato de potasio 0.25 mM. En un matraz aforado de un litro (por duplicado).

Procedimiento:  $0.25 \text{ mmol/L} * 198.05 \text{ mg K}_2\text{FeO}_4 / \text{mmol} = 49.51 \text{ mg K}_2\text{FeO}_4 / \text{L}$

Entonces se pesaron 49.50 mg de ferrato y se llevaron al aforo en matraz aforado de un litro con buffer de boratos con pH=9

b) El espectrofotómetro se llevó a una longitud de onda de 510 nm.

c) llevamos a una absorbancia igual a cero con buffer de boratos pH = 9

d) Posteriormente se realizaron tres lecturas para cada solución 0.25 mM de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  preparada.

e) los resultados de la concentración de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  se obtuvieron con la ecuación de Lambert y Beer.

$$A = \epsilon l c \quad \text{donde } \epsilon = 1150 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1} \quad \text{y} \quad l = 1 \text{ cm}$$

*Cantidades de ferrato de potasio óptimas.*

Se determinan cuales son las cantidades de ferrato de potasio que optimizan la degradación de la mezcla de hidrocarburos lineales, haciendo una prueba por triplicado en donde se prepara una solución con 12 hidrocarburos alifáticos saturados con una concentración final de 5 ppm. Esto se hace a partir de un estándar de 200 ppm.

Se agrega un mL de la solución de 5 ppm a cada vaso montado en el equipo de Jarras, el cual cada uno contiene medio litro de agua destilada en constante agitación.

A los distintos vasos montados en el equipo de Jarras se le asignan las siguientes cantidades de ferrato de potasio a) blanco b)0.1g c)0.5g d)1g e)1.5g f)2g respectivamente, estas cantidades se agregan después de que la solución de hidrocarburos ya estan en el medio.

Se deja el sistema en agitación constante por veinticuatro horas, esperamos a que el medio sedimente por completo y determinamos el pH para cada vaso, después se procede a realizar la extracción de los compuestos vía partición líquido-líquido con 100mL totales de diclorometano lo cual se hace en tres partes usando 40, 30 y 30 mL de diclorometano respectivamente, se agrega un poco de sulfato de sodio anhidro para absorber las posibles trazas de agua que puedan existir en el medio y se trasvasa a matraces bola cuidando de no verter el sulfato de sodio.

Posteriormente cada una de estas extracciones fue concentrada en rotavapor y llevada hasta sequedad con flujo de nitrógeno. Las muestras se reconstituyen con un mL de mezcla hexano:diclorometano (1:1) y fueron leídas por cromatografía de gases acoplada a masas.

#### *Pruebas de desempeño*

Se realizaron pruebas de porcentaje de recuperación para determinar la cantidad real que se extrae de una mezcla de dieciséis hidrocarburos con una concentración final de 10 ppms, la dilución fue hecha a partir de un estándar de 100 ppms.

La prueba se realizó en un equipo de jarras con seis plazas, en donde en cada plaza se colocó un vaso de precipitados con un litro de agua destilada a la cual se le ajustó previamente el pH a 9.

La extracción en cada sistema fue realizada vía partición líquido-líquido con 200 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  totales, en tres partes 80, 60 y 60 mL respectivamente. Las extracciones fueron hechas por duplicado a los 5 minutos, una hora y dos horas después de constante agitación.

Posteriormente cada una de estas extracciones fue concentrada en rotavapor y llevada hasta sequedad con flujo de nitrógeno. Las muestras fueron leídas en equipo de cromatografía de gases acoplado a masas.

#### *Cinética de reacción.*

Se preparó una solución de hidrocarburos alifáticos saturados a una concentración final de 10 ppms, con un total de 16 compuestos presentes, la dilución se realizó a partir de un estándar de 100ppms.

Se agrega un mL de la solución de 10 ppm a cada vaso montado en el equipo de Jarras el cual contiene cada uno un litro de agua destilada en constante agitación cuyo pH ha sido ajustado previamente hasta 9.

Se agrega un gramo de ferrato de potasio a cada vaso montado en el equipo de jarras, exceptuando uno el cual se utiliza como blanco, esto se hace después de que la solución de hidrocarburos ya se encuentra en el medio.

Se realizan las extracciones vía partición líquido-líquido después de 5 minutos para el blanco, y las demás plazas que contienen los hidrocarburos y el ferrato se extraen después de 30 minutos, una, dos y tres horas respectivamente. Sendas reacciones son detenidas al agregar unas gotitas de ácido nítrico uno Normal.

Las extracciones y concentraciones de las muestras son realizadas en la misma forma, con las mismas cantidades de solvente y en las mismas condiciones que las hechas en las pruebas de desempeño.

Las muestras son leídas por cromatografía de gases acoplado a masas.

*Tratamiento de crudo de petróleo con ferrato de potasio*

Para esta prueba se utiliza agua de mar, a la cual se mide el pH antes de realizar el experimento.

Se monta en cada plaza del equipo de Jarras un vaso de precipitados de un litro conteniendo un litro de agua de mar cada uno, con distintas cantidades de crudo de petróleo en cada vaso, el crudo de petróleo es previamente solubilizado con 5 mL de diclorometano  
Posteriormente se agregan cantidades de 0.1g, 0.5g y 1g de ferrato de potasio previamente diluidas en 10 mL de buffer de boratos a cada vaso, por lo tanto se tiene la siguiente relación.

<b>petróleo (g)</b>	<b>K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (g)</b>
0.9798	0.1
0.4968	0.1
0.4928	0.5
1.085	0.5
0.6172	1
1.0757	1

El sistema se deja en agitación constante por 24hrs a 90 rpm. Después de este periodo de tiempo se deja en reposo por dos horas para la completa sedimentación de las micelas.

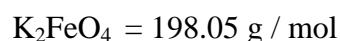
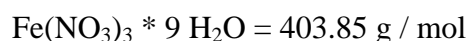
Separamos el sedimento del medio por filtración, llevamos a sequedad el sedimento y se determina la cantidad de hidrocarburo que ha sido degradado y transformado en partículas coloidales a causa del ferrato, por una diferencia de pesos.

## Resultados

Se obtuvieron en promedio rendimientos entre el 44 y 46 % en la síntesis de la sal Ferrato de potasio a lo largo de 4 meses de síntesis, lo que significa rendimientos netos entre 3.8 y 4 gramos diarios.

Los rendimientos obtenidos en la síntesis del ferrato de potasio son calculados de la relación estequiométrica entre el nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) que es precursor y reactivo limitante y el ferrato de potasio que es el producto de interés.

La relación estequiométrica es 1:1, cuando los pesos moleculares de cada compuesto son los siguientes.



Usualmente ocupamos 18g de nitrato férrico nonahidratado para la síntesis del ferrato de potasio.

Con la siguiente relación

$$18 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \times 403.85 \text{ g}^{-1} \text{ mol} = 0.0446 \text{ mol}$$

$$0.0446 \text{ mol K}_2\text{FeO}_4 \times 198.05 \text{ g mol}^{-1} = 8.83 \text{ g de K}_2\text{FeO}_4$$

Se observa que a partir de 18g de nitrato ferrico nonahidratado se deberan obtener 8.83g de ferrato de potasio como un cien porciento teorico.

Después de haber almacenado aproximadamente 70 g de la sal se realizaron las pruebas de pureza como lo indica la metodología experimental y se procedió a realizar las lecturas de absorbancia obteniendo los siguientes datos.

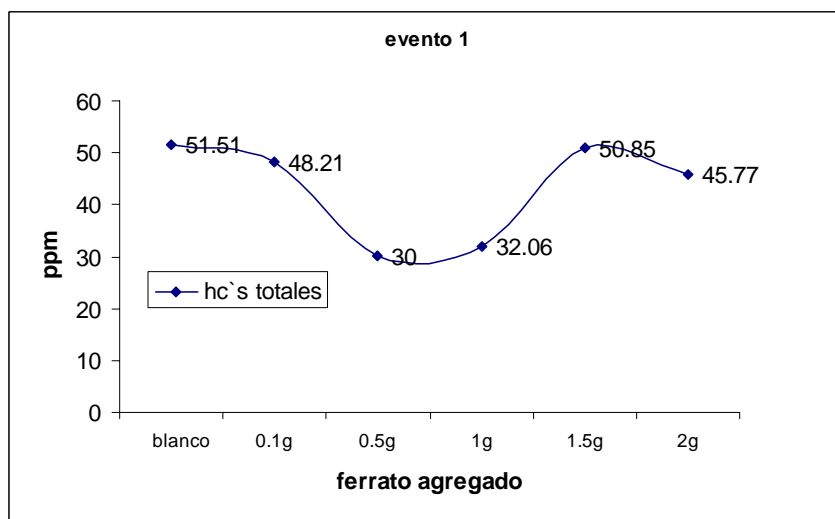
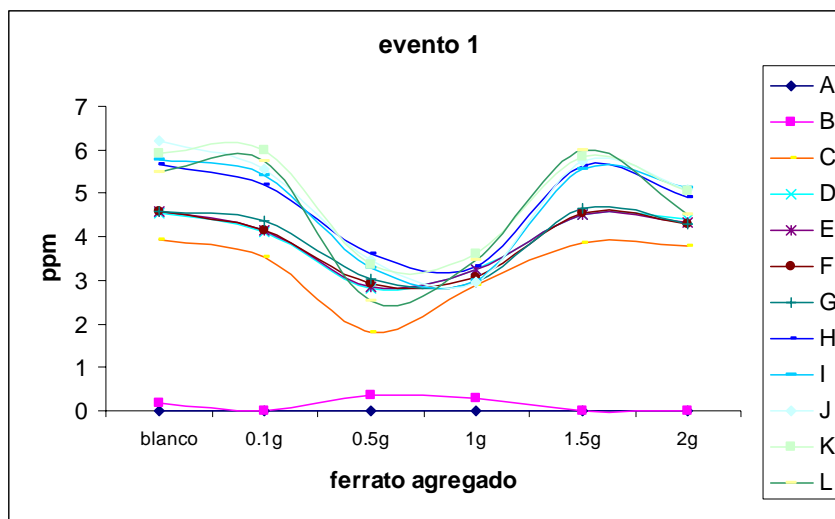
Mtra 1 (Abs)	Mtra 2 (Abs)	Mtra 1 [mM]	Mtra 2 [mM]	M 1 % pureza	M 2 % pureza
0.259	0.250	0.225	0.217	90	86.8
0.265	0.264	0.230	0.229	92	91.6
0.263	0.262	0.229	0.228	91.6	91.2

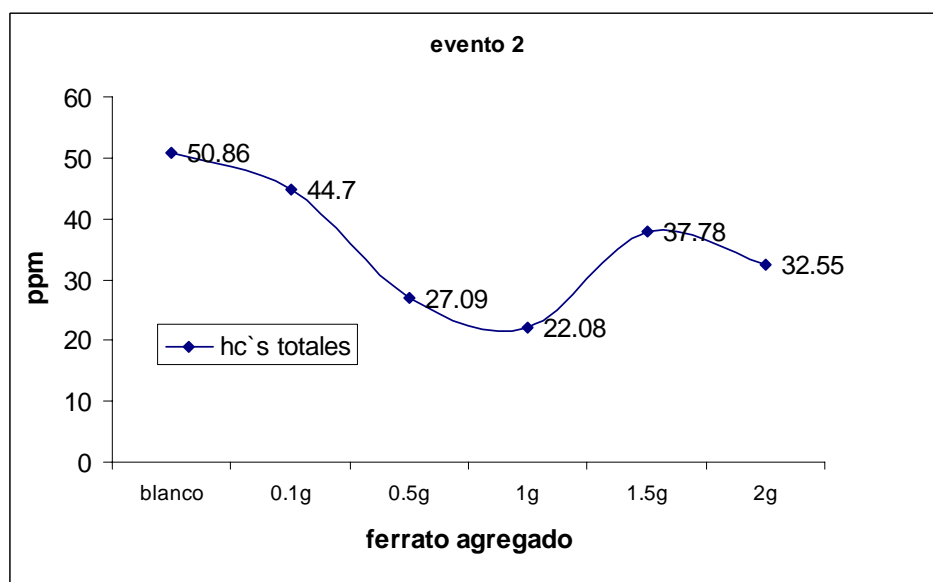
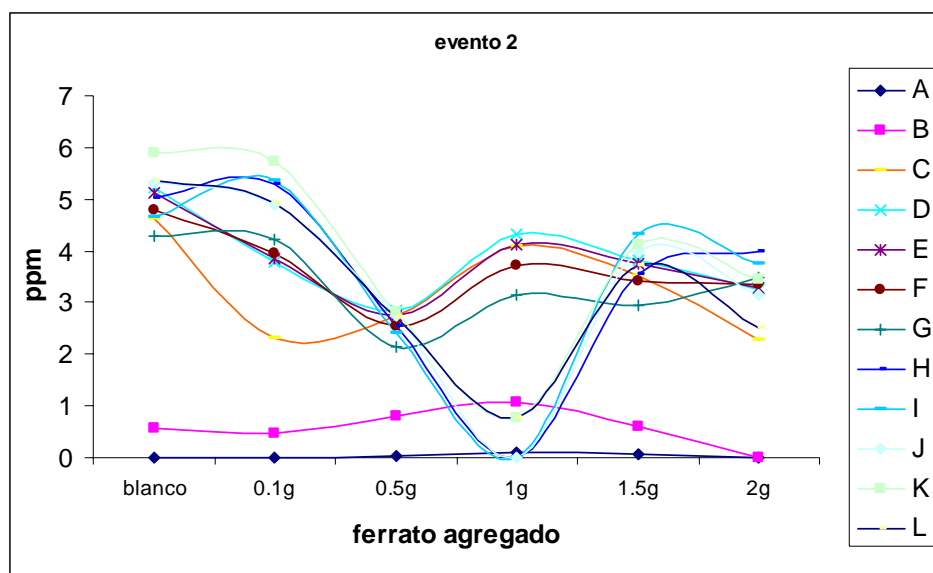
Los resultados en la concentración de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  se obtuvieron con la ecuación  $A = \epsilon l c$

donde  $\epsilon = 1150 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$  y  $l = 1 \text{ cm}$

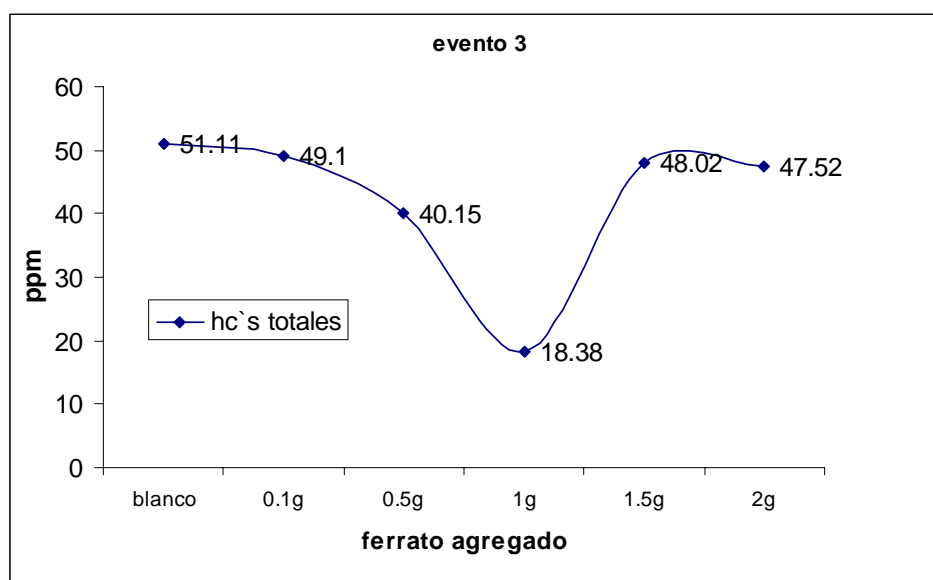
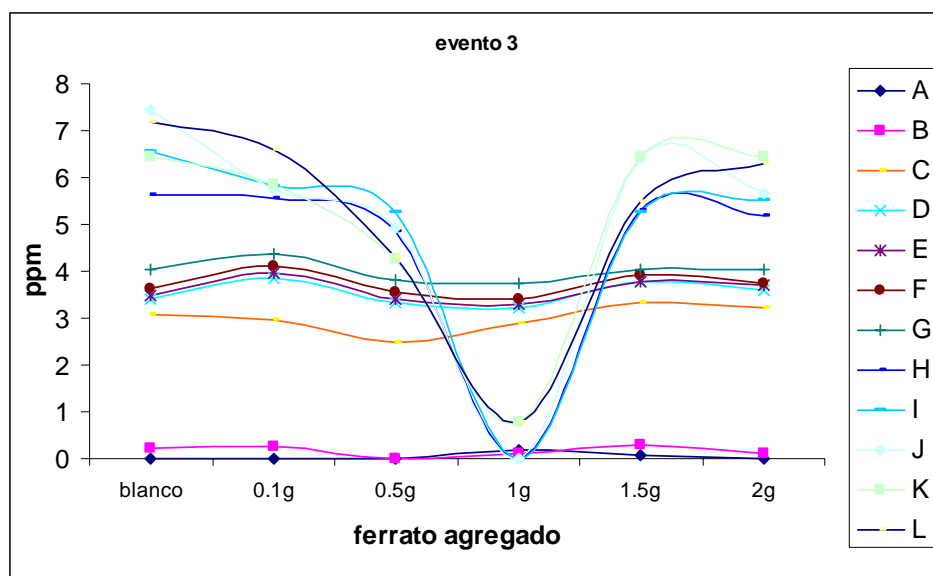
Para la determinación de la cantidad de ferrato de potasio óptima en la degradación de hidrocarburos lineales se realiza el evento por triplicado con los siguientes resultados.

<b>Evento 1</b>	<i>ferrato agregado</i>	<i>blanco</i>	<i>0.1g</i>	<i>0.5g</i>	<i>1g</i>	<i>1.5g</i>	<i>2g</i>
A	fitano	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	n-eicosano	0.19	ND	0.36	0.3	ND	ND
C	n-docosano	3.93	3.55	1.8	2.89	3.87	3.79
D	n-tetracosano	4.56	4.1	2.83	3.24	4.51	4.4
E	n-hexacosano	4.59	4.15	2.85	3.24	4.52	4.34
F	n-octacosano	4.59	4.15	2.91	3.08	4.54	4.29
G	n-triacontano	4.6	4.36	3.02	2.96	4.67	4.28
H	n-dotriacontano	5.65	5.18	3.62	3.33	5.62	4.91
I	n-tetratriacontano	5.79	5.41	3.28	2.98	5.56	5.11
J	n-hexatriacontano	6.22	5.56	3.46	2.97	5.75	5.09
K	n-octatriacontano	5.9	6	3.34	3.61	5.83	5.06
L	n-tetracontano	5.49	5.75	2.53	3.46	5.98	4.5
	<b>Hc's totales (ppm's)</b>	<b>51.51</b>	<b>48.21</b>	<b>30</b>	<b>32.06</b>	<b>50.85</b>	<b>45.77</b>





Evento 2	ferrato agregado	blanco	0.1g	0.5g	1g	1.5g	2g
A	fitano	ND	ND	0.03	0.1	0.06	ND
B	n-eicosano	0.56	0.46	0.8	1.07	0.59	ND
C	n-docosano	4.61	2.3	2.76	4.08	3.53	2.29
D	n-tetracosano	5.21	3.77	2.86	4.31	3.82	3.24
E	n-hexacosano	5.13	3.84	2.75	4.12	3.74	3.28
F	n-octacosano	4.79	3.94	2.53	3.73	3.41	3.35
G	n-triacontano	4.3	4.21	2.15	3.15	2.95	3.5
H	n-dotriacontano	5.03	5.28	2.54	ND	3.54	4
I	n-tetratriacontano	4.66	5.36	2.41	ND	4.32	3.75
J	n-hexatriacontano	5.33	4.88	2.75	ND	3.98	3.16
K	n-octatriacontano	5.88	5.74	2.8	0.76	4.13	3.46
L	n-tetracontano	5.36	4.92	2.71	0.76	3.71	2.52
	<b>Hc's totales (ppm's)</b>	<b>50.86</b>	<b>44.7</b>	<b>27.09</b>	<b>22.08</b>	<b>37.78</b>	<b>32.55</b>



Evento 3	ferrato agregado	blanco	0.1g	0.5g	1g	1.5g	2g
A	fitano	ND	ND	ND	0.19	0.06	ND
B	n-eicosano	0.24	0.27	ND	0.11	0.28	0.11
C	n-docosano	3.06	2.96	2.47	2.88	3.32	3.22
D	n-tetracosano	3.39	3.87	3.32	3.22	3.77	3.59
E	n-hexacosano	3.49	3.98	3.39	3.28	3.76	3.7
F	n-octacosano	3.63	4.12	3.55	3.42	3.91	3.74
G	n-triacontano	4.02	4.36	3.82	3.75	4.02	4.05
H	n-dotriacontano	5.63	5.56	4.85	ND	5.28	5.19
I	n-tetratriacontano	6.57	5.8	5.26	ND	5.27	5.52
J	n-hexatriacontano	7.43	5.73	4.92	ND	6.42	5.68
K	n-octatriacontano	6.45	5.86	4.26	0.76	6.43	6.43
L	n-tetracontano	7.2	6.59	4.31	0.77	5.5	6.29
	<b>Hc's totales (ppm's)</b>	<b>51.11</b>	<b>49.1</b>	<b>40.15</b>	<b>18.38</b>	<b>48.02</b>	<b>47.52</b>

En las pruebas de porcentaje de recuperación los datos fueron los siguientes

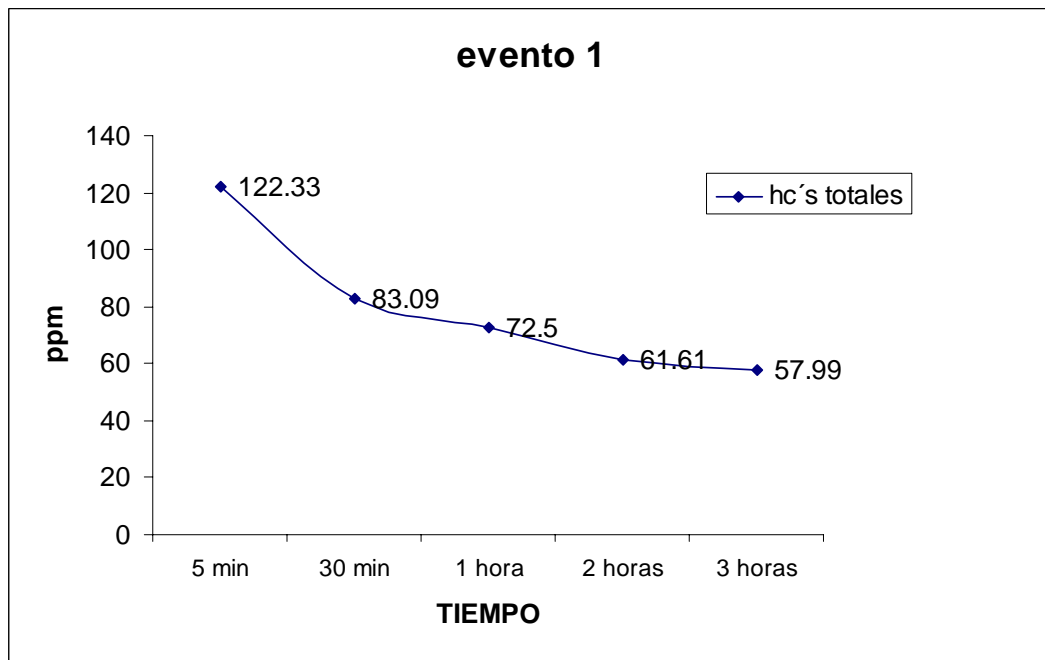
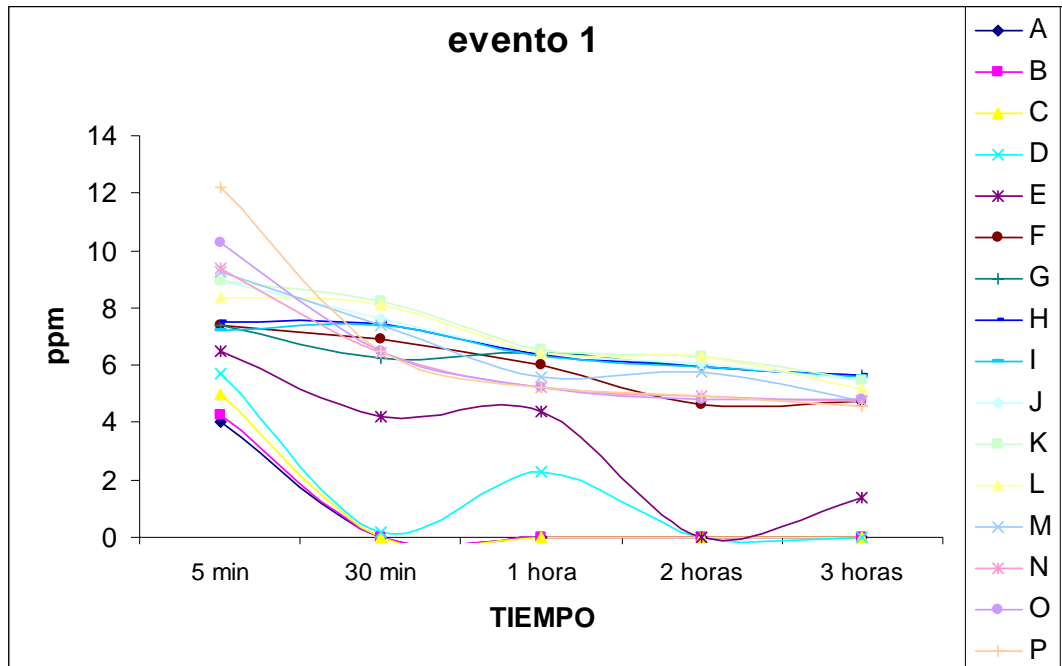
Compuestos / tiempo	t1 (5 min)	t1a (5 min)	t2 (1 hora)	t2a (1 hora)	t3 (2 horas)	t3a (2 hrs)
<b>n-decano</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>n-dodecano</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>n-tetradecano</b>	nd	nd	nd	2.68	nd	nd
<b>n-hexadecano</b>	1.44	nd	3.46	6.33	nd	6.57
<b>n-octadecano</b>	7.61	8.2	6.71	8.91	9.57	8.62
<b>n-eicosano</b>	9.84	9.25	9.04	8.66	9.44	8.61
<b>n-docosano</b>	9.16	9.6	9.49	9.05	9.8	9.25
<b>n-tetracosano</b>	9.38	8.92	9.75	9.46	9.18	9.54
<b>n-hexacosano</b>	9.45	9.03	9.97	9.87	9.3	9.62
<b>n-octacosano</b>	9.45	9.08	9.88	9.98	9.3	9.62
<b>n-triacontano</b>	9.41	9.01	9.91	9.99	9.26	9.57
<b>n-dotriacontano</b>	9.44	9.09	9.87	9.18	9.18	9.52
<b>n-tetratriacontano</b>	9.12	9.78	9.62	9	9.9	9.35
<b>n-hexatriacontano</b>	9.68	9.16	9.01	9.31	9.19	9.69
<b>n-octatriacontano</b>	9.25	9.62	8.45	9.14	9.98	9.16
<b>n-tetracontano</b>	9.25	9.44	9.2	8.59	9.17	9.7
<b>Hidrocarburos totales</b>	112.48	110.18	114.36	120.15	113.27	118.82
<b>% de recuperación</b>	70.3 %	68.86 %	71.47 %	75.09 %	70.79 %	74.26 %

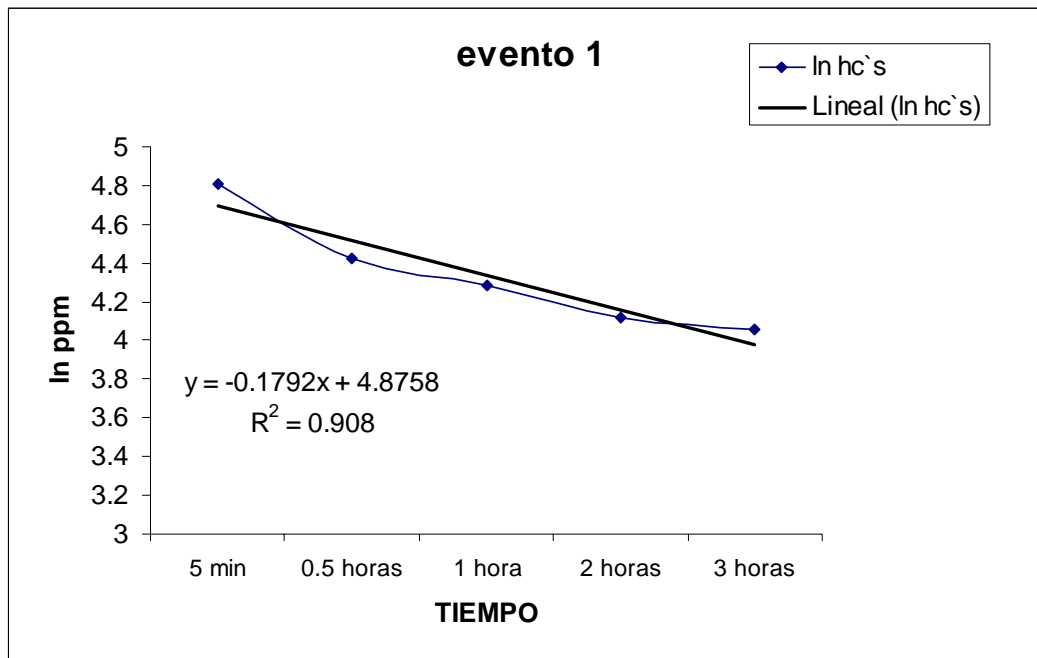
Para las pruebas de cinética de degradación se tienen los siguientes resultados.

<b>Evento 1</b>		<b>blanco</b>	<b>1 g de ferrato de potasio</b>			
		5 min	30 min	1 hora	2 horas	3 horas
	<b>(ppm's)</b>					
A	n-decano	4.02	ND	ND	ND	ND
B	n-dodecano	4.28	ND	ND	ND	ND
C	n-tetradecano	4.98	ND	ND	ND	ND
D	n-hexadecano	5.71	0.17	2.26	ND	ND
E	n-octadecano	6.47	4.2	4.41	ND	1.36
F	n-eicosano	7.38	6.89	6.01	4.63	4.76
G	n-docosano	7.41	6.25	6.41	5.94	5.64
H	n-tetracosano	7.52	7.46	6.38	5.96	5.63
I	n-hexacosano	7.23	7.37	6.3	5.97	5.6
J	n-octacosano	8.93	7.66	6.45	6.08	5.49
K	n-triacontano	8.94	8.23	6.52	6.29	5.49
L	n-dotriacontano	8.37	8.1	6.45	6.3	5.17
M	n-tetratriacontano	9.25	7.37	5.59	5.77	4.76
N	n-hexatriacontano	9.38	6.41	5.23	4.94	4.74
O	n-octatriacontano	10.29	6.5	5.25	4.81	4.79
P	n-tetracontano	12.17	6.48	5.24	4.92	4.56

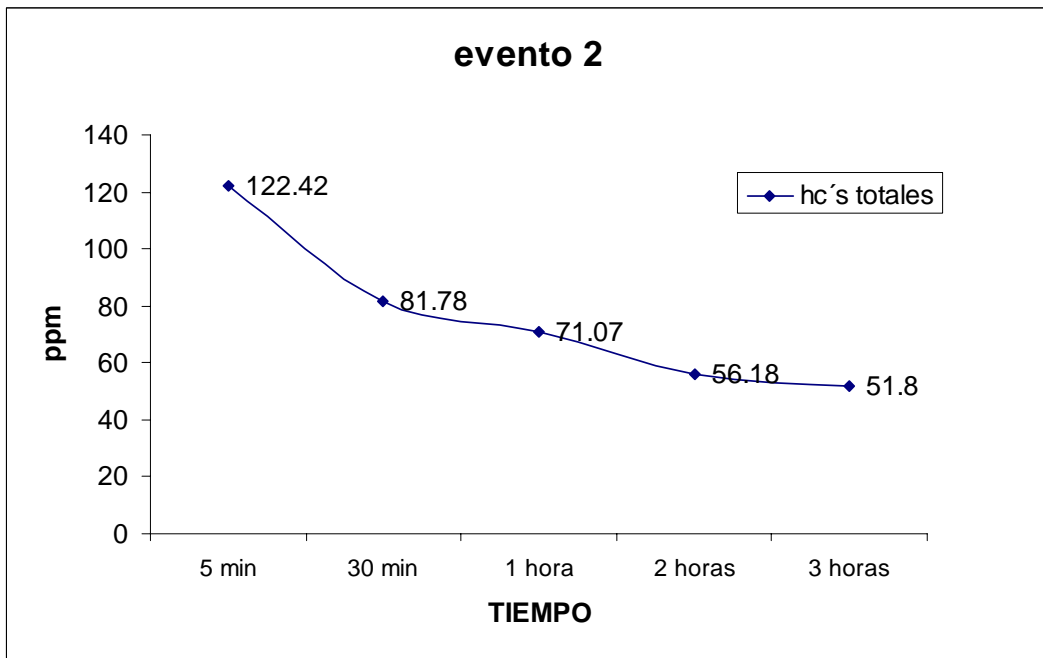
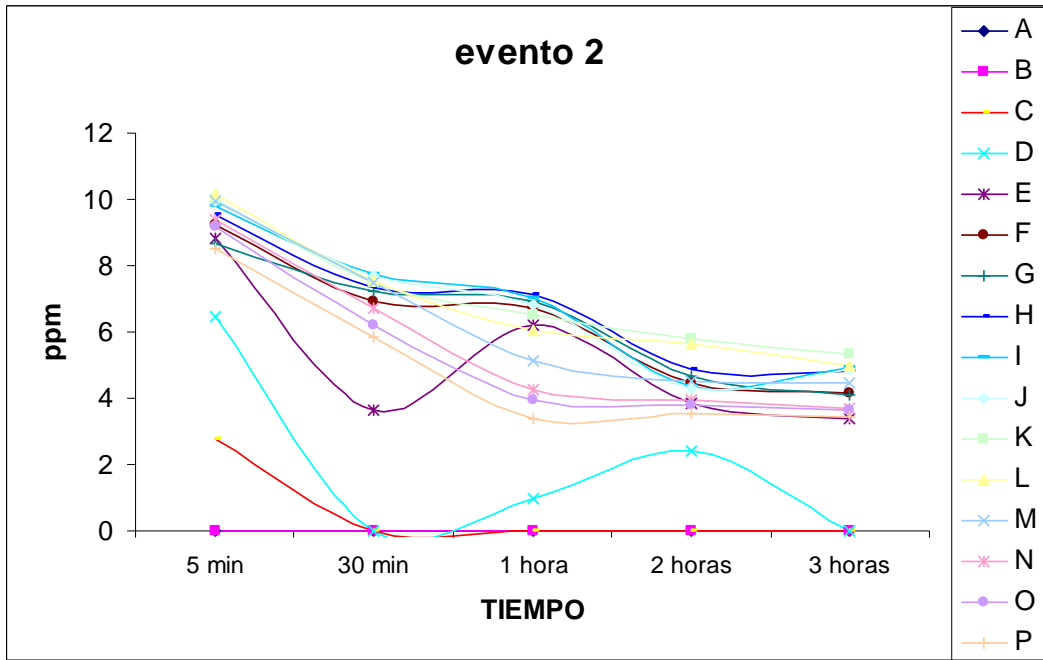


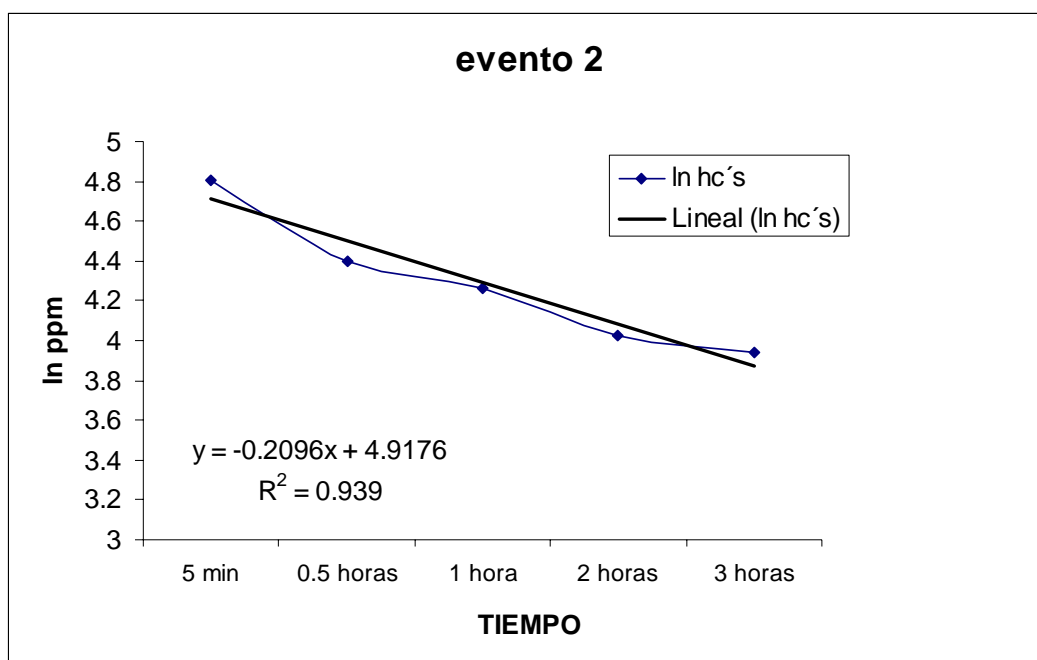
Evento 1	5 min	30 min	1 hora	2 horas	3 horas
hc's totales	122.33	83.09	72.5	61.61	57.99
In hc's totales	4.8067	4.4199	4.2836	4.1208	4.0603



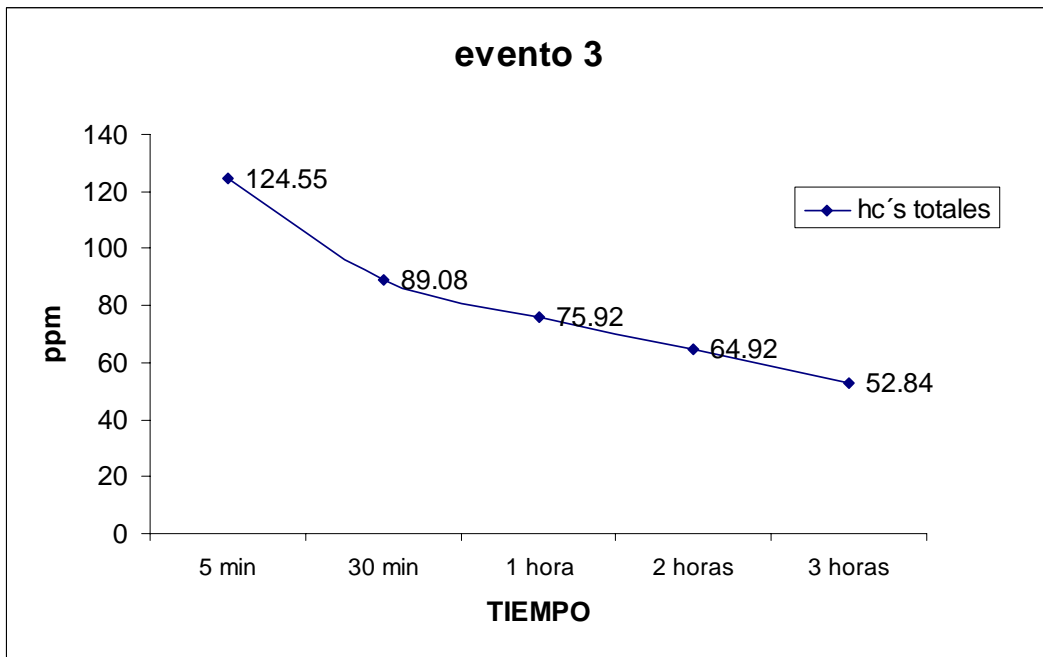
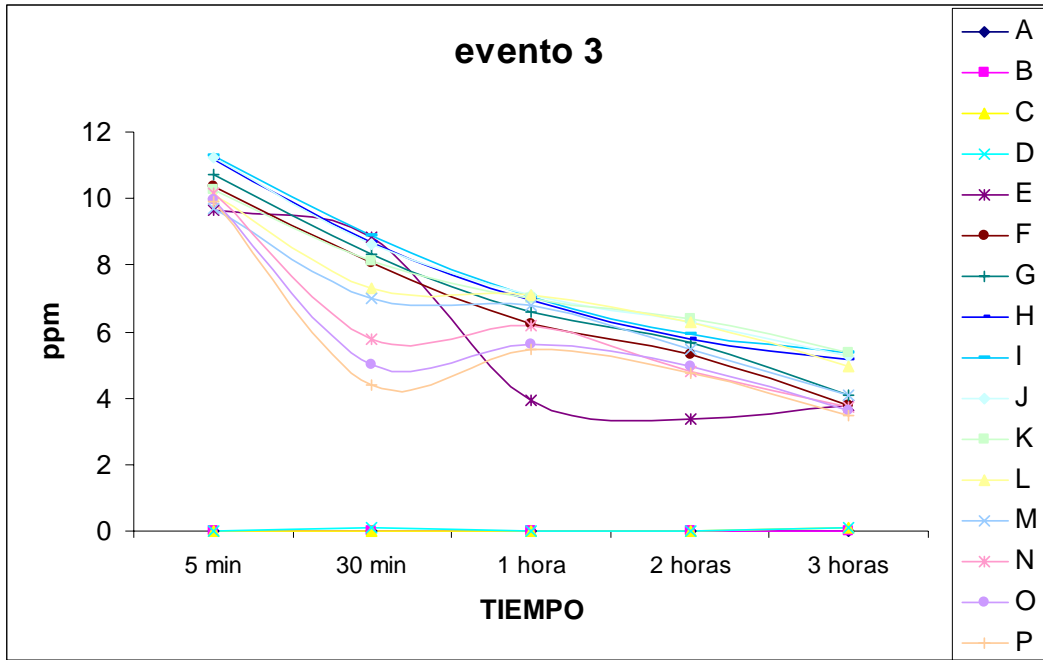


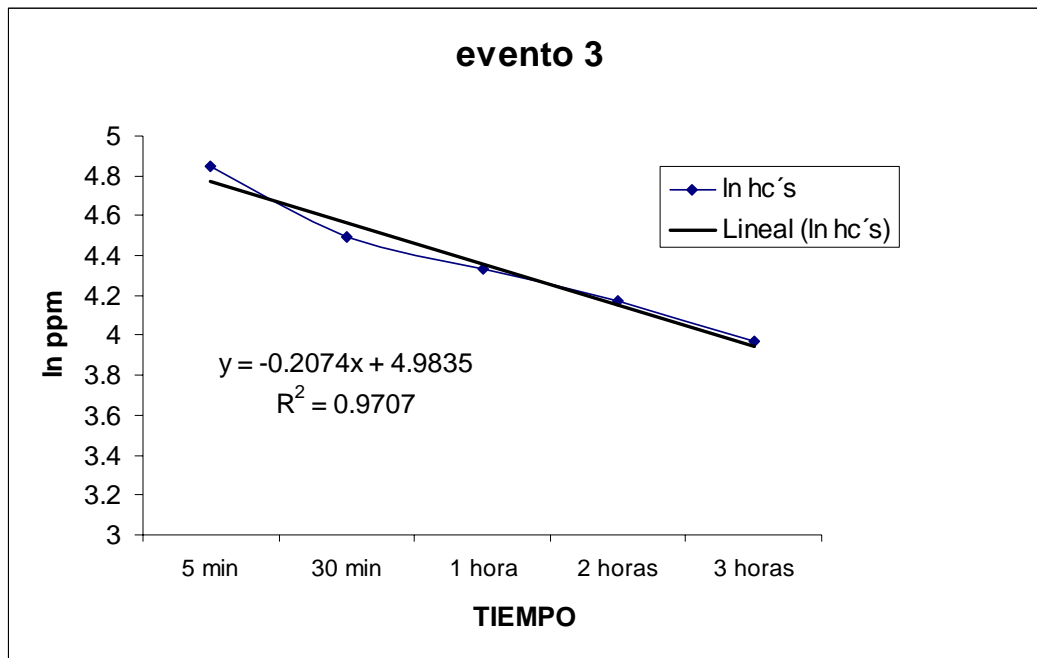
<b>Evento 2</b>		<b>blanco</b>	<b>1 g de ferrato de potasio</b>			
		5 min	30 min	1 hora	2 horas	3 horas
	<b>(ppm´s)</b>					
A	n-decano	ND	ND	ND	ND	ND
B	n-dodecano	ND	ND	ND	ND	ND
C	n-tetradecano	2.79	ND	ND	ND	ND
D	n-hexadecano	6.45	ND	1	2.39	ND
E	n-octadecano	8.82	3.65	6.18	3.86	3.41
F	n-eicosano	9.25	6.9	6.71	4.46	4.14
G	n-docosano	8.66	7.22	6.92	4.69	4.11
H	n-tetracosano	9.55	7.34	7.11	4.86	4.81
I	n-hexacosano	9.81	7.72	7.04	4.36	4.92
J	n-octacosano	9.93	7.67	6.81	4.33	4.89
K	n-triacontano	9.99	7.51	6.53	5.79	5.31
L	n-dotriacontano	10.13	7.53	6.05	5.62	4.95
M	n-tetratriacontano	9.93	7.47	5.12	4.53	4.47
N	n-hexatriacontano	9.4	6.72	4.26	3.95	3.71
O	n-octatriacontano	9.2	6.21	3.96	3.78	3.62
P	n-tetracontano	8.51	5.84	3.38	3.56	3.46
	<b>hc´s totales</b>	122.42	81.78	71.07	56.18	51.8
	<b>ln hc´s totales</b>	4.8074	4.3993	4.2636	4.0285	3.9447





<b>Evento 3</b>		<b>blanco</b>	<b>1 g de ferrato de potasio</b>			
		5 min	30 min	1 hora	2 horas	3 horas
	<b>(ppm's)</b>					
A	n-decano	ND	ND	ND	ND	ND
B	n-dodecano	ND	ND	ND	ND	ND
C	n-tetradecano	ND	ND	ND	ND	0.12
D	n-hexadecano	ND	0.09	ND	ND	0.08
E	n-octadecano	9.66	8.85	3.94	3.35	3.77
F	n-eicosano	10.39	8.06	6.25	5.3	3.78
G	n-docosano	10.7	8.31	6.6	5.68	4.11
H	n-tetracosano	11.18	8.68	6.92	5.79	5.18
I	n-hexacosano	11.26	8.87	7.03	5.93	5.35
J	n-octacosano	11.25	8.63	7.08	6.27	5.24
K	n-triacontano	10.26	8.13	7.01	6.39	5.38
L	n-dotriacontano	10.13	7.31	7.09	6.28	4.96
M	n-tetratriacontano	9.7	7.01	6.78	5.45	4.09
N	n-hexatriacontano	10.14	5.78	6.16	4.78	3.71
O	n-octatriacontano	9.96	4.98	5.62	4.95	3.61
P	n-tetracontano	9.92	4.38	5.44	4.75	3.46
	<b>hc's totales</b>	124.55	89.08	75.92	64.92	52.84
	<b>ln hc's totales</b>	4.8463	4.4895	4.3296	4.1731	3.9673





El tratamiento del crudo de petróleo con ferrato de potasio mostró los siguientes resultados

Muestras	$K_2FeO_4$ (g)	Petróleo Crudo (g)	Papel limpio (g)	Papel con sedimento (g)	Peso del sedimento (g)
A	0.5	0.4928	8.9	9.6	0.7*
B	0.1	0.4968	5.7	6.1	0.4
C	1	0.6172	5.3	6.4	1.1
D	0.1	0.9798	7.4	7.9	0.5*
E	0.5	1.085	7	7.8	0.8
F	1	1.0757	6.8	8.0	1.2

De los datos arriba señalados, solamente A y D mostraron estar libres de crudo de petróleo en el fondo del vaso. El sistema B muestra crudo de petróleo en el fondo del vaso en forma mínima. Por lo tanto los sistemas que pueden arrojar resultados confiables para determinar la cantidad de crudo que es degradado por el ferrato de potasio son A, B y D.

Muestras	$K_2FeO_4$ (g)	Petróleo crudo (g)	Peso de sedimento (g)	%crudo degradado
A	0.5	0.4928	0.7	40.6
B	0.1	0.4968	0.4	60.4
D	0.1	0.9798	0.5	40.8

## Análisis de resultados

### *Síntesis*

Según los artículos reportados hasta ahora, los máximos rendimientos en la obtención de la sal inorgánica de Fe (VI) con el método de síntesis de la vía húmeda alcanzan el 70 %. Esto debido a propiedades fisicoquímicas de productos y reactivos que están involucrados en la síntesis y por las características del método.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran rendimientos en un 20 a 30 % por debajo de los reportados en la literatura, principalmente debido a que en algunas ocasiones no se alcanzan las condiciones óptimas en los puntos clave de la reacción en donde se involucra a la temperatura y tiempo de reacción principalmente, otros factores como las dimensiones del material usado y las repetidas etapas de trasvasado provocan pérdidas que se reflejan en el decremento de la obtención de ferrato de potasio sólido

### *Pruebas de pureza*

Para las pruebas de pureza se obtiene la desviación estándar de las dos muestras que fueron leídas por triplicado cada una, por lo tanto se obtiene una desviación estándar de las seis lecturas.

$$DS = 0.005$$

La DS nos muestra que no existe una variabilidad significativa entre una lectura y otra, lo que implica que los resultados son reproducibles y confiables.

Se puede observar que para las determinaciones de pureza de la sal no se ha utilizado ningún tipo de estándar, puesto no es fácil conseguirlo comercialmente, así que las determinaciones se hicieron tomando como base el  $\epsilon$  del  $K_2FeO_4$  reportado en la literatura por Bielsky & Thomas en 1987 por vez primera.

Se realizó el método de espectroscopía de UV-Vis para la determinación de la pureza por ser un método sencillo, confiable y que se puede usar de forma simple cuando la sal de Fe (VI) no se ha reducido a hidróxido de hierro coloidal, el cual causa interferencia en la lectura a 510nm, entonces en presencia de hidróxido de hierro coloidal se requiere minimizar su interferencia en la lectura con una corrección de la línea base a 385 nm (Licht et al.,2001).

### *Cantidad de ferrato óptima*

Para la determinación de la cantidad de ferrato óptima en la degradación de hidrocarburos se observa que la cantidad de ferrato que muestra mayor degradación de hidrocarburos es la de un gramo. La determinación se hace para hidrocarburos totales, puesto que en las gráficas donde están contemplados cada uno de los compuestos es muy difícil seguir un patrón de degradación

para cada compuesto, esto se debe a que los hidrocarburos que han sido “degradados” por el ferrato tienden a dimerizarse y formar nuevos compuestos que ya existen en el medio.

Vale la pena comentar que mientras más cercana sea la cantidad de número de carbonos contenidos entre un compuesto y otro, los compuestos tenderán a mantenerse en cantidades similares, entonces se obtiene una mezcla heterogénea que tiende al equilibrio entre sus constituyentes

En los eventos dos y tres se tiene una degradación total para compuestos que van de la H a la J estos son compuestos que comprenden de 32 a 36 átomos de carbono mientras que en los dos últimos (K y L) la degradación es casi total y estos comprenden de 38 a 40 átomos de carbono, con esto podemos inferir que si el ferrato es agregado en las cantidades adecuadas puede romper cadenas largas de hidrocarburos facilitando la remoción de compuestos pesados en el medio, los cuales son difíciles de remover o degradar por otras técnicas.

Se observó la coloración que toman los distintos sistemas montados en el equipo de Jarras después de tres horas de reacción, donde los vasos que contienen 0.1g y 0.5g de ferrato de potasio son color púrpura, mientras que los demás (1g, 1.5g y 2g ) son de color marrón, esto indica que para las cantidades de 1g, 1.5g y 2g el ferrato ha sido reducido prácticamente en su totalidad a hidróxido de hierro (III) después de tres horas, mientras para cantidades de 0.1g y 0.5g de ferrato el hierro continua en estado de oxidación (VI) después de este periodo de tiempo.

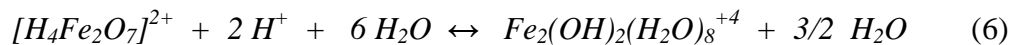
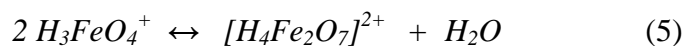
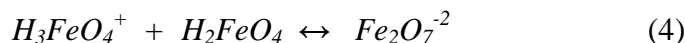
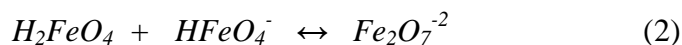
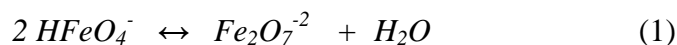
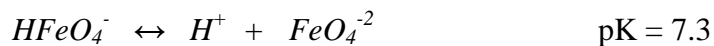
Se hicieron lecturas de pH, cuando el medio ha sedimentado totalmente, con los siguientes resultados.

Ferrato (g)	pH
Blanco	8.18
0.1g	9
0.5	10
1	11
1.5	12
2	12

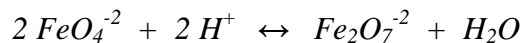
Esto nos indica que a mayores cantidades de ferrato de potasio agregadas, se tendrán mayores cantidades de hidróxido de hierro (III), las cuales no se presentan en el medio acuoso como tal sino en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  dependiendo de la cantidad de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  empleada (Sharma, 2004) [10].



Existe un reporte (Virender K. Sharma 2002) en donde se plantea un mecanismo de autodegradación del ión ferrato en medio acuoso, el cual muestra las distintas especies de Fe (VI) formadas antes de la degradación total a Fe (III) y O<sub>2</sub>. El mecanismo comienza con la protonación de uno de los oxígenos del ión ferrato hasta formar el ión diferrato [Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-2</sup> que es la especie que se reduce directamente hasta hierro (III).



El mecanismo funcionaría para predecir el comportamiento del ión ferrato en un medio acuoso no tamponado. Si el medio se tampona con buffer de boratos a pH = 9.4 no existiría la posibilidad de protonación de uno de los oxígenos, sin embargo una solución 0.05M de K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> en buffer de boratos a pH = 9.4 se puede descomponer en un lapso de dos a tres horas, lo que conduce a pensar que a concentraciones altas del ión ferrato en solución el segundo mecanismo para su degradación es la dimerización directa a diferrato [Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-2</sup> para convertirse después en hidróxido de hierro (III).



### Pruebas de desempeño

Para las pruebas de porcentaje de recuperación se eligió utilizar la cantidad de hidrocarburos antes señaladas, pues con las mismas cantidades realizamos la cinética de degradación. Se tomó esta decisión puesto que un gramo de ferrato de potasio muestra un buen comportamiento para la degradación de hidrocarburos, entonces simplemente se duplico la cantidad de hidrocarburos y el volumen del medio, en primer lugar con el objetivo de observar la capacidad máxima de degradación del ferrato a estas cantidades de hidrocarburo y en segundo término se duplico el volumen del medio porque el ferrato es más estable a bajas concentraciones.

Al analizar los porcentajes de recuperación obtenidos se observa una pérdida de alrededor del 28 % de hidrocarburos totales después de la extracción. La DS en los porcentajes de extracción es de 1.9 y está dentro de los límites permisibles, por lo tanto la pérdida de hidrocarburos se puede interpretar como un error sistemático que puede ser debido a diversos factores que involucran desde las propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos hasta errores reproducibles en el momento de la extracción, como lo son la pérdida de hidrocarburos debido al arrastre con el solvente desde la extracción líquido-líquido hasta la concentración en rotavapor.

Pero es indudable que a concentraciones tan altas de hidrocarburos en el medio, se aumenta la pérdida de los mismos en la extracción, esto es evidente si se comparan las cantidades de hidrocarburos extraídos en los blancos del primer experimento el cual fue hecho para determinar la cantidad óptima de ferrato a emplear, en donde la pérdida de hidrocarburos promedio en la extracción de los blancos es de 14.7% .

### *Cinética de degradación*

En este experimento se realiza la cinética de degradación para hidrocarburos totales, pues es casi imposible seguir la cinética de degradación para cada compuesto individualmente teniendo una mezcla de ellos en el medio.

Los resultados se ajustan al modelo de reacciones de primer orden para la desaparición de un reactivo A (hidrocarburos totales)

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = K [A]$$

Al integrar la ecuación la solución se puede expresar como.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_o} = -Kt$$

Se grafica y se expresa como la ecuación de una recta;

$$\ln [A]_t - \ln [A]_o = -Kt \quad ; \quad \ln [A] = \ln [A]_o - Kt$$

Se obtiene una K para cada evento y el tiempo de vida media para reacciones de primer orden.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

Si se observan las gráficas para hidrocarburos totales existe degradación en un 30 a 35% de la cantidad total de la mezcla después de 30 minutos de reacción, posterior a este tiempo la velocidad de la reacción decrece considerablemente y es medida cada hora.

Evento 1  $m = 0.1792 = K$   $t_{1/2} = 3.86$  hrs.

Evento 2  $m = 0.2096 = K$   $t_{1/2} = 3.30$  hrs.

Evento 3  $m = 0.2074 = K$   $t_{1/2} = 3.34$  hrs.

Los tiempos de vida media nos indican el tiempo necesario para que la concentración inicial de una sustancia se reduzca a la mitad de su valor. Con estos resultados podemos decir que la reacción es de pseudo-primer orden respecto a la concentración del hidrocarburo. Si observamos las gráficas para hidrocarburos totales se puede comprobar que los tiempos de vida media son aproximadamente del doble para cada evento.

Por lo tanto el modelo matemático que mejor se ajusta a la reacción es de orden uno, pero puntualmente la reacción no es de un orden uno. Lo que tenemos ante nosotros es una reacción compleja de orden fraccionario, ya que se tiene un conjunto de reacciones que forman equilibrios múltiples. Para determinar formalmente el orden de reacción de la mezcla de hidrocarburos totales se tendría que tomar en cuenta la constante de cada uno de sus constituyentes.

Se puede determinar el orden de reacción de la mezcla de hidrocarburos con una aproximación al cálculo buscando la fracción que la ajuste lo más posible al modelo cinético de orden uno, en este caso el número que mejor se ajusta es 0.5 por lo tanto se tiene la siguiente relación.

Evento 1  $m = 0.1792 / 0.5$   $K = 0.3584$   $t_{1/2} = 1.93$  hrs

Evento 2  $m = 0.2096 / 0.5$   $K = 0.4192$   $t_{1/2} = 1.65$  hrs

Evento 3  $m = 0.2074 / 0.5$   $K = 0.4148$   $t_{1/2} = 1.67$  hrs

Si se revisan los gráficos para hidrocarburos totales se puede observar que con este ajuste los tiempos de vida media son los adecuados para cada caso. Por lo tanto podemos decir que la reacción es de orden de  $\frac{1}{2}$  respecto a la degradación del hidrocarburo, y para saber el orden de reacción general se debe determinar la cinética de degradación del ferrato de potasio en el sistema.

En este caso determinar la cinética de degradación del ferrato es algo complicado pues en el medio existen tanto hidrocarburos, como cantidades considerables de hidróxido de hierro (III) que es formado a partir de la reducción del ferrato y esto complica el análisis por espectroscopía UV-Vis para el ferrato

*Tratamiento de crudo de petróleo con ferrato de potasio*

Formalmente solo tomaremos al sistema A y D para analizar los resultados pues son los únicos filtrados que mostraron estar libres de trazas del crudo de petróleo.

Obtenemos degradaciones del crudo en magnitudes muy similares; A= 40.6% y D= 40.8% usando 0.5g y 0.1g de  $K_2FeO_4$  respectivamente, lo que comprueba lo que se ha venido señalando en los artículos respecto a la estabilidad del ferrato de potasio, entre más baja sea su concentración en el medio este resulta comportarse de forma más estable, mientras a concentraciones altas existe un mecanismo de autodegradación de la sal inorgánica.

Con los resultados mostrados en los sistemas A y D de este experimento podemos atrevernos a decir que el ferrato esta reaccionando de forma completa con los hidrocarburos, lo que implica que el compuesto se encuentra en las cantidades adecuadas en el medio para no autodegradarse.

Físicamente podemos inferir que mientras más dispersas se encuentren las moléculas de ferrato en el medio (bajas concentraciones) este tenderá a atacar sitios de las cadenas del hidrocarburo cada vez más lejanas entre si, por lo tanto entre más disperso este el ferrato en el medio las escisiones en las moléculas de hidrocarburos serán más espaciadas y de igual manera serán precipitadas al fondo del medio en forma de partículas coloidales que son formadas entre la cadena de hidrocarburo escindida y el hidróxido de hierro.



La fotografía muestra el sedimento formado después de la reacción del ferrato de potasio con los hidrocarburos en el medio, el sedimento está compuesto por partículas coloidales hidrofóbicas altamente estables en el medio de agua salada, pues alrededor del coloide se acumulan iones con

carga negativa presentes en el agua de mar los cuales le dan estabilidad a la partícula coloidal.

## Conclusiones

Para obtener buenos rendimientos en la síntesis de la sal ferrato de potasio se deben cuidar varios puntos clave en las reacciones y en el método en general, los más importantes son.

- Respetar la secuencia de operaciones
- Temperatura adecuada
- Tiempo de reacción suficiente
- Mantener en todo momento el pH alcalino del medio sin llegar a sobresaturarlo de álcali, en este caso KOH.

Comparado con otros métodos de síntesis el empleado en este trabajo es el más eficiente para preparar ferrato de potasio sólido con alto grado de pureza. El ferrato de potasio formado es de color negro y se mantiene estable por más de un año en muestras aisladas, presenta una estructura tetraédrica en forma de cristales mientras no se descomponga por oxidación. Para una determinación confiable del grado de pureza de la sal se pueden analizar las muestras por el método de difracción de rayos X, o por espectroscopía de UV-Vis, con las respectivas acotaciones si la muestra se ha oxidado en cierto grado.

El método de síntesis por vía húmeda requiere concentraciones de hipoclorito alrededor del 32% en peso para preparar la superbase que posteriormente oxidará al nitrato férrico que es precursor del ferrato de potasio, este hipoclorito es fabricado en el laboratorio pues el que se vende comercialmente presenta concentraciones del 12 al 16 % en promedio, además el hipoclorito que se maneja comercialmente es de sodio y no de potasio. Es importante usar hidróxido de potasio para la reacción, pues el potasio facilita la cristalización del ión ferrato ya que el ión sodio presenta una constante de solubilidad más alta y propicia un decremento en la obtención de la sal de hierro (VI) en forma sólida.

A través de los diversos estudios que se han venido desarrollando sobre el ión ferrato se han comprobado las condiciones a las cuales este ión resulta comportarse de manera estable. Condiciones como lo son un pH entre nueve y diez y bajas concentraciones (del orden milimolar), en este trabajo observamos que el ferrato de potasio tiene un buen desempeño en la degradación de hidrocarburos lineales con 1 g y 0.5 g de la sal, lo que corresponde a concentraciones de 5 y 2.5 mM respectivamente .

También se comprueba lo señalado en diversos artículos sobre la descomposición del ión ferrato, a concentraciones altas, cuando usamos cantidades de  $K_2FeO_4$  de 1.5 y 2 g observamos que la degradación de hidrocarburos totales es mínima, lo que indica que el ión ferrato se descompone antes de reaccionar con los hidrocarburos

Determinar la cinética de degradación del ión ferrato con respecto a los hidrocarburos lineales saturados es un proceso difícil de realizar puesto que la cinética de degradación para este ión por si solo demuestra tener una combinación de cinéticas de orden uno y dos. La cinética de orden uno esta en función del pH, en donde el ferrato es protonado y posteriormente degradado vía catálisis ácida y la segunda está en función de la dimerización del ferrato fijando el pH con buffer de fosfatos 0.2 M (Virender K. Sharma 2002) [11].

Los resultados demuestran que la sal inorgánica que estudiamos en este trabajo es una alternativa factible para degradar hidrocarburos del crudo de petróleo, o combustibles pesados provenientes de la refinación del mismo que han sido vertidos al mar, las propiedades de esta sal la colocan como una mejor opción ante los tensioactivos cuyas moléculas son del tipo detergente, estos surfactantes se utilizan para reducir la tensión entre las superficies de las láminas de hidrocarburo y el agua, además de romper las fuerzas de London entre las laminas de hidrocarburos.

Una ventaja del ferrato ante este tipo de surfactantes es que cualquiera de las especies formadas por el hierro es inocua en el medio marino, no así para el caso de los surfactantes donde se han llegado a dar casos en que los daños causados por el tensoactivo fueron mayores que los causados por el propio derrame (seria el caso del Torrey Canyon en 1967).

Otra desventaja de los tensoactivos es que no son aptos para todo tipo de petróleo ni emulsiones del mismo. No son efectivos para emulsiones espesas o petróleos con punto de fluidez próximos a la temperatura ambiente, es decir no sirven para aceites, combustibles pesados, ni tampoco para vertidos de crudo en los que el petróleo haya estado expuesto a los procesos naturales por 24 horas o más porque habrá sido transformado en una emulsión viscosa en donde el tensoactivo no tiene acción. Mientras que para el ferrato de potasio esto significa una ventaja y aplicación directa pues simplemente su mecanismo de acción es distinto, ya que rompe internamente las cadenas de hidrocarburos, degradando paulatinamente la mezcla de combustibles pesados y componentes del crudo de petróleo.

Posterior a la reacción se forma una dispersión coloidal altamente estable que puede ser extraída del medio marino para finalmente ser confinada de manera adecuada.

## Bibliografía.

- 1) C.Li, X.Z. Li, N. Graham. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere* 61 (2005) 537-543
- 2) 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* 56(2004) 949-956.
- 3) Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd. Progress in the development and use of ferrate (VI) salts as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research* 36 (2002) 1397-1408
- 4) Lionel Delaude and Pierre Laszlo. A novel Oxidizing reagent based on Potassium ferrate (VI). *J. Org. Chem.* 61(1996) 6360-6370.
- 5) Francois Lapique, Gerard Valentin. Direct electrochemical preparation and reactivity of solid potassium ferrate. *Electrochemistry Communications* 4(2002) 764-766.
- 6) L.wei, L. Yong-Mei. Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters. *Water science and technology* 4(2004) pp121-128.
- 7) NOAA (1992a) *Oil spills, case histories 1967-1991. Summaries of Significant US and International Spills*. Hazardous Material Response and Assessment Division. National Oceanic and Atmospheric Administration. Washington, DC, EEUU. 224 pp.
- 8) Shereyer JM, Ockerman LT. Stability of the ferrate (VI) ion in aqueous solution. *Anal chem* 23(1951) 1312-131.
- 9) Ney, R. 1990. Fate and transport of Organic Chemicals in the Environment. Govern. Inst. Maryland
- 10) Sharma, V.K., Use of iron (VI) and iron (V) in water and wastewater treatment. *Water Science Technology* 49 (2004) 69-74
- 11) Sharma, V.K., Potassium ferrate (VI) an environmental friendly oxidant. *Advances Environmental Research* 6 (2002) 143-156.
- 12) Jun Ma, Wei Liu. Effectiveness of Ferrate (VI) peroxidation in enhancing the coagulation surface waters. *Water research* 36(2002) 4959-4962
- 13) S. Caddick, L Murtagh and R. Weaving. Potassium ferrate and wet alumina preparation and reactivity. *Tetrahedron* 56(2000) 9365-9373.
- 14) Michael D. Johnson, Kamala D. Sharma. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants. *Inorganica chimica Acta* 293(1999) 229-233.
- 15) Virender K. Sharma, Ruben A Rendon, Frank J. Millero, Felipe G. Vázquez. Oxidation of thioacetamide by Ferrate (VI). *Marine Chemistry* 70(2000) 235-242



- 16) Waite TD, Gray KA. Oxidation and coagulation of wastewater effluent utilizing ferrate (VI) ion international conference on the chem.. for protection of the environment 1984 pp 407.
- 17) NOAA (1992b) *An Introduction to Coastal Habitats and Biological Resources for Oil Spill Response*. Hazardous Material Response and Assessment Division. National Oceanic and Atmospheric Administration. Washington, DC, EEUU. 401 pp.
- 18) NOAA (1993) *Shoreline countermeasures manual. Tropical Coastal Environments*. Hazardous Material Response and Assessment Division. National Oceanic and Atmospheric Administration. Washington, DC, EEUU. 101 pp.
- 19) PEMEX (1993) *Evaluación de la calidad del agua, sedimentos y algunos aspectos biológicos en el litoral del Golfo de México*. Gerencia de Protección Ambiental. PEMEX. México. 139 pp
- 20) Kennish MJ (1997) *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*. CRC. Nueva York, EEUU. 315 pp.
- 21) Hedges JI, Parker PL (1976) Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40: 1019-1029
- 22) Espina S, Vanegas C (1996) Ecofisiología y contaminación. En Botello AV, Rojas-Galaviz JL, Benítez JA, Zárate Lomelí D (Eds.) *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. EPOMEX. Serie Científica N°5. Universidad Autónoma de Campeche. México.
- 23) Navarro Sierra Rafael. Estudio de oxidación de plaguicidas organoclorados con ferrato de potasio. Tesis de Licenciatura Fac. de Química UNAM (2006).
- 24) López E.S., Maldonado, F., Sanchez A.M. 1997. Diagnóstico y evaluación del impacto ambiental en los sistemas lagunares costeros: Mecoacan y Carmen-Panojal-Machona. Villa Hermosa, Tabasco México 1ª Ed.
- 25) <http://WWW.tratado.uninet.edu/cl008i.html>
- 26) <http://www.cetmar.org/documentacion/Convenios.htm>
- 27) <http://www.cedre.fr/es/accidentes/prestige/pollutions.htm>
- 28) <http://www.epa.gov/espanol/temas.htm>
- 29) <http://www.imp.mx/petroleo/>
- 30) <http://www.chemweb.com/databases/>