

90,  
24



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

## FACULTAD DE QUIMICA

UNA ALTERNATIVA PARA LA  
REMODELACION DE SUELOS CONTA-  
MINADOS CON HIDROCARBUROS  
UTILIZANDO LA REACCION DE  
FENTON

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

PRESENTA:

GINA INGRID TRIMBLE CHAVOLLA



México, D. F. EXAMENES PROFESIONALES 1999  
FACULTAD DE QUIMICA.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

279330



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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).

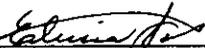
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. José María García Saiz
Vocal	Profa. Elvira Santos Santos
Secretario	Prof. Rodolfo Torres Barrera
1er Suplente	Juana Judith Chávez Espin
2do Suplente	Héctor Marcelino Gómez Velasco

Sitio donde se desarrolló el tema:

Edificio B de la Facultad de Química de la UNAM  
División de Estudios de Posgrado  
Departamento de Orgánica, Laboratorio 223

  
Dra. Elvira Santos Santos  
Asesora del tema

  
M. en C. Héctor Valencia Ramírez  
Supervisor técnico

  
Gina Ingrid Trimble Chavolla  
Sustentante

## AGRADECIMIENTOS

- Q.F.B. Orlando Abraján, Dra. Evangelina Camacho Frías, I.Q. Yolanda Figueroa; Dr. Federico García, Q. José María García, Q.F.B. Raúl Garza, I.Q. Alejandro Iñiguez, M. en C. Héctor Palencia, Dra. Elvira Santos e I.Q. Rodolfo Torres gracias por apoyarme en todo lo que necesité para poder llegar hasta aquí.
- A mi familia biológica y adoptiva por escribir en mi alma, por dejarme volar y soñar, por haberme hecho reír, llorar y pensar. Gracias más allá de lo que las palabras pueden expresar.
- A los del laboratorio (2-4-A y 1-3) por ser más que mis compañeros de trabajo y por soportarme en mis locuras siempre con una sonrisa...

*Nada ansío de nada mientras dure el instante de eternidad que lo es todo cuando no quiero nada*



# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	3
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>ANTECEDENTES .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Métodos Biológicos</b>	
a) Antecedentes .....	6
b) Ventajas .....	7
c) Desventajas .....	7
<b>2. Métodos Físicos</b>	
a) Antecedentes .....	9
b) Ventajas .....	9
c) Desventajas .....	10
<b>3. Métodos Químicos</b>	
a) Antecedentes .....	10
b) Ventajas .....	12
c) Desventajas .....	13
<b>4. Comparación de costos de los diferentes métodos .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>RÉSULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>14</b>
1. Determinación de compuestos extraíbles de la tierra .....	16
2. Evaluación de los estabilizantes del peróxido de hidrógeno en suelo sin contaminantes .....	17

<b>3. Degradación de hidrocarburos aromáticos mediante la reacción de Fenton en medio acuoso</b>	
a) Desarrollo .....	<b>23</b>
b) Análisis de los productos de degradación .....	<b>30</b>
i. Análisis por cromatografía de gases .....	<b>31</b>
ii. Análisis por espectroscopía de infrarrojo .....	<b>31</b>
iii. Análisis por espectroscopía de masas .....	<b>32</b>

<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>39</b>

**CAPÍTULO IV**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

<b>1. Determinación de compuestos extraíbles de la tierra</b> .....	<b>42</b>
<b>2. Evaluación de los estabilizantes del peróxido de hidrógeno en suelo sin contaminantes</b> .....	<b>42</b>
<b>3. Degradación de hidrocarburos aromáticos mediante la reacción de Fenton en medio acuoso</b> .....	<b>43</b>
<b>4. Análisis por cromatografía de gases de los productos de degradación</b> .....	<b>47</b>

<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>48</b>
--------------------------	-----------

<b>ANEXOS</b> .....	<b>51</b>
---------------------	-----------

## INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es cada vez más preocupante, debido al peligro potencial contra la salud que representa en muchos casos. La variedad de contaminantes es muy amplia sin embargo podemos dividirla en 2 grandes grupos: orgánicos e inorgánicos; dentro de los primeros tenemos sustancias y mezclas muy peligrosas por su toxicidad, mutagenicidad y sospecha de actividad carcinogénica, como las dioxinas, aflatoxinas, bifenilos policlorados e hidrocarburos poliaromáticos. Sobre estos últimos existen estudios que indican fuertemente su relación entre una exposición a ellos y el desarrollo de cáncer[1], [2]. Debido a que los derivados del petróleo contienen fracciones complejas y ricas en este tipo de compuestos, es necesario encontrar métodos capaces de degradar hidrocarburos en los sitios contaminados por petróleo y sus derivados.

Los métodos químicos de degradación constituyen una alternativa para la descomposición de compuestos orgánicos, entre ellos destaca el método basado en la reacción de Fenton y sus variantes, el cual hace uso de oxidantes baratos como el  $H_2O_2$  para descomponer el contaminante en  $CO_2$  y  $H_2O$ .

Debido a que México es un país petrolero en el cual ocurren una gran cantidad de derrames de hidrocarburos, es urgente el desarrollo de este tipo de tecnologías.

Por lo anterior se plantea el desarrollo de condiciones para hacer atractiva la remediación de sitios, desde el punto de vista técnico y económico, utilizando como base la reacción de Fenton.

# **OBJETIVOS**

## **Objetivo general**

Iniciar el desarrollo de una tecnología de remediación química, susceptible de ser utilizada en la degradación de hidrocarburos.

## **Objetivos específicos**

- 1) Evaluación de estabilizantes para retardar la descomposición del peróxido de hidrógeno en la tierra.
- 2) Evaluación de la actividad de surfactantes, a fin de establecer cual de ellos puede ser utilizado para la emulsificación y desorción de contaminantes tipo hidrocarburo.
- 3) Evaluación de un hidrocarburo como modelo para establecer las condiciones de su degradación en fase acuosa bajo las condiciones de la reacción de Fenton.

# **CAPÍTULO I**

## **ANTECEDENTES**

La contaminación del aire, agua y suelo constituye uno de los principales problemas del país por la gran cantidad de residuos que se producen, desafortunadamente la mayor parte de los residuos peligrosos que se generan no reciben un tratamiento adecuado y por lo general se arrojan en ríos, arroyos, barrancos y basureros clandestinos, generando contaminación, erosión de suelos y daños a los mantos acuíferos.

El tipo de contaminación en suelos que se presenta con mayor frecuencia es la ocasionada por hidrocarburos y derivados del petróleo, que como contaminantes, están en una posición intermedia respecto a su resistencia a la degradación, pues aunque son de naturaleza biogenética, las estructuras originales se han visto modificadas por procesos geoquímicos y por los procesos de la refinación y transformación en sus derivados, siendo esta la causa de que pocos microorganismos presenten rutas metabólicas para su degradación; por esta razón es importante la implementación de técnicas físicas, químicas y/o biológicas para eliminar este tipo de contaminación en suelos, debido a que existe el riesgo latente de la filtración en el subsuelo hasta los mantos acuíferos.

En 1994 había más de 5.6 miles de millones de seres humanos sobre la Tierra, con aproximadamente unos 1.5 miles de millones de hectáreas de tierras cultivables, lo que equivaldría a 2500 metros cuadrados por persona. Se calculó que sobre esta superficie, se podían producir unos 500 kilogramos de granos al año, lo que representaba suficiente alimento para todos, dejando a un lado los problemas de repartición equitativa[4].

Sin embargo para el año 2025 se calcula que la humanidad crecerá a un ritmo de mil millones de personas por cada década, lo cual planteará problemas para alimentar a la población; aunado a esto la disponibilidad de alimentos podría verse reducida debido a [4]:

- La erosión de la tierra
- El hundimiento de los mantos acuosos
- La tierra que es regada de manera artificial y que debido a la sal se vuelve infértil
- Las mejores tierras son cubiertas definitivamente, por la industria, las calles y las casas.

En 1994 se destruían aproximadamente unas 900 hectáreas por hora de tierras cultivables. Esto nos lleva forzosamente a cuestionarnos: ¿Cómo producir más alimentos, si cada vez hay menos tierra y agua utilizables?[4].

La cantidad de contaminantes que se genera en nuestro país y que además no se tratan, es un problema que se debe de comenzar a enfrentar, debido a que afecta las tierras cultivables y pueda llegar a contaminar el agua destinada al consumo humano; esto repercute directamente en la menor disponibilidad de tierras cultivables, una mayor tala de árboles, erosión, mala calidad del agua en pozos, ríos, lagos, etc., y en general riesgos contra la salud del ser humano.

Con la finalidad de disminuir estos problemas, que causan un fuerte impacto en la población y en la economía, es necesario que nos preocupemos por el desarrollo de tecnologías encaminadas a la remediación y restauración de sitios contaminados, para ello se cuenta con varios métodos físicos, físico-químicos, biológicos y químicos, entre los cuales destacan:

## **1. Métodos Biológicos:**

### **a) Antecedentes**

Estos métodos se han implementado desde hace más de dos décadas y por lo general hacen uso de los microorganismos que se encuentran presentes en el mismo medio que se desea remediar, o bien de microorganismos externos que se "implantan" en el lugar [5]. Para facilitar la multiplicación de las bacterias, se aportan los elementos nutritivos que les faltan para convertirse en eficaces degradadores del hidrocarburo.

Para incrementar el número de microorganismos se puede inyectar aire a 20 °C o a temperatura ambiente, con lo cual se asegura una cantidad de oxígeno adecuada, además de adicionar nutrientes a la matriz, para así aumentar el crecimiento de las bacterias[7]. Tanto el fósforo como el nitrógeno son necesarios para la reproducción de los organismos, por lo que se deben adicionar sales que contengan estos dos elementos[5].

#### **b) Ventajas**

La bioremediación ofrece la posibilidad de ser realizada in-situ o ex-situ[7]. En caso de que sea únicamente una sola la sustancia contaminadora, se puede llegar a obtener una remediación cercana al 100%[8]. Además de que los costos de este método son relativamente bajos en comparación con la remediación química o la física.

#### **c) Desventajas**

Este método aún dista de ser uno de carácter general pues presenta varios inconvenientes, entre los que se encuentran:

- La dificultad para el desarrollo de especies biológicas propias o extrañas capaces de degradar hidrocarburos por ejemplo, dado que la adaptación de las bacterias extrañas al medio es compleja, en cuanto a condiciones de pH, salinidad, humedad, temperatura, etc.; así como su interacción con otros organismos inmersos en el suelo. Esto es crucial, debido a que aún las bacterias provenientes del propio hábitat, cuando son extraídas

y cultivadas en forma externa, para posteriormente espaciarse por el suelo contaminado, están expuestas al rechazo, puesto que rompen con el equilibrio del ecosistema. A fin de salvar éstos problemas recientemente las investigaciones se han enfocado a la estimulación del crecimiento de las colonias de los microorganismos que ya se encuentran presentes en el suelo contaminado, con la finalidad de que sean éstos quienes degraden el contaminante; para ello se busca la manera de aportar en forma eficaz los nutrientes necesarios para el desarrollo de las colonias[5].

- El tiempo es otro inconveniente, ya que este método requiere de meses e inclusive hasta de años, para poder reducir satisfactoriamente el porcentaje de contaminantes en la tierra. Además es posible que los contaminantes comiencen a esparcirse, debido a las lluvias, los gradientes de concentración y la gravedad. Esto puede llevar a la infiltración en las rocas y posteriormente a los mantos freáticos y complicar así la remediación.
- Existen compuestos orgánicos sumamente peligrosos, como los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo el benzo[a]pireno), ya que se ha comprobado que son altamente cancerígenos, es debido a esta característica, que es deseable una reducción en la concentración de éstos al realizar una remediación. Sin embargo, los microorganismos no pueden degradar todos estos compuestos, lo cual representa una gran desventaja[18].

- Funciona únicamente para compuestos orgánicos [8].
- En aquellos casos en los que se encuentren presentes compuestos orgánicos volátiles (VOC) existe el riesgo de que las sustancias se volatilicen y contaminen la atmósfera[8].

## **2. Métodos Físicos:**

### **a) Antecedentes**

Estos métodos se han desarrollado desde hace más de una década, haciendo uso de procesos físicos, para eliminar los contaminantes; existen muchas variantes entre las que se encuentran: el lavado de la tierra, la remediación electrocinética, el tratamiento térmico[11], la ventilación de la tierra[8] y la extracción con fluidos a condiciones supercríticas entre otras[10].

### **b) Ventajas**

La mayor parte de estos métodos ofrecen la gran ventaja de lograr una disminución por arriba del 85% de los hidrocarburos poliaromáticos[8]. Métodos como el de la extracción con fluidos a condiciones supercríticas pueden remediar un suelo en menos de media hora dependiendo del fluido que se esté utilizando[10]. En los casos de lavado de la tierra es posible además de eliminar los hidrocarburos, disminuir el porcentaje de metales pesados entre un 75 y un 99%[8]. La remediación electrocinética utiliza electrodos, que se insertan en la tierra y debido a las cargas de éstos son capaces de eliminar compuestos iónicos tanto orgánicos como inorgánicos además de metales[9]. Algunos métodos ofrecen inclusive el poder recuperar los hidrocarburos para poder utilizarlos posteriormente.

### **c) Desventajas**

Estas técnicas tienen ciertas restricciones, por ejemplo: el lavado de la tierra no puede ser realizado en todo tipo de suelos y no siempre es posible recuperar el 100% de los surfactantes adicionados, por lo que permanecen en la tierra.

Otra desventaja de estos métodos es la restricción que tienen en cuanto al tipo de compuestos que son capaces de eliminar, por ejemplo: ni el tratamiento térmico ni la ventilación de la tierra son capaces de eliminar compuestos inorgánicos.

Desgraciadamente la mayor desventaja es la inversión inicial que se debe hacer, para poder realizar las pruebas piloto. Esto se debe a que el costo del equipo que estos métodos requieren es sumamente alto y para instalar una nueva planta de tratamiento se requiere de una inversión muy fuerte de capital, lo cual dificulta de sobre manera el poder realizar pruebas para evaluar la efectividad de estas metodologías.

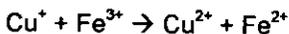
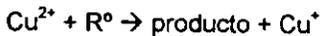
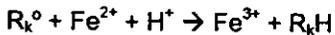
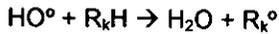
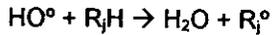
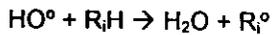
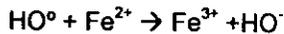
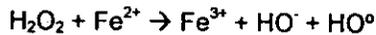
## **3. Métodos Químicos**

### **a) Antecedentes**

Estos métodos han sido utilizados por más de una década. Al igual que en el caso de los métodos físicos existen técnicas diferentes para poder eliminar los contaminantes. Algunas de ellas, como la incineración se pueden llevar a cabo en plantas especializadas o se puede contratar una unidad móvil para dicho propósito[8].

Otros métodos involucran el uso de oxidantes químicos en fase homogénea y/o heterogénea, tales como el  $K_2S_2O_8$  acuoso a presión

[12] el  $O_3$ /luz ultra violeta (hv) [13], [14] y el  $H_2O_2/Fe(II)$  con sus variantes, sistema conocido como la reacción de Fenton[13]. Recientemente se ha incrementado el uso de reactivos tipo Fenton para degradar hidrocarburos, debido a la facilidad que tienen para oxidar una gran variedad de contaminantes. Este método hace uso de oxidantes como el peróxido de hidrógeno e hidroperóxidos, los cuales se descomponen en radicales hidroxilo, mediante catalizadores como el hierro (II) y otros metales de transición, o bien con luz ultravioleta[16]. Los radicales hidroxilo son oxidantes no específicos, que reaccionan con casi todos los contaminantes orgánicos[15]. El modelo para la oxidación con reactivos de Fenton propuesto por Cheves Walling involucra los siguientes pasos[16]:



## **b) Ventajas**

Las reacciones de radicales libres son muy importantes en la tecnología denominada "Procesos de Oxidación Avanzada" (POA), utilizada hoy en día en la purificación de aguas contaminadas que contienen sustancias resistentes a la cloración y a la ozonización. Los métodos químicos tienen como una de sus principales ventajas la rapidez con la cual se llevan a cabo; sin embargo, dependiendo del método se presentan algunas situaciones particulares:

1. El incinerar compuestos orgánicos puede reducir la concentración de éstos casi en un 100%, además de que no produce productos líquidos o que por gravedad o a causa de la lluvia pudiesen infiltrarse en la tierra por lo cual tuviesen que ser confinados[8].
2. En el caso de la degradación utilizando reactivos de Fenton los radicales hidroxilo son capaces de descomponer hidrocarburos saturados además de fenoles, cetonas, aldehidos y los peligrosos hidrocarburos poliaromáticos, esto se debe a que los radicales hidroxilo poseen un potencial de oxidación de 2.8 V únicamente superados por el flúor. La oxidación y degradación de hidrocarburos utilizando este método no generan ni lodos ni compuestos orgánicos volátiles, lo cual elimina la necesidad de realizar tratamientos posteriores. En la mayor parte de los casos los subproductos son agua y dióxido de carbono; cuando los desechos son compuestos halogenados, éstos son mineralizados obteniéndose así sales inertes[17].

### c) Desventajas

Al incinerar compuestos orgánicos se debe tener sumo cuidado con los humos generados, éstos deben ser cuidadosamente monitoreados y tratados debido a la posible producción de gases tóxicos o partículas dañinas. Las cenizas que quedan después de incinerar se deben mezclar con tierra infértil en un área designada a este tipo de compuestos[8].

La remediación utilizando reactivos de Fenton presentan el inconveniente de que utilizan peróxido en un rango del 30 al 50 %v, el manejo de este líquido es muy peligroso ya que es un fuerte oxidante y puede causar severas quemaduras en la piel, mucosa y ojos. Además de reaccionar de manera violenta con ciertos metales.

## 4. Comparación de costos de los diferentes métodos

Método	Costo
Lavado de Suelos	540-1188 \$/ton en una unidad móvil
Tratamiento Térmico	540-2700 \$/ton
Ventilación de Suelos	324-648 \$/ton
Incineración	2700-5400 \$/ton
Bioremediación	324-1080 \$/ton
Estabilización/Solidificación	1080-2160 \$/ton
Confinamiento	270-1080 \$/ton

## CAPÍTULO II

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de Fenton se ha utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas y en suelos[13] sin embargo esta tecnología aún es reciente y perfectible, debido a que aún se deben resolver satisfactoriamente algunos de los problemas como:

- 1) La descomposición que sufre el  $H_2O_2$  por parte de compuestos presentes en el suelo, para lo cual se han utilizado algunos estabilizantes inorgánicos, que disminuyen la degradación del  $H_2O_2$ , entre este tipo de compuestos destacan los fosfatos[15] y buffers[28].
- 2) Otro problema importante que debe resolverse en forma satisfactoria es la adsorción en el suelo de compuestos orgánicos tóxicos, que se desean eliminar, los cuales llegan a formar matrices estables y difíciles de degradar, por lo cual es deseable emplear surfactantes económicos, eficientes y no tóxicos, que los desorban y faciliten su oxidación por parte de los reactivos de Fenton.

Estos dos problemas (estabilidad del reactivo y uso de un emulsificante) encaminaron el desarrollo de este trabajo hacia la evaluación de otros compuestos que pudieran servir como estabilizantes y/o surfactantes en la tierra, dado que los que resultaran positivos podrían ser utilizados con gran ventaja en fase acuosa y de esta manera se podrían sentar las bases para que el presente trabajo sirva como punto de partida en la aplicación de la reacción de Fenton

directamente a aguas contaminadas con compuestos orgánicos y extrapolar además los resultados a suelos, pues como es sabido, debido a la complejidad de éstos es más difícil de llevar a cabo la reacción y darle seguimiento, por lo cual el número de publicaciones de experimentos realizados en suelos es poca [15], [18] y la mayoría de estas están referidas a la degradación en fase acuosa [23], [26]. Por lo anteriormente expuesto se decidió en primer lugar buscar compuestos que fungieran como estabilizantes, utilizándolos primero en tierra y luego en agua como ya se ha repetido; y en segundo lugar utilizar un hidrocarburo modelo, que permitiera desarrollar las condiciones de oxidación degradativa con el reactivo de Fenton, para lo cual se seleccionó al naftaleno, ya que éste junto con sus derivados alquilados, son los principales constituyentes de la fase aromática en los destilados medios del petróleo, como el aceite cíclico y el gasóleo (Diesel)[20], además de que este tipo de compuestos son tóxicos y presentan propiedades mutagénicas [18]. Posteriormente se hicieron experimentos exploratorios en suelo utilizando un hidrocarburo saturado, icosano ( $C_{20}$ ), para conocer el perfil de degradación de este tipo de compuestos.

Finalmente cabe señalar que en los estudios aquí realizados se trabajó con concentraciones del contaminante por arriba de las 55'000 ppm, las cuales resultan mucho mayores a las utilizadas normalmente y que se encontraron reportadas en la literatura (de 10 a 300 ppm), lográndose en este trabajo la degradación por arriba del 40% (<33'000 ppm).

## 1. Determinación de compuestos extraíbles de la tierra

Un suelo contiene en forma natural compuestos capaces de ser oxidados por el peróxido de hidrógeno y debido a ello se buscó la forma de extraer y cuantificar los compuestos orgánicos presentes en el suelo que se utilizó en la evaluación de estabilizantes, lo cual se logró extrayéndolos con una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Etanol en un equipo soxhlet por 7 horas[20]. Bajo las condiciones empleadas el porcentaje de la materia orgánica extraída fue inferior al 0.1%(ver Tabla 2.1.1.), por lo cual se consideró que esta cantidad de compuestos orgánicos presentes en la tierra no deberían consumir una cantidad apreciable del peróxido de hidrógeno utilizado en la remediación; no obstante considerando que otro tipo de compuestos como algunos iones inorgánicos susceptibles de sufrir reacciones redox, pueden catalizar [15], [16] su descomposición en agua y oxígeno al igual que la luz y la temperatura y por lo tanto reduciendo así la eficiencia de la reacción de Fenton, se optó por buscar compuestos que actuaran como estabilizantes, cuya función es la de reducir la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Tabla 2.1.1.**

	Cartucho		Matraz		Tierra	Sólidos	% de Sólidos
	Seco	Con tierra	Seco	c/sólidos			
1	1.7468	23.5526	163.0278	163.0303	21.8058	0.0025	0.01146
2	9.7603	54.6516	163.0281	163.0332	44.8913	0.0051	0.0136
3	11.2416	56.6901	170.8260	170.8653	45.4485	0.0443	0.0974

## 2. Evaluación de los estabilizantes del peróxido de hidrógeno en suelo sin contaminantes

La oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada insitu por los iones  $\text{Fe(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$  y otros iones de metales de transición, utilizada para oxidar contaminantes absorbidos en suelos, puede verse limitada debido a la descomposición del peróxido, no sólo porque reacciona fácilmente con compuestos orgánicos e inorgánicos contenidos en el suelo, sino también porque es foto y termo-sensible; por ello se ha encontrado que es conveniente adicionar [15] compuestos orgánicos o inorgánicos, los cuales actúan como estabilizantes del peróxido, aumentando así la eficiencia en las reacciones de degradación de los compuestos que contaminan un suelo, en nuestro caso los hidrocarburos provenientes del petróleo o de algún producto derivado del mismo. En la literatura se encontró descrito el uso de estabilizantes como: el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , el  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , el  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  y el  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [15], en el presente trabajo se probaron y evaluaron: el ácido acético, el dodecilsuccinato de sodio, el ácido cítrico, el Tritón X-100, el  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  y el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  como referencia. Los resultados de estas pruebas de estabilización (ver parte experimental para detalles) se presentan en la Tabla 2.2.1. y en la Gráfica 2.2.1., en donde puede verse que el ácido acético y el  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  son tan eficientes como el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Además de su eficiencia como estabilizantes para que estos productos puedan ser utilizados en un

tratamiento práctico de restauración de sitios contaminados, es necesario tomar en cuenta otros factores, entre ellos los costos (ver Tabla 2.2.2.).

Muchos de los compuestos orgánicos que se encuentran como contaminantes en los suelos se adsorben fuertemente a los mismos, llegando a formar matrices muy estables e inaccesibles, ya sea por los microorganismos o por los reactivos químicos, por lo cual las remediaciones no son del todo eficaces en estos casos, pues este tipo de compuestos permanecen en el suelo después del tratamiento, liberándose con el tiempo en función de las condiciones del medio ambiente.

Como ya se mencionó dentro de los contaminantes orgánicos más peligrosos se encuentran los hidrocarburos poliaromáticos (HPA), se han realizado estudios[23] que señalan a algunos de ellos como agentes mutagénicos y cancerígenos. Estos compuestos se adsorben fuertemente en el suelo[27], formando núcleos compactos hidrofóbicos, los cuales presentan un área de contacto pobre con la solución acuosa de los reactivos de Fenton, lo que ocasionaría como ya es sabido que la cinética de esta reacción heterogéneas fuera lenta; en este caso, el ataque de los radicales hidroxilo hacia los hidrocarburos sería poco efectivo, dando como resultado una degradación lenta e ineficiente.

Por lo anterior fue necesario buscar la forma de incrementar el área de contacto entre la fase orgánica y la acuosa; una alternativa para resolver este problema es el uso de un surfactante, lo cual presenta ventajas tales como: la desorción de los contaminantes del suelo y la

emulsificación de los mismos, en el medio de reacción, incrementando con ello la interfase de la reacción heterogénea y la eficiencia de degradación[21].

Se ha encontrado que los surfactantes a concentraciones por arriba de la concentración miscelar crítica (CMC), pueden aumentar la solubilidad de los compuestos hidrofóbicos en la solución acuosa[21]. Por esta razón en este trabajo se decidió estudiar el efecto que causan el dodecilsuccinato de sodio y el tritón X-100 sobre la eficiencia de la reacción de Fenton, que como ya se dijo presentan la ventaja de actuar como estabilizantes para evitar la descomposición del  $H_2O_2$  y además como surfactantes (Tabla 2.2.1. y Gráfica 2.2.1.). Como se puede observar de los dos el Tritón X-100 fue la mejor alternativa pues tiene la menor pendiente 0.0177 contra 0.032, es decir el que estabiliza mejor al  $H_2O_2$ .

**Tabla 2.2.1.** Comparación de la pendiente de los diferentes estabilizantes utilizados

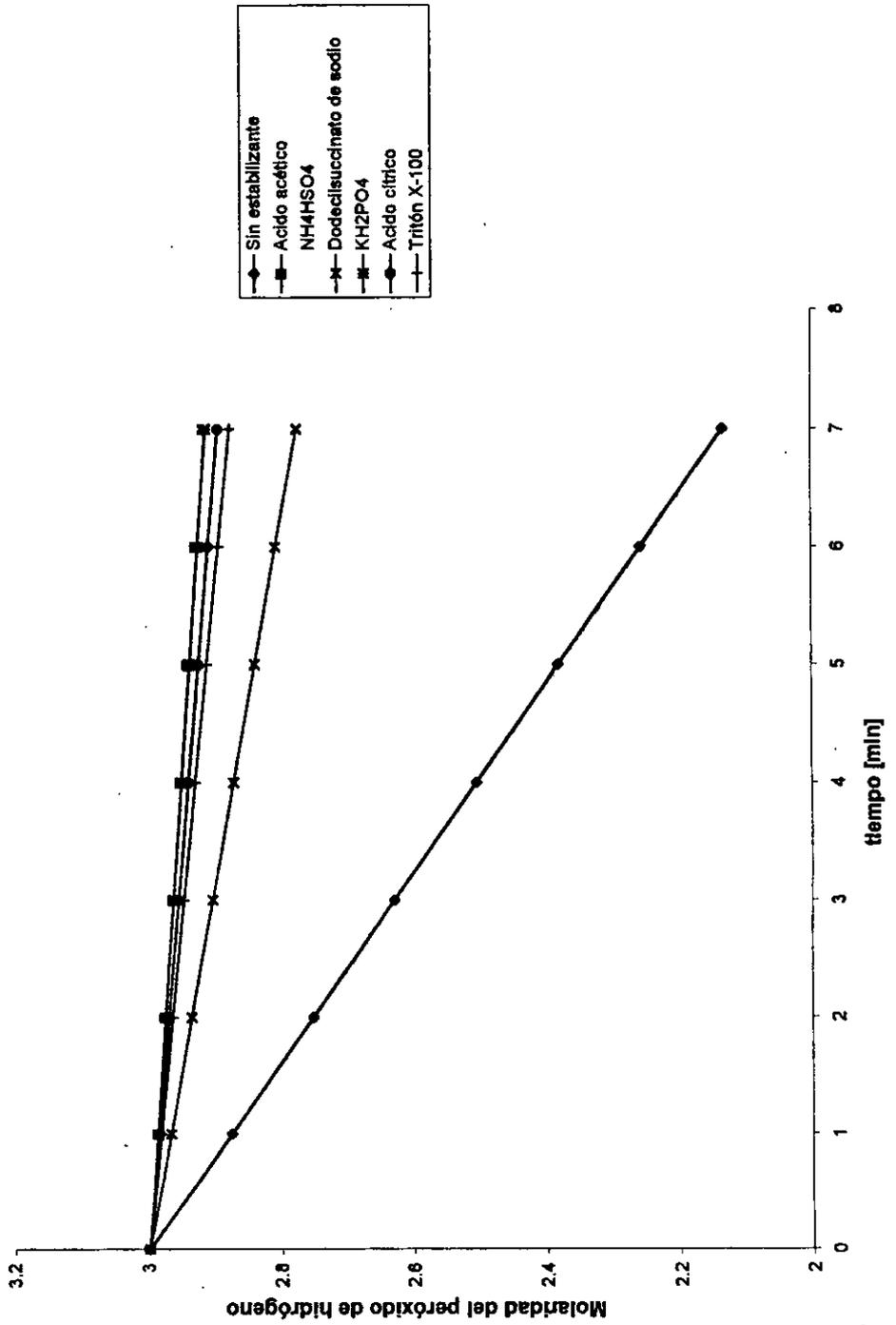
<b>Estabilizante (5%peso)</b>	<b>Pendiente promedio</b>
Sin estabilizante	-0.12377
Dodecilsuccinato de sodio	-0.032141
$CH_3COOH$	-0.0121465
$NH_4HSO_4$	-0.012107
$KH_2PO_4$	-0.01251
Acido cítrico	-0.015252
Tritón	-0.017735

**Tabla 2.2.2.** Comparación de los costos de los diferentes estabilizantes utilizados

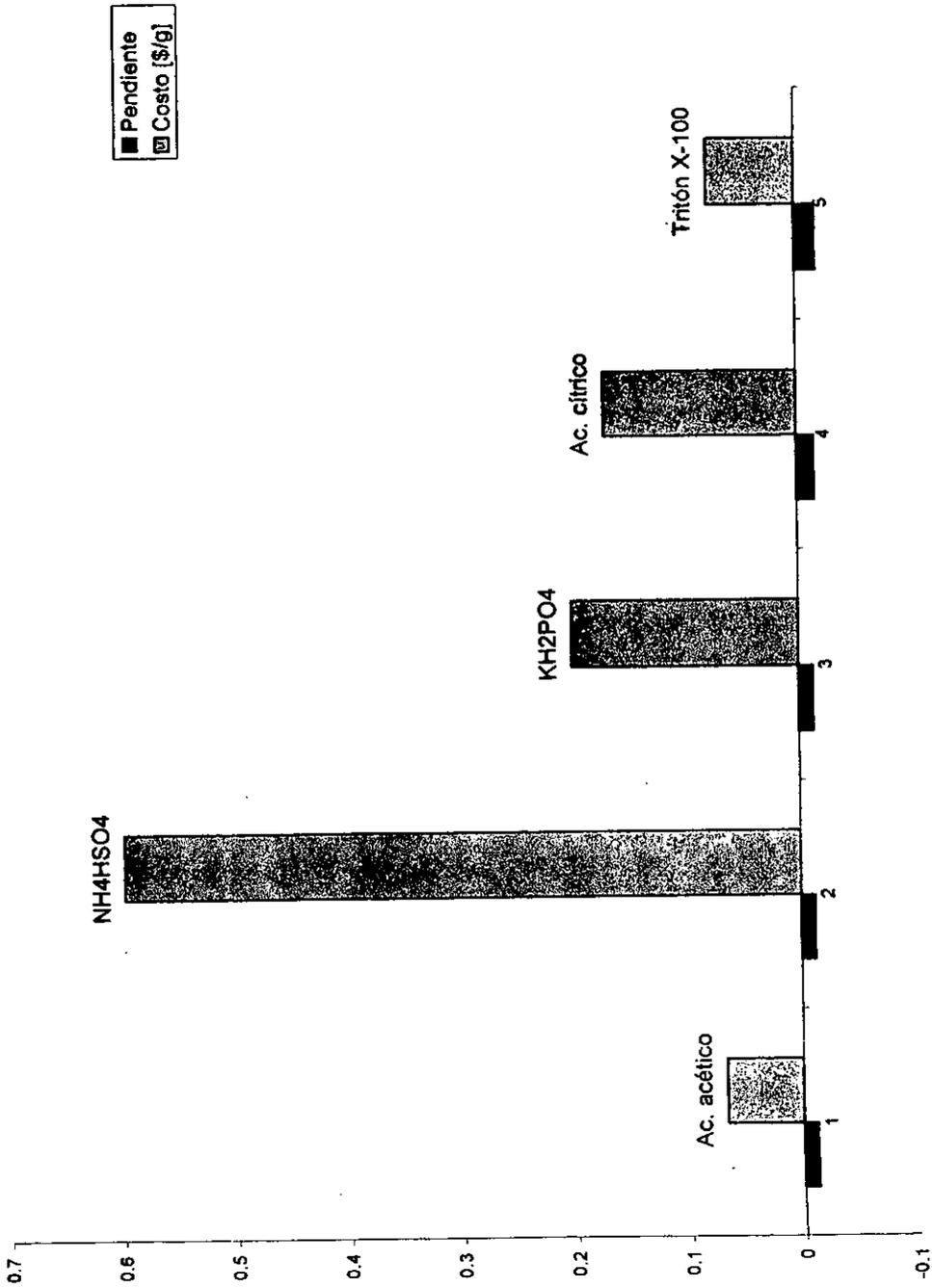
<b>Estabilizante</b>	<b>Costos (Oct. 1999)</b>	<b>Costos [\$/g]</b>
Dodecilsuccinato de sodio	No disponible	No disponible
CH <sub>3</sub> COOH	68 \$/950 mL	0.07
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	298.90 \$/500g	0.60
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	100 \$/500g	0.20
Acido cítrico	85 \$/500g	0.17
Tritón X-100	196.35 \$/1L	0.08
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%v	81 \$/950 mL	0.26

Como se observa en la Tabla 2.2.2. y en la Gráfica 2.2.2. de los estabilizantes y/o tensoactivos evaluados el más económico es el ácido acético, el cual es un buen candidato, pues es capaz de reducir la descomposición del peróxido de hidrógeno en un 90%, su costo es el más bajo y además facilita la disolución de algunos compuestos orgánicos, por lo cual podría considerarse como una alternativa viable; sin embargo se deben considerar otros aspectos como el que el ácido acético es irritante y su presión de vapor en las condiciones ambientales lo hace inadecuado para emplearlo a gran escala en reactores comunes y por ello se optó por utilizar el Tritón X-100, que aunque es ligeramente más caro que el ácido acético, no presenta los inconvenientes señalados.

Gráfica 2.2.1.  
Inhibición de la degradación del peróxido de hidrógeno  
en tierra utilizando distintos estabilizantes



**Gráfica 2.2.2.**  
**Comparación entre el costo y la eficiencia de los estabilizantes**



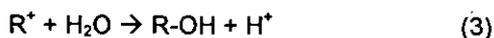
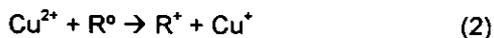
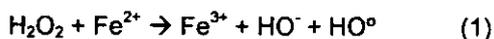
### 3. Degradación de hidrocarburos aromáticos mediante la reacción de Fenton en medio acuoso

#### a) Desarrollo

Como ya se mencionó el peróxido de hidrógeno se descompone fácilmente al estar en contacto con algunos metales y/o sus sales, por esta razón se decidió utilizar un eyector de plástico en lugar de una aguja de metal y cubrir la jeringa de la luz al hacer la adición del peróxido de hidrógeno al medio de reacción[15]. También se encontró que era muy conveniente la dosificación del peróxido de hidrógeno, mediante una bomba de adición, en lugar de adicionarlo todo al mismo tiempo o en tiempos de adición cortos(<1 hora). Ya que la reacción de degradación es exotérmica y al hacerlo se observaba un desprendimiento abundante de oxígeno. El pH del medio es muy importante en las condiciones de Fenton, situándose el óptimo entre 2 y 3 [15]; en virtud de que la mezcla de reacción (naftaleno,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y Tritón X-100) era neutra se adicionó HCl hasta un pH=2, sin embargo si solo se agregaba HCl en la cantidad estequiométrica para mantener un pH de 2, después de un período corto se observaba la precipitación de óxidos de hierro, por lo cual para asegurar un pH ácido se agregó aproximadamente un 15 % en exceso de HCl respecto a la

concentración calculada y así se evitó que la reacción [16] se inhibiera por precipitación del catalizador.

Inicialmente las reacciones se realizaron utilizando sulfato ferroso como catalizador y para mejorar la eficiencia de la degradación oxidativa de los hidrocarburos se utilizaron diversas condiciones como la adición de sales de Cu(II) las cuales actúan como co-catalizadores en la reacción de Fenton[16], [29], debido a que el Cu(II) oxida los radicales orgánicos a carbocationes (reacción 2) y éstos son intermediarios muy reactivos que rápidamente reaccionan con nucleófilos como el agua para formar alcoholes. La forma en la cual interviene el Cu(II) en la reacción se muestra a continuación en forma detallada[16]:



Los radicales hidroxilo se encuentran en la fase acuosa y los contaminantes en la fase orgánica, por lo cual el área de contacto entre ellos es muy reducida y como se dijo anteriormente se ha encontrado que al agregar surfactantes a concentraciones por arriba de la concentración miscelar crítica(CMC) puede aumentarse la solubilidad de los compuestos hidrofóbicos en soluciones acuosas[21], por esta razón inicialmente se agregaron al medio de reacción cantidades de

Tritón X-100 por arriba de la CMC (500 mg siendo que la CMC es de 9.45 mg en 4.5 mL), sin embargo los resultados no fueron satisfactorios ya que con la agitación se formó demasiada espuma, la cual presentó varios problemas, uno de ellos fue el incremento desmesurado del volumen y con ello la necesidad de utilizar matraces con una capacidad volumétrica hasta 5 veces mayor, otro problema asociado a la espuma es que el peróxido de hidrógeno que se gotea y el contaminante emulsificado no entran en contacto, debido a que la espuma generada desplaza a una parte del contaminante fuera del medio de reacción, con lo que se ve reducida así la eficiencia de su degradación; si consideramos que se deseara realizar una remediación en una situación real y con cantidades grandes de contaminantes, a las mismas condiciones, se necesitaría un reactor excesivamente grande y con un volumen muerto mayor al ocupado por los contaminantes y los reactivos, debido a la espuma y por este motivo se utilizó una cantidad de Tritón X-100 menor, del orden de los 50 mg.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los hidrocarburos poliaromáticos son difíciles de degradar, debido a esto se decidió realizar las pruebas utilizando naftaleno como compuesto modelo, para el desarrollo de las condiciones de degradación adecuadas; además este compuesto y sus derivados alquílicos son algunos de los principales hidrocarburos presentes en la fracción de compuestos

poliaromáticos que constituyen las gasolinas y los destilados medios como el diesel y los aceites cíclicos[24] [25].

Bajo las condiciones experimentales utilizadas se obtuvo el perfil de degradación mostrado en la Tabla 2.3.1. y en las Gráficas 2.3.1. y 2.3.2. Cabe señalar que en este trabajo se utilizó una concentración inicial del hidrocarburo superior a los 55'000 ppm, cantidad muy por arriba de las reportadas en la literatura consultada, las cuales fluctúan entre las 10 y las 300 ppm [23] [15].

**Tabla 2.3.1.** Resultados de la degradación de naftaleno utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % en volumen

Tiempo [h]	A	B	C	D	E	F	G
2	0.2519	0.0454	0.2973	0.3982	0.1875	25.404	82-83
3.5	0.2515	0.0587	0.3102	-	0.1758	30.109	82-83
5	0.2487	0.0447	0.2934	0.3512	0.1719	30.862	83-84
7	0.2510	0.0449	0.2959	0.3330	0.1641	34.622	80-83
14	0.2499	0.0500	0.2999	0.5130	0.1496	41.008	82-83

**A.** Naftaleno inicial [g]

**B.** Tritón X-100 [g]

**C.** Total de reactivos orgánicos  
adicionados [g] (A+B)

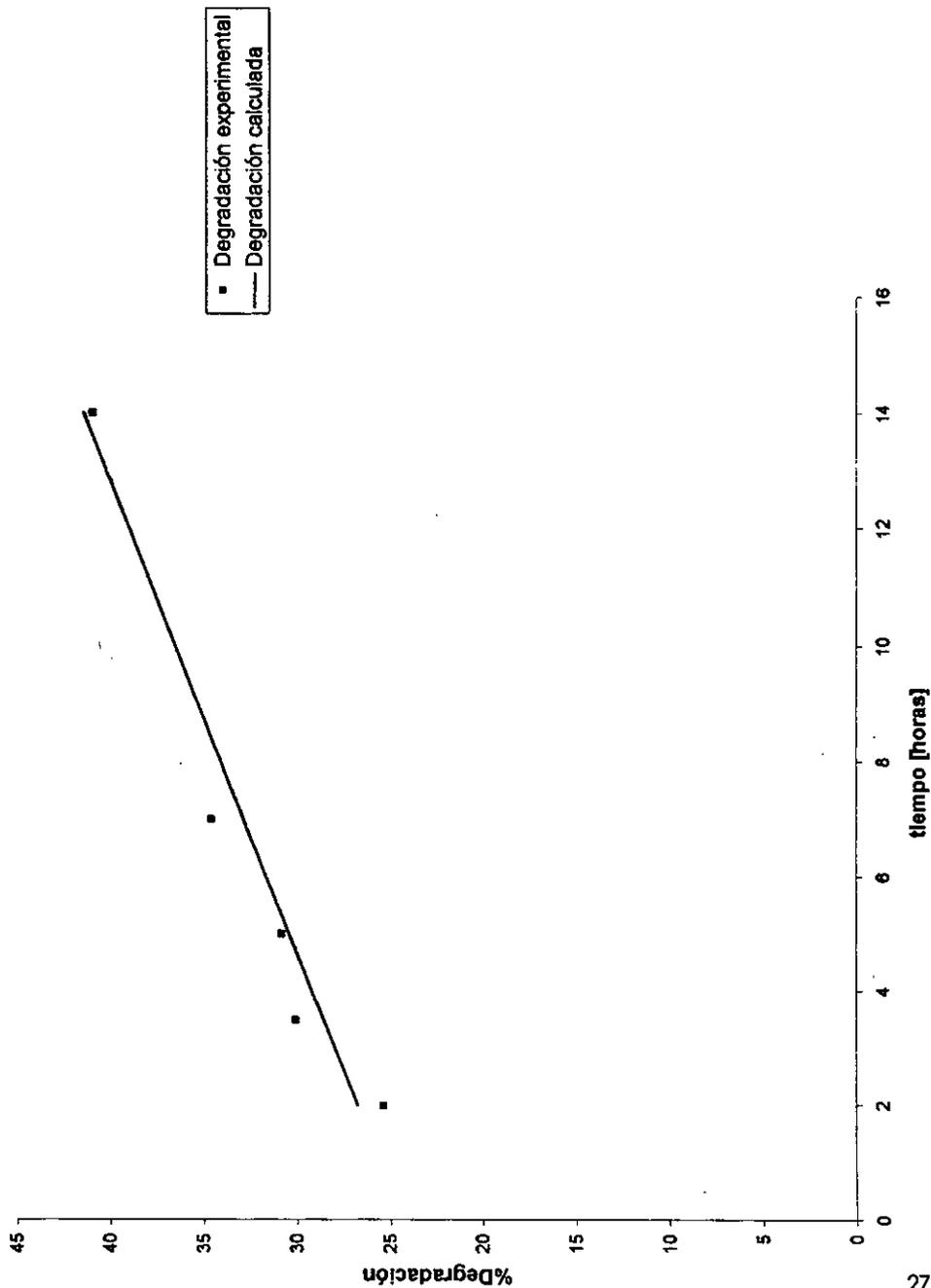
**D.** Fracción extraída con acetato de etilo[g]

**E.** Naftaleno final promedio [g]

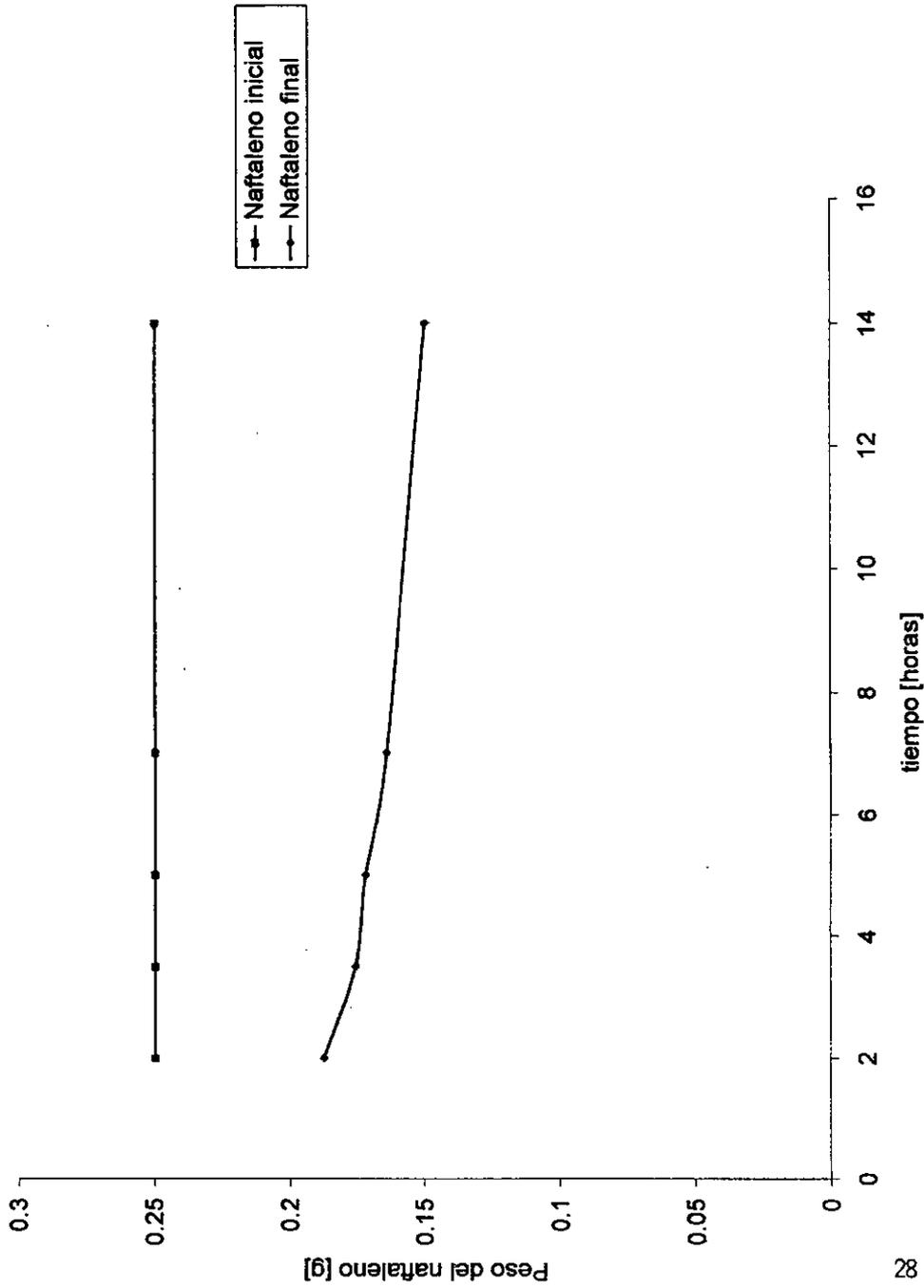
**F.** %Degradación promedio

**G.** Punto de fusión del producto  
de baja polaridad

**Gráfica 2.3.1.1.**  
**%Degradación del naftaleno con H2O2 al 30% en volumen**



Gráfica 2.3.2.  
Comparación entre el peso inicial y el final del naftaleno



En la Gráfica 2.3.1. se observa que el perfil de degradación en el tiempo indicado del naftaleno es lineal (determinado por el método de los mínimos cuadrados), por lo que con la ecuación resultante se puede predecir que la degradación total del hidrocarburo (100%) sería de 61.62 horas para investigar si el comportamiento continúa siendo lineal, deberá realizarse en el futuro una mayor experimentación.

Como resultado de la oxidación parcial del naftaleno se originaron productos polares, probablemente provenientes de su degradación oxidativa, sin embargo éstos no fueron identificados, por su gran complejidad además que cuando se logren las condiciones óptimas deberá transformar el naftaleno hasta bióxido de carbono y agua [18].

Los productos de degradación se separaron en una columna de cromatografía utilizando sílica gel y un gradiente de elución, de esta manera utilizando hexano como eluyente, se obtuvo la primera fracción de naturaleza poco polar. El producto aislado de esta fracción tuvo un punto de fusión idéntico al del naftaleno (ver Tabla 2.3.1.). De la misma columna también se obtuvo una fracción polar con un fuerte olor a ácido acético de consistencia viscosa y negra, a la cual se le hicieron algunos análisis exploratorios (CLAE e IR), sin llegar a su caracterización, lo cual como ya se mencionó antes no tiene gran importancia (ver parte experimental).

## b) Análisis de los productos de degradación

La aplicación de la reacción de Fenton a la degradación de contaminantes tiene como objetivo la oxidación de los contaminantes hasta  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y sales minerales, en el caso de que los compuestos contengan otros elementos además de carbono e hidrógeno [23]. Sin embargo, en algunas investigaciones cuyo fin es la remediación in situ de contaminantes [15], o el seguimiento de la oxidación de compuestos, evaluada mediante la medición de la cantidad del compuesto remanente [23], se producen otros compuestos y no se cuantifica, ni analiza el perfil de productos intermedios que se producen.

Como ya se mencionó anteriormente en este trabajo se partió de una concentración inicial de contaminante excesivamente grande ( $> 55'000$  ppm), en comparación a lo que se ha encontrado reportado en otros casos [23], [15] y se logró su degradación hasta un 40%, evaluándose esta función de la cantidad de naftaleno remanente; sin embargo, como resultado de esta oxidación parcial se obtuvo una fracción polar, de la cual se encontró que se trataba de compuestos oxidados más solubles en agua y más fáciles de degradar [23]. No obstante se realizaron algunas pruebas exploratorias con el fin de tener una idea aproximada del tipo de productos que se originaban, para lo cual se realizó lo siguiente:

## i. Análisis por cromatografía de gases

A pesar de que se variaron las condiciones (rampas de temperatura y columna) para la cromatografía de gases, se puede ver en los cromatogramas de las Figuras 2.3.2. y 2.3.3., la resolución de la mezcla no fue buena, obteniéndose una banda ancha sin resolver característica de compuestos con punto de ebullición muy altos.

## ii. Análisis por espectroscopía de infrarrojo

La Figura 2.3.4. pertenece a una fracción muy polar que eluyó con metanol, en la cual se observa una banda en  $3418\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un OH de un ácido y una banda en  $1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a un carbonilo de ácido y además se observan pocas bandas correspondientes a otros grupos funcionales, las cuales son muy pequeñas, casi a nivel de ruido.

En la otra fracción menos polar, que eluyó con acetato de etilo (Figura 2.3.5.), se observan bandas de OH a  $3381\text{ cm}^{-1}$ , de aromáticos a  $3060\text{ cm}^{-1}$ , de metileno a  $2957\text{ cm}^{-1}$  y  $2922\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, posiblemente debidos a la presencia del Tritón X-100 y sus productos de oxidación, además de carbonilos a  $1729\text{ cm}^{-1}$ .

### iii. Análisis por espectroscopía de masas

Como se mencionó en el apartado correspondiente, esta fracción no eluyó adecuadamente debido a que son productos con alto punto de ebullición, de ahí que no es posible su caracterización por cromatografía de gases y acoplado a la Espectroscopía de Masas (EM), por lo cual únicamente se procedieron a analizar muestras por inyección directa en EM por impacto electrónico a 70 eV; de los resultados obtenidos, si bien se observan picos correspondientes a polihidroxinaftaleno y a naftaquinona, estos se encuentran prácticamente a nivel de ruidos, predominando los fragmentos alifáticos, probablemente provenientes del Tritón X-100 y de sus productos de oxidación.

De la información anterior podemos concluir que la oxidación degradativa vía los reactivos de Fenton, da lugar a diversos productos de degradación, entre los cuales se encuentran algunos muy oxidados del tipo del ácido oxálico, por lo cual se ve una tendencia de la oxidación hasta  $\text{CO}_2$  y agua, lo cual se logra con un tiempo de degradación adecuado, como ya se ha documentado [18].

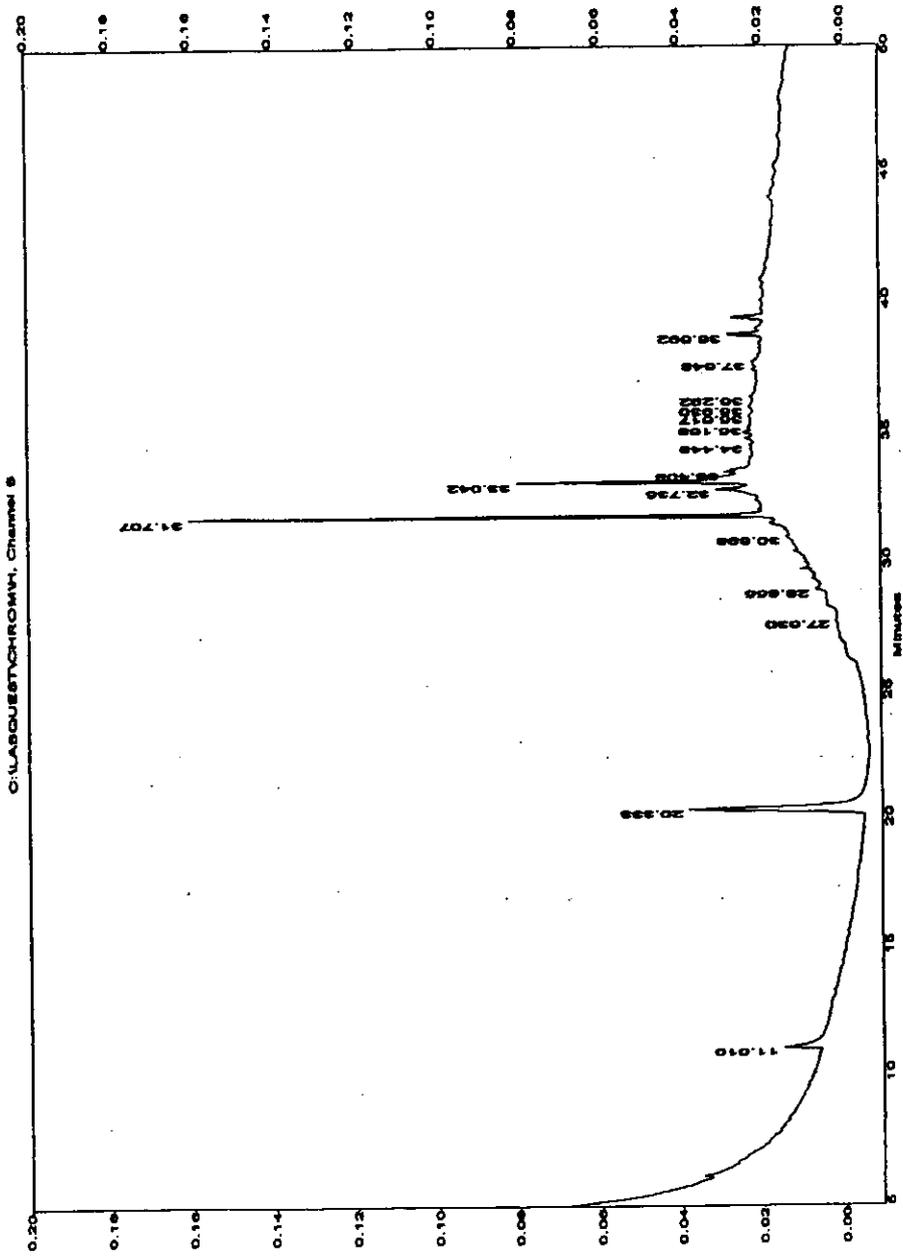


Figure 2.3.2.

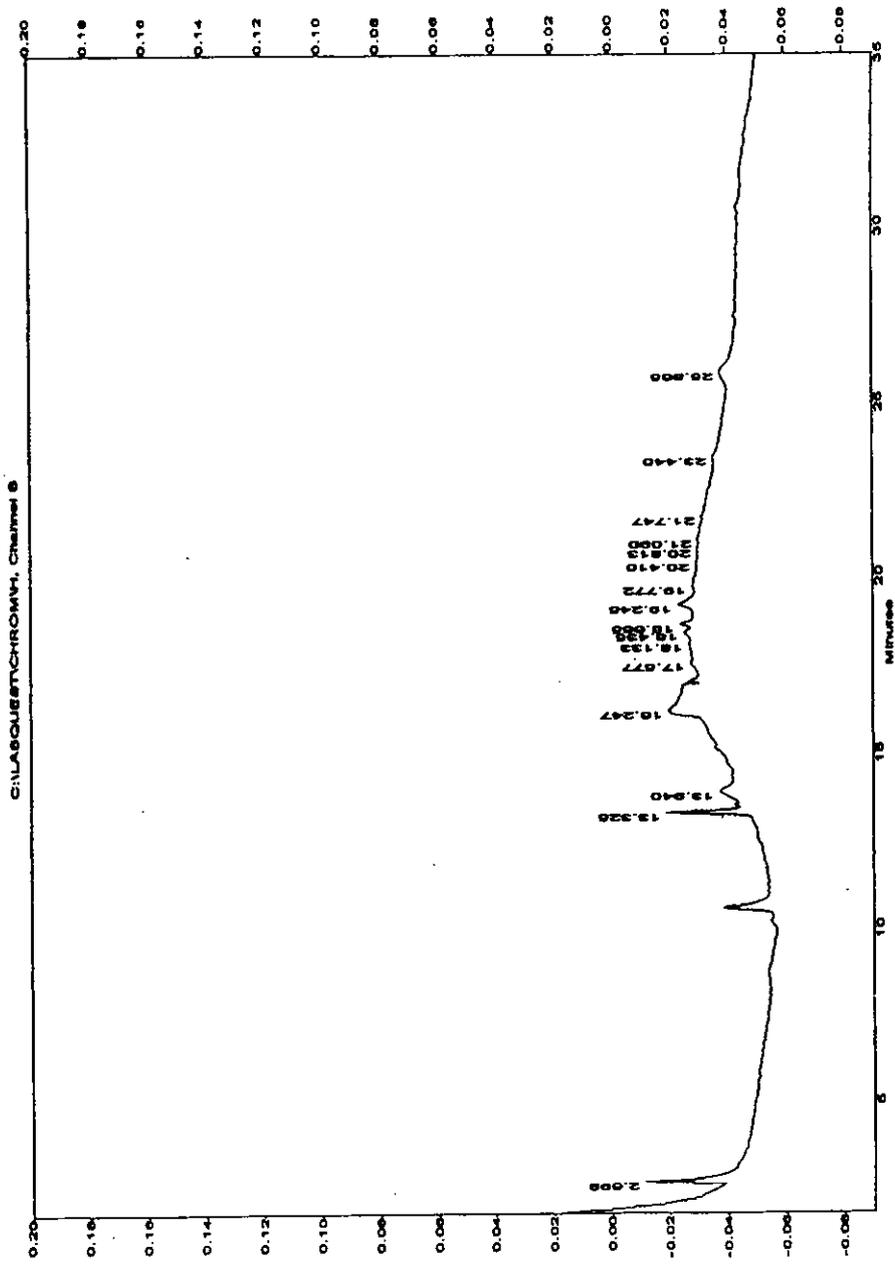


Figure 2.3.3.

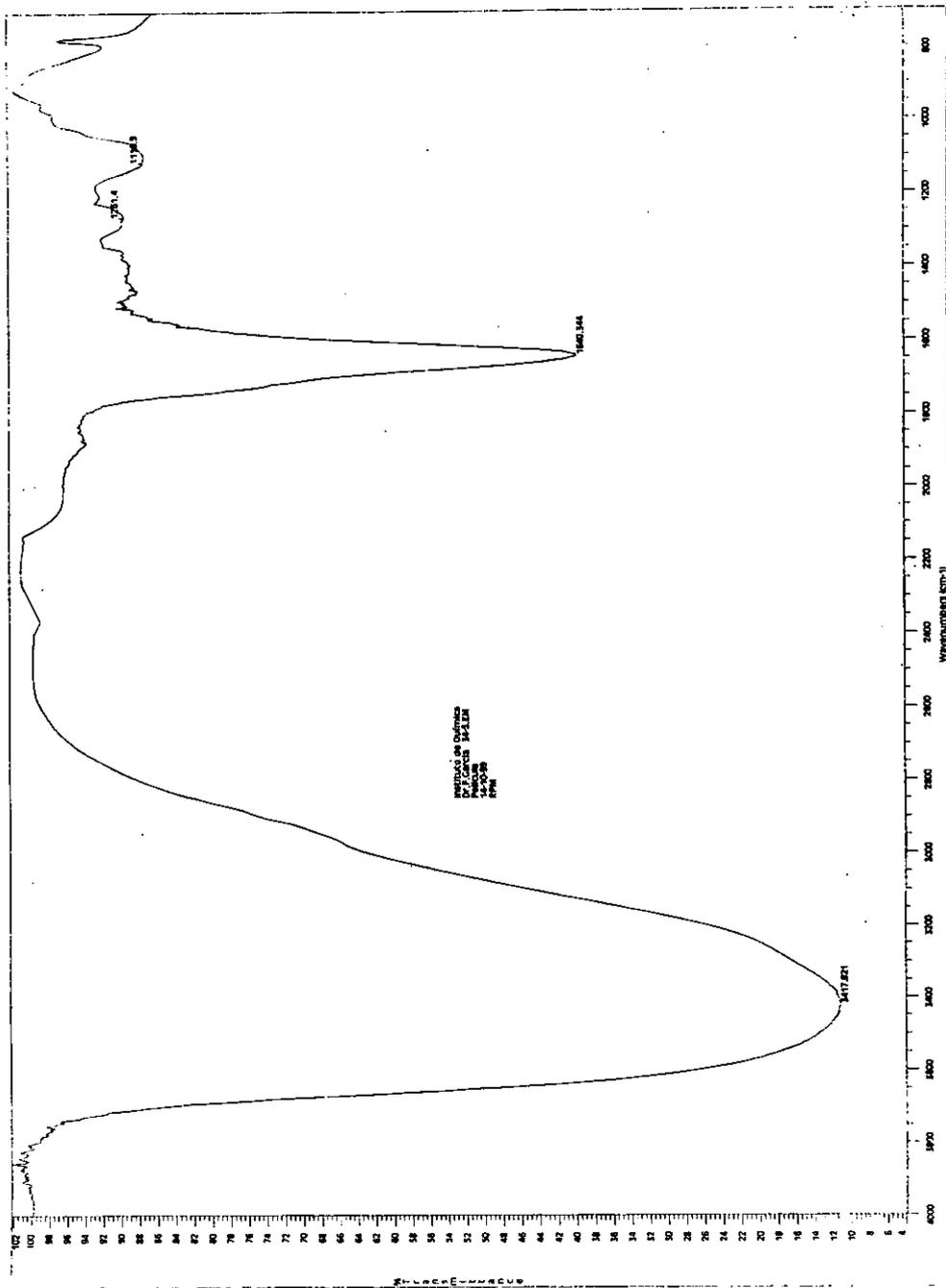


Figura 2.3.4.

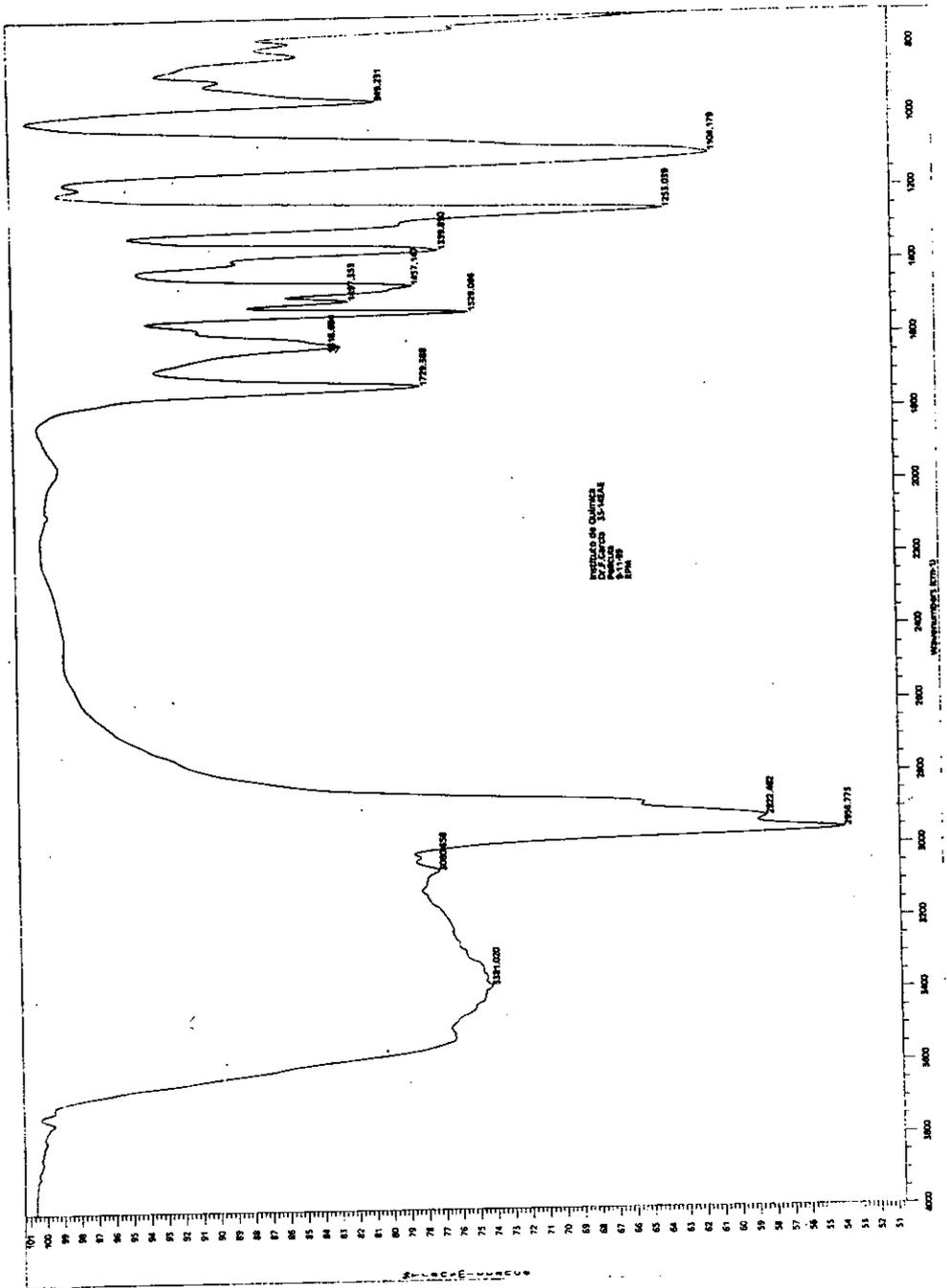


Figura 2.3.5.

( Mass Spectrum )  
Data : Dr-Garcia-Federico-288 Date : 15-Oct-99 10:12  
Sample: 34-ZEHE  
Note : -  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
RT : 2.55 min Scan# : (74,120)-(173,79) Temp : 187.1 deg.C  
BP : m/z 87.0000 Int. : 15.95  
Output m/z range : 0.0000 to 462.9000 Cut Level : 0.00 %

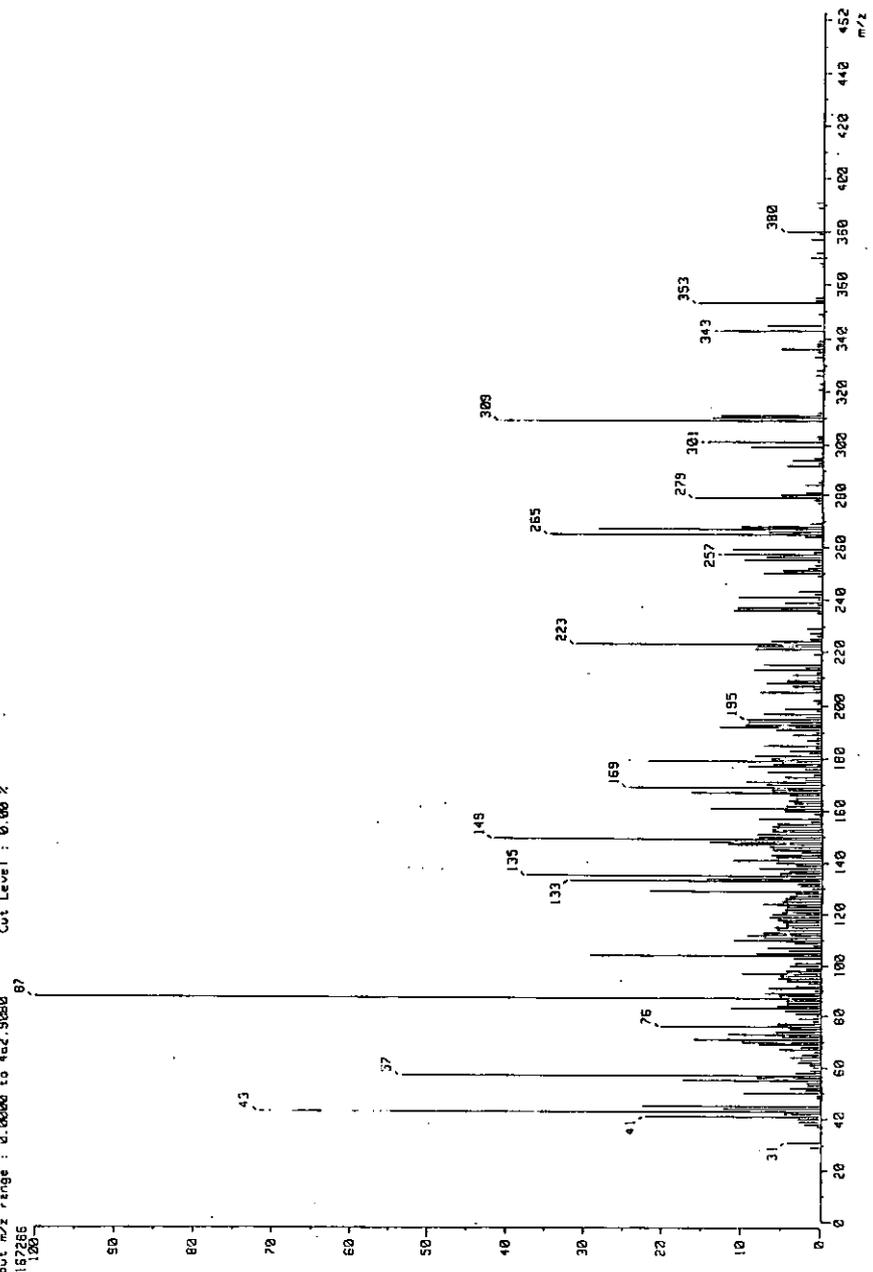


Figura 2.3.6.

En base a la metodología desarrollada se realizaron experimentos de carácter exploratorio de hidrocarburos en tierra, para evaluar su comportamiento bajo circunstancias distintas. Debido a que los casos más comunes de derrames de hidrocarburos en suelos son de destilados medios y los hidrocarburos saturados presentes en ellos tienen cadenas alifáticas, lineales y ramificadas y compuestos alicíclicos con pesos moleculares altos, se utilizó icosano ( $C_{20}$ ) para realizar las pruebas y como modelo. Éste último es uno de los hidrocarburos saturados comerciales más pesados que se encuentran disponibles, además de estar disponible a precios accesibles.

Debido a los alentadores resultados obtenidos en la degradación del naftaleno con el reactivo de Fenton, se decidió realizar pruebas piloto en tierra usando icosano ( $C_{20}$ ) como hidrocarburo modelo. Considerando que su degradación oxidativa debería ser más efectiva, desgraciadamente los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, por lo que la extrapolación de la reacción de Fenton de la fase acuosa a la sólida deberá ser revisada posteriormente y se requerirá de la realización de más experimentos primero en fase acuosa para poder encontrar condiciones más favorables para la degradación es este tipo de compuestos (ver parte experimental).

## CAPÍTULO III

### CONCLUSIONES

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

- Al utilizar diferentes compuestos para probar su eficiencia como estabilizantes que inhiben la descomposición del peróxido de hidrógeno utilizando el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  como referencia[15], se observó que no solo los compuestos inorgánicos de carácter ácido eran, efectivos para este propósito, sino que también los compuestos orgánicos eran igualmente útiles, de entre éstos destaca la acción del Tritón X-100, un detergente de carácter neutro, el cual presenta una pendiente de  $-0.017$ , contra una de  $-0.012$  del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . El Tritón X-100 tiene además la ventaja de actuar como surfactante y facilitar la emulsificación de contaminantes orgánicos hidrofóbicos, cuando se utiliza por arriba de la CMC, otra ventaja de éste es que comparativamente con los otros estabilizantes su costo es relativamente bajo. El costo del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.20 \$/g y el del Tritón X-100 es de 0.08 \$/g.

- En todos los artículos encontrados en relación a la degradación de hidrocarburos con reactivos de Fenton se utilizaban cantidades por debajo de las 300 ppm tanto en fase acuosa como en tierra, en el presente estudio se usó una concentración superior a las 55'000 ppm, para evaluar la efectividad de la degradación a concentraciones muy altas y de esta manera hacer extensiva la aplicación de la reacción de Fenton a concentraciones altas de hidrocarburos en agua.
- Bajo las condiciones utilizadas se logró alcanzar una degradación oxidativa del naftaleno de un 41% en un lapso de 14 horas, resultados que no se hubiera logrado si se hubiese recurrido a la bioremediación, ya que ésta requiere de mucho más tiempo, sobretodo a la concentración a la que se trabajó y considerando que los hidrocarburos poliaromáticos son algunos de los contaminantes más difíciles de degradar y más peligrosos para la salud.
- El método probó ser sumamente eficiente para degradar compuestos aromáticos, además de sentar las bases para una alternativa de remediación no sólo para aguas de desecho sino también para suelos pudiendo ser utilizada también como método complementario al biológico, para así obtener mejores resultados y costos menores.

- En cuanto a la aplicación de la reacción de Fenton en suelos, es necesario llevar a cabo una mayor investigación, ya que con las pruebas preliminares que se realizaron, los resultados no fueron satisfactorios, y dado lo alentadores que resultaron los experimentos en agua, se recomienda el uso del mismo modelo (naftaleno) para el desarrollo de condiciones.

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 1. Determinación de compuestos extraíbles de la tierra

Se toma una muestra de tierra y se deja secar al aire en el laboratorio por una semana y se pasa a través de un tamiz con malla de 600  $\mu\text{m}$ . Después se toma un cartucho soxlett previamente pesado y se le agrega la cantidad de tierra necesaria para llenarlo y se extrae con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Etanol 80:20 por siete horas, se filtra, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se concentra y se determina la cantidad de sólidos[20].

#### 2. Evaluación de estabilizantes del peróxido de hidrógeno en suelos sin contaminantes

Se preparan 50 mL de una solución 3M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y en caso de utilizar estabilizante se agrega el 5% en peso (0.25669 g) con respecto al peróxido de hidrógeno, ya sea de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ácido cítrico o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . A parte en un matraz de 50 mL se pesan aproximadamente 0.25 g de tierra no contaminada y a éstos se les agrega 1 mL de la solución de peróxido preparada mientras se agita continuamente. En otro matraz se mezclan 12 mL de KI (1M), 6 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N) y unas gotas de molibdato de amonio (solución saturada a temperatura ambiente), la adición del ácido debe de ser

bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$  por lo que se agrega constantemente hielo seco. Una vez transcurrido el tiempo de reacción ya sea de 0, 2, 3, 5, 10, 15 o 20 minutos se le agrega la mezcla con el KI, también bajo atmósfera de dióxido de carbono. Posteriormente se filtra y titula con una solución valorada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sin dejar de adicionar hielo seco.

Debido a que el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no es un patrón primario la solución del mismo debe ser estandarizada. Lo más sencillo para ello es utilizar  $\text{KIO}_3$  como patrón primario [19].

### 3. Degradación de hidrocarburos aromáticos mediante la reacción de Fenton en medio acuoso

En un matraz de 50 mL se pesan aproximadamente 250 mg del hidrocarburo (naftaleno o icosano ( $\text{C}_{20}$ )), 50 mg de tritón X-100,  $\text{FeSO}_4$  en una relación molar con respecto al  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 15:1 [22] (5.17 mmoles en el caso de  $\text{C}_{20}$  y 4.53 mmoles para naftaleno), el 10% en peso de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con respecto al sulfato ferroso como co-catalizador, 4.5 mL de agua y la cantidad necesaria de HCl concentrado para mantener un pH en un intervalo entre dos a tres (ver Tablas 4.3.1. y 4.3.2.).

**Tabla 4.3.1.** Peso y volumen necesarios para preparar las mezclas de reactivos para la degradación del naftaleno

Naftaleno	Tritón	FeSO <sub>4</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> agregado
250 mg	50 mg	688 mg	68 mg	4.5 mL	0.7 mL	7 mL

**Tabla 4.3.2.** Peso y volumen necesarios para preparar las mezclas de reactivos para la degradación del C<sub>20</sub>

C <sub>20</sub>	Tritón	FeSO <sub>4</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> agregado
250 mg	50 mg	785 mg	78 mg	4.5 mL	0.8 mL	8 mL

En otro matraz aforado de 50 mL se mezclan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v con 100 mg de estabilizante. De esta solución se toma el peróxido necesario (entre 7 y 8 mL dependiendo del hidrocarburo y por tanto el número de moles), para tener un exceso del 45% de la cantidad estequiométrica necesaria para degradar el hidrocarburo, 7 mL en el caso de naftaleno y 8 mL para el C<sub>20</sub>. El peróxido se agrega, mediante una bomba de adición, a la mezcla previamente preparada de hidrocarburo y las sales de Fe(II) y Cu(II), durante 2, 3, 5, 7 o 12 horas con agitación continua; es muy importante que la aguja de la jeringa que se utilice no sea de metal, debido a que éste cataliza la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sobretodo en períodos de adición largos. Una vez concluida la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la mezcla se trata como se indica en la Figura 4.1.

## Diagrama del tratamiento de la mezcla resultante de la degradación de hidrocarburos

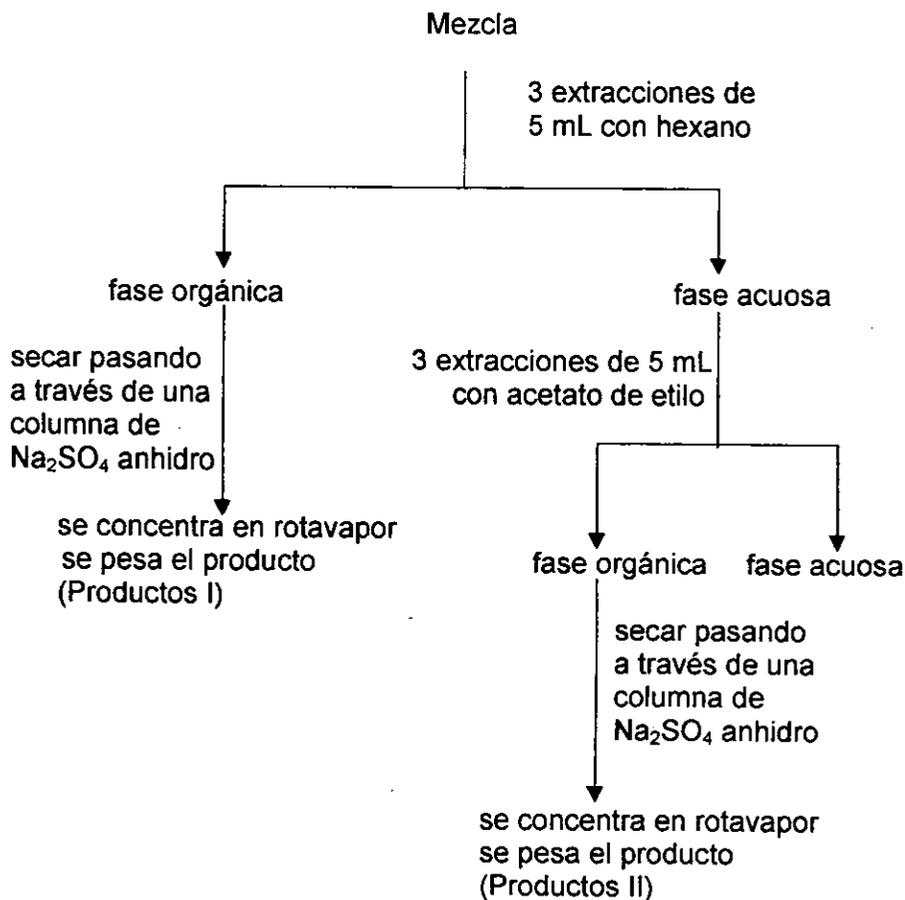
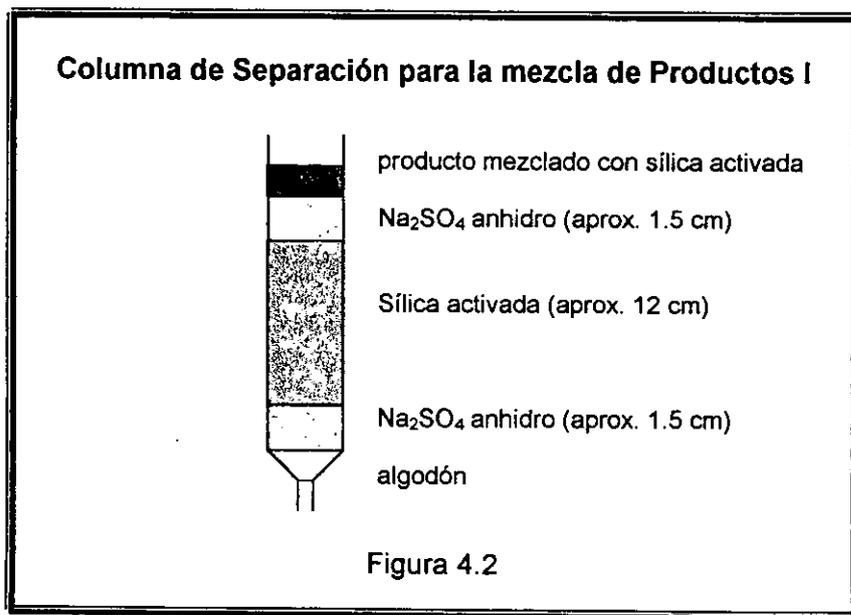


Figura 4.1

La mezcla de degradación tratada de acuerdo al diagrama de la Figura 4.1 (Productos I) se mezcla aproximadamente con dos veces su peso de sílica gel 100-200 de malla, grado 923 y se coloca en la parte superior de una columna de 0.8 cm de diámetro interno y 20 cm de largo, empacada como se indica en la Figura 4.2. La columna se eluye aproximadamente con 50 mL de hexano y 40 mL de acetato de etilo y se colectan 40 mL de la primera fracción y 40 mL de la segunda fracción. Las fracciones se concentran en el rotavapor y se pesan. Al sólido proveniente de la fracción 1 se le determina el punto de fusión y se compara con el del hidrocarburo puro. Los sólidos de la fracción 2 se analizan por cromatografía de gases, IR y espectroscopía de masas. Los mismos análisis se le realizan a la mezcla denominada Productos II.



#### 4. Análisis por cromatografía de gases de los productos de degradación

Se utilizó un cromatógrafo de gases de Tremetrics con una columna DB1 apolar de J&W Scientific con una longitud de 30 m, un diámetro interno de 0.53 mm y un espesor de película de 1.5 micras, con un flujo de 1 mL/min y con ionización de flama. Disolver la muestra en acetonitrilo a una concentración de 20 mg/mL inyectando la muestra bajo las condiciones siguientes:

La temperatura del horno se mantuvo a 70 °C por un lapso de 5 minutos, pasando después a la primera rampa de temperaturas, con un incremento de 5 °C/min hasta alcanzar los 110 °C manteniéndose esta temperatura por 10 minutos, posteriormente se incrementa la temperatura a razón de 10 °C/min hasta alcanzar los 300 °C, permaneciendo por último a esta temperatura durante 10 minutos.

## Referencias

- [1] "Environmental Chemicals and Cancer"  
Richard Doll  
Chem. Brit. (1987), Sept., 847-850
- [2] "Chemical Carcinogens"  
Blackburi G. Michael; Kellard, B.  
Chem. Ind. (1986), 687-695
- [3] "Bodensterben-Wird die Erde Unfruchtbar?"  
Bild der Wissenschaft, [8], 1994, 58
- [4] "Der Pflug hat Ausgedient"  
Karlheinz Koeller, Christian Linke  
Bild der Wissenschaft, [8], 1994, 76-77
- [5] "La Biodegradación de los Hidrocarburos"  
André Sirvins , Bernard Tramier  
Mundo Científico, vol 6, no. 54, 46-54
- [6] "Bakterien statt Schaufellader"  
Innovation  
Bild der Wissenschaft, [8], 1987, 30-32
- [7] "Land Treatment and Biostimulation"  
Clase impartida por el Dr. Roger Saint-Fort  
18 de Noviembre de 1997
- [8] Tabla obtenida de la Swedish University of Agriculture  
Soil Remediation Bild 17  
<http://www.ce.kth.se>
- [9] "Electrokinetic Soil Remediation"  
Prof. Ivars Neretnieks and PhD Student Zhongming Li  
Swedish University of Agriculture Dept. of Soil Sciences  
<http://www.mv.slu.se>
- [10] "Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil Using Supercritical Argon"  
S. Liang y D.C. Tilotta  
Analytical Chemistry; 70(3) : 616-622, 1998
- [11] "Onsite Thermal Soil Remediation"  
Lance Health  
Manager, Technology Diffusion Services  
Environmental Industry Development Network (Australia)  
Sacado del sitio: <http://biogroup.pzeca.com>
- [12] "Kronholm, J. ; Riekkola, M.L.  
Environmental Science (1999) 33, 2095-2099
- [13] "Emerging Technologies in Hazardous Waste Managening"  
Abstracts of Papers Vol. I-II, Atlanta, G.A; American Chemical Society 1994
- [14] Baird, N. Colin  
J. Chem. Ed. (1997) 74(7) 817-819
- [15] "Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soil"  
Prasad K.C. Kakarla, Richard J. Watts, Associate Member, ASCE  
Journal of Environmental Engineering; January 1997 (11-17)

- [16] "Fenton's Reagent Revisited"  
Cheves Walling  
Accounts of Chemical Research 8(4), 125-131, 1975
- [17] "Advanced Oxidation Mission: Search and Destroy"  
Kristine Chin, Ken Fouhy and Takeshi Kamiya  
Chemical Engineering, vol. 104, no. 7, (39-43) 1997
- [18] "Mineralization of Benzo[a]Pyrene in Soils using Catalyzed Hydrogen Peroxide"  
P.C. Stanton, R.J. Watts  
Department of Civil and Environmental Engineering,  
Washington State University, Pullman, WA 99164
- [19] "Quantitative Inorganic Analysis"  
Vogel
- [20] "Análisis y Caracterización de Suelos Contaminados por Hidrocarburos en el Campus Universitario"  
Tesis en Revision  
Laura Beramendi Orosco
- [21] "Utilization of Tall Oil Fatty Acids for the Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil"  
Gopakumar B., Gary D. McGinnis, Jagdish Rughani  
Preprint Extended Abstract  
Presented at the I&EC Special Symposium  
Atlanta Georgia, September 19-21, 1994
- [22] Ulman's Encyclopedia  
Vol B8 [106-108]
- [23] "Use of Iron minerals in Optimizing the Peroxide Treatment of Contaminated Soils"  
Richard J. Watts, Mathew D. Udell, Robert M. Monsen  
Water Environment Research Vol 65 (7), 839-844
- [24] "Estudio de las Transformaciones Químicas en Proceso de Hidrotratamiento y su Efecto sobre la Composición de los Destilados Medios del Petróleo"  
Tesis de Maestría en revisión  
Héctor Palencia Ramírez
- [25] "Oxidation of Cyclo Butanone to  $\gamma$ -butidolactone with Hydrogen peroxide in 2,2,2, trifluoro ethanol"  
Masakatsu Matsumoto & Hisako Kobayashi  
Heterocycles 1986 vol 24 (9), 2443-2447
- [26] "Aqueus-Based Cleaner Enhancement by Hydrogen Peroxid Preconditioning"  
Dr. F. S. Cannon, F. R. Brant, Dr. E. S. Venkataramani  
Preprinted Extended Abstract  
Presented at the I&EC Special Symposium  
American Chemical Society  
Atlanta, GA September 19-21, 1994
- [27] "Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil"  
Soheila Karimi-Lotfabad, Michael A. Pickard, Murray R. Gray  
Environmental Science and technology 1996, 30, 1145-1151

- [28] "Advanced Oxidation Processes for the Groundwater and Wastewater Treatment. I: Hydroxylation of Aromatic Pollutants in the Homogeneous Phase"  
Ewa Lipezynska-Kochany  
"Preprint Extended Abstract"  
Presented at the I&EC Special Symposium  
American Chemical Society  
Atlanta, GA September 19-21, 1994
- [29] "Degradación de Hidrocarburos del Aceite Lubricante de Desecho en Fase Acuosa mediante la Reacción de Fenton"  
Elvira Santos, Héctor Palencia, Karla García, Yolanda Figueroa, Irma Gavilán, Federico García  
Seminario de la Química Ambiental en la Calidad de vida dentro del XXXIV Congreso de Química  
Sociedad Química de México  
Monterrey, Nuevo León  
Noviembre 1999

# ANEXOS

## ANEXO I

### TABLAS DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EN LA TIERRA CON Y SIN ESTABILIZANTES

**Tabla A.I.I.** Análisis de la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en tierra sin estabilizantes

	Tiempo [min]	mL de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
I	2	1.6	3.26161
	6	3	1.52888
	12	1.6	1.16486
	16	1.4	0.75103
	20	1	0.6795
	24	0.8	0.8154
II	0	5.2	2.74247
	2	4.63	2.36859
	2	4.63	2.36859
	3	4.43	2.28917
	3	4.33	2.21512
	4	4.13	2.11281
	4	4.33	2.21512
	10	2.13	1.08966
	10	2.33	1.19197
III	1	4.78	2.45464
	2	4.58	2.35194
	3	4.33	2.22356
	4	4.17	2.14139
	6	3.64	1.86923
	12	2.28	1.17083
	16	2.02	1.03732

**Tabla A.I.II.** Análisis de la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en tierra sin estabilizantes

Experimento	I	II	III
Correlación	-0.8414	-0.9975	-0.989
Pendiente	-0.0988	-0.1721	-0.10042

**Tabla A.I.III.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando ácido acético al 5 % en peso

	Tiempo [min]	mL de $Na_2S_2O_3$	M $H_2O_2$
<b>I</b>	0	5.25	2.74715
	1	5.18	2.71052
	4	5.03	2.63203
	8	4.96	2.5954
	12.5	4.93	2.5797
<b>II</b>	1	4.9	2.59264
	2	4.88	2.58206
	4	4.85	2.56619
	6	4.78	2.52915
	8	4.73	2.5027
	10	4.68	2.47624
	12	4.66	2.46566
<b>III</b>	14	4.65	2.46037
	6	4.24	2.24343
	10	4.17	2.20639
	15	4.11	2.17465
	25	4.05	2.1429

**Tabla A.I.IV.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando ácido acético al 5 % en peso

Experimento	I	II	III
Correlación	-0.928	-0.9839	-0.9682
Pendiente	-0.0131	-0.011193	-0.0051

**Tabla A.I.V.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando dodecilsuccinato de sodio al 5 % en peso

	Tiempo [min]	mL de $Na_2S_2O_3$	M $H_2O_2$
<b>I</b>	5	3.37	1.93221
	15	3.17	1.81754
	20	2.6	1.49072
	25	2.24	1.28432
<b>II</b>	4.5	3.33	1.90927
	10	2.82	1.61686
	15.5	2.55	1.46206
	20	2.48	1.42192

**Tabla A.I.VI.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando dodecilsuccinato de sodio al 5 % en peso

Experimento	I	II
Correlación	-0.9425	-0.95695
Pendiente	-0.0328	-0.031482

**Tabla A.I.VII.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando  $NH_4HSO_4$  al 5 % en peso

	Tiempo [min]	mL de $Na_2S_2O_3$	M $H_2O_2$
I	1	4.84	2.58919
	2	4.77	2.55174
	3	4.73	2.53034
	4	4.7	2.51429
	6	4.68	2.5036
	14	4.56	2.4394
	20	4.32	2.31101
II	2	4.78	2.5664
	8	4.62	2.4805
	10	4.58	2.45902
	12	4.56	2.44829
III	0	4.8	2.6052
	4	4.69	2.5455
	16	4.44	2.40981
	23	4.34	2.35282

**Tabla A.I.VIII.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando  $NH_4HSO_4$  al 5 % en peso

Experimento	I	II	III
Correlación	-0.9759	-0.98919	-0.996
Pendiente	-0.0126	-0.012721	-0.011

**Tabla A.I.IX.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando  $KH_2PO_4$  al 5 % en peso

	Tiempo [min]	mL de $Na_2S_2O_3$	M $H_2O_2$
I	10.5	4.54	2.60303
	20	4.17	2.39089
	40	3.64	2.08701
	60	3.18	1.82327
	80	3.02	1.73153
II	10	4.46	2.55717
	20	3.85	2.20742
	40	3.45	1.97808
	60	2.98	1.7086
	80	2.9	1.66273

**Tabla A.I.X.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando  $KH_2PO_4$  al 5 % en peso

Experimento	I	II
Correlación	-0.9783	-0.95141
Pendiente	-0.0127	-0.01232

**Tabla A.I.XI.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando ácido cítrico al 5 % en peso

	Tiempo [min]	mL de $Na_2S_2O_3$	M $H_2O_2$
I	10	4.25	2.43676
	20	3.72	2.13288
	40	3.43	1.96661
	60	3.06	1.75447
	80	2.71	1.55379
II	51	2.8	1.6054
	22	3.81	2.18448
	40	3.35	1.92074
	64	2.85	1.63406
III	23	3.78	2.16728
	40	3.26	1.86914
	60	2.75	1.57673
	83	2.38	1.36459
	0	5.07	2.90691

**Tabla A.I.XII.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando ácido cítrico al 5 % en peso

Experimento	I	II	III
Correlación	-0.99369	-0.9578	-0.96683
Pendiente	-0.012856	-0.0148	-0.0181

**Tabla A.I.XIII.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando Tritón X-100 al 5 % en peso

	Tiempo [min]	mL de $Na_2S_2O_3$	M $H_2O_2$
I	5	3.8	2.17875
	15	3.17	1.81754
	25	3.03	1.73727
	30	2.82	1.61686
	45	2.66	1.52513
II	5	3.63	2.08128
	10	3.24	1.85767
	15	3.14	1.80034
	25	2.81	1.61113
	25	2.74	1.57099
	30	2.74	1.57099
	30	2.65	1.51939

**Tabla A.I.XIV.** Análisis de la descomposición del  $H_2O_2$  en tierra utilizando Tritón X-100 al 5 % en peso

Experimento	I	II
Correlación	-0.9352	-0.97391
Pendiente	-0.0155	-0.01997

## ANEXO II

### TABLA DE LA DEGRADACION DEL NAFTALENO UTILIZANDO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DEL 30% EN VOLUMEN

**Tabla A.II.I.** Resultados de la Degradación de Naftaleno Utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % en Volumen

Tiempo [min]	Naftaleno inicial [g]	Producto [g]	Naftaleno final [g]	%degradac.	Punto de Fusión [°C]
2	0.2509	0.5380	0.1902	24.193	81-82
2	0.2519	0.3982	0.1849	26.614	82-83
3.5	0.2515	-	0.1758	30.109	82-83
5	0.2487	0.3963	0.1747	29.755	80-82
5	0.2487	0.3512	0.1692	31.971	83-84
7	0.2510	0.3330	0.1641	34.622	80-83
14	0.2565	0.7300	0.1702	33.645	83-85
14	0.2525	0.8326	0.1930	23.564	82-83
14	0.2499	0.8143	0.1290	48.371	82-83

## **ANEXO III**

### **COSTO DE ESTABILIZANTES Y SURFACTANTES**

PROVEEDOR CIENTIFICO, S.A.  
 Carreteras No. 5 Rinconada Coapa  
 Consultorio: 571-60-80, Fax: 571-72-47, 571-12-99, 571-98-85  
 P.O. BOX 510494-BKS R. CAN. CON. 7005

COTIZACION

CAC-007903

Fecha : 08/10/99

----- CLIENTE ----- AT'N. DE: -----  
 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO (UIQUI) -6  
 INSTITUTO DE QUIMICA QUIM. INGRID TRIMBLE, LAB. 2-2  
 CIUDAD UNIVERSITARIA F A T : 56 - 16 - 22 - 17  
 MEXICO, D.F.  
 Plazo: 15 días Vence: 23/10/99

PART	CANT	CLAVE	DESCRIPCION	MARCA	PAIS DE ORIGEN	TIEMPO/ENTREGA	PRECIO UNITARIO	IMPORTE EN MON
			*****					
1	1	2180-500	FCO. C/500 ML. PEROXIDO DE HIDROGENO RA	BAKER	MEXICO	15/30 DIAS	\$524.00	\$524.00
2	1	9507-1	FCO. C/1 LT. ACIDO ACETICO R.A.	BAKER	MEXICO	INMEDIATA	\$143.48	\$143.48
3	1	0122-500	FCO. C/500 GR. ACIDO CITRICO ANHIDRO R.A. POLVO	BAKER	MEXICO	INMEDIATA	\$255.00	\$255.00
4	1	0116-500	FCO. C/500 GR. ACIDO CITRICO MONOHIDRATADO, R.A. POLVO	BAKER	MEXICO	INMEDIATA	\$145.00	\$145.00
5	1	3245-500	FCO. C/500 GR. POTASIO FOSFATO MONOB. RA BAKER ( KH2PO4 )	BAKER	MEXICO	INMEDIATA	\$143.00	\$143.00
6	1	3252-500	FCO. C/500 GR. POTASIO FOSFATO DIB. R.A. BAKER ( K2HPO4 )	BAKER	MEXICO	INMEDIATA	\$210.00	\$210.00
7	1	0792-500	FCO. C/500 GR. ANONIO SULFATO, R.A. GRAN BAKER ( (NH4)2SO4 FM 132.14 )	BAKER	MEXICO	INMEDIATA	\$101.00	\$101.00
8	1	*	FCO. C/500 ML. TRITON X-100 No. DE CATALOGO : X198-07	BAKER	U.S.A.	15/30 DIAS	\$833.00	\$833.00
			*****					

NOTAS

-----  
 LOS PRECIOS Y EXISTENCIAS ANDI INDICADOS, SON A RESERVA DE CONFIRMACION EN EL MOMENTO DE ELABORAR PEDIDO.

-----  
 LOS PRECIOS MENCIONADOS, SON EN MONEDA NACIONAL.  
 NOTAS

-----  
 EL DESCUENTO YA ESTA INCLUIDO EN LA COLUMNA DE IMPORTE DE ESTA COTIZACION

**ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA**



**EL CRISOL, S.A. DE C.V.**  
**APARATOS, MATERIAL Y REACTIVOS PARA:**  
 - LABORATORIOS - ESCUELAS - INDUSTRIAS

SAN LUIS POTOSI NO. 20 Y 25-A  
 06700 MEXICO, D.F.  
 APLDO POSTAL No. 7-366  
 TELS 52-64-75-00 CON 12 LINEAS  
 52-64-75-20 87-84-75-46 87-84-75-47  
 FAX 52-64-77-99

Octubre 8 de 1999.  
 COTIZACION NO. Textos\CDT6024.CC  
 E-MAIL: [crisol@elcrisol.com.mx](mailto:crisol@elcrisol.com.mx)

CLIENTE : UNAM INSTITUTO DE QUIMICA  
 CALIF : CREDITO EXTERIOR C.O.  
 FAX : 56-16-22-17 56-16-22-03  
 PUBLACION : 04510 MEXICO, D.F.  
 ENVIAR A : BRITA. CNRID TRIMBLE

Agente : 006

CANTIDAD	CLAVE	DESCRIPCION	UNIDAD	PRECIO UNITARIO	IMPORTE
1.000	42186-5606	PEROXIDO DE HIDROGENO 30% 500ML. B-2186		395.03	395.03
1.000	49507-6003	ACIDO ACETICO GLACIAL 1 LI. B-9507		100.43	100.43
1.000	40172-2017	ACIDO CITRICO ANH. EN POLVO 500 GR. B-0122		269.58	269.58
1.000	40792-2007	SULFATO DE AMONIO DE 500 GRG. GRANULAR B-0792		105.72	105.72
1.000	*****	TRITON X-100 1000 ML. S-4517 ( TIEMPO DE ENTREGA 8 DIAS HAB. )		196.35	196.35
		<b>PRECIOS NETOS</b>  + 15 % DE I.V.A.			
<p>ATENCIÓN</p> <p>FRANCISCO DE VILLANUEVA A.            DEPTO. DE VENTAS</p> <p style="text-align: center;">V130</p> <p>LOS PRECIOS ANTES MENCIONADOS EN ESTA COTIZACION NO INCLUYEN EL I.V.A.            COTIZACION SUJETA A CAMBIO DE PRECIO SIN PREVIU AVISO            ENTREGA INMEDIATA SALVO VENTA ANTECIPADA</p>					

ORIGINAL



# TEQUIMEC, S. de R. L. de C.V.

XALPA MZA. 135 LOTE 12 COL. TENORIOS C.P. 09680  
 DEL.G. IZTAPALAPA MEXICO, D.F. TEL. 429-08-00 TEL.FAX. 427-08-85

**COTIZACION**

1566

RAZON SOCIAL UNAM-INSTITUTO DE QUIMICA CIRCUITO EXT. CD. UNIVERCITARIA	FECHA 11/10/99
	REPRESENTACION
ATENCION SRITA; INGRID TRIMBLE Y/O Q. PALENCIA	COTIZU F.R.N.
	REPRESENTANTE F.R.N.

PARTIDA	CANTIDAD	No DE CATALOGO	DESCRIPCION	PRECIO UNITARIO	IMPORTE
1	1PZA	56002	PEROXIDO DE IDROGENO AL 30% FRASCO DE 950 ML. MARCA PQM. FERMONT.	81.00	162.00
2	1PZA	0-3011	IDEM DE 1 LT. MARCA ANALYTYKA.	95.00	190.00
3	4PZAS	35862	ACIDO ACETICO GLACIAL R.A. DE 950 ML. MARCA PQM. FERMONT.	68.00	68.00
4	1PZA	05232	FOSFATO DE POTACIO MONOBASICO FRASCO DE 500 GR. MARCA PQM. FERMONT.	100.00	100.00
5	1PZA	63052	IDEM DE 500GR. MARCA ANALYTYKA	109.00	109.00
			ACIDO CITRICO GRANULAR ANHIDRO FRASCO DE 500 GR. MARCA PQM. FERMONT.	85.00	85.00
			IDEM DE 500 GR. MARCA ANALYTYKA	54.00	54.00
			SULFATO DE AMONIO 500 GR. MCA.PQM. FERMONT.	56.00	56.00

COTIZACION VALIDA POR 15 DIAS  
 TIEMPO DE ENTREGA 8 DIAS  
 CONDICION DE PAGO 10 DIAS

ATENTAMENTE  
*P/R. Ana Victoria L.R.*  
 FERMIN REYES N.  
 GERENTE DE VENTAS

LOS PRECIOS ESTAN SUJETOS A CAMBIO SIN PREVIO AVISO RFC-TEQ-890223 R. S. A. NO. DE CONTROL 00100-02-004230 CANACO-175956	REG. IMP. EXP. TEC 890223 RSA S. P. P. 00989767101	TOTAL \$
---	---	----------