

00528
59



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DEGRADACION DE COMPUESTOS FENOLICOS EN
EFLUENTES DE REFINERIA DE PETROLEO QUE AFECTAN A
CULTIVOS DE MAIZ ALEDAÑOS.

T E S I S
M A N C O M U N A D A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O D E A L I M E N T O S
P R E S E N T A N :
BARBARA PATRICIA MARTINEZ FIERRO
LUIS CARLOS TREJO NAVARRO



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



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 Hilda Elizabeth Calderón Villagomez

Vocal Pandiyan Thangarasu

Secretario Alfredo Salazar Zazueta

1er sup. Karla Mercedes Díaz Gutiérrez

2do sup. María de Lourdes Osnaya Suárez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Lab. 201 Edif. B Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor

Pandiyan Thangarasu _____

Sustentantes

Bárbara Patricia Martínez Fierro _____

Luis Carlos Trejo Navarro _____

Agradecimientos

Los autores queremos expresar nuestro agradecimiento por su colaboración en la elaboración de este trabajo de investigación a:

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por las facilidades otorgadas para cumplir con esta estancia sabática. Especialmente al Dr. Hugo Matamoros.

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), U.N.A.M. por proporcionar el apoyo en los estudios de CG /EM, especialmente a la Dra. Georgina Duarte.

D.I. Marco Antonio Trejo Trejo, por su tiempo y calidad invertidos en el diseño requerido para este trabajo.

Se declara que la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a través de este formato electrónico e impreso el contenido de este trabajo recepcional.
AUTOR: Barbara P. Ortiz-Fierro

FECHA: 30/09/03
4

Dedicatorias

A mis padres. Por siempre darme su amor incondicional, y hacerme la persona que soy ahora. Por enseñarme que en la vida cada quien decide y hace su futuro a hacerlo de la mejor manera y entregando el corazón. Gracias por estar conmigo en todo momento, por haberme regalado mis principios, por toda la enseñanza y la fuerza que me han y me siguen dando, les dedico a ustedes este logro, y los demás que vengan, los amo.

A mi hermana. Que siempre te has preocupado por mi y por lo que me pasa. Más que mi hermana, como mi segunda madre. Siempre haciendo lo posible por mi, por mi felicidad, y bienestar. Gracias por estar siempre aquí.

A mis abuelitos. Maria de Carmen, Guillermo y Roberto, gracias por todo su amor y su paciencia.

Mama Yoya. Por toda tu entrega y tu sazón. Todos te extrañamos, cada olor y sabor me recuerda el amor que tenias para con todos nosotros. Sé que nos sigues cuidando desde allá. Gracias mamita por todos esos momentos de unión, por todas esas navidades tan esperadas, y por los gratos recuerdos de mi infancia.

Mario. El amor de mi vida, no solo mi pareja, sino mi mejor amigo, mi confidente, con quien he compartido más que con nadie. Fuiste mi motor y mi apoyo en los momentos difíciles, quiero decir que TE AMO con toda mi alma, con todo mi ser, no importa el tiempo, ni el espacio, siempre serás mi flaco

precioso, mi cuquito, mi alma gemela. Te extraño tanto. Siempre tendrás un lugar muy especial en mi corazón. Descansa en paz (09/05/75 – 03/06/2003).

Las cholas Doris y Fernanda. Con las que he compartido muchos gratos momentos, risas interminables, anécdotas increíbles, en quienes confié y con quienes seguiré compartiendo los momentos de mi vida, gracias por su amistad incondicional.

Arela. Super amiga de la infancia hasta ahora, hemos vivido todo o casi todo juntas, contigo he platicado mil horas, y siempre has estado cuando te he necesitado.

Gaby, Tlallita, y Marisunshine. Gracias por su alegría y la energía que me han inyectado, siempre están en mi pensamiento, me siento muy orgullosa de cada una de ustedes.

Luis Trejo. Por el apoyo, la paciencia, las horas, en fin todo lo que sabes tuvimos que pasar para llegar a este momento, siempre amigo, gracias.

A todos mis demás amigos, que aunque no nos vemos tan seguido, sé que siempre están conmigo, y yo con ustedes, los quiero mucho.

Dr. Pandiyan. Por su paciencia y por todo el apoyo que nos ha dado, por compartir con nosotros sus conocimientos y brindarnos su ayuda y tiempo para la realización de esta tesis.

Muchas Gracias.

Bárbara.

5

Ustedes son los responsables de haberme traído hasta aquí. Todos, de una u otra forma han hecho una contribución a este trabajo y solo me resta decirles que hubiera sido todavía más difícil y complicado sin su ayuda. Esta tesis está dedicada:

A los que hasta el día de hoy no han dejado de recordarme que no se puede desperdiciar ni un minuto de vida y que no hay mayor satisfacción en este mundo que dar y entregarse en cada causa, en cada persona, en todo momento, y no hacen más que llevar alegría a donde quiera que van juntos siempre...

A la que no me esperó para verme como profesionista aquí, pero sabe que estoy escribiendo esto y a la que no ha dejado de bendecirme e inspirarme y es la causa de mi dicha.

A todas ustedes que me han consentido como su hijo desde que era niño y lo siguen haciendo y a todos ustedes que con su experiencia han aumentado mi criterio, mi carácter y me han hecho ver más claramente mi ignorancia.

A mi familia de Paseo de la Rivera.

A ti.

A ustedes, "...don't let the bastards grind you down..."

A mis hermanos y a sus familias dispersos en toda la ciudad, en todo el país, en todo el mundo, en todas las ocupaciones, sigan ahí.

A las que han depositado su confianza en mí alguna vez, y han ido cambiando mi vida toda la vida.

A todos los que están leyendo estas líneas, no es casualidad.

Gracias.

Luis.

Índice

Objetivos	1
Resumen	2

Capítulo 1

Introducción	
1.1 El suelo	4
1.2 Nutrientes para las plantas y factores químicos	6
1.3 Compuestos orgánicos tóxicos y contaminación industrial	8
1.4 Contaminación provocada por Instalaciones Petroleras de México	9
1.5 Características de los hidrocarburos	11
1.5.1 Toxicidad de los compuestos fenólicos	12
1.6 El papel de la agricultura	13
1.7 Efectos sobre la salud humana y ecología	14
1.8 Sosa gastada	16
1.9 Técnicas alternativas para el tratamiento de efluentes de refinería	17
1.10 Tecnologías no fotoquímicas	21
1.11 Tecnologías fotoquímicas	24
1.12 Procesos físicos y electroquímica	28
1.13 Reactivo de Fenton	29



Capítulo 2

Experimentación	
2.1 Resumen	33
2.2 Condiciones experimentales	33
2.3 Procedimiento experimental	34
2.3.1 Extracción de compuestos fenólicos del efluente de la sosa gastada	35
2.3.2 Tratamiento Fenton con la solución modelo	36
2.3.3 Electroquímica	36

Capítulo 3

Resultados y Discusión	
3.1 Análisis de CG para los extractos de la sosa gastada	38
3.2 Separación en columna	42
3.3 Sosa gastada tratada con Fenton.	47
3.4 Estudios de degradación del fenol	48
3.5 Reacción de Fenton con soluciones modelo	49
3.6 Estudios electroquímicos de fenoles	50

Capítulo 4

Conclusiones	56
--------------	----

Capítulo 5

Referencias	57
-------------	----

Objetivos

Objetivo general

Determinar la eficiencia de la caracterización y aplicabilidad de la tecnología propuesta (método de Fenton) para la eliminación de contaminantes en los efluentes de la refinería de Tula, Hgo., disminuyendo los efectos dañinos en los cultivos de la región (maíz).

Objetivos particulares

- Investigar el proceso de oxidación de compuestos fenólicos a través del agente Fenton.
- Análisis de productos de reacción mediante cromatografía de gases-espectroscopia de masas.

Resumen

En años recientes, las industrias petroquímicas y refinerías enfrentan controles ambientales estrictos, entre los que se encuentran aquellos relacionados con las descargas de efluentes líquidos y gaseosos. Las soluciones de sosa gastada, resultado de los procesos de refinación de petróleo, usualmente contienen compuestos orgánicos tóxicos como son fenoles, y cresoles, entre otros. La disposición de la sosa gastada, como cualquier otra operación de refinación, requiere una evaluación cuidadosa. Estos efluentes deben ser acondicionados propiamente antes de entrar a plantas de tratamiento convencionales, ya que la mayoría de los compuestos fenólicos no son biodegradables por microorganismos. Ha sido demostrado que los tratamientos por oxidación mejoran la biodegradabilidad de aguas de desecho. En este trabajo se presenta la caracterización y tratamiento de efluentes cáusticos de una refinería. La separación de los compuestos orgánicos fue llevada a cabo por el método de extracción con solvente seguido de técnicas de cromatografía en columna. Los resultados obtenidos en la cromatografía de gases (CG) indican que la extracción con cloroformo es suficientemente eficiente para separar los compuestos fenólicos que después son caracterizados de forma espectroscópica. Los resultados del espectro de masas confirman la presencia de fenoles, cresoles y trimetilfenoles. La oxidación de compuestos fenólicos en la sosa gastada se realizó por el método de Fenton, así como por técnicas electroquímicas. Los resultados muestran que el método de Fenton reduce considerablemente la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el contenido fenólico total.

Sin embargo, la efectividad de la oxidación por radicales OH^\bullet (agente Fenton) sobre los compuestos fenólicos analizada a diferentes condiciones de pH, deja ver que, tiene lugar una co-precipitación de dichos compuestos a valores bajos de pH y, aunado a la baja solubilidad del *m*-cresol y trimetilfenol en las mismas condiciones, contribuyen a reducir significativamente el contenido de fenoles en las aguas de desecho. Por lo tanto, la efectividad del tratamiento de la sosa gastada de los efluentes de refinería por medio del método Fenton está dada por la oxidación de los compuestos fenólicos mediante los radicales OH^\bullet , así como por la co-precipitación de dichos compuestos a bajos valores de pH durante el proceso.

Capítulo 1

Introducción

1.1 El suelo

El suelo representa nuestro sistema natural; puede descomponer eficazmente compuestos orgánicos, reciclar nutrientes, y proteger el medio ambiente. Los restos de animales incluyendo desechos humanos, son los principales nutrientes utilizados como abono para el suelo agrícola, con propósitos de mejorar la productividad de los cultivos. Con el incremento de la actividad industrial y de la población humana, hubo un incremento de costos asociados al tratamiento de desechos, el uso de lodos y el acondicionamiento de tierra para desechos, se volvieron mas populares, y siguen siendo un método viable. Los desechos orgánicos utilizados como fertilizantes en el suelo son económicamente aceptables y previene la pérdida de nutrientes esenciales para las plantas y agentes condicionantes del suelo¹. Los materiales de desechos son aprovechables debido a su contenido nutrimental y su habilidad para servir como acondicionadores del suelo, que mejora el desarrollo de cultivos. Sin embargo algunos de estos desechos tienen características indeseables que pueden llevar al deterioro de los mismos. Aquí se mencionarán ambos efectos, benéficos y adversos en cultivos que están asociados a acondicionamiento de suelo con varios materiales de desecho orgánicos.

Excepto por los sistemas de tierra de cultivo y sitios dedicados a los desechos, la única razón para utilizar desechos en el suelo es obtener efectos benéficos que se observarán en el crecimiento de cultivos y plantas. Investigaciones

anteriores indican que los jardines de olivos y algunos viñedos, se fertilizaban utilizando lodos de la ciudad ² por su gran valor como mejoradores de suelo, estos lodos incluían desechos humanos, de cabras, ovejas, vacas y caballos. Las razones de los efectos benéficos de abonos orgánicos en cultivos son a menudo complejas y muchos de los beneficios se relacionan a cambios físicos, químicos y biológicos del suelo. Esto resulta en una mejora de las raíces, relación agua-suelo, raíces más profundas, incremento de la fijación de nitrógeno (legumbres), reducciones de minerales tóxicos (Al, Zn, Mn, etc.), mayor disponibilidad de nutrientes, decremento de patógenos en el suelo (parásitos nemátodos) y muchos otros.³ Estos cambios pueden tener efectos a largo plazo en el suelo de cultivo, lo cual mejorará los sistemas de cultivo.

El pH del suelo tiene un efecto dramático en el desarrollo de los cultivos ya que influye la disponibilidad y solubilidad de nutrientes y otros elementos presentes. La alcalinización de suelos ácidos intenta reducir la toxicidad de Al y/o Mn, incrementando el pH del suelo, lo cual es una propiedad química fácilmente medible.⁴ La piedra caliza triturada (Ca y Mg) es utilizada como material alcalino para la neutralización de suelos (el equivalente de CaCO_3). En muchos productos usados para remediación de suelos, el valor de neutralización puede ser variable. Las cenizas de la combustión de madera y los derivados de productos con carbonato de calcio son normalmente altos en óxidos de metal e hidróxidos. Algunos materiales que muestran características prometedoras o que son usados principalmente como materiales alcalinizadores son:

- Silicato de Calcio
- Ceniza (de la combustión de fósiles)
- Madera quemada y/o cenizas mixtas
- Polvo de cemento
- Lodos estabilizados alcalinos
- Lodos tratados con cenizas
- Subproductos alcalinos (carbamato de calcio)

Los factores apropiados para determinar la efectividad de la neutralización del suelo (% de Ca CO_3) puede ser inapropiado para algunos productos usados como materiales alternativos de alcalinización.

1.2 Nutrientes para las plantas y factores químicos

Muchos productos orgánicos han sido valuados como fuente nutrimental de plantas. El incremento de la productividad de las plantas se puede atribuir simplemente a la mayor disponibilidad de N, P, K o de manera secundaria, a micronutrientes.⁵ En algunos casos la productividad se incrementa en los parámetros de crecimiento de la planta sin corresponder a un incremento en nutrientes seleccionados para la misma. En general, la remediación posee un gran potencial para suplementar un nutriente particular para la planta que tiene productividad limitada bajo ciertas condiciones de cultivo. La predicción de la disponibilidad de nutrientes de los abonos orgánicos es muy difícil, y no hay recomendaciones universales aplicables en este rubro. La disponibilidad de nitrógeno y su utilización en cultivos, ha recibido mayor atención en la literatura. El nitrógeno también se puede convertir en una fuente de

contaminación superficial o subterránea para el agua. Además, la complejidad de su ciclo lo hace el nutriente más difícil de manejar en los sistemas de cultivo. El nitrógeno necesario se ha establecido basándose en investigaciones de campo usando fertilizantes inorgánicos que contienen Amonio, nitrato, o formas de urea. Dichas estudios indican que la prueba de nitrato para el maíz ha demostrado buenos resultados en regiones húmedas. La prueba de nitrato-nitrógeno en maíz, probó particular efectividad en sitios con historia en tratamiento de compuestos orgánicos en el suelo.⁴ La mayoría de las investigaciones, mencionan en sus ensayos de absorción de nutrientes en cultivos, o en las propiedades químicas del suelo, que minerales como P, K, Ca, Mg, S y altos niveles de Zn, Cu, B o Mo pueden ser tóxicos para cultivos muy sensibles.

Existe una gran cantidad de elementos esenciales que son benéficos para el crecimiento de las plantas, muchos, si no es que todos los desechos, contienen metales pesados que son tóxicos no solo para estas sino para la vida animal en general. Muchos metales pesados tienen múltiples usos industriales y pueden ser encontrados en altas concentraciones en algunos desechos industriales. Varias investigaciones han demostrado que la aplicación de desechos al suelo, que contienen metales pesados incrementa la absorción de los metales por la planta.⁶ Los metales pesados afectan a los microorganismos del suelo que están involucrados de forma directa en el desarrollo de los cultivos. Por ejemplo Rechagl (1998)⁷ observó una reducción significativa en *Rhizobium japonicum* en suelos tratados con fango y especularon que la reducción en rhizobia, se podía deber a los metales pesados del fango y que pueden ser tóxicos para las plantas.⁷ La reacción de las plantas hacia los metales,

dependen de varios factores, incluyendo la sensibilidad de cada planta y la forma en que se aplica el metal. Los niveles tóxicos de metales pesados causan una serie de efectos en las raíces de las plantas como son reducción en la producción de la biomasa, formaciones laterales, cambios en la velocidad de crecimiento, inhibición de la extensión y la elongación, adelgazamiento de las puntas, decremento del desarrollo, cambios estructurales y daños a las membranas celulares. También pueden reducir la absorción de agua y nutrientes.

1.3 Compuestos orgánicos tóxicos y contaminación industrial

La información mostrada anteriormente indica que los suelos poseen elementos tales como P, N₂ y O₂, que favorecen a los cultivos, sin embargo, también aparecen metales pesados que resultan tóxicos para los mismos cuando se encuentran en concentraciones elevadas. Los lodos y otros desechos contienen compuestos orgánicos tóxicos, que al entrar en contacto con los suelos se incorporan a las cadenas alimenticias, provocando riesgos asociados a la salud humana. Por ejemplo, se sabe que los lodos contienen insecticidas organoclorados, compuestos bifenilpolihalogenados (PBC's), hidrocarburos aromáticos, y muchos otros compuestos clorados. Estudios realizados por Warowski y Hites (1997), confirmaron la presencia de PBC's en cultivos de zanahoria, papas, remolacha y especies de pasto.⁸ Las investigaciones realizadas por Turchi G.S. y Ollis F. (1990) coinciden con los anteriores al confirmar la presencia de PBC's en frijol de soya.⁹

Los sitios con mayor desarrollo también demandan cantidades cada vez mayores de agua; y son los que aportan más contaminantes al descargar sus aguas residuales (municipales e industriales) en los cuerpos receptores. Los principales contaminantes que modifican la calidad natural de las corrientes de agua son: materia orgánica, que ocasiona la disminución del oxígeno disuelto; nutrientes, que provocan eutrofización; grasas y aceites, que ocluyen las agallas de los peces y disminuyen la transferencia de oxígeno; organismos patógenos, metales pesados, detergentes y plaguicidas, que afectan a la salud humana y a la flora y fauna acuáticas.¹⁰ El sector industrial produce gran cantidad de aguas residuales, siendo los sectores más contaminantes:

Industria de la Cerveza y de la Malta

Industria Textil

Industria del Papel y Celulosa

Industria del Hierro y Acero

Industria Termoeléctrica

Industria del Petróleo

1.4 Contaminación provocada por instalaciones petroleras de México

Como producto de las actividades petroleras, los suelos son alterados por la construcción de rutas de acceso, remoción de cubierta vegetal, o edificación para la instalación de campamentos y actitudes depredatorias sobre recursos bióticos por parte de los que realizan dichas actividades. Las vías de acceso se convierten en vectores de colonización espontánea y de asentamientos

irregulares, sin importar los riesgos de fuga y explosión. Esto causa perturbación de los ecosistemas, desaparición de especies vegetales y desplazamiento de especies animales del lugar.

La contaminación de suelos y acuíferos ocasionada por la industria petrolera se presenta durante las actividades de extracción, refinación, petroquímica, transporte, distribución, almacenamiento y comercialización. En las actividades de extracción se observan derrames y explosiones de hidrocarburos, acumulación de residuos de perforación y lodos aceitosos.¹¹ En refinación y petroquímica se requieren grandes extensiones para la construcción de tanques de almacenamiento, así como de plantas industriales de transformación, sistemas para la generación y distribución de fluidos, vapores y de enfriamiento de agua. Se observa un alto consumo de agua, derrames, explosiones y descargas de residuos industriales de alta toxicidad y no biodegradables.

Las tuberías, ductos y tanques de almacenamiento de combustibles, generalmente no se revisan con la frecuencia requerida, por lo que no se toman las medidas preventivas necesarias y los casos se atienden una vez que ocurre la ruptura de éstos. Los problemas de contaminación que han sido producto de descargas de residuos de los procesos de refinación se encuentran en zonas pantanosas, donde el nivel freático sube de manera sorprendente en la temporada de lluvias. En estas zonas se hace muy difícil el acceso aún para realizar actividades de prospección (Tabla 1).

Tabla 1. Residuos anuales generados por los procesos de Refinación y Petroquímica².

Residuos generados	10³ T/año	Porcentaje
Desperdicios semisólidos	1532.55	90.15
Desperdicios líquidos	163.2	9.6
Desperdicios sólidos	4.25	0.25
Residuos peligrosos	221	18
Residuos reciclados	1.7	0.1
Residuos susceptibles de ser utilizados	187	13

1.5 Características de los hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos formados por átomos de carbono e hidrógeno, de gran abundancia en la naturaleza, presentes principalmente en el petróleo. Se considera a los hidrocarburos de petróleo como una mezcla líquida compleja de gases, líquidos y sólidos, existiendo pequeñas cantidades de mezclas de nitrógeno, oxígeno y azufre, además de contener compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales.¹² La formación de compuestos aromáticos y alifáticos de bajo peso molecular es dado conforme al tiempo de la descomposición de la materia orgánica, estos compuestos pueden ser condensados para dar lugar a sustancias de mayor peso molecular.

Los compuestos más importantes de los hidrocarburos del petróleo y de la pirolisis de combustibles son los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Muchos de esos compuestos son estables y altamente tóxicos, algunos son potentes carcinógenos y otros mutagénicos. Hay dos clases de hidrocarburos aromáticos: los de bajo peso molecular que tienen de 2 a 3 anillos aromáticos como el naftaleno, fluoreno, fenantreno y antraceno y derivados, y los de alto peso molecular que tienen de 4 a 7 anillos aromáticos como el criseno. Sus características físicas y químicas varían de acuerdo a su peso molecular y, en consecuencia, en su distribución y conducta en el ambiente, lo mismo sus efectos en los sistemas biológicos. Las características determinantes de los hidrocarburos en el ambiente son densidad y polaridad.

1.5.1 Toxicidad de los compuestos fenólicos.- La acumulación de los contaminantes provenientes de las actividades de la refinación del petróleo pueden provocar efectos adversos sobre los sitios de descarga, produciendo alteraciones de distintos tipos a la agricultura, la atmósfera, la salud humana y en general al ambiente, ya que representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, como consecuencia en la disminución de la biodiversidad.

Fenol.- El fenol o ácido carbónico, históricamente uno de los primeros desinfectantes en usarse, sólo se emplea en la actualidad como patrón para ensayar el poder desinfectante de otros compuestos³. A partir del fenol se pueden obtener desinfectantes con mayor actividad antibacteriana y con menor toxicidad substituyendo hidrógenos del anillo bencénico por radicales

alquilo o por halógenos.

Cresoles.- Son los alquil-fenoles. El radical alquílico puede estar en posición *orto*, *meta* o *para*-cresol. Normalmente se emplea la mezcla de los tres, denominada tricresol. Se obtiene por destilación del alquitrán de carbón, y se emplean como emulsiones de jabón verde bajo los nombres comerciales de Lysol y Creolin. Son usados como desinfectantes de material de desecho bacteriológico y como desinfectantes de la piel ⁵.

Trimetilfenol.- Utilizado como desinfectante de material de desecho bacteriológico y como desinfectantes de la piel. Es bacteriostático a bajas concentraciones (sobre todo contra cocos Gram-positivos), incluso es incorporado en jabones, pasta de dientes y cosméticos. Algunas marcas comerciales incluían hace unos años este compuesto, hasta que se comprobó que su absorción por la piel, sobre todo inflamada, puede causar neurotoxicidad e incluso, toxicidad sistémica, por lo que en la actualidad ha dejado de usarse.

1.6 El papel de la agricultura

La agricultura es el principal usuario de recursos de agua dulce, ya que utiliza un promedio mundial del 70 por ciento de todos los suministros hídricos superficiales. La agricultura es al mismo tiempo causa y víctima de la contaminación de los recursos hídricos. Es causa, por la descarga de contaminantes y sedimentos en las aguas superficiales y/o subterráneas, por la

pérdida neta de suelo como resultado de prácticas agrícolas desacertadas y por la salinización y anegamiento de las tierras de regadío. Es víctima, por el uso de aguas residuales y aguas superficiales y subterráneas contaminadas, que contaminan a su vez los cultivos y transmiten enfermedades a los consumidores y trabajadores agrícolas. La agricultura se desarrolla en una simbiosis de tierras y aguas. Algunos de los compuestos que se encuentran en los efluentes de las refinerías del petróleo, (como son el fenol y sus derivados), tienen efecto herbicida o plaguicida y actúan de distintas formas sobre plantas, cultivos, maleza, organismos vivos, etc.

1.7 Efectos sobre la salud humana y ecología.

Los compuestos fenólicos resultan tóxicos (incluso letales) para los humanos en dosis mayores de 50-500 mg/kg. La exposición leve de estas sustancias en individuos hipersensibles puede causar efectos serios debido a la rápida absorción y la toxicidad causada en los distintos sistemas del organismo principalmente, el sistema nervioso central, circulatorio, digestivo, especialmente afectando al corazón, arterias, pulmones e hígado. Los efectos observados incluyen shock, delirio, coma, paro respiratorio, orina espesa y oscura y muerte. La exposición prolongada comúnmente causa daño al hígado, pulmones y ojos; además de los cambios en la pigmentación de la piel¹³. El consumo de agua contaminada con compuestos fenólicos resulta en diarrea, aparición de aftas en boca y garganta y ardor al orinar. Los fenoles además causan quemaduras en la piel al menor contacto, así como irritación pulmonar al inhalar e inflamación gastrointestinal después de su ingestión. La

toxicidad en animales es similar a la observada en humanos. La contaminación agrícola es causa tanto directa como indirecta de efectos en la salud humana¹¹.

Los efectos ecológicos de los distintos contaminantes orgánicos son muy variados y están con frecuencia interrelacionados. Se considera que los efectos producidos en los organismos y en el ambiente constituyen una advertencia de las posibles repercusiones en la salud humana. Los principales tipos de efectos son los que se enumeran a continuación y varían según el organismo sometido a investigación y el tipo de contaminante. Lo importante es que muchos de estos efectos son crónicos (no letales), pasan con frecuencia desapercibidos al observador superficial, y sin embargo, tienen consecuencia en toda la cadena trófica. Esos efectos son: muerte del organismo, cáncer, tumores y lesiones en peces y animales, inhibición o fracaso reproductivo, supresión del sistema inmunitario, perturbación del sistema endocrino (hormonal), daños celulares y en el ADN, efectos teratogénicos (deformidades físicas), problemas de salud en los peces revelados por el bajo coeficiente entre células rojas y blancas, el exceso de mucilago en las escamas y agallas de los peces, efectos intergeneracionales (que sólo se observarán en las generaciones futuras del organismo), otros efectos fisiológicos como disminución del grosor de la cáscara de los huevos, etc ⁶. Estos efectos no son causados necesariamente ni de forma exclusiva por la exposición a contaminantes orgánicos, pero pueden estar asociados a una combinación de presiones ambientales, como la eutrofización, y agentes patógenos. Estas presiones asociadas no tienen que ser necesariamente muy fuertes para provocar un efecto sinérgico con los microcontaminantes orgánicos⁷. Los efectos ecológicos de los compuestos

fenólicos van más allá de los organismos individuales y pueden afectar a los ecosistemas.

1.8 Sosa gastada

Los efluentes (sosa cáustica), que son resultado de procesos de plantas refineras, están causando serios problemas al ambiente, ya que contienen una gran cantidad de desechos fenólicos y mercaptanos. La ley Ambiental Mexicana advierte la presencia de dichos compuestos ya que no son biodegradables por métodos convencionales. Además la US Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), clasifica los efluentes de sosa gastada como peligrosos (D003)¹². Debido a esto, los métodos convencionales de desecho como son, depósitos en pozos profundos o en el océano, se vuelven ambientalmente no aceptables¹⁴. La presencia de altas concentraciones de compuestos fenólicos totales (8200 mg/L) (Tabla 2) en la sosa gastada afecta la agricultura de regiones cercanas cuando se produce su acumulación en el suelo. Además, el contenido de azufre de los desechos (33 000 mg/L), (que es uno de los parámetros críticos asociados al olor desagradable en los desechos, [Tabla 2]), contamina significativamente el ambiente; consecuentemente provoca problemas a la industria petrolera. Sin embargo, el sulfuro de hidrógeno y mercaptanos residuales, pueden ser removidos por neutralización ácida y filtrado. Esta observación es consistente con reportes previos ¹⁵, donde el co-precipitado que contiene sulfuro de hidrógeno y mercaptanos fue identificado durante la neutralización. La concentración de DQO no fue afectada por estos procesos.

Tabla 2. Datos fisicoquímicos de efluentes de sosa gastada ¹⁵.

Parámetros	Antes de Fenton	Después de Fenton
pH	11.8	6
DQOt (mg/L)	663 398	15000
DQOs (mg/L)	578 871	5000
Fenoles (mg/L)	8200	130
Sulfuros (mg/L)	33000	<1 mg/kg

1.9 Técnicas alternas para el tratamiento de efluentes de refinería

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. Los efluentes de los procesos de refinación de petróleo pueden ser tratados por diversas técnicas, como por ejemplo: tratamiento biológico, adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO)¹⁶. La mayoría de las TAO pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas contaminadas, generalmente en pequeña o mediana

escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes del aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Baker y Herson,¹ quienes definieron las TAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica^{17, 18, 19}. Algunas TAO recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación como iones metálicos o compuestos halogenados. El tratamiento Fenton, una de las TAO's, es una técnica que por ser ambientalmente benigna y sencilla de reproducir, ha resultado atractiva para tratar desechos orgánicos sólidos o acuosos^{20, 21, 22}. Para comprender de manera más amplia y mejorar esta técnica, se han llevado a cabo numerosas investigaciones²³⁻²⁶. Kim y Yoon reportaron la aplicabilidad de este agente en aguas de desecho²⁷. El propósito de este estudio fue explorar el uso del peróxido de hidrógeno junto con sales de fierro como un oxidante alternativo para degradar los contaminantes orgánicos acuosos de los efluentes de sosa gastada.

A continuación se enlistan las TAO clasificadas en los distintos procesos.

Procesos no Fotoquímicos

- **Ozonización en medio alcalino**
- **Ozonización con peróxido de hidrógeno**
- **Procesos Fenton y relacionados**
- **Oxidación electroquímica**
- **Radiólisis y tratamiento con haces de electrones**
- **Plasma no térmico**
- **Descarga electrohidráulica- ultrasonido**

Procesos fotoquímicos

- **Oxidación en agua sub/ y supercrítica**
- **Procesos Fotoquímicos**
- **Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío**
- **UV / Peróxido de hidrógeno**
- **UV / O₃**
- **Foto-Fenton y relacionados**
- **Fotocatálisis heterogénea.**

Ventajas de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación

- **No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.**
- **Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no**

- emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento o disposición.
 - Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
 - Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
 - No se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración.
 - Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
 - Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
 - En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos como la incineración.
 - Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
 - Eliminan efectos que causan en la salud desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las TAO son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

1.10 Tecnologías no fotoquímicas

Estas TAO originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa.

• *Ozonización en medio alcalino.*- El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, o de una reacción por radicales favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva). El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido un mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. El ozono se transforma solo en O_2 y H_2O , y el método no es tan tóxico como otros tratamientos que usan Cl_2 o ácido crómico. Como los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, la ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos y versátil para técnicas combinadas.

Sin embargo, el método no conduce a una mineralización completa. No permite trabajar a temperaturas muy altas, ya que el burbujeo del gas puede volatilizar compuestos iniciales o intermedios. El tratamiento no tiene propiedades de desinfección residuales. Como las aguas tratadas no deben contener ozono residual, deben introducirse eliminadores de gas finales en el circuito, aumentando el costo del proceso.

• *Ozono / H₂O₂*.- La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, más refractarios al reactivo. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada ya que se trata de un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pK_a ^{28, 29}. El proceso es caro pero rápido y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones a pH entre 7 y 8 en una relación molar O₃ / H₂O₂ = 2:1. El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados y por tanto es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro.

Desventajas.- No pueden eliminarse totalmente los compuestos orgánicos presentes en las muestras, y existe formación de numerosos subproductos hidroxilados residuales.

• *Oxidación electroquímica*.-La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados, en agua, produce reacciones químicas primarias, con la generación de OH[•], que oxida luego la materia orgánica. La eficacia del sistema puede mejorarse al agregar Fe (II) y el proceso se conoce como electro-Fenton³⁵.

• *Radiólisis gama y procesos con haces de electrones*.- Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. Se pueden usar rayos gama, rayos X o aceleradores de haz de electrones como los de tipo Van-de-

Graaf ³⁰. El método es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (COV) y semivolátiles (COSV) en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. Ataca principalmente a compuestos halogenados como los bifenilos policlorados y dichos compuestos pueden ser mineralizados o degradados a productos de menor peso molecular. Como contrapartida, si la dosis de radiación es baja, se pueden formar aldehídos, ácidos orgánicos y COSV's resistentes. El proceso requiere alto consumo eléctrico, no es efectivo económicamente para concentraciones altas de contaminantes y por tanto es relativamente caro.

• *Plasma no térmico.*- El plasma es un estado de la materia que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico). Este medio es una buena fuente de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes que permiten la utilización del método en aplicaciones como : remoción de Sox y Nox de gases de escape, descomposición de hidrocarburos alifáticos y alifáticos halogenados, tratamiento de sólidos contaminados con COV's, etc³¹. La técnica no genera subproductos tóxicos como dioxinas o furanos, opera a presiones y temperaturas cercanas a la ambiente , y no requiere combustible, ni catalizadores.

• *Descarga electrohidráulica - Ultrasonido.*- Esta técnica usa ultrasonido de alta potencia y se aprovecha el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas, conocido como cavitación electrohidráulica y la degradación de la materia orgánica por sonólisis ocurre por tres tipos diferentes de reacciones: reacciones de H₂O supercrítica, pirolisis directa, y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica. La técnica es

económicamente competitiva y simple y la degradación se completa en tiempos breves, permitiendo tratar sustratos volátiles³⁰.

• *Oxidación en agua sub y supercrítica.*- Estas técnicas permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla en agua con oxígeno a altas presiones y temperaturas. El proceso involucra la carbonización primaria de los sustratos orgánicos y su posterior reacción con OH • producidos en la transformación catalítica del O₂ disuelto en la superficie del centro carbonoso.

Entre los inconvenientes, se debe mencionar que la mineralización es incompleta por formación de ácidos carboxílicos de bajo PM, alcoholes, aldehídos o cetonas²¹. Su mayor desventaja es el requerimiento de materiales de construcción muy caros.

1.11 Tecnologías fotoquímicas

Las tecnologías no fotoquímicas anteriormente citadas, proveen una amplia batería de métodos, todos ellos basados en la capacidad de los radicales libres para degradar compuestos orgánicos. Las TAO fotoquímicas muestran que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento de OH • como oxidante y entre las que se encuentran:

- Utilización de los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno.

- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.
- Evita cambios de pH drásticos.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.

● **Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).**- La excitación bajo longitudes de onda menores a 190 nm (menores que la UV-C) conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno³². Este método no necesita el uso de agentes químicos y resulta competitivo y simple. Sin embargo requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia. La técnica no está aún comercializada y se encuentra en la etapa de desarrollo.

● **Radiación ultravioleta / H_2O_2 .**- Esta técnica ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar. El peróxido de hidrógeno es una fuente efectiva de OH, produciendo 2 OH • por cada H_2O_2 . La inversión de capital es mínima y la operación es simple. El método de UV / H_2O_2 es una de las TAO's más

antiguas y ha sido usado en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas ³³.

En contraposición, dada la baja eficiencia de absorción de H_2O_2 a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por OH^\bullet , y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a longitudes menores a 300nm. En exceso de peróxido y con altas concentraciones de OH^\bullet , tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación.

• *Radiación ultravioleta / O_3* .- Este método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados saturados e insaturados. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores a 310nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O_3 , que produce una cantidad adicional de OH^\bullet y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia ³⁴. El uso de ozono, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O_3 en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de COV's causado por el burbujeo del reactivo.

• *Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III).*- El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a longitudes de onda menores a 300nm (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato) y permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Los reactivos son solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa y el oxidante es accesible³⁴. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y clorados, etilenos, éteres alcoholes y cetonas. Las desventajas conocidas hasta ahora, son la mineralización incompleta, y la transformación de los contaminantes en otros compuestos orgánicos.

• *Radiación ultravioleta / peryodato.*- El ácido periódico, H_5IO_6 , y el peryodato IO_4^- son oxidantes fuertes. Con ésta técnica se puede destruir una amplia variedad de compuestos en bajas concentraciones y para la decoloración de aguas teñidas con colorantes. El yodo se puede recuperar por intercambio iónico, para regenerar el peryodato electroquímicamente. Por otra parte, no existen en la legislación requerimientos de descarga de compuestos de yodo, de las cuales I_2 y I^- , son las más tóxicas, pero aún así de baja toxicidad²⁷.

• *Fotocatálisis heterogénea.*- Este proceso se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La factibilidad del proceso depende críticamente de la

estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales.

1.12 Procesos físicos y electroquímica

Las tecnologías para eliminar contaminantes por métodos físicos también utilizan las propiedades de los distintos compuestos presentes en las muestras. La mayoría de las operaciones de separación se basan en una o varias de estas cuatro características:

- **Tamaño de partícula (filtración o microfiltración)**
- **Densidad (sedimentación o centrifugación)**
- **Propiedades magnéticas (separación magnética)**
- **Propiedades de superficie (flotación)**

Existen además tratamientos como la incineración y el confinamiento a sitios previamente establecidos y regulados cuando así se requiere.

Otra técnica considerada como importante para lograr la oxidación de compuestos orgánicos, es el método electroquímico, ya que el control del potencial puede actuar como un fino catalizador de las reacciones. Estudios recientes indican que los intentos por mineralizar al fenol en aguas de desecho han sido realizados mediante ánodos de Ti/Pt³⁵ y Pt,³⁶ Ti/SnO₂, y Ti/IrO₂³⁷. En la electro-oxidación de compuestos orgánicos, el paso determinante de la velocidad de reacción usualmente tiene que ver con sitios de superficie oxidados formados por la reacción con moléculas de agua previamente

adsorbidas ^{38, 39}. Los estudios redox son útiles para entender la estabilidad de compuestos fenólicos y también detectar las diferentes especies generadas durante el tratamiento Fenton. Se ha postulado que la oxidación anódica directa de fenoles está involucrada en la formación de un radical fenol catión que se desprotona rápidamente. Las reacciones subsecuentes incluyen la posterior oxidación a derivados de benzoquinona y la apertura del anillo resultando ácidos como el mucónico, maléico y oxálico, y finalmente CO₂ ⁴⁰.
⁴¹Esta oxidación electroquímica de compuestos fenólicos fue evaluada y clasificada como una tecnología de remediación.

1.13 Reactivo de Fenton

Los ensayos de Fenton de finales del siglo XIX, demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas, eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde Walling⁴² sugirió que se formaban radicales OH • que pueden reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe (II) y el ataque a la materia orgánica.



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de OH • , pero un exceso de iones Fe²⁺ , puede atraparlos, al igual que los halógenos, el mismo peróxido o el radical perhidroxilo. Actualmente se cree que otras especies de Fe (IV) o Fe (V) son en realidad los agentes activos del proceso. El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial

de Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe (II); como contrapartida, las sales de Fe (III) producen una concentración estacionaria de Fe (II) y se debe usar un pH menor a 3. El proceso de Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos-clorados, PCB, nitroaromáticos, colorantes *azo*, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, dioxinas y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no son atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados ⁴³. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano. Puede descomponer disolventes para limpieza en seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo la DQO también de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables. Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y el diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. Algunos de los cuidados que hay que prever son la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H₂O₂, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de OH[•]. A pH mayor a 5, se genera Fe (III) particulado, que se puede eliminar alcalinizando las aguas al final del proceso agregando un floculante. Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂ / substrato debe oscilar entre 2 y 15 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles ⁴⁴. Sin embargo en la práctica esta

relación puede ser hasta 10 veces mayor, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el radical OH. En el laboratorio, el agregado del metal se realiza en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve muy costoso y normalmente se usa $\text{Fe}_2(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, que contiene 20% de hierro activo. Recientemente Levin^{45,46} estudió la oxidación con el reactivo de Fenton de ácido p-hidroxibenzóico, un contaminante común en efluentes de la industria de alimentos. La formación de fenol, catecol, hidroquinona y trihidroxibenceno sugieren un mecanismo de degradación vía descarboxilación. También pueden destruirse con el reactivo de Fenton ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzeno.

Foto-Fenton.- Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y puede utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante debido a que:

- La fotólisis de hidroxicomplejos de Fe (III) es una fuente adicional de OH • y generador de Fe (II)
- El Fe (II) fotogenerado, produce radicales OH adicionales y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe (II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de OH • por fotólisis del peróxido de hidrógeno⁴⁷.

Actualmente las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) tales como TiO_2/UV , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, y reacciones de Fenton, Fe (II, III), están siendo estudiadas con pesticidas y otros desechos orgánicos para determinar su eficiencia para destruir los contaminantes orgánicos presentes en agua^{17, 18, 19}. El factor común de todos estos métodos es la generación de un radical hidroxilo (OH^\bullet). Las TAO's son extremadamente eficientes una vez que el OH^\bullet ha sido generado. El objetivo de este estudio fue explorar el uso del peróxido de hidrógeno con sales de hierro como una técnica de oxidación alternativa para degradar compuestos orgánicos en medio acuoso.

Sin embargo, a nuestro conocimiento, no han sido publicados estudios sistemáticos de oxidación en compuestos fenólicos de sosa gastada. Por ello, el propósito de este trabajo consiste en aislar dichos compuestos de la sosa gastada para posteriormente caracterizarlos por métodos cromatográficos, y lo más importante, degradarlos utilizando el agente Fenton. Los desechos tratados están siendo evaluados analizando sus compuestos orgánicos. Los resultados experimentales indican que el reactivo de Fenton reduce de manera efectiva la concentración de compuestos fenólicos en los desechos. (fue reducida una cantidad considerable de compuestos fenólicos) (Tabla2). La explicación que deja clara la disminución de los componentes fenólicos ha sido anexada a este documento. Se preparó una solución modelo conteniendo compuestos fenólicos [fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol y 2,4,6-trimetilfenol (TMF)] y su proceso de oxidación fué examinado por vía electroquímica posterior al tratamiento con el Reactivo de Fenton

Capítulo 2

Experimentación

2.1 Resumen

El efluente de sosa cáustica proveniente de las refineras de petróleo fue caracterizado por métodos fisicoquímicos. Además la separación de compuestos orgánicos se llevó a cabo por extracción por diferentes solventes seguido de técnicas de cromatografía en columna. Los resultados por la CG indican que la extracción con cloroformo es eficiente para extraer a los compuestos fenólicos y éstos fueron caracterizados espectroscópicamente. Los resultados obtenidos de los espectros confirman la presencia de compuestos fenólicos no degradables por microorganismos como son el fenol, cresoles y trimetil fenoles en los efluentes de la sosa gastada; por lo anterior, la oxidación de dichos compuestos requirió de métodos electroquímicos y del método de Fenton. Este último reduce considerablemente la DQO y el contenido total de fenoles en los efluentes.

2.2 Condiciones experimentales

• *Reactivos:* fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, 2,4,6-trimetil fenol (TMF), hidróxido de sodio, sulfato ferroso y férrico (Aldrich); peróxido de hidrógeno (Baker) así como FeSO_4 usado para generar al radical OH^\bullet . Hexano, cloroformo y metanol destilado sobre Mg (Merck). El efluente (sosa gastada) se obtuvo de la Refinería de Tula, Hidalgo, México.

• *Mediciones físicas*- Se utilizó una columna para cromatografía (CC) con el objetivo de separar los compuestos fenólicos del extracto del efluente. Se usó un equipo para cromatografía de gases con una columna capilar junto con un espectrómetro de masas como detector (GC/MS) (JEOL JMS-Axsoha) para analizar los productos intermediarios. El equipo potenciostato/galvanostato (Princeton Applied Research, EG & G determinó el potencial de oxidación de los compuestos orgánicos. Todos los experimentos voltamétricos se efectuaron en una celda de compartimento sencilla con una configuración de 3 electrodos en un potenciostato/galvanostato EG&G PAR 263A conectado a un software de computadora EG&G M270 empleado para llevar a cabo los experimentos. Como electrodo de referencia se utilizó Ag (s) / (AgNO₃) en metanol. Las soluciones fueron desoxigenadas mediante burbujeo de nitrógeno de alta pureza. El metanol utilizado para la electroquímica se destiló utilizando magnesio.

2.3 Procedimiento experimental

El reactivo de Fenton, se preparó utilizando sulfato ferroso 1 M con H₂O₂ 15 M y se utilizó para tratar la sosa gastada. El total de fenoles fue estimado como lo indica la Agencia de Protección Ambiental (EPA 8270C). Los análisis cuantitativo y cualitativo de los compuestos fenólicos se llevaron a cabo en los efluentes de petróleo tratados y los resultados se compararon con los de la sosa gastada que no recibió tratamiento Fenton. Los métodos de extracción por solvente fueron empleados para extraer la mezcla de

compuestos orgánicos, que posteriormente fueron aislados y caracterizados utilizando CG/EM.

2.3.1 Extracción de compuestos fenólicos del efluente (sosa gastada).- Se parte de una muestra representativa (100 ml) y se mezcló con diferentes solventes como (1) hexano (100 %), (2) cloroformo (100 %), (3) mezcla de cloroformo / metanol (50:50 %) (de menor a mayor polaridad). Subsecuentemente los extractos fueron concentrados utilizando un rotavapor y cada fracción fue examinada por CG/EM. Además la técnica de CC fue usada para aislar a los compuestos fenólicos de los extractos remanentes. La fase estacionaria de la columna fue hecha a base de sílica gel y los siguientes solventes fueron usados como fase móvil. (hexano (100 %), hexano: cloroformo (90:10 %), hexano: cloroformo (70:30 %), hexano: cloroformo (50:50 %), cloroformo (100 %). Todas las fracciones colectadas de la columna fueron evaporadas en un rotavapor y analizadas por CG/EM. Los resultados de CG indican que todos los cromatogramas provenientes de una extracción directa del efluente son complejos ya que presentan una gran cantidad de señales; sin embargo, las fracciones de la columna fueron útiles para identificar compuestos fenólicos.

Se adoptó el mismo procedimiento para separar y analizar los contaminantes orgánicos de la sosa gastada tratada con Fenton. Después del tratamiento con Fenton en la sosa cáustica, la DQO se redujo de 663 398 mg/L a solo 1500 mg/L y el contenido de fenoles totales también disminuyó de 8200mg/L a 130 mg/L. El contenido de azufre fue menor a 1 mg/Kg y se eliminó el mal olor en los desechos después del tratamiento Fenton.

2.3.2 Tratamiento Fenton a la solución modelo.- Se prepararon cinco diferentes soluciones de fenol a distintos valores de pH (2, 3, 4, 5 y 6). El pH inicial se ajustó utilizando soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. La reacción inició añadiendo el reactivo de Fenton preparado con H_2O_2 (15mM) y FeSO_4 (1mM). Las soluciones se analizaron en CG cada 25 minutos para determinar la concentración de fenol.

De manera similar, se preparó una solución alcalina (pH = 13) con una mezcla de compuestos fenólicos para llevar a cabo los estudios de degradación. Al analizar la solubilidad de los compuestos, se encontró que fenol y *o*-cresol son solubles en agua, mientras que *m*-cresol, *p*-cresol y TMF no lo son. Por tanto, dicha mezcla fenólica [fenol (0.18 M), *o*-cresol (0.16 M), *m*-cresol (0.16 M), *p*-cresol (0.16 M), trimetil fenol (0.12 M)] se preparó en una solución con mezcla de disolventes (50 ml de agua / metanol 1:1) con el fin de evitar los problemas de solubilidad de los cresoles en agua.

Después de ajustar el pH (pH = 4) utilizando ácido sulfúrico (ya que el reactivo de Fenton es activo en condiciones ácidas, pH menor a 5), se procedió a tratarla con el reactivo de Fenton. Durante el tratamiento, la solución permaneció en constante agitación y el proceso de degradación fue seguido por CG mediante la toma de muestras en intervalos de tiempo previamente establecidos (0, 15, 45 y 72 minutos).

2.3.3 Electroquímica.- Se realizaron estudios de la electro-oxidación para los compuestos fenólicos, en una celda de compartimento simple con 3 electrodos, configurada en un potencióstato / galvanostato EG&G 273A

conectado a una computadora con un software EG&G M270. Como electrodo de trabajo, se utilizó una esfera de platino; una hoja de platino como electrodo contador y el electrodo de referencia saturado con Ag/AgNO_3 . Los voltamogramas se hicieron por triplicado para asegurar la reproducibilidad. El electrodo fue reactivado lavándolo con ácido nítrico seguido de calentamiento en flama. Con los estudios se monitoreó mediante voltametría cíclica el comportamiento de distintas soluciones de fenoles y cresoles, con valores de pH previamente establecidos, como se detallará mas adelante en el análisis de resultados.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1 Análisis en CG para los extractos de la sosa gastada

A pesar de que una gran cantidad de compuestos orgánicos pueden estar presentes en los efluentes provenientes de las refinерías, uno de los principales inconvenientes es la toxicidad que presentan los fenoles y sus derivados ya que no son fácilmente degradables por métodos convencionales. Los compuestos fueron aislados mediante extracción líquido-líquido con disolventes puros y mezclas de éstos. En las figuras 1a, 1b y 1c, se presentan los cromatogramas de hexano (100 %), cloroformo (100 %) y cloroformo / metanol (50:50 %) respectivamente. Como se esperaba, el hexano (100 %) contenía mas compuestos orgánicos que las extracciones con cloroformo (100 %) o cloroformo / metanol (50:50 %). Esto confirma la presencia de grandes cantidades de compuestos no polares en los desechos. Además, en los cromatogramas aparecieron diferencias significativas en los tiempos de retención (TR) de 7 y 22 minutos; pero entre 2 y 7 minutos se observaron señales distintivas; por ejemplo, varios picos que aparecieron en el extracto de hexano (100 %), no fueron detectados en los extractos de cloroformo (100 %) o metanol/cloroformo (50:50 %) (Figs. 1a, 1b, y 1c). Solamente aparecieron dos picos en el extracto de cloroformo junto con señales de ruido en la mezcla de cloroformo / metanol (50:50).

La intensidad de los picos en el extracto con hexano (100 %) es mayor sobre el extracto de cloroformo (100 %) en el intervalo de 12 a 16 minutos.

Output RT Range : 0.00 to 40.17 min

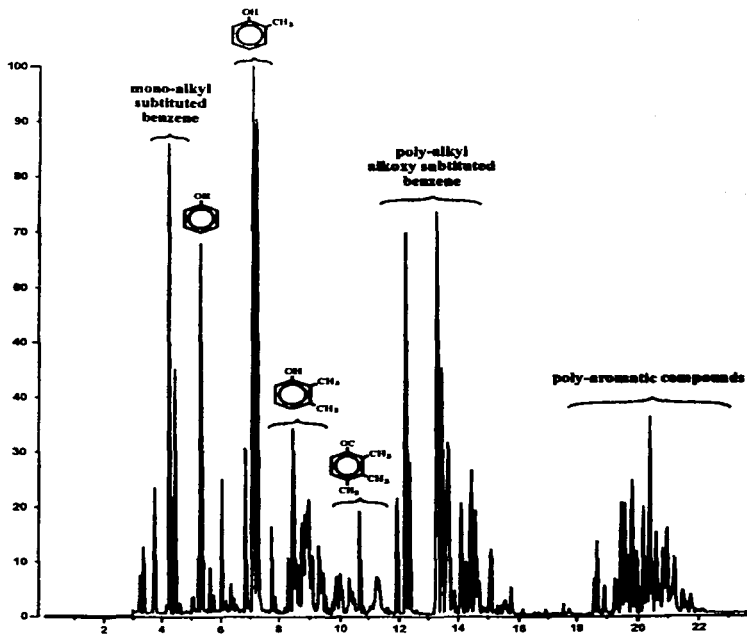


Fig. 1a.- Cromatograma del extracto de hexano 100%.

Output RT Range : 0.00 to 36.78 min

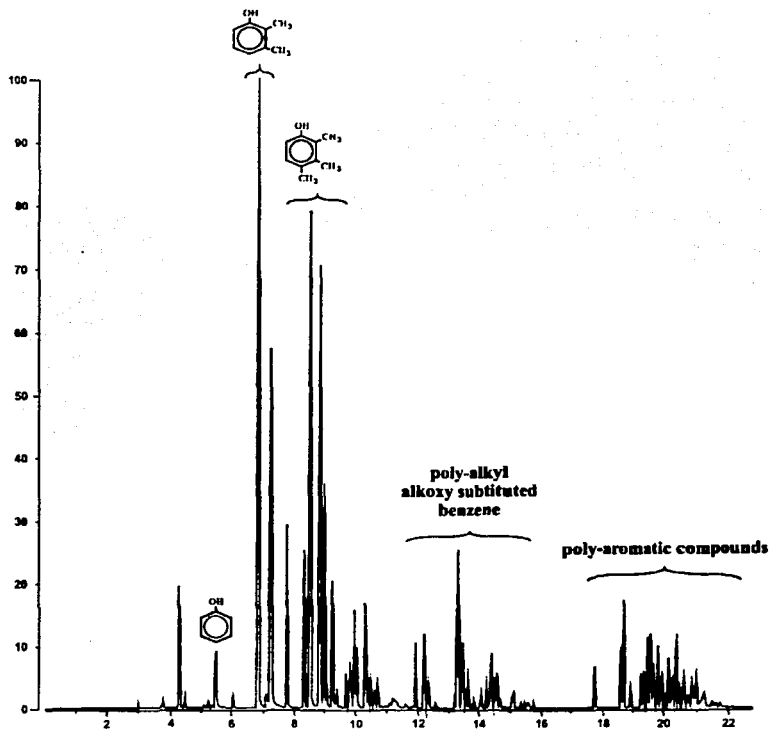


Fig. 1b.- Cromatograma del extracto de cloroformo 100%.

Output RT Range : 0.00 to 41.99 min

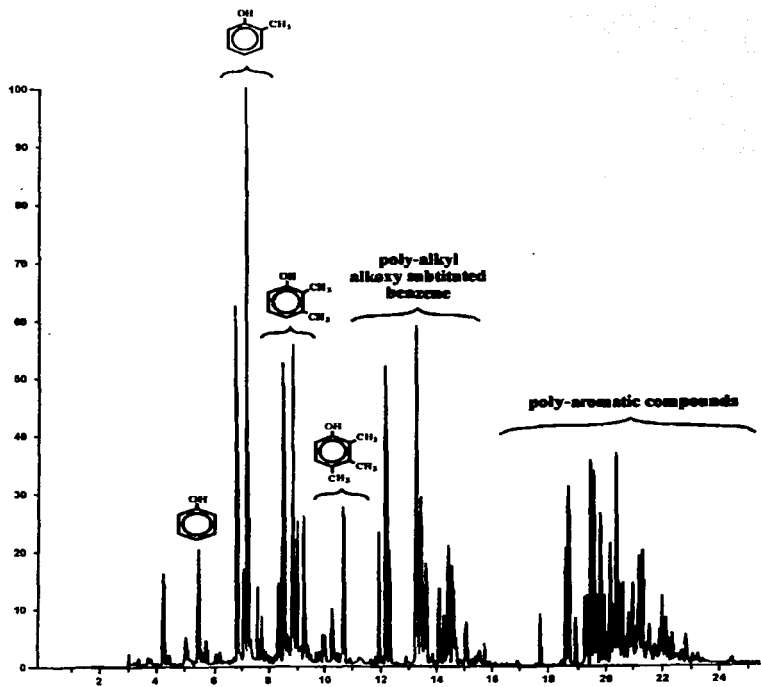


Fig. 1c.- Cromatograma del extracto de cloroformo/metanol 50:50%.

3.2 Separación en columna

Los extractos concentrados de (a) hexano, (b) cloroformo, y (c) la mezcla de cloroformo / metanol, fueron puestos en una columna de separación para obtener los compuestos fenólicos. Los siguientes disolventes fueron utilizados como fase móvil en dicha columna: hexano (100 %), hexano / cloroformo (70:30 %), hexano/cloroformo (30:70 %), cloroformo (100 %). Todas las fracciones colectadas de la columna fueron analizadas por CG y dichos estudios mostraron que el cloroformo (100%) es capaz de separar de manera más eficiente a los compuestos fenólicos (Fig. 2); por ejemplo, fueron obtenidos: fenol (TR = 5.46), *p*-cresol (TR = 6.86), *m*-cresol (TR = 7.25), *o*-cresol (TR = 7.25), dimetil fenol (DMF, TR = 8.54), y trimetilfenol (TMF, TR = 10.33); esto se corroboró con los resultados de espectrometría de masas (EM). Ambos, *m*- y *o*- cresol aparecieron en TR = 7.25 min. y esto se determinó con un estándar en CG con una solución de mezcla fenólica.

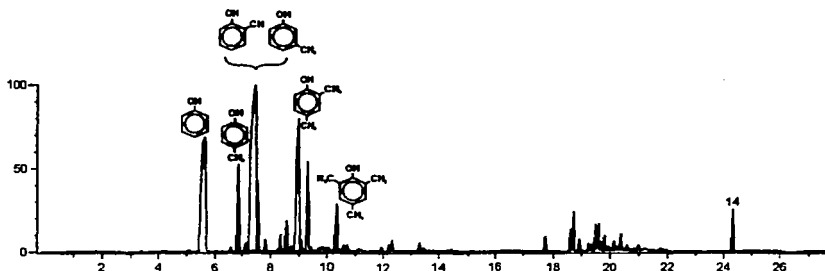


Fig. 2.- Cromatograma de extractos de compuestos fenólicos.

El cromatograma de la fracción de cloroformo analizado por CG/EM, indica la presencia de fenol, cresoles, dimetil y trimetil fenoles. Las señales del espectro de masas que aparecieron en el cromatograma fueron examinadas y se presentan en las figuras 3a, 3b, 3c, y 3d).

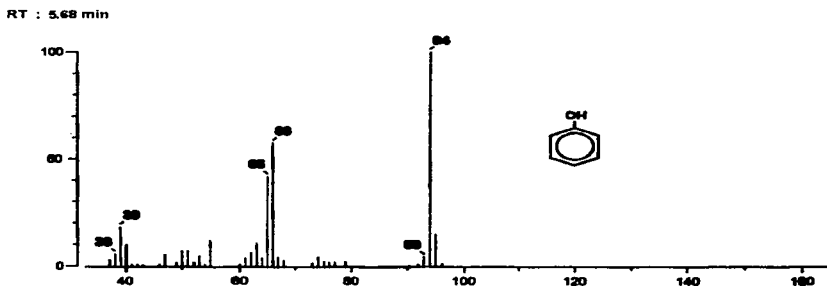


Fig. 3a.- Espectro de masas del fenol.

En la figura 3a, el pico del ión molecular se observa en 94 e/m como pico base y también otros fragmentos en 66 y 65 e/m. Esto corresponde al espectro de masas del fenol. El espectro de masas presentado en la figura 3b confirma la presencia de cresoles y sus fragmentos típicos aparecen en 107, 108, 77 y 79, que fueron corroborados con un estándar de espectro de masas (EM). Los fragmentos de EM citados arriba indican que el pico M-1 es mas grande que el pico base como resultado de una ruptura benélica C-H y un pico de

rearrreglo en 77 correspondiente a la pérdida de CO (M 28) y CHO (M 29), que son usualmente encontrados en cresoles.

RT : 7.47 min

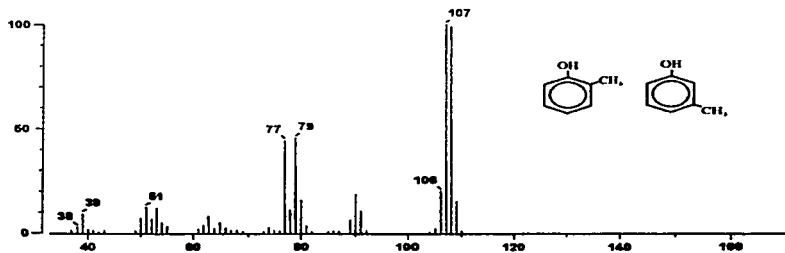


Fig. 3b.- Espectro de masas de *orto* y *meta* cresol.

RT : 6.88 min

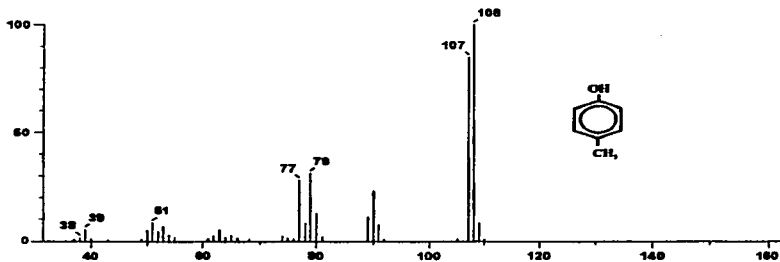


Fig. 3c.- Espectro de masas de *p-cresol*

El espectro de masas también indica la presencia de otros compuestos fenólicos como el dimetil o trimetilfenol (Fig. 3d). Un pico prominente (usualmente el pico base) en m/e 91 ($C_6H_5CH_2^+$), es indicativo de un anillo alquil benceno-sustituido. La ramificación en el carbono α da masas superiores a 91 por incrementos de 14, el sustituyente más grande eliminado más rápidamente.

RT : 10.33 min

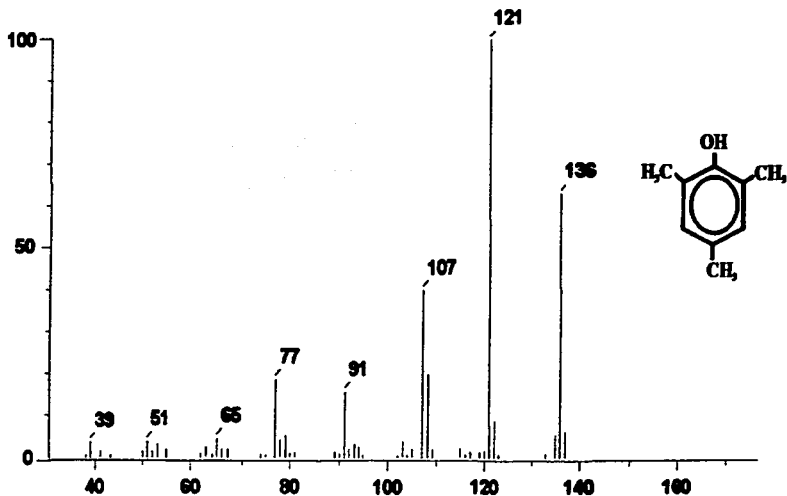


Fig. 3d.- Espectro de masas de trimetilfenol.

La presencia de un pico de masa 91, por si mismo, no predice una ramificación en α - porque este fragmento altamente estabilizado puede ser el resultado de un rearrreglo. Un prominente pico M-1 resulta de un rompimiento bencílico similar entre una unión C-H. Se ha demostrado que en la mayoría de los casos, el ión de masa 91 es un tropylium y no un catión bencílico. Esto explica la pérdida de un grupo metilo de xilenos. El ión molecular incipiente sufre rearrreglo al ión radical tropylium base, que después fragmenta al ión tropylium simple ($C_7H_7^+$). El pico observado frecuentemente en 65 m/e resulta de la eliminación de una molécula neutra de acetileno del ión tropylio. La migración de un hidrógeno con eliminación de una molécula de olefina produce un pico en 91 m/e que se observa cuando el grupo alquilo es mayor que C_2 . Un característico grupo de iones debido al rompimiento en α y la migración de un hidrógeno en mono alquilbencenos aparece en 77 m/e ($C_6H_5^+$), 78 ($C_6H_6^+$) y 79 ($C_6H_7^+$).

El CG de la fracción de cloroformo (100%) del extracto ($CH_3OH/CHCl_3$, 50:50%) muestra la extracción eficiente de compuestos fenólicos. Los picos obtenidos en el TR entre 10 y 24 min en la fracción de hexano no aparecieron en la fracción de cloroformo (100%); sin embargo los picos (entre 4 a 10 min.) que corresponden a los compuestos fenólicos están presentes en los cromatogramas. Debido a esto, el cloroformo 100% es eficiente para extraer específicamente a los compuestos fenólicos de los desechos de sosa gastada. Adicionalmente, en la fracción de hexano, entre 10 y 24 min. (T.R.), aparecen varios compuestos no polares, como es el caso de los compuestos poliaromáticos; es por esto que al incrementar la polaridad del disolvente, desaparecen las señales entre 10 y 24 min., correspondientes a dichos

compuestos. Por lo anterior se puede afirmar que también hay compuestos no polares y están presentes en altas concentraciones en los efluentes de la sosa gastada.

3.3 Sosa gastada tratada con Fenton

El mismo procedimiento de separación que se aplicó para el desecho de sosa gastada se adoptó para el desecho de sosa gastada tratada, para cuantificar a los compuestos fenólicos. La DQO y los compuestos fenólicos totales en los desechos fueron considerablemente reducidos (Tabla 2). Aunque, estudios publicados previamente describen que los compuestos fenólicos fueron degradados por el reactivo de Fenton vía mecanismos de radicales OH, nuestros resultados indican que además de la degradación de los compuestos por los radicales OH, también ocurrió su co-precipitación. Por ejemplo el desecho después de su tratamiento con Fenton se analizó por CG, y se observó que el contenido total de compuestos fenólicos en el desecho se redujo. Cuando examinamos la concentración fenólica en los efluentes tratados y no tratados, se encontró que existía una mayor concentración de fenoles con respecto a la de cresoles en el efluente tratado, y una mayor concentración de cresoles con respecto a los fenoles en el efluente sin tratar. Esto se puede deber a una mejor solubilidad del fenol en agua; esta es la razón por la que el fenol no tiende a la co-precipitación. En el caso de los cresoles que son comparativamente no solubles en agua ($\text{pH} = 7$) se favorece la forma hacia la coprecipitación. Esto se evidenció por reportes de estudios²⁷ en donde la concentración de los compuestos fenólicos en los desechos de petróleo decreció aun durante el proceso de neutralización ($\text{pH} < 7$). Obviamente, la

posibilidad de disminuir la solubilidad de los compuestos fenólicos fue anticipada durante el proceso de neutralización, mientras que la solubilidad de *m*-fenol y trimetil-fenol en agua es muy baja. Debido a esto, la precipitación de los compuestos fenólicos ocurrió también durante el tratamiento con Fenton.

3.4 Estudios de degradación del fenol

La investigación experimental se realizó para observar el comportamiento de la oxidación del fenol por Fenton con diferentes condiciones de pH. Como se muestra en la figura 4, el pH influye significativamente en la descomposición. La oxidación progresa a velocidades mayores a pH entre 2 y 4. Esto, de acuerdo a los resultados reportados en estudios previos^{25, 48}. A pH arriba de 4, la velocidad de descomposición disminuyó notablemente mientras el pH aumentaba; probablemente debido a que la fracción disuelta de especies de hierro disminuía⁴⁸. Además, se sabe que el potencial de oxidación del radical OH disminuye al incrementarse el pH.

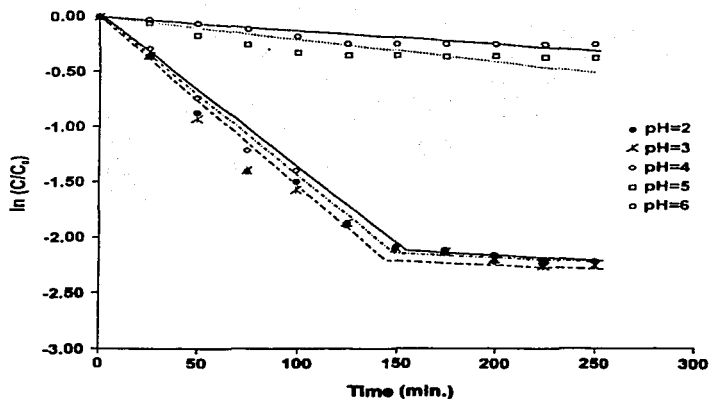


Fig. 4.- Influencia del pH en la velocidad de oxidación de fenol por Fenton.

3.5 Reacción de Fenton con soluciones modelo

Es bien sabido que el agente Fenton tiene la capacidad de producir OH^\bullet solo a pH bajo. Para probar la precipitación de los compuestos fenólicos en desechos de petróleo, se preparó una solución modelo con una mezcla de compuestos fenólicos, la cual fue tratada con el agente Fenton. Al realizar el análisis mediante cromatografía de gases al tiempo = 0 min., se observan en el cromatograma de la mezcla fenólica 4 picos, en los TR de 4.49, 5.76, 6.20 y 8.35; los cuales corresponden a fenol, *p*-cresol, *o*- y *m*-cresol y TMF respectivamente.

Sin embargo después de 15 min. de reacción apareció un pico adicional a los 10.25 min., mientras los picos correspondientes a fenol, *p*-cresol, *o*- y *m*-cresol fueron ligeramente afectados. Finalmente, a los 72 min., apareció una nueva señal (con la desaparición total del pico TMF), sin afectar la respuesta de los otros fenoles o cresoles. Por ejemplo, cuando la mezcla de sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno fue añadida a la solución de la mezcla de fenoles, el pico del TMF (0.12M), fue reducido considerablemente a 0.07M en 15 min., 0.062M en 45 min., 0.04M en 60 min. y finalmente a los 72 min se observó una completa desaparición del TMF. Sin embargo las concentraciones de *o*-cresol, *m*-cresol y *p*-cresol solo fueron afectadas ligeramente. Esto indica que los grupos metilo son oxidados por el agente Fenton antes que los anillos aromáticos.

Otra observación notable se registró durante la reacción de Fenton con compuestos fenólicos, en donde se separó un semisólido rojo que puede deberse a la complejación fenólica con sal férrica, sin embargo, este semisólido rojo no apareció con la sal ferrosa.

3.6 Estudios electroquímicos de fenoles

El comportamiento de oxidación del fenol, del cresol (solo se discuten los resultados del *o*-cresol ya que *o*-, *m*- y *p*- cresoles exhiben propiedades redox similares), y del trimetilfenol fueron estudiados usando Voltametría Cíclica (VC) y Voltametría de Barrido Lineal [linear sweep voltammetry (LSV)] en un electrodo de platino estacionario. Los experimentos electroquímicos se

llevaron a cabo en metanol utilizando perclorato de n-hexylamonio como electrolito de soporte. Después de 30 minutos, el electrodo (previamente activado por calentamiento en flama) es rápidamente inactivado debido a la adsorción de fenoles en el mismo; de manera similar, el pico sufre un declive debido a depósitos de material oxidado en el ánodo, lo cual incrementó su resistencia, como se ha reportado en trabajos previos ⁴⁷.

Generalmente, en la electro-oxidación de compuestos orgánicos, el paso determinante en la velocidad de reacción está dado por sitios de superficie oxidados, formados por reacciones con moléculas de disolvente previamente adsorbidas ^{38, 39}. La voltametría de barrido lineal (LSV) con un ánodo de Pt, muestra picos que se incrementan en amplitud y se mueven hacia potenciales más positivos mientras que la velocidad aumenta. Estudios previos indican que en la oxidación del fenol ocurren pasos de polimerización cuya frecuencia se ha relacionado al pretratamiento del electrodo y a otras condiciones experimentales,⁴⁹ y que produce una fuerte película adherente,⁵⁰ como se ha evidenciado por una rápida reducción. La extensión de superficie contaminada depende de los compuestos fenólicos específicos, de sus concentraciones y otras condiciones operacionales.⁴⁹ Las reacciones subsecuentes dan como resultado la oxidación hacia derivados de benzoquinona y apertura del anillo hacia ácidos como el mucónico, malénico, y oxálico y finalmente CO_2 ⁴⁷. Es por esta razón que la oxidación electroquímica de compuestos fenólicos se evaluará como una tecnología de remediación.

En el presente estudio, todos los compuestos fenólicos exhiben un comportamiento redox irreversible. Inicialmente, solo se obtuvo un pico de oxidación para todos los compuestos; sin embargo, después de 15 ciclos de VC, se observaron otros picos (en 0.786 V y -0.774 para fenol; 0.740 V, 0.208 V, y -0.736 V para cresol; 0.302 para TMF). De manera similar, en la LSV se detectaron picos en 921 V, 0.492 V y -0.702 V para fenol; 908V, 0.320 V, -0.676 V para cresol, 0.324 para TMF.

Estudios posteriores muestran que TMF tiene mayor potencial de oxidación negativo (0.302 V) que el fenol (0.786 V) y que el o-cresol (0.740 V) (Fig. 5), porque los grupos metilo estabilizan el radical fenoxil. Incluso, se obtuvieron picos 0.786 y -774V correspondientes a la oxidación de fenol y quinona respectivamente. Esto es consistente con resultados reportados que indican que la hidroquinona se forma durante las reacciones redox del fenol ⁵¹.

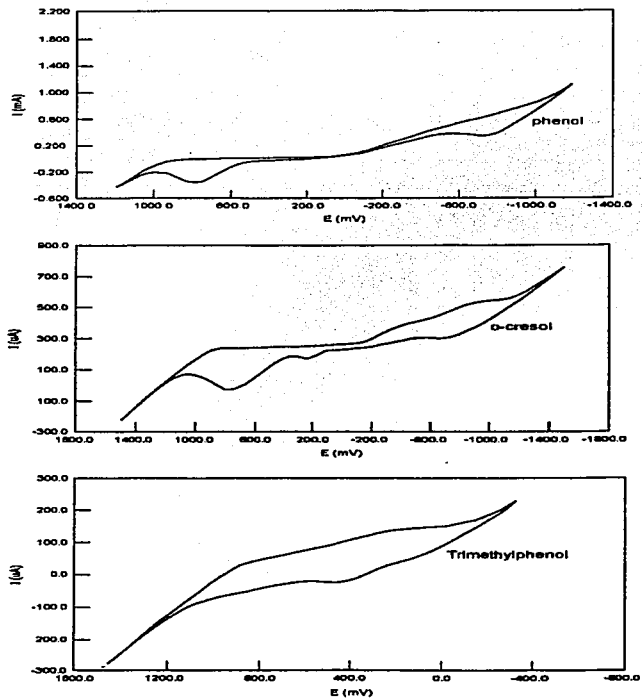
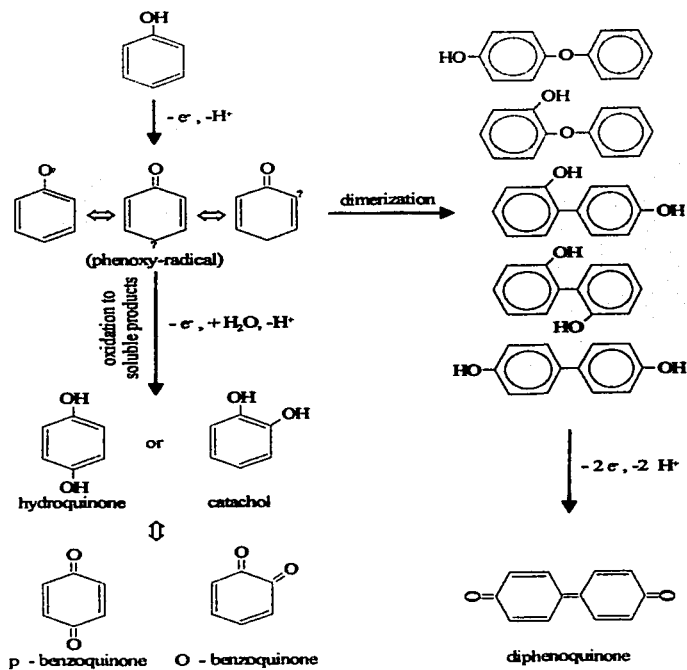


Fig.5.- Voltamogramas cíclicos de fenol, *orto*-cresol y trimetilfenol

El siguiente esquema describe el mecanismo de oxidación del fenol:



Note: Quinones can be further oxidized in a slow reaction to organic acid.

Esquema 1.- Oxidación del fenol

Sin embargo en el caso del TMF, solamente se detectó un pico correspondiente al radical fenoxitrimetil. No fueron detectados picos correspondientes a productos de quinona; esto se puede deber a la sustitución de los grupos metilo en las posiciones *orto* y *para* del anillo benzénico del TMF que previene la formación de productos de quinona. La química redox de los compuestos fenólicos se comportó de manera diferente mientras se estudiaba el efecto del pH (4, 7 y 9).(Fig. 6) Por ejemplo, en condiciones básicas, aparecieron numerosos picos correspondientes al fenol comparados con otras condiciones de pH; esto indica que la oxidación por electroquímica se facilita en condiciones básicas para estos compuestos.

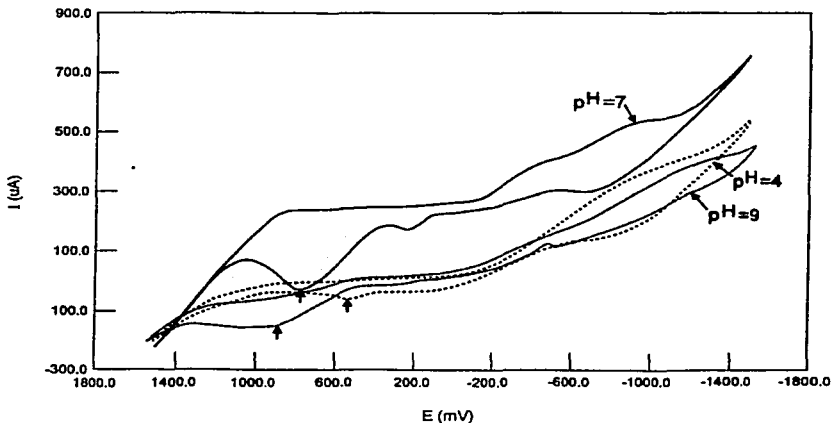


Fig. 6.- Voltamograma de fenol a distintos pH (4, 7 y 9).

Capítulo 4

Conclusiones

Los efluentes de la refinería fueron caracterizados por métodos cromatográficos y electroquímicos. La CG indica que los compuestos fenólicos pueden ser extraídos con mayor eficiencia del efluente con cloroformo en comparación con los otros solventes. Después del tratamiento Fenton la DQO y el contenido total de fenoles de la sosa gastada fue reducido considerablemente. Sin embargo la co-precipitación mostró favorecer la reducción de los contaminantes fenólicos en mayor escala que la degradación por radicales OH, esto debido a la baja solubilidad del *m*-cresol o TMF en agua a un pH bajo. Esto ilustra que el reactivo de Fenton presenta dos distintos fenómenos durante el tratamiento con los efluentes: uno, con la degradación del radical OH sobre compuestos fenólicos, y el segundo, facilitando la co-precipitación de las sustancias orgánicas. El orden de potencial de oxidación obtenido fue: fenol (0.786) > *o*-cresol (0.740) > TMF (0.302).

Capítulo 5

Referencias

1. Baker K. H., Herson D. S. *Bioremediation*, McGraw Hill, USA, 1994.
2. Grosso J. *Biología y Medio Ambiente; Sistema integral para el tratamiento de lodos aceitosos y aguas residuales de la Industria del Petróleo*. Instituto Colombiano de Petróleo, ICP. 1998.
3. Moriarty F. Efectos sobre organismos de los contaminantes, *Ecotoxicology*, 154-157 (1990).
4. Rivero Serrano O., Ponciano R. G. *La situación Ambiental en México*, Prentice May, 163-180 (1989).
5. RCRA Code of Federal Regulation Title 40, sec. 261.3, U.S.A (1981).
6. Schnoor J. *Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment*, Prentice Hall, 288-289 (1997).
7. Rechagl J. *Soil Amendments Impacts on Biotic Systems*, McGraw Hill, 2-30 (1998).
8. Warowski D., Hites R. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation in Urban, Suburban and Vegetation*, *Environ. Sci. Technology*, **31**, 279-282 (1997).

9. Turchi G. S., Ollis F. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants, *J. Catalysis*, **27**, 122-178 (1992).
10. http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/erb_a/restoration/technologies/set_tools/shortlist/shortlist.htm (13/02/03 14:34)
11. http://www.texasep.org/html/wst/wst_4imn_land.html (13/02/03 15:00)
12. William D.C., Rothschild W. Wet Air Oxidation of Spent Caustics, *The Nat. Environ. J.*, **4**, 16-19 (1994).
13. <http://www.epa.gov/epaoswer/osw/index.htm> (27/01/03 17:10)
14. Grover R., Gomaa H. M. Proven Technologies Manage Olefin Plants Spent Caustic, *Hydrocarbon Process*, **72**, 61-71 (1993).
15. Shih-Hsiung S., Hung-Shan W. Degradation of organic water contaminants, *Water Research*, **35**, 2017-2021 (2001).
16. Minero C., Pelizzetti E., Pichat P., Sega M. y Vincenti M. Formation of Condensation Products in Advanced Oxidation Technologies: The Photocatalytic Degradation of Dichlorophenols on TiO₂, *Environ. Sci. Technology*, **29**, 2226-2234 (1995).

17. Legrini O., Oliveros E. y Braun A. M. Photochemical Processes For Water Treatment, *Chem. Review*, **93**, 671-698 (1993).
18. Von Sonntag C., Mark G., Mertens R., Schuchmann M. N., Schuchmann, H. P. J. New Water Technologies, *Water Research*, **42**, 201-211 (1993).
19. Huston P. L. y Pignatello J. J. Reduction of percloralkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technology*, **30**, 3457-3463 (1996).
20. Knon B. G., Lee D. S., Kang N. y Yoon J.; *Water Research*, **33**, 2110-2118 (1999).
21. Arnold S. M., Hickey W. J. y Harris R. F. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification, *Environ. Sci. Technology*, **29**, 2083-2089 (1995).
22. Chen R., Pignatello J. J. Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds. *Environ. Sci. Technology*, **31**, 2399-2406 (1997).
23. Albert, L. Toxicología ambiental, Limusa Noriega, 266 (1985).
24. Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Shang J. Q. y Koide K. Advanced technologies for water treatment, *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 513-518 (1986).

25. Dong C. Destruction of Hazardous Organic Contaminants by Advanced Oxidation Processes, *Ph. D. Dissertation*, 234-244 University of Delaware, Newark. D.L. (1993).
26. Hsiao Y. L. y Nobe J. Oxidation of organic compounds using H₂O₂, *Chem. Eng. Commun.*, **126**, 97-110 (1993).
27. Yoon J., Lee Y. y Kim S. Catalized degraation of phenols, cresols and organic compounds by AOT, *Water Science and Technology*, **44**, 15-21 (2001).
28. Pignatello J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalized degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technology*, **26**, 944-951 (1992).
29. Mokrini A., Ousse D. y Esplugas S. Oxidation of Aromatic compounds with UV radiation /ozone/hydrogen, *Water Sci. Technology*, **35**, 95-102 (1997).
30. <http://www.rrc.state.tx.us/divisions/og/key-programs/manual/> (29/11/02 18:20)
31. Tsuzuki H. y Ohara Y. Treatment of photoimaging processing wastewaters conditioning oxidized substances. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **13**, 289-301 (2000).

32. Nakajima K., Kurokawa R., Tanaka K., Furukawa M., Ishihara Y. y Nakashima R. Treatment of Photographic Wastewater, *Kogyo Yosui*, **376**, 17-26 (1990).
33. Nakashima R., Ishihara Y., Kurokawa R., Furukawa M., Tanaka K. y Nakajima K. Treatment of Wastewater From Photographic Development For Fixing and Developing Wastewater Systems, *Mizu Shori Gijutsu*, **30**, 457-564 (1989).
34. Risner C. H. Quantification of Hydroquinone, Catecol, Phenol, 3 Methylcatecol, Scopoletin, *m* and *p*-cresol and *o*-cresol in indoor air samples by high-performance liquid chromatography, *J. Liq. Chromatography*, **16**, 4117- 4140 (1993).
35. Boundenne J. L., Cerclier O. y Bianco P. Electrochemical studies for wastewater treatment, *J. Electrochem. Society*, **145**, 2763-2767 (1998).
36. Cominellis Ch., Pulgarin C. P. Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO₂ Anodes. *J. Appl. Electrochemistry*, **23**, 108-112 (1993).
37. Cominellis Ch., Nerini A. Anode Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Wastewater Treatment, *J. Appl. Electrochemistry*, **25**, 23-28 (1995).
38. Bockris J.O.M. y Reddy A. K. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 345 (1970).

39. Gileadi W. **Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists**, VCH Publishers, New York, 67-70 (1993).
40. Trabelsi F., Ait-Lyzaid H., Ratsimba B., Wilhelm A. M., Delmas H., Fabre P. L. Oxidation of Phenol in Wastewater by Sonoelectrochemistry, *J. Chem. Eng. Science*, **51**, 1857 (1996).
41. Gattrell M. y Kirk D. W. Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum, *J. Electrochem. Society*, **140**, 1534-1540 (1993).
42. Walling C. H. Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Research*, **8**, 125-131 (1975).
43. Sun Y., Pignatello J. J. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$, *Environ. Sci. Technology*, **27**, 304-310 (1993).
44. Risner C. H., Cash S. L. Determination of Hydroquinone (quinol), catecol, phenol, and *m-p*-cresols in Indoor Air Samples by High-Performance Liquid Chromatography, *Environ Technology*, **11**, 345-352 (1990).
45. Levin J. O. High-Performance Liquid-Chromatographic Determination of Hydroquinone (quinol) in air as Benzoquinone, using combined oxidizing filter and XAD- 2 adsorbent pre-concentration, *Chemosphere*, **17**, 671- 679 (1998).

46. Stein G., Weiss J. Some free radical reactions of fenol: the action of hydrogen peroxide-ferrous salt reagent, *J. Chem. Society*, 3265-3274 (1951).
47. Choi W., Hoffman M. R. Novel Photocatalytic Mechanism for CHCl_3 , CHBr_3 and $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$. Degradation and the rate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2 , *Environ. Sci. Technology*, **31**, 89-95 (1997).
48. Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J. Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols, *Environ. Sci. Technology*, **33**, 1453-1457 (1999).
49. Gattrell M., Kirk D.W. The Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol at a Glassy Carbon, *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 997-1003 (1990).
50. Gattrell M., Kirk D.W. A Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Passive Film Produced During Aqueous Acidic phenol Electro-oxidation, *J. Electrochem. Society*, **139**, 2736-2743 (1992).
51. Soriaga M.P., Hubbard A. T. H_2O_2 as a degradation agent in phenol and catechol, *J. Am. Chem. Society*, **104**, 903 (1982).