

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Reducción de Percloroetileno en Presencia de un
Sistema de Óxidos de Hierro – Agua**

Andrea Fernanda Corral Jácome

Tesis de grado presentada como requisito para la
obtención del título en Ingeniería Ambiental

Quito, Abril 2008

**Universidad San Francisco de Quito
Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales**

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

**Reducción de Percloroetileno en Presencia de un
Sistema de Óxidos de Hierro – Agua**

Andrea Fernanda Corral Jácome

Carlos Fabara, M.Sc.
Director de Tesis y
Miembro del Comité de Tesis

.....

César Zambrano, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

.....

Ródney Peñafiel, Dr.-Ing.
Coordinador de Ing. Ambiental

.....

Stella de la Torre, Ph.D.
Decana del Colegio Ciencias
Biológicas y Ambientales

.....

Quito, Abril 2008

© Derechos de autor
Andrea Fernanda Corral Jácome
2008

A mi Abuelo Agustín (1926 - 2002)

por siempre estar conmigo y ser una de las razones

para concluir esta etapa de mi vida,

A mis padres, Martha Cecilia y Francisco

por su apoyo incondicional y creer en mí

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que de una u otra forma colaboraron en realización de esta tesis especialmente a mis padres, mi titi, mi hermana, profesores, amigas y amigos.

RESUMEN

La transformación del Percloroetileno (PCE) en un sistema de óxidos de hierro y agua fue investigada con el propósito de evaluar la capacidad de reducción de estos óxidos en la deshalogenación de este compuesto. Arenas negras que contienen óxidos de hierro, que provienen de la cuenca del Río Santiago, Provincia de Esmeraldas fueron utilizadas para este proyecto. Para la degradación del PCE se utilizó pequeños frascos como reactores batch que contenían agua saturada con PCE y una determinada cantidad de arena, estos se agitaban para aumentar la superficie de contacto. El mismo tipo de experimentos se realizó utilizando limaduras de hierro elemental con la intención de tener un parámetro de comparación. Así también se utilizó soluciones amortiguadoras de diferente valor de pH, para determinar si el pH era un factor relevante para la reacción. Los experimentos se realizaron por un lapso de 20 días y una muestra era medida cada 0.5 día, para determinar si la reacción esta ocurriendo se medía la cantidad de iones cloruros mediante titulación con nitrato de plata.

Los principales resultados obtenidos demuestran que la capacidad de reducción de las arenas es limitada en comparación a la de limaduras de hierro; esto en base a la concentración de iones cloruros aumenta lentamente en ensayos realizados bajo las mismas condiciones. Se demostró que el pH no es un factor relevante en la reacción.

ABSTRACT

The transformation of the Perchloroethylene (PCE) into a non chlorinated compound in a system of iron oxides and water was investigated in order to evaluate the capacity of reduction of these oxides in the dehalogenation of this compound. Black sand, containing iron oxides, comes from the hydrographic Santiago river basin located in the Provinces of Esmeraldas in Ecuador were used in this project. The small batch reactions studies contained saturated water with PCE and a certain amount of black sand, then shaken, that the saturated water and the black sand will be in continuous contact, and the same experiments were performed using elemental iron shavings, Fe^0 , with the intention of having a comparison parameter. Also buffer solutions of different pH were used, repeating the same experiments, to determine if the pH was a relevant factor for the reaction. The experiments were run for 20 days and a sample was measured every 0.5 day, to conclude if the reaction was occurring the concentration of chloride ions was measured by titration with silver nitrate.

The main results obtained demonstrate that the concentration of the chloride ions increased slowly and that the capacity of reduction of the black sands is limited in comparison to the efficiency of the iron shavings also it was demonstrated the pH factor is not relevant factor for the reaction.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: GENERALIDADES.....	5
1.1 Percloroetileno.....	5
1.2 Aplicaciones del PCE	7
1.3 Lavado en Seco.....	8
1.4 Impacto Sobre el Ambiente	10
1.5 Efectos Sobre la Salud	12
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1 Reducción del PCE en Presencia de un Sistema Hierro – Agua.....	14
2.2 Efecto del pH en la Reducción de Haluros de Alquilo.....	21
2.3 Posible Mecanismo de Reducción del PCE Utilizando Fe.....	22
CAPÍTULO III: METODOS EXPERIMENTALES	29
3.1 Materiales y Reactivos.....	29
3.2.1 Agua Saturada con PCE.....	29
3.2.2 Soluciones Amortiguadoras Saturadas con PCE	29
3.3 Ubicación de las Arenas	30
3.4 Descripción de las Arenas	30
3.5 Tratamiento de las Arenas.....	32
3.6 Origen y purificación del PCE.....	32
3.7 Diseño de Experimentos.....	32
3.7.1 Reducción del PCE Utilizando Agitación Mecánica y Arena.....	33
3.7.2 Reducción del PCE Utilizando Agitación Mecánica con Arena Pretratada y Limaduras de Hierro.....	33
3.7.3 Reducción del PCE en Soluciones Amortiguadoras Utilizando Agitación Mecánica con Arena Pretratada y Limaduras de Hierro	33
3.8 Análisis de las Muestras	36
3.8.1 Análisis de Iones Cloruros en las Muestras.....	36
3.8.2 Medición de pH.....	36

CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	37
4.1 Reducción del PCE Utilizando Agitación Mecánica y Arena sin Tratamiento	37
4.2 Reducción del PCE Utilizando Agitación Mecánica con Arena Pretratada y Limaduras de Hierro.....	37
4.3 Reducción del PCE en Soluciones Amortiguadoras Utilizando Agitación Mecánica con Arena Pretratada y Limaduras de Hierro	39
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS.....	50
ANEXO A: ANALISIS DE AGUA DESIONIZADA	53
ANEXO B: RESULTADOS DE ANÁLISIS DE MUESTRA DE ARENA	54

LISTA DE FIGURAS

1.1 Molécula de PCE.....	5
1.2 Solventes utilizados en el lavado en seco.....	8
1.3 Diagrama del Proceso de Lavado en Seco.....	10
2.4 Diagrama de Pourbaix para el Sistema $Fe^0 - H_2O$	17
2.1 Reducción Directa sobre la Superficie del Metal.....	18
2.2 Reducción por el Ión Ferroso.....	19
2.3 Reducción por Hidrógeno y Catalizador.....	20
2.5 Ruta Hipotética de la Reacción Reductiva de Cloroetenos y Otros Productos intermediarios.....	28
3.1 Mapa Provincia de Esmeraldas.....	31
4.1 Comparación de la Reducción del PCE Utilizando Arena Negra y Limaduras de Hierro.....	38
4.2 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 8.5.....	40
4.3 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 7.5.....	41
4.4 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 7.....	42
4.5 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 6.5.....	43
4.6 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 8.5 ($NaHCO_3/Na_2CO_3$).....	44

LISTA DE TABLAS

1.1 Usos del PCE.....	7
3.1 Resumen Diseño de Experimentos.....	35

INTRODUCCIÓN

El uso de hidrocarburos clorados como solventes es bastante común en numerosas actividades industriales [1]. Actualmente, las industrias que los producen y aquellas que utilizan estos compuestos dentro de sus procesos, no realizan un adecuado manejo y disposición final de sus residuos, por lo que es frecuente encontrar estos compuestos contaminantes en el ambiente. Según un estudio realizado en San Paulo, Brasil, una de las zonas más industrializadas de ese país, indica que de 255 casos registrados un 17% están relacionados con contaminación por compuestos orgánicos clorados, principalmente solventes [1]. Las principales fuentes de contaminación por estos compuestos ocurren por fugas, derrames y la inadecuada disposición de éstos en la superficie del agua o suelo [2]. El principal problema que presentan los compuestos clorados, al considerar su ciclo de vida es la baja degradabilidad, la persistencia y acumulación en el ambiente y baja solubilidad en el agua [3]. Algunos de los compuestos organoclorados se caracterizan por ser inmiscibles, es decir, su solubilidad en el agua es baja y además se caracterizan por ser más densos que el agua por lo que se los denomina Líquidos Densos en Fase no Acuosa (LDFNA), este es el caso de solventes clorados como el tricloroetileno (TCE) y el percloroetileno (PCE) [4]. En ocasiones cuando ocurre un derrame hacia el suelo, se forman piscinas por irregularidades del terreno, estos compuestos pueden

penetrar la zona sub-superficial del suelo y migrar hacia los sistemas de agua subterránea; consecuentemente se los puede encontrar en concentraciones de 0.6 mg/L a 7.7 mg/L en muestreos realizados en acuíferos cerca de plantas de producción de estos compuestos o cerca de industrias que los utilizan en sus procesos [2]. Estos valores sobrepasan los límites máximos permisibles en acuíferos para el Ecuador (0.02 mg/L) y para los Estados Unidos (0.005 mg/L) [5, 6]. Debido a estas razones, estos compuestos han sido objeto de numerosos estudios con el fin de encontrar una manera costo-eficiente de degradarlos en compuestos menos tóxicos y menos persistentes en el ambiente.

Entre los compuestos organoclorados que se encuentran con mayor frecuencia contaminando el ambiente es relevante mencionar al tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno (TCE) y el percloroetileno (PCE). Este estudio se enfoca en el PCE, el cual es utilizado principalmente en la industria del lavado en seco, como desengrasante en la industria mecánica, y como químico intermedio en la síntesis de hidrofluorocarbonos (HFC's) [7]. En el caso del lavado en seco el PCE ha sido utilizado en esta industria por más de 70 años desde que reemplazó a los productos derivados del petróleo que se utilizaban como disolventes, debido al elevado grado de inflamabilidad que éstos presentaban. La industria del lavado en seco vierte, desechos sólidos, lodos y agua contaminada con PCE directamente al sistema de alcantarillado [8].

Con estos antecedentes, la propuesta es estudiar un proceso de descomposición del PCE. Para ello se consideran los estudios realizados en la Universidad de Arizona y otras publicaciones sobre la deshalogenación de compuestos orgánicos clorados en presencia de un sistema de hierro-agua y óxidos de Fe (II) y Fe (III) – agua. Se ha reportado que la utilización de estos

sistemas favorece la reducción de compuestos orgánicos como PCE, tricloroetileno y varios dicloroetilenos hasta eteno, y en el caso ideal hasta etano [3].

OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente estudio es identificar la capacidad de reducción del PCE por arenas negras de la cuenca del Río Santiago (Provincias de Esmeraldas) a través de un mecanismo de deshidrohalogenación. Las arenas negras, son una mezcla natural de óxidos metálicos de hierro con trazas de metales (aluminio, titanio y cobre) que debido a su naturaleza sedimentaria, y predominancia de material de color muy oscuro toman este nombre. En base a esto, se plantea que un *sistema natural polimetálico* de óxidos de hierro, trazas de metales como aluminio, titanio y cobre, y agua pueden reducir ciertos compuestos alifáticos insaturados y saturados clorados a eteno o etano [3].

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Se investiga el uso de las arenas negras para determinar si es posible utilizarlas en procesos de tratamiento de aguas contaminadas con PCE en futuros trabajos. Además de las arenas negras se pretende utilizar también limaduras de hierro para poder comparar la acción de las arenas negras con las de las limaduras. Igualmente, se utilizarán soluciones amortiguadoras con un valor de pH de 6.5, 7, 7.5 y 8.5 para determinar si el pH influye de alguna manera en la reacción

Los principales resultados obtenidos de esta investigación fueron mostrar que la reacción con limaduras de hierro presenta una concentración de cloruros mayor en menor tiempo de reacción en comparación con la reacción con la arena. La concentración máxima de cloruros que se obtiene en la reacción con

agua saturada con PCE y limaduras de hierro es de 100 mg/L y en la reacción arenas negras es de 20 mg/L después de 20 días de reacción. La reacción con las soluciones amortiguadoras con limaduras de hierro arroja una concentración máxima de 80 mg/L y en la reacción con arenas negras 20 mg/L a los 10 días de reacción. Con respecto a la variación del pH y su influencia en la reacción se demostró que el pH no influye de manera determinante en la reacción.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Percloroetileno

El percloroetileno (PCE) es un compuesto químico clorado que posee dos carbonos formando un doble enlace y cuatro moléculas de cloro, tal como se muestra en la Figura 1.1. Se lo conoce también como tetracloroetileno, tetracloroeteno, PERC y PCE. Es un líquido incoloro, de olor dulce penetrante, no inflamable a temperatura ambiente, su presión de vapor es de 1.90 kPa (1.43×10^{-5} mm Hg), que es un valor bajo si se compara con otros solventes como la acetona que tiene una presión de vapor de 24 kPa (1.8×10^{-4} mm Hg) o el hexano que presenta un valor de 58.6 kPa (4.4×10^{-4} mm Hg), todos estos valores a una temperatura de 298 K y 760 mm Hg [9]. Su solubilidad en agua es de 150 mg/L, es miscible en compuestos orgánicos como alcohol, éter, cloroformo, benceno, hexano y la mayoría de aceites minerales. Disuelve fácilmente varias sustancias como grasas, aceites y alquitrán [10].

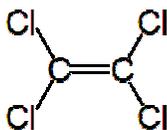
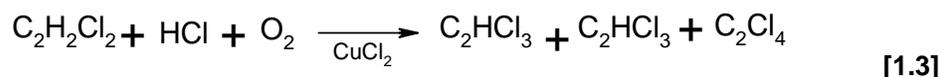
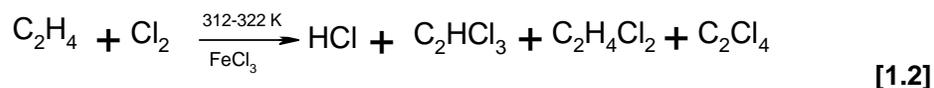
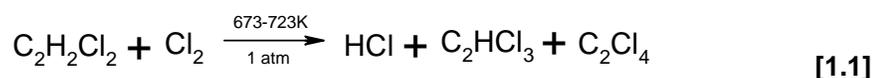


Figura 1.1 Molécula de PCE

El PCE fue sintetizado por primera vez por Michael Faraday en 1821 al calentar hexacloroetano hasta su descomposición en PCE y cloro [7]. En la actualidad es posible sintetizar PCE de tres distintas formas: a) cloración directa del dicloruro de etileno (DCE) como se muestra en la reacción [1.1], b) clorinólisis (cloración y pirólisis) de un hidrocarburo [1.2], y c) oxiclорación del dicloruro del etileno, como se reacción [1.3] [7].



En el proceso de cloración directa se produce como producto final PCE y como subproductos TCE y HCl; en el de oxiclорación del dicloruro de etileno se produce TCE y PCE además otros subproductos pesados como hexacloroetano, hexaclorobutadieno y bencenos clorados, pero estos se retiran del proceso en separaciones posteriores a la reacción. El mayor subproducto ligero que se obtiene es el tetracloruro de carbono, el cual se recircula al proceso. En el proceso de clorinólisis de un hidrocarburo, el PCE se separa de los subproductos TCE y HCl. También es posible obtener PCE como subproducto de la producción de etileno, dicloruro y cloruro de vinilo. El PCE se produce en diferentes grados de pureza dependiendo del tipo de industria y su aplicación [7].

1.2 Aplicaciones del PCE

El PCE por sus propiedades se lo utiliza como solvente y desengrasante en una gran variedad de actividades industriales, y como materia prima para la fabricación de otros compuestos químicos como los hidrofluorocarbonos (HFC's). Se lo utiliza principalmente en la industria mecánica, como desengrasante y en el lavado en seco [7]. En la Tabla 1.1 se muestra el consumo de PCE, el 66% se utiliza como materia prima para la síntesis de HFC's, el 32% para la industria de lavado en seco y como desengrasante, y el 2% restante en otras actividades [7]. En el año 2000 fueron producidas 950000 toneladas de PCE, de las cuales 250000 toneladas fueron consumidas por los Estados Unidos y 290000 toneladas por la Comunidad Europea [6].

Tabla 1.1
Usos del PCE [7]

CATEGORÍA	APLICACIÓN	USO
Intermediario Químico	Materia prima para la fabricación de HFC 134	66 %.
	Usado en la síntesis de HFC's 123, 124, 125	
Limpieza	Lavado en seco	32 %
	Desengrasante	
Misceláneos	Removedores de pintura	2%
	Líquido aislante en transformadores eléctricos	
	Tintas de impresión	
	Solvente para remover tinta de impresión	

El Ecuador importa anualmente alrededor de 0.42 toneladas métricas (420 kg) de PCE, provenientes del Reino Unido (Enichem SPA), Estados Unidos (Dow Chemical, PPG Industries y Vulcan Chemicals) y Alemania (Bayer), aproximadamente el 70 % de esta cantidad se destina a la industria del lavado en seco y el resto en la industria mecánica [11]. En la Figura 1.2 se muestra que el 64 % de las lavanderías utilizan PCE en sus operaciones, el 36 % restante corresponde a otro tipo de solventes orgánicos como Soltex (Sulfonato asfáltico de sodio), Varsol (nafta) y Exxol (kerosene para lavado) [12].

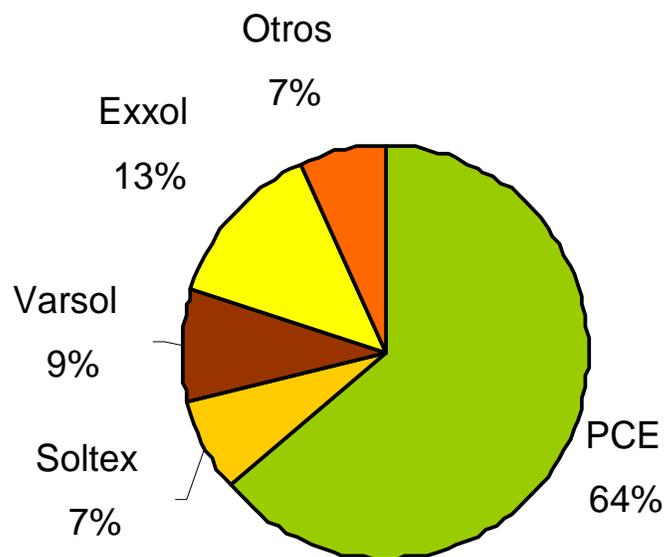


Figura 1.2 Solventes utilizados en el lavado en seco [12].

1.3 Lavado en Seco

El proceso de lavado en seco se realiza en máquinas muy parecidas a las lavadoras de ropa convencionales, se utiliza el término “lavado en seco” debido a que las prendas en la mayoría de los establecimientos son lavadas con PCE, éste ha sido utilizado en esta industria por más de 70 años desde que reemplazó a los productos derivados del petróleo que se utilizaban como disolventes, debido al elevado grado de inflamabilidad que éstos presentaban.

Se utiliza PCE porque este solvente no penetra las fibras de los textiles, no disuelve almidones, siliconas u otros elementos que contienen las prendas, y por lo tanto se mantiene la estructura de los tejidos, lo que evita el deterioro de la prenda, alarga su vida útil y evita que las prendas se encojan o se deterioren [13]. El PCE es liposoluble por lo que disuelve fácilmente manchas de aceite, grasas, ceras, entre otras manchas afines a éste [13]. Además, se considera utilizar el PCE en este proceso porque evita la corrosión de las máquinas lavadoras reduciendo los costos de mantenimiento [14]. Una máquina de lavado en seco consiste de un lavador, extractor y secador en un tambor de acero inoxidable con perforaciones. En la actualidad las lavadoras de última generación constan de la parte de lavado y secado en el mismo equipo y además cuentan con un sistema de reciclaje del PCE [13]. En la Figura 1.3 se muestra el diagrama del proceso de lavado en seco. A medida que la ropa se encuentra en el tambor de acero inoxidable, un flujo constante de PCE se bombea a través de un sistema de filtros. El PCE se esparce sobre toda la ropa mientras esta gira dentro del mismo [13]. El PCE que contiene restos de suciedad, grasa y pelusa es bombeado continuamente a través de un filtro y recirculado libre de estas impurezas nuevamente al proceso. El siguiente paso es retirar el solvente residual de las prendas; para esto se realiza una centrifugación y las prendas pasan a un ciclo de

secado con aire caliente. Los vapores de PCE se condensan y se recirculan al proceso. El PCE destilado es separado de cualquier remanente de agua y regresa al tanque de almacenamiento de PCE. El consumo de PCE de una máquina con una capacidad de 18 kg de ropa es de 15 L de PCE al mes; y a pesar de que se utilice el término “lavado en seco” durante este proceso se utilizan también 8600 L de agua, que incluye agua de enfriamiento y destilación [12]. La industria del lavado en seco vierte PCE al ambiente a través de filtros usados que contienen desde 4.5 a 7 litros de PCE al mes, además de lodos generados por la destilación del PCE durante el reciclaje, que contienen hasta un 50% de PCE y agua contaminada con PCE, que es vertida al sistema de alcantarillado, como resultado de la destilación [8].

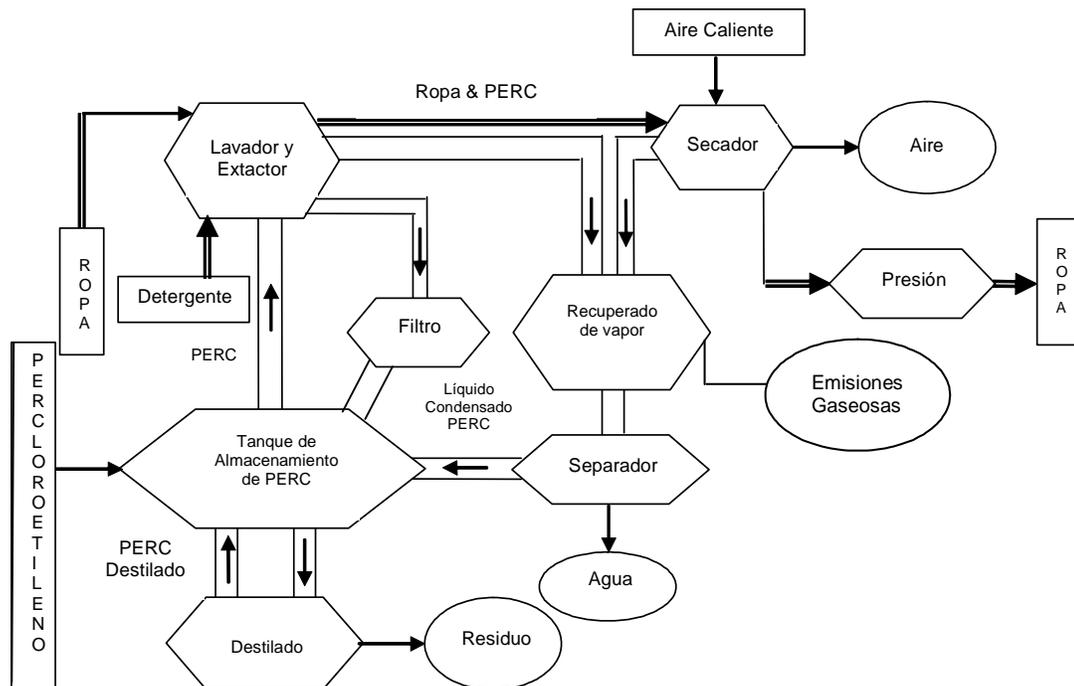


Figura 1.3 Diagrama del Proceso de Lavado en Seco

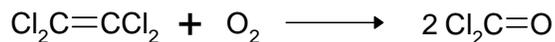
1.4 Impacto Sobre el Ambiente

El PCE es emitido a la atmósfera en un 80%; en un 19% al suelo y tan solo 1% al agua. Las emisiones al ambiente ocurren principalmente por evaporación durante el proceso de producción o manipulación de los efluentes [1]. Según datos de la EPA, las emisiones atmosféricas de áreas contaminadas, medidas a un 1.5 metros del suelo, presentan concentraciones de hasta 1.7 $\mu\text{g/L}$, muestras de aguas superficiales presentan un concentración de 0.473 $\mu\text{g/L}$ en Canadá y de 27 mg/L en Japón, que provienen de efluentes industriales y agua de pozos cercanos a plantas de lavado en seco. Otro tipo de residuos que contienen PCE de esta industria son desechados en rellenos sanitarios y son una fuente de contaminación a largo plazo por procesos de lixiviación [1].

La absorción o desorción del PCE depende de la concentración de materia orgánica, temperatura, saturación y salinidad del suelo. Una vez que el PCE es vertido al suelo, la capa superficial no saturada del suelo, es responsable del 97% de la absorción; sobre todo en suelos saturados, el 26% del PCE migra al nivel freático [1]. En el caso de la contaminación de acuíferos, de la información que ha publicado la EPA, el PCE es el segundo compuesto orgánico más común en muestreos de acuíferos en los Estados Unidos [6]. Existen dos posibles mecanismos para que el PCE migre a los acuíferos: a) infiltración de agua contaminada con PCE a través de la zona insaturada (lixiviación), y b) migración por difusión a través de la zona insaturada (es importante considerar: características, temperatura, humedad, permeabilidad del suelo) [15].

En el aire el PCE como consecuencia de reacciones fotoquímicas produce radicales hidroxilos y por acción de la lluvia el PCE regresa al suelo o a aguas superficiales. La vida media del PCE estimada es de 96 días, el producto más

común de la degradación del PCE en la atmósfera es el fosgeno, como se muestra en la reacción [2.1], siendo este aún más tóxico que el PCE [1].



[1.4]

1.5 Efectos Sobre la Salud

Como la mayoría de hidrocarburos clorados el PCE es un depresor del sistema nervioso central. El PCE se absorbe rápidamente por inhalación y por el tracto gastrointestinal. Mediante el olfato se detecta a concentraciones entre 5 y 50 mg/L; la inhalación de este compuesto especialmente en el ambiente de trabajo, con poca ventilación, causa irritación y enrojecimiento de los ojos puede presentarse a concentraciones de 75 mg/L. Una concentración de 200 mg/L o mayor puede ser causante de mareo, dolor de cabeza, somnolencia, náusea, dificultad para hablar y caminar, irritación cutánea. Exposición a concentraciones mayores de 1500 mg/L pueden provocar inconciencia y en casos extremos de sensibilidad hasta la muerte por depresión respiratoria [10].

El límite permisible de exposición determinado por la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) es de 100 mg/L, en un tiempo de exposición de 8 horas. La concentración de PCE en el lugar de trabajo debería ser inferior a 200 mg/L por 5 minutos en un período de 3 horas, y no exceder un valor máximo de 300 mg/L [17]. Para el Ecuador, según el Reglamento General del Seguro de Riesgos de Trabajo, se considera al PCE dentro de la categoría de agentes químicos que “entrañan riesgo de enfermedad profesional”. Este reglamento también determina que las industrias o empresas que se encuentren

bajo el régimen del Instituto Ecuatoriano de Seguridad Social (IESS) deberán cumplir con las normas y regulaciones establecidas en la Ley, Reglamento de Salud y Seguridad de los Trabajadores y Mejoramiento del Medio Ambiente de Trabajo, Reglamento de Seguridad e Higiene del Trabajo del IESS y las recomendaciones específicas efectuadas por los servicios técnicos de prevención de dicha institución.

El PCE ha sido catalogado por la Asociación Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) dentro del Grupo 2A, es decir, posiblemente cancerígeno, lo que significa que existe evidencia limitada que indica que causa cáncer en seres humanos y evidencia concreta que señale que causa cáncer al hígado, riñones y vejiga en ratones y un elevado riesgo de cáncer de esófago y cervical en ratas [18].

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las primeras pruebas para utilizar hierro metálico como agente reductor de organoclorados fueron realizadas por Sweeny y Fisher en los años ochenta [3]. Durante años, la investigación se ha enfocado en la reducción de cloroetenos por Fe^0 (incluyendo Fe (II) y Fe (III) en hidróxidos y óxidos) debido a su relativo bajo costo en comparación con otros tratamientos, no es tóxico, y la capacidad de reducir este tipo de compuestos [19].

Una de las aplicaciones que se han implementado utilizando hierro metálico en forma de barreras y arena ubicadas en forma perpendicular a lo largo de la pluma del contaminante. Se realizaron pruebas con PCE y TCE durante un año, después del cual se obtuvo evidencia de un incremento estequiométrico de cloruros disueltos e identificación de trazas de productos de clorados [20]. Una mejor comprensión de la interacción del hierro con el contaminante permitiría un mejor diseño y operación de los procesos utilizando este sistema de remediación.

2.1 Reducción del Haluros de Alquilo en Presencia de un Sistema Hierro – Agua

El hierro metálico en contacto con el agua se oxida a Fe (II). Esta reacción tiene un potencial de reducción estándar de -0.440 V (con referencia al electrodo

de hidrógeno, SH^+

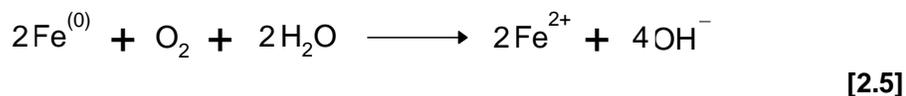
sustancias prope

carbonatos, sulfat

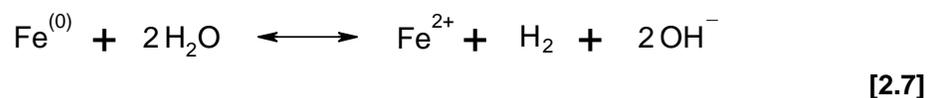
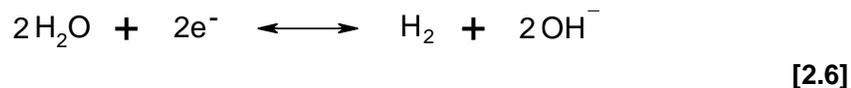
La reacción

en la disolución ox

La oxidación del Fe^{2+} por el oxígeno podría conducir a la formación de hidróxidos férricos, es decir herrumbre en condiciones de pH alto [19].



Adicionalmente, el agua por sí sola puede actuar como oxidante como se muestra en la reacción [2.6]; consecuentemente la corrosión del hierro también tiene lugar bajo condiciones anaeróbicas como se muestra en la ecuación [2.7].



La presencia de agua es crítica en este tipo de reacciones, debido a que las moléculas de agua proveen de los protones que reemplazan a los átomos de cloro después de que los electrones son aceptados y los átomos de cloro son liberados en la solución como iones cloruros. A medida que el contacto del compuesto orgánico clorado con el hierro aumenta, los compuestos clorados intermedios también son eventualmente degradados [3]. Como resultado de las reacciones [2.5] y [2.7] se produce un incremento del pH en reacciones débilmente amortiguadoras, a pesar de que el efecto es más pronunciado bajo condiciones aeróbicas porque existe mayor probabilidad de una rápida corrosión del hierro [19].

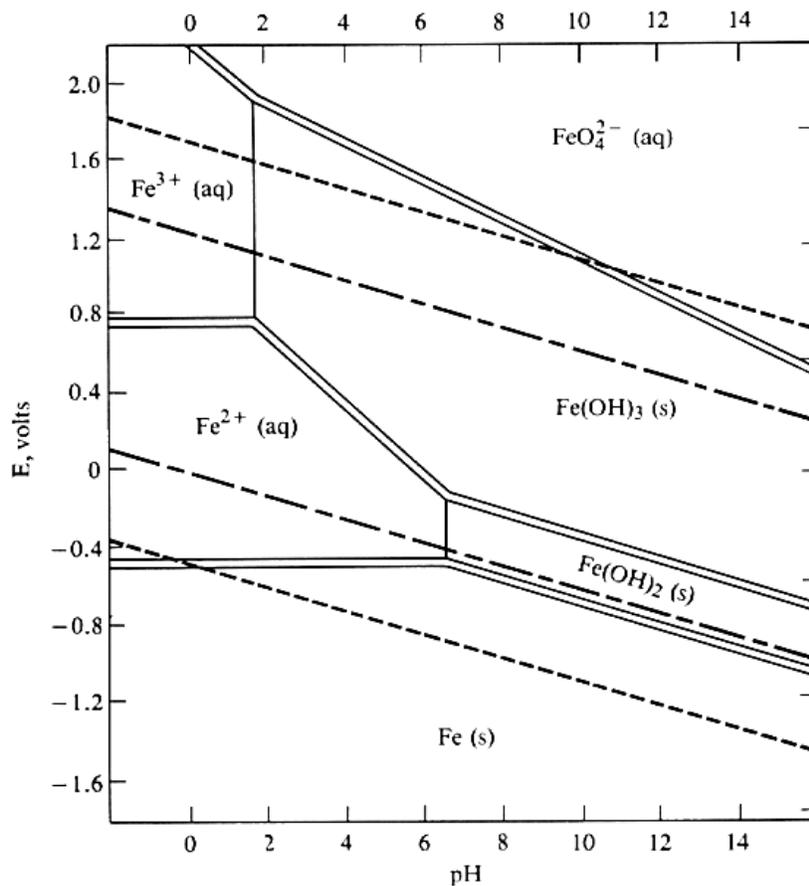


Figura 2.1: Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe⁰ - H₂O. Obsérvese que a medida que el pH incrementa se produce la precipitación de hidróxidos de hierro [19].

El aumento de pH favorece la formación de precipitados de hierro como se observa en el diagrama de Pourbaix que se muestra en la Figura 2.1, estos precipitados podrían eventualmente formar una capa superficial sobre el hierro que podría inhibir su reactividad.

Con estos antecedentes, es posible determinar que existen tres principales reductores en un sistema Fe⁰ - H₂O, estos son el hierro metálico, el hierro ferroso y el hidrógeno gaseoso H₂, que es el resultado de la corrosión del hierro. Estos

tres reductores sugieren tres rutas generales que podrían contribuir con la deshalogenación de haluros de alquilo [19]. En la primera ruta que se observa en la Figura 2.2, el hierro está involucrado directamente en la reacción e indica que la reducción ocurre por la transferencia de electrones de la superficie del hierro metálico (Fe^0) al haluro de alquilo adsorbido sobre el mismo, esta ruta se expresa en la reacción [2.3].

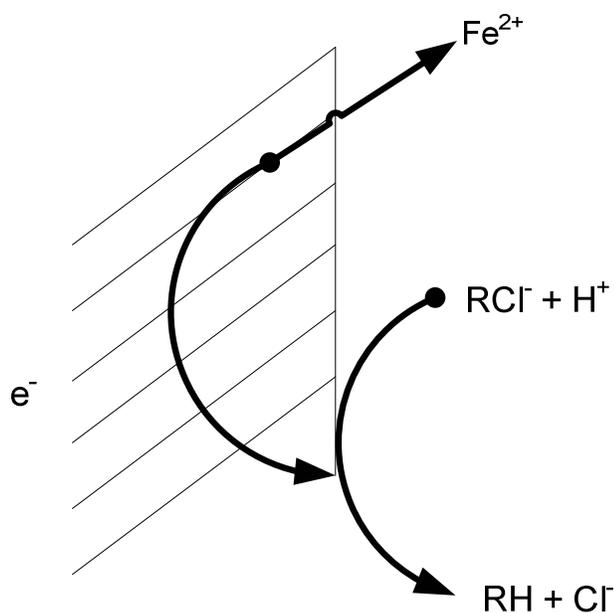


Figura 2.2: Reducción Directa Sobre la Superficie del Metal

La segunda ruta, involucra al Fe^{2+} , que es un producto inmediato de la corrosión en sistema acuoso, el Fe^{2+} disuelto es un reductor capaz de producir deshalogenación de algunos haluros de alquilo, sin embargo, estas reacciones son muy lentas, esta ruta se muestra en la Figura 2.3. La importancia de este proceso sería probablemente determinada por los ligandos presentes en el

sistema, debido a que la oxidación de los iones ferrosos afecta significativamente su capacidad como agente reductor.

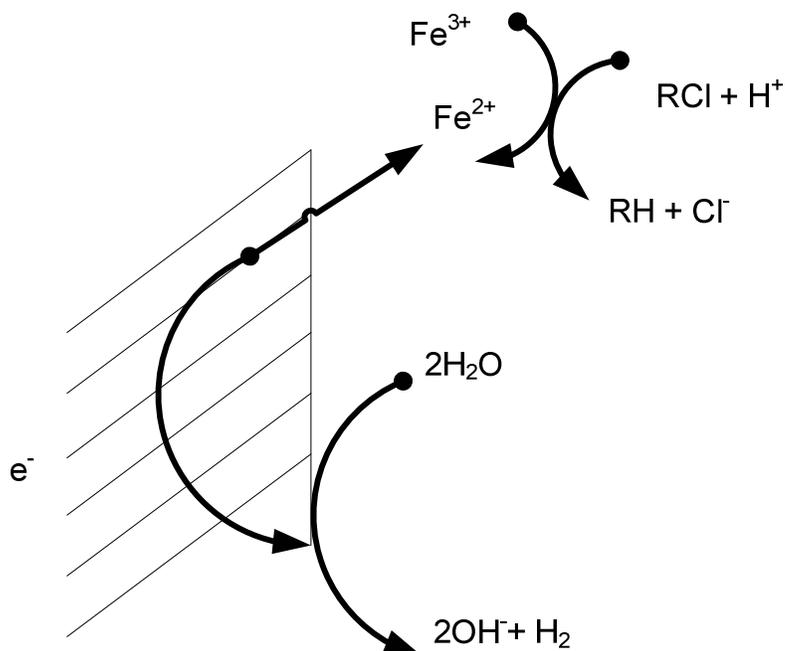


Figura 2.3: Reducción por el Ión Ferroso

Por último, en la tercera ruta interviene el hidrógeno que se produce como resultado de la corrosión del hierro por el agua, como se muestra en la Figura 2.4. En la ausencia de un catalizador eficaz, el hidrógeno gaseoso H_2 no es un buen reductor y no contribuiría a la reacción de deshalogenación directamente. De hecho, se conoce que la acumulación excesiva H_2 sobre la superficie del metal inhibe la corrosión continua y las reacciones reductoras [19].

La deshalogenación rápida mediante H_2 , reacción [2.9] y [2.10], es posible, siempre que exista la presencia de un catalizador eficiente, como por ejemplo la superficie de hierro u otro sólido presente en el sistema [19]. Sin embargo la superficie según los estudios realizados por Matheson y su equipo al alterar el

sistema hierro – agua agregando Fe^{2+} o H^2 la tasa de deshalogenación no es afectada de manera significativa.

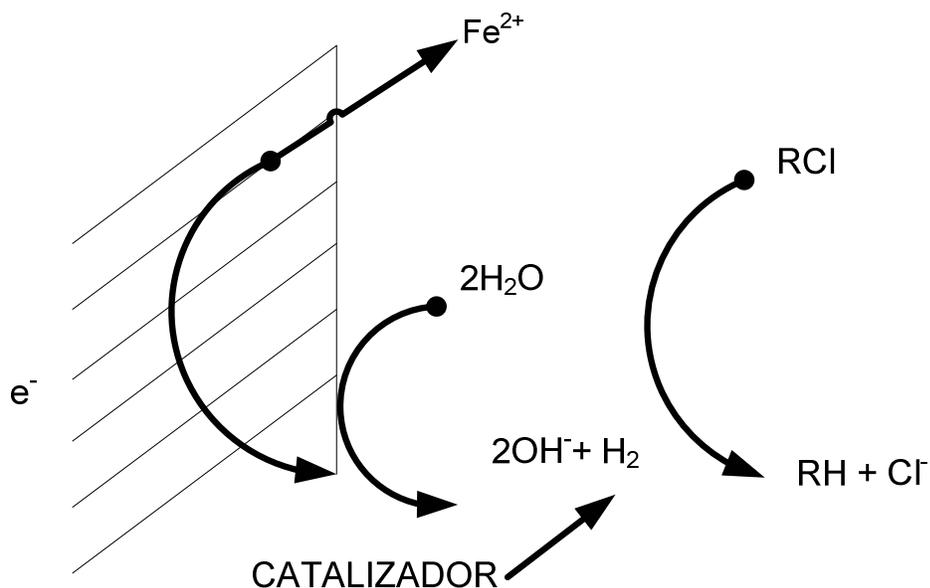
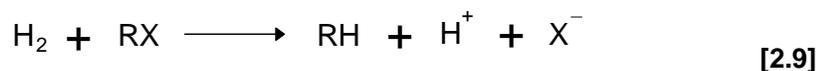


Figura 2.4: Reducción por Hidrógeno y Catalizador



Como producto de la reacción entre el PCE ó TCE con hierro cerivalente generalmente se obtiene como productos el eteno, y mientras mayor es el tiempo de contacto se genera etano [22]. Finalmente, se puede decir que los estudios realizados por Matheson et, al., demuestran que aparentemente la reacción tiene lugar debido a la transferencia de electrones de la superficie del hierro y no debido

a la reducción de Fe^{2+} , que es el resultado de la corrosión; o por una hidrogenólisis catalizada utilizando el H_2 que se forma por la reacción del hierro con el agua.

2.2 Efecto del pH en la Reducción de Haluros de Alquilo

Existen diversas maneras en las que el pH puede influenciar en la tasa de reacción. La presencia de H^+ como requisito en la reacción general sugiere la posibilidad de la aparición de protones en uno o más pasos de la reacción y por lo tanto una posibilidad de que estos podrían influenciar directamente en la tasa de reacción [19]. Además es factible que se presenten efectos indirectos debido al aumento de la corrosión acuosa que tiene lugar a pH bajo o precipitación de hidróxido de hierro a pH alto. Según los experimentos realizados por Matheson y su equipo en sistemas no amortiguados consistentemente se encontraron valores de pH entre 7.5 – 8.0 y solo hubo cambios muy pequeños, indicaron un descenso en el valor del pH de una unidad o menos durante la deshalogenación del tetracloruro de carbono [19]. El valor del pH en este tipo de reacciones se encuentra generalmente entre 7.5 – 8.0 y no presenta mayor variación durante el tiempo de reacción. Como se muestra en la ecuación [2.4] la presencia de H^+ en más de uno de los pasos de la reacción podría influenciar pH. Los efectos indirectos podrían apreciarse a pH bajo como el aumento de la corrosión y a pH alto la precipitación de hidróxidos de hierro [19].

Los estudios realizados por Matheson y su equipo utilizando tetracloruro de carbono para determinar la tasa de dehalogenación en un amplio rango de pH utilizaron un sistema de soluciones amortiguadoras de Good, desde un valor de pH de 5.5 a 10.0. Las soluciones amortiguadoras de Good que se utilizaron interactúan débilmente con la mayoría de los metales en solución y en pruebas

preliminares no se evidenció la precipitación de hierro durante un experimento típico. Estudios realizados con soluciones no amortiguadas arrojaron que las tasas de deshalogenación fueron consistentes con las de las soluciones amortiguadoras a valores de pH similares [19].

2.3 Mecanismo de Reducción del PCE Utilizando Fe

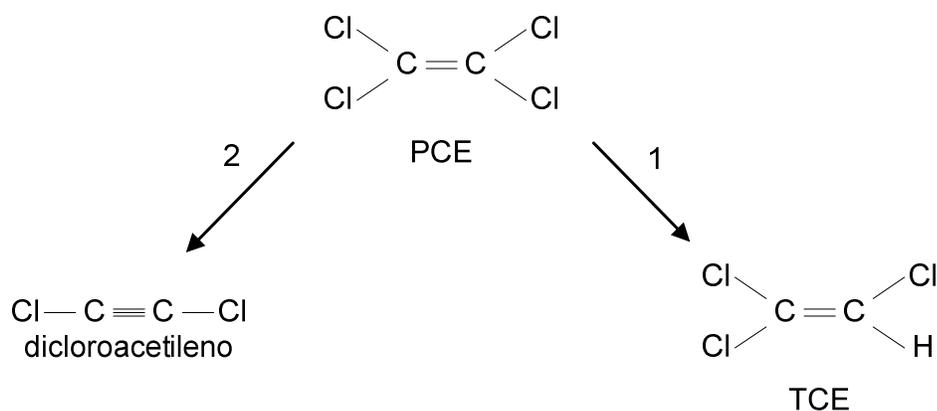
Aunque se conocen los productos intermedios y subproductos de la reducción del PCE utilizando hierro metálico aún no se conoce de manera detallada el mecanismo de su reducción [23]. Otras investigaciones se han enfocado en demostrar que compuestos como el PCE y el TCE se descomponen utilizando hierro metálico en un sistema acuoso, mas no incluían todos los subproductos y productos que se formaban de estas reacciones.

A pesar de que el alcance de esta tesis no incluye el estudio del mecanismo ni la cinética de la reacción, se incluye una breve descripción de estudios realizados acerca del tema.

Arnold, et al., investigó las rutas y la cinética a través de la cual los cloroetenos y sus subproductos reaccionan con el Fe como se muestra en la Figura 2.5 [24]. Para esto se utilizó un modelo que permite determinar la cinética de la reacción en presencia de especies que compiten por un limitado número de zonas reactivas en la interfase agua – partícula y también permite describir reacciones catalíticas que ocurren en la superficie del hierro [24]. Según este estudio, durante la transformación del compuesto organoclorado al compuesto final, ocurren una serie de reacciones como eliminación α y β reductiva, hidrogenólisis e hidrogenación. Es importante considerar que la capacidad de

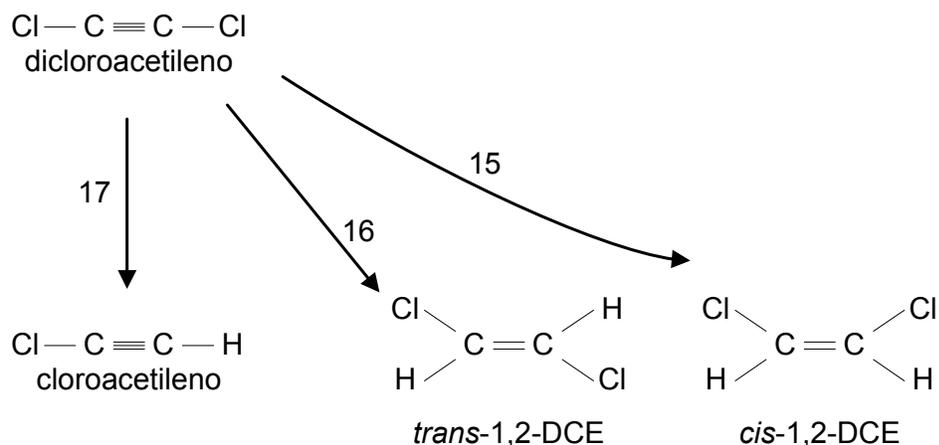
deshalogenación de los cloroetenos aumenta mientras mayor número de halógenos presente el compuesto [25].

Un posible esquema de la reducción de los cloroetenos por hierro cerovalente, Fe^0 , incluye hidrogenólisis, que implica el reemplazo de un halógeno por un hidrogeno; eliminación reductiva (dihaloeliminación), e hidrogenación, lo cual conlleva una reducción de múltiples enlaces [24]. Para compuestos como el PCE puede existir más de un mecanismo de reacción, y productos parcialmente deshalogenados pueden producirse a través de más de una ruta [24]. Los resultados del estudio realizado por Arnold, et al., muestran una posible ruta de la reducción del PCE como muestra la Figura 2.5. La reacción 1 del PCE a TCE, que tiene lugar por hidrogenólisis, al mismo tiempo tiene lugar una reacción de eliminación reductiva β del PCE a dicloroacetileno, como muestra la reacción 2, seguido por una hidrogenólisis e hidrogenación del dicloroacetileno, lo que explica la aparición de estos subproductos [24].

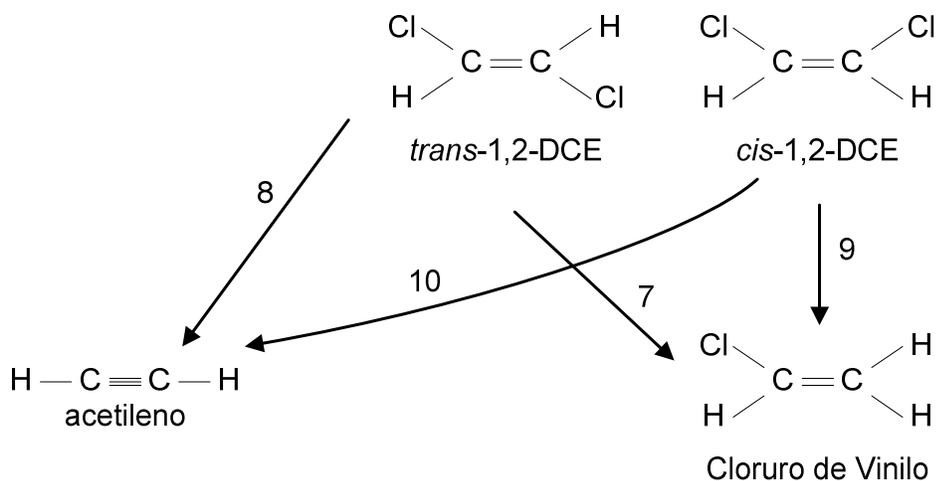


La eliminación reductiva del PCE a dicloroacetileno, como se observa en la reacción 2, seguido por una hidrogenólisis e hidrogenación del dicloroacetileno,

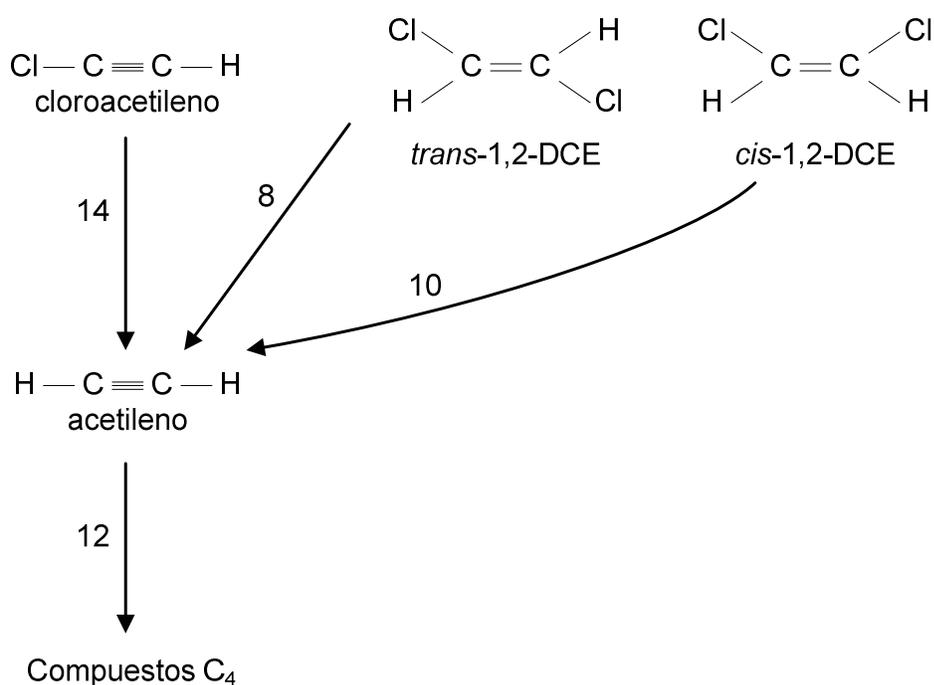
en la reacción 15 y 16, explica la aparición de cis-DCE y el trans-DCE como subproductos [24].



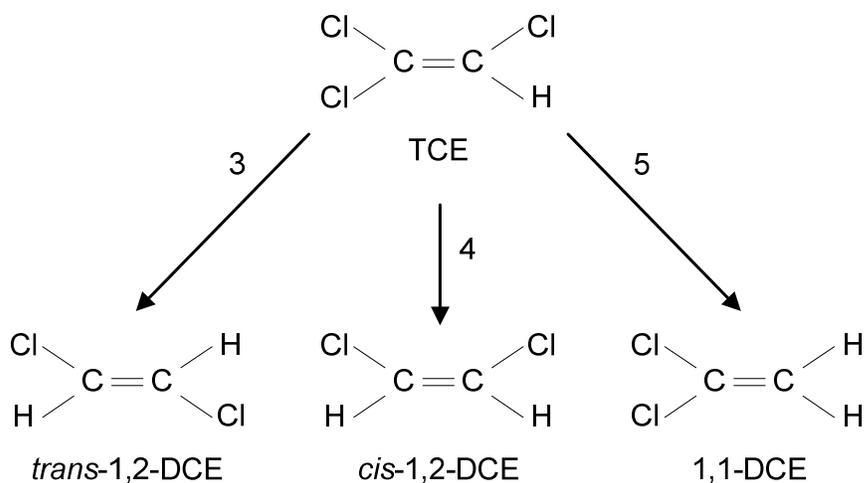
Mediante una eliminación reductiva β las reacción 8 y 10 tienen lugar y los isómero cis y trans del DCE forman acetileno. El mismo producto se obtiene a través de la reacción de hidrogenólisis que se observa en las reacciones 7 y 9. Al ser los DCEs una minoría de los productos del TCE y la reducción del dicloroacetileno, y reaccionan rápidamente en relación con el PCE y el TCE y no son detectados fácilmente [24].



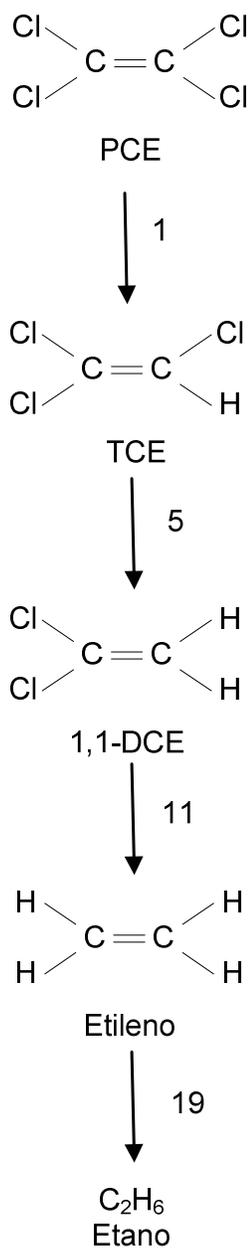
El cloroacetileno y el acetileno son compuestos altamente reactivos por lo que no se acumulan y no son detectados. El cloroacetileno es un intermediario transitorio altamente reactivo en los sistemas de Fe, como se muestra en la reacción 14, estos reaccionan rápidamente con el Fe para formar acetileno.



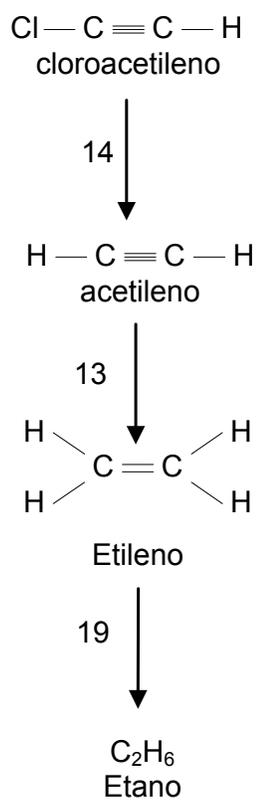
Se detectan también pequeñas cantidades de cis-DCE y 1,1-DCE y trazas de trans-DCE, como muestran las reacciones 3, 4, 5 de la Figura 2.5 [24].



El principal producto generado de la reducción del PCE es el etileno como muestra la reacción 1, en menor concentración TCE y etano como muestran las reacciones 11 y 19 respectivamente.



Finalmente a través de una serie de reacciones se obtiene etileno y etano, siguiendo la ruta cloroacetileno → acetileno → etileno → etano, como se muestra en la reacciones 14, 13, y 19 [24].



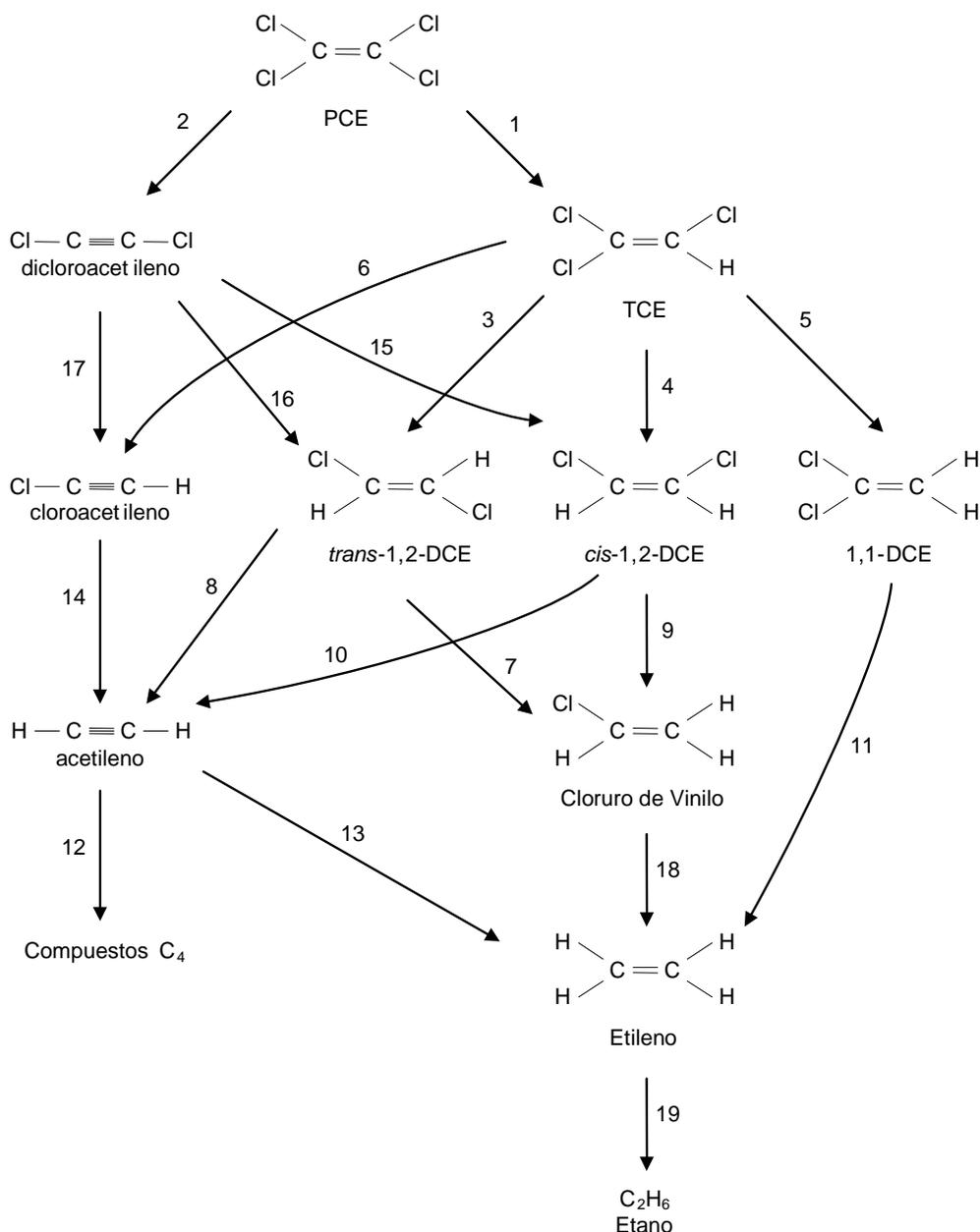


Figura 2.5: Ruta hipotética de la reacción reductiva de cloroetenos y otros productos intermedarios. Las reacciones 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17, y 18 corresponden a las reacciones de hidrogenólisis, mientras que las reacciones 2, 6, 8, y 10 corresponden a una reacción eliminación β reductiva, la reacción 11 procede a través de una reducción eliminación α , y las reacciones 13, 15, 16, y 19 a reacciones de hidrogenación [24].

CAPÍTULO III

MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1 Materiales y Reactivos

El PCE que se utiliza para realizar las pruebas de este estudio es el utilizado en la industria del lavado en seco. La mezcla de óxidos de hierro, es decir arena negra, se extrajo de la cuenca del Río Santiago. El resto de compuestos químicos que se utilizó para la experimentación y el análisis fueron de grado analítico obtenidos en Laboratorios H.V.O. Todos los materiales que se utilizaron para la realización de los ensayos fueron debidamente lavados con agua destilada desionizada.

3.2 Preparación de Reactivos

3.2.1 Agua saturada con PCE. Para la preparación de las muestras se satura 500 mL de agua destilada desionizada con 500 mL PCE para lo cual la mezcla es agitada en un agitador mecánico EBERBACH 5850 por 12 horas y después se separa el agua saturada del PCE usando un embudo de separación.

3.2.2 Soluciones Amortiguadoras saturadas con PCE. Soluciones Amortiguadoras de pH 6.5, 7, 7.5, y 8.5 fueron preparadas [26]. Para esto se utilizan soluciones 0.1 M de NaHCO_3 , 1 M de HNO_3 obtenidos en Laboratorios Químicos H.V.O y agua destilada desionizada fresca. Una vez preparadas las

soluciones amortiguadoras, se saturan 500 mL de las soluciones amortiguadora con 500 mL PCE. Se mide el pH de estas con un medidor de pH ORION 290A.

3.3 Ubicación de las Arenas

Las arenas fueron recolectadas por un grupo de estudiantes de Ecología Aplicada de la Universidad San Francisco de Quito. La muestra fue tomada en la Provincia de Esmeraldas dentro de la cuenca del Río Santiago. La Figura 3.1 muestra la ubicación de la zona mencionada [31].

3.4 Descripción de las Arenas

La arena es de carácter sedimentario y presenta una estructura redondeada debido al desgaste por el transporte fluvial [31].

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en la muestra se realizó en la Escuela Politécnica Nacional en el Departamento de Metalurgia Extractiva. Para el análisis se empleó un difractómetro D8 ADVANCED, y el programa DIFFRAC PLUS para cualificación y cuantificación. Con un límite de detección del equipo empleado del 1% para compuestos con cristalización definida. El análisis y difractograma se pueden observar en el anexo B.

La fracción de mineral pesada consiste principalmente ilmenita (FeTiO_3) en un 30%, hematina (Fe_2O_3) en un 40%, magnetita (Fe_3O_4) en un 20%, muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) en un 9% y tenorita (CuO) en 1%.

El análisis de metales del grupo del platino se realizó en el Center for Advanced Mineral and Metallurgical Processing en Montana Tech se empleó el método de ensayo de fuego y solo se detecto 0.1 o/T de plata en la muestra.



Figura 3.1 Mapa Provincia de Esmeraldas [27].

3.5 Tratamiento de las Arenas

Antes de utilizar las arenas en la investigación, éstas fueron tamizadas en un tamiz mecánico ENDECOTTS, para eliminar cualquier impureza y utilizar las arenas más finas de una gravimetría de 250 μm . Además las arenas fueron lavadas repetidas veces con agua destilada desionizada fresca y agitación mecánica en un agitador mecánico EBERBACH 5850 para eliminar cualquier impureza o suciedad y la presencia de cloruros. Para determinar la presencia de cloruros cualitativamente en la arena se utilizó una solución 0.01M de AgNO_3 y como indicador una solución al 5% de Cromato de Potasio ambos compuestos químicos obtenidos en Laboratorios Químicos H.V.O si la solución se tornaba lechosa se procedía repetir el lavado con agua desionizada [28].

3.6 Origen y purificación del PCE

El PCE que se utilizó es aquel que se utiliza en la industria del lavado en seco por lo que se realizó una purificación. Para eliminar cualquier residuo que podría comprometer la pureza del PCE, primero se agitó el PCE con agua destilada desionizada, en un agitador mecánico EBERBACH 5850, se separó el PCE del agua destilada saturada en un embudo de separación y después éste fue destilado en un rota vapor Heidolph 4000 para obtener finalmente un producto de mayor pureza.

3.7 Diseño de Experimentos

Un resumen de los experimentos desarrollados para este estudio se presenta en la Tabla 3.1. A continuación se describe cada uno de estos de manera más detallada.

3.7.1 Reducción del PCE utilizando agitación mecánica y arena sin tratamiento. Para realizar las reacciones en lote de reducción del PCE, se utilizó frascos de vidrio de 30 mL. Cada muestra contenía 15 mL de agua saturada con PCE y 1 g de arena sin pretratamiento. Además, una muestra de control cuya muestra contenía 15 mL de agua destilada y 1 g de arena. Las muestras se agitan en un agitador mecánico EBERBACH 5850 para aumentar el contacto entre el agua saturada con PCE y la arena. La recolección de muestras se realizó cada 5 minutos durante 1 hora.

3.7.2 Reducción del PCE utilizando agitación mecánica con arena pretratada y limaduras de hierro. Para realizar las reacciones en lote de reducción por duplicado, se utilizó frascos de vidrio de 30 mL. Cada muestra contenía 15 mL de agua saturada con PCE y 1 g de arena con pretratamiento, y se preparan muestras con 15 mL de agua saturada y 1 g de limaduras de hierro obtenidos en Laboratorios H.V.O. Además, una muestra de control cuya muestra que contenía 15 ml de agua destilada desionizada y 1 g de arena y lo mismo con las limaduras de hierro. Las muestras se agitaron en un agitador mecánico EBERBACH 5850 para aumentar el contacto entre el agua saturada con PCE y la arena, y lo mismo con las limaduras de hierro. La recolección de muestras se realizó durante 20 días tomando una muestra cada 12 horas.

3.7.3 Reducción del PCE en soluciones amortiguadoras utilizando agitación mecánica con arena pretratada y limaduras de hierro. Para realizar las reacciones en lote por duplicado, se utilizaron frascos de vidrio de 30 mL. Cada muestra contenía 15 mL de cada una soluciones amortiguadoras saturadas con PCE y 1 g de arena pretratada. Además se preparó muestras con 15 mL de cada solución amortiguadora de pH 8.5, 7.5, 7 y 6.5, saturadas con PCE y 1 g de

limaduras de hierro obtenidas en Laboratorios H.V.O. Además, una muestra de control cuya muestra que contenía 15 mL de cada amortiguadora y 1 g de arena y lo mismo con las limaduras de hierro. Las muestras se agitaron en un agitador mecánico EBERBACH 5850 para aumentar el contacto entre el agua saturada con PCE y la arena pretratada y las limaduras de hierro. La recolección de las muestras se realizó una diaria por 10 días.

Se realizó un experimento más utilizando una solución amortiguadora de pH 8.5 de bicarbonato de sodio y carbonato de sodio. Con esta solución se repitió el experimento con limaduras de hierro y arena pretratada.

Tabla 3.1
Resumen de Diseño de Experimentos

EXPERIMENTO	OBJETIVO	MUESTRA	REPETICIÓN	AGITACIÓN
Reducción del PCE utilizando agitación mecánica y arena sin tratamiento	Determinar la reducción del PCE al medir la concentración de cloruros al final del tiempo de reacción.	15 mL de H ₂ O saturada con PCE 1 g de arena negra sin tratamiento	Duplicado	1 día *
Reducción del PCE utilizando agitación mecánica con arena pretratada y limaduras de hierro	Determinar que diferencia existe entre la reacción de reducción con arenas y limaduras de hierro.	15 mL de H ₂ O saturada con PCE 1 g de arena negra pretratada	Duplicado	20 días
		15 mL de H ₂ O saturada con PCE 1 g de limaduras de Fe	Duplicado	20 días
Reducción del PCE en soluciones amortiguadora utilizando agitación mecánica con arena pretratada y limaduras de hierro	Determinar si existe algún efecto sobre la reducción del PCE al variar el pH de la solución.	15 mL de solución amortiguadora 6, 7, 7.5 y 8.5 PCE 1 g de arena negra pretratada	Duplicado	10 días
		15 mL de solución amortiguadora 6, 7, 7.5 y 8.5 PCE 1 g de limaduras de Fe	Duplicado	10 días

* Se consideró el tiempo de reacción en sistema bimetálico Fe/Pd [3].

3.8 Análisis de las Muestras

3.8.1 Análisis de iones cloruros

Para el análisis de iones cloruros en las muestras se utiliza un equipo portátil para la medición de cloruros en aguas de LaMotte, modelo PSC-DR 4503-DR. Este equipo permite una lectura directa de la concentración de iones cloruros en agua potable y residual, mediante un método de titulación en un rango de 0 – 200 mg/L [29].

Este equipo portátil consta de 15 mL de Reactivo # 1 (solución de cromato de potasio al 5%), 60 mL de Reactivo # 2 (solución de nitrato de plata al 2%), 15 mL de indicador de fenolftaleína al 1%, 15 mL de una solución ácido sulfúrico 0.5 N, 1 frasco de vidrio de 15 mL y una micro pipeta de vidrio.

Para la determinación de la concentración de cloruros se realizó una titulación. Una muestra de 15 mL fue titulada de acuerdo a las especificaciones del equipo portátil usando ácido sulfúrico y fenolftaleína como indicador. A continuación, se colocaron 3 gotas de Reactivo # 1, la muestra se torna de color amarillo, finalmente se procedió a titular con el Reactivo # 2, hasta que la muestra cambie de color a rojo ladrillo. Cada división de la micro pipeta graduada representa 4 mg/L de cloruros en la solución de la muestra [29].

3.8.2 Medición de pH

Se utilizó un medidor de pH ORION 290A con electrodo dividido combinado.

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Reducción del PCE utilizando agitación mecánica y arena sin tratamiento

Los resultados obtenidos por medio de este método no pueden ser usados debido a la contaminación del agua destilada con cloruros por un problema con el equipo de destilación y porque no se consideró la presencia de cloruros en la arena. Por lo tanto, las primeras pruebas dieron falsos valores de concentración de cloruros a tiempos muy cortos.

4.2 Reducción del PCE utilizando agitación mecánica con arena pretratada y limaduras de hierro

Se realizó este ensayo con el objetivo de determinar si estaba ocurriendo una reacción del PCE en el sistema acuoso. Para esto se realizó una comparación entre la reacción utilizando arena y el otro utilizando limaduras de hierro bajo las mismas condiciones. El comportamiento de este ensayo se observa en la Figura 4.1, esta figura, presenta en el eje horizontal el tiempo en días y dos ejes verticales, el principal representa la concentración de cloruros en mg/L y el secundario (derecha) representa el pH de las soluciones.

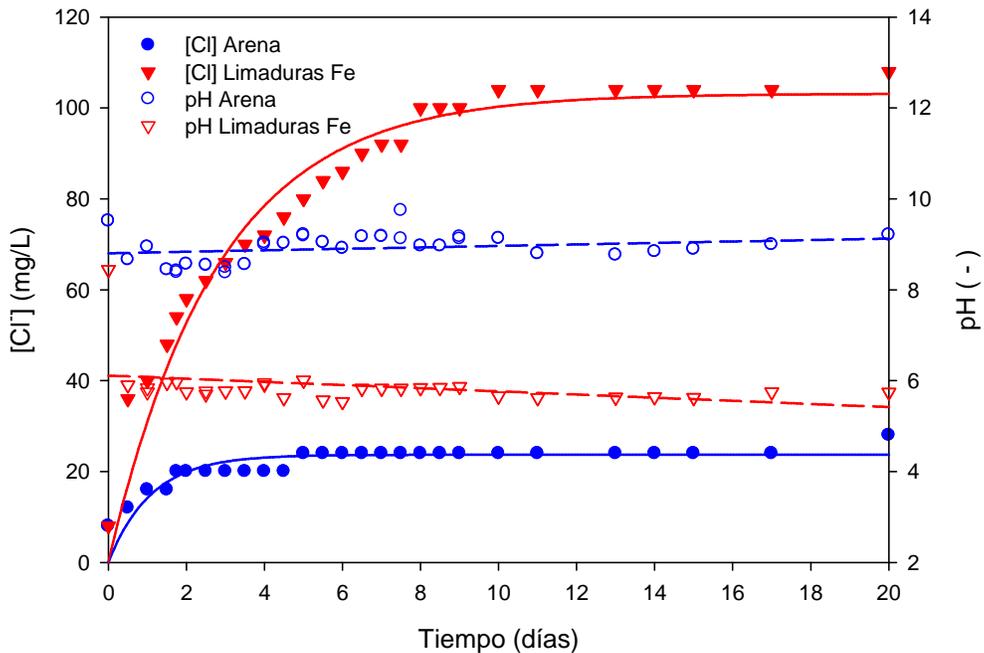


Figura 4.1 Comparación de la Reducción del PCE Utilizando Arena Negra y Limaduras de Hierro

Tanto en el caso de la arena como en el de las limaduras de hierro es posible observar que se llega a un punto en el que la concentración máxima de iones cloruros se mantiene constante. En caso de la arena, se inicia con una concentración de cloruros de 8 mg/L y que no aumenta hasta alcanzar un valor máximo de 28 mg/L a los veinte días. En el caso de las limaduras de hierro, el incremento en la concentración de cloruros es mucho más evidente; en el día 0.5 se mide una concentración de 36 mg/L y este valor continúa aumentando hasta alcanzar una concentración máxima de 108 mg/L a los 20 días. Es evidente la diferencia entre la concentración de iones cloruros en las muestras que reaccionaron con limaduras de hierro y con arena. La diferencia podría explicarse al considerar que la superficie de la

arena y de las limaduras de hierro no es igual. La superficie del hierro posee, a simple vista, mayor irregularidades en su superficie que la arena. Estas irregularidades en la superficie de las limaduras de hierro aumentan el área de contacto del hierro con la solución. A estos argumentos se puede añadir el hecho de que la composición de las arenas son mayoritariamente óxidos e hidróxidos de hierro, por lo tanto la reacción de oxidación del Fe^{2+} al Fe^{3+} es mucho más lenta que la del Fe^0 al Fe^{2+} que es el caso de las limaduras de hierro.

4.3 Reducción del PCE en soluciones amortiguadora utilizando agitación mecánica con arena pretratada y limaduras de hierro

Para este ensayo se utilizan soluciones amortiguadoras de pH 8.5, 7.5, 7, y 6.5 saturadas con PCE. Con cada una de las soluciones se realizan pruebas para comparar el comportamiento de la arena y de las limaduras de hierro en contacto con las soluciones amortiguadoras saturadas con PCE.

Al igual que en el ensayo anterior se muestran figuras que presentan en el eje horizontal, el tiempo en días y dos ejes verticales, el principal representa la concentración de cloruros en mg/L y el secundario (derecha) representa el pH de las soluciones.

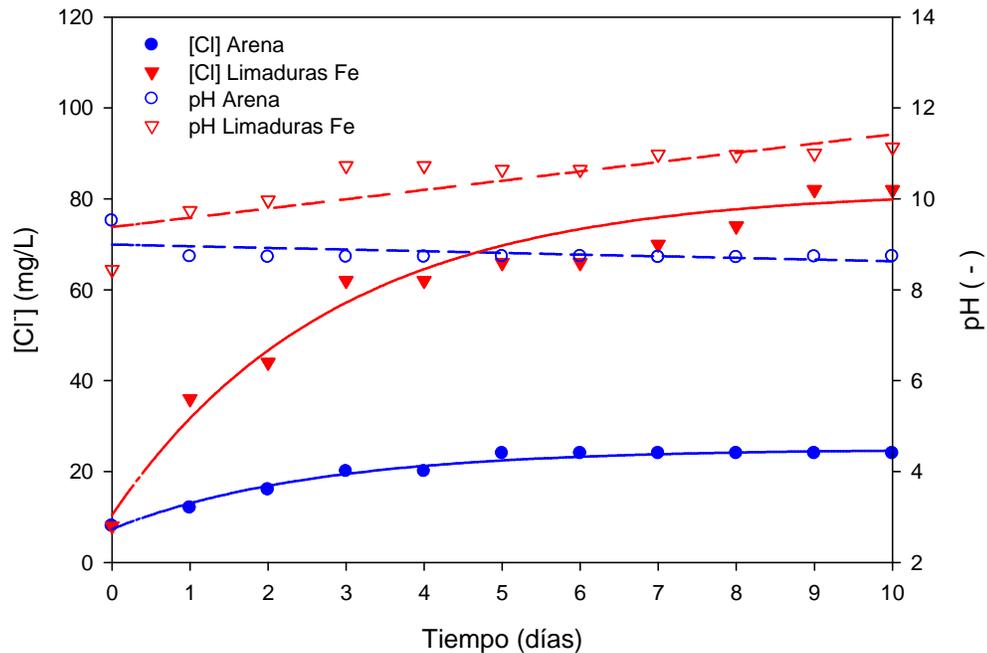


Figura 4.2 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 8.5

En la Figura 4.2 es posible observar, el caso de la solución amortiguadora de pH 8.5 saturada con PCE, en lo que respecta a la concentración de iones cloruros en la solución que esta aumenta en ambos casos. Sin embargo, en el caso del hierro al igual que en el ensayo con agua destilada desionizada aumenta de manera significativa de una concentración inicial de 8 mg/L en el día cero hasta una concentración máxima de 80 mg/L en el día 10. En el caso del valor del pH de la solución amortiguadora de pH 8.5, se mantiene constante durante la reacción en ambos casos; pero varía del valor inicial en el caso del hierro de un valor de pH 8.5 hasta pH 11. En el caso de las muestras que contenían arena, el valor del pH se mantiene entre 8.5 y 8.7 que esta cerca del valor de la solución amortiguadora inicial.

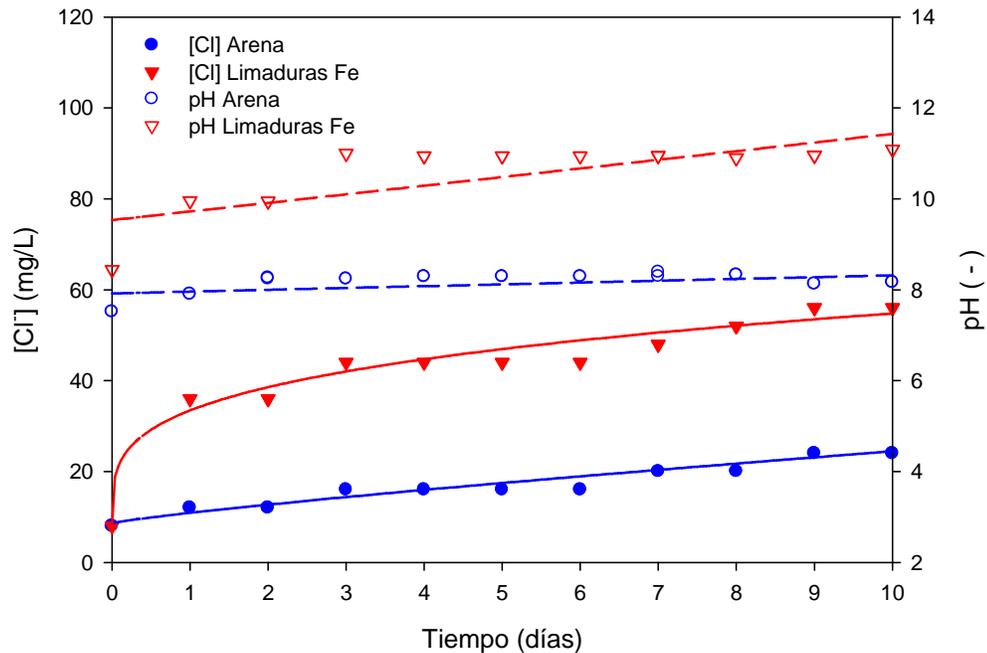


Figura 4.3 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 7.5

En el caso de las soluciones amortiguadoras de pH 7.5, 7, y 6.5 saturadas con PCE, se puede observar cada una en la Figura 4.3, Figura 4.4, y Figura 4.5 respectivamente, el mismo comportamiento que en el caso de la solución amortiguadora de pH 8.5. Se observa un incremento en la concentración inicial de cloruros en la reacción con hierro, mientras que en el mismo periodo de tiempo, la reacción con la arena presenta una concentración menor. En lo que respecta al pH, solo la solución amortiguadora de pH 7.5 mantuvo este valor después de ser saturada con PCE ya que se mide un valor de pH de 7.6; mientras que las soluciones amortiguadoras 6.5 y 7.5 aumentaron su pH a 7.5 y 8 respectivamente, después de ser saturadas con PCE y éste aumento hasta un valor de pH de 11.

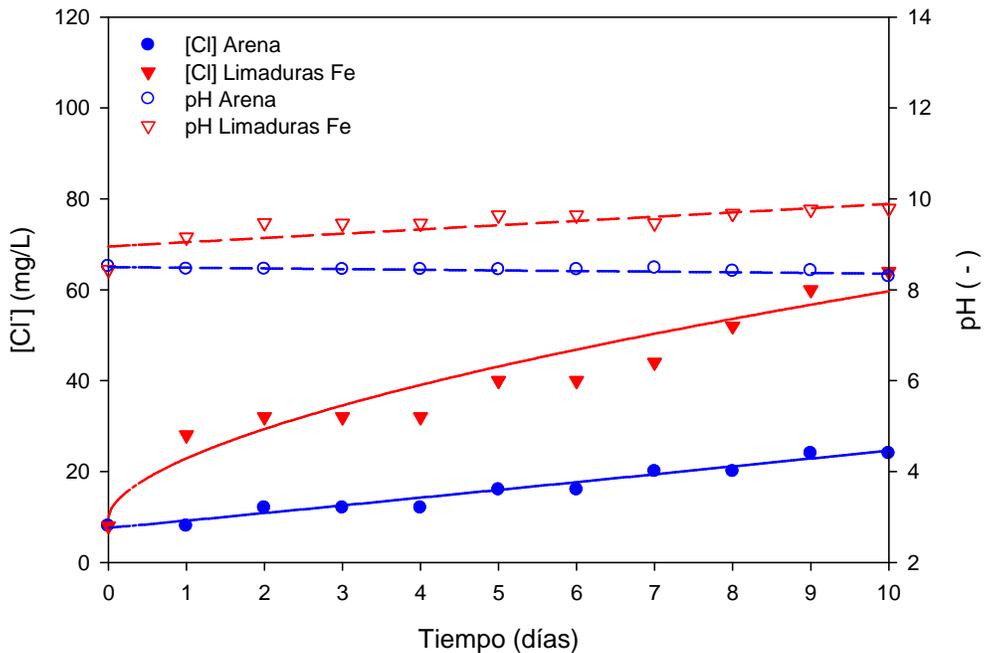


Figura 4.4 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 7

En el caso de las reacciones con limaduras de hierro de las soluciones amortiguadoras de pH 6.5, 7 y 7.5 saturadas con PCE, la concentración de iones cloruro aumenta de 8 mg/L que es la concentración inicial a 60 mg/L, como se observa en la Figura 4.3, Figura 4.4 y Figura 4.5 se puede observar este comportamiento. Por otro lado, en el caso de la reacción con arena el máximo valor obtenido es de 20 mg/L para las mismas soluciones amortiguadoras. En las soluciones amortiguadoras saturadas con PCE y limaduras de hierro se observa un aumento en la concentración de cloruro mayor a la que se mide en las muestras que contenían arena. El valor del pH se mantiene constante durante el tiempo de reacción para todas las soluciones amortiguadoras.

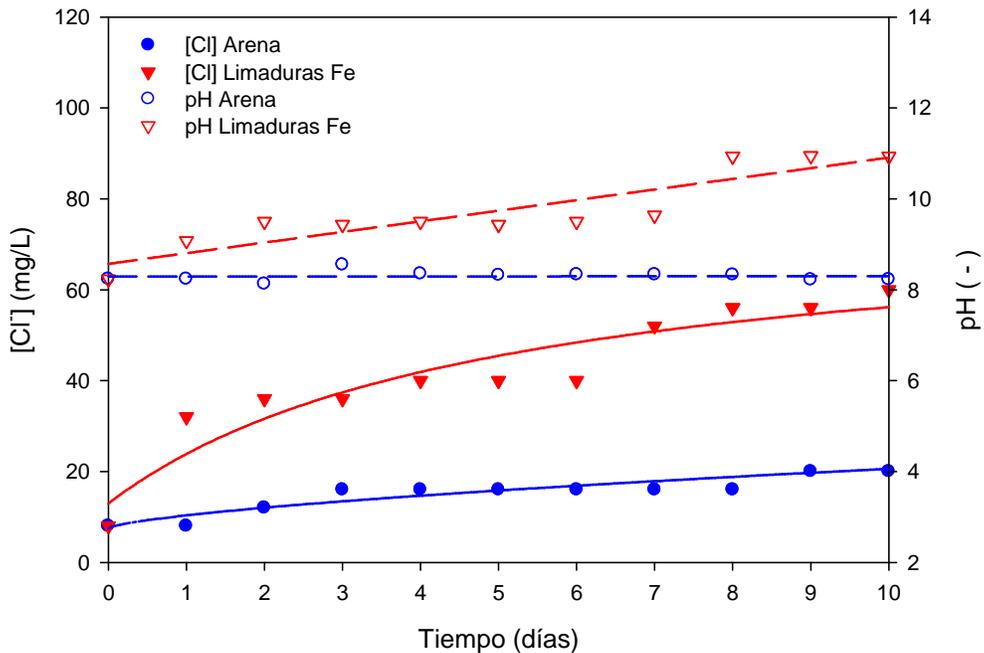


Figura 4.5 Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 6.5

El valor del pH en las reacciones realizadas con arenas y limaduras de hierro con las soluciones amortiguadoras de pH 6.5, 7, 7.5 y 8.5 no mantienen el valor del pH. Esto se debe a que la capacidad de solución amortiguadora no fue lo suficientemente fuerte para evitar este efecto.

Tanto en el caso de las arenas como en la de las limaduras de hierro se alcanza un valor máximo de concentración de cloruros esto podría deberse a que la capacidad de reacción se ve limitada por la formación de herrumbre y óxidos sobre la superficie de las arenas y de las limaduras de hierro. Otra explicación sería que el PCE presente en la solución reaccionó hasta formar otros compuestos organoclorados cuya reacción de reducción es mucho más lenta.

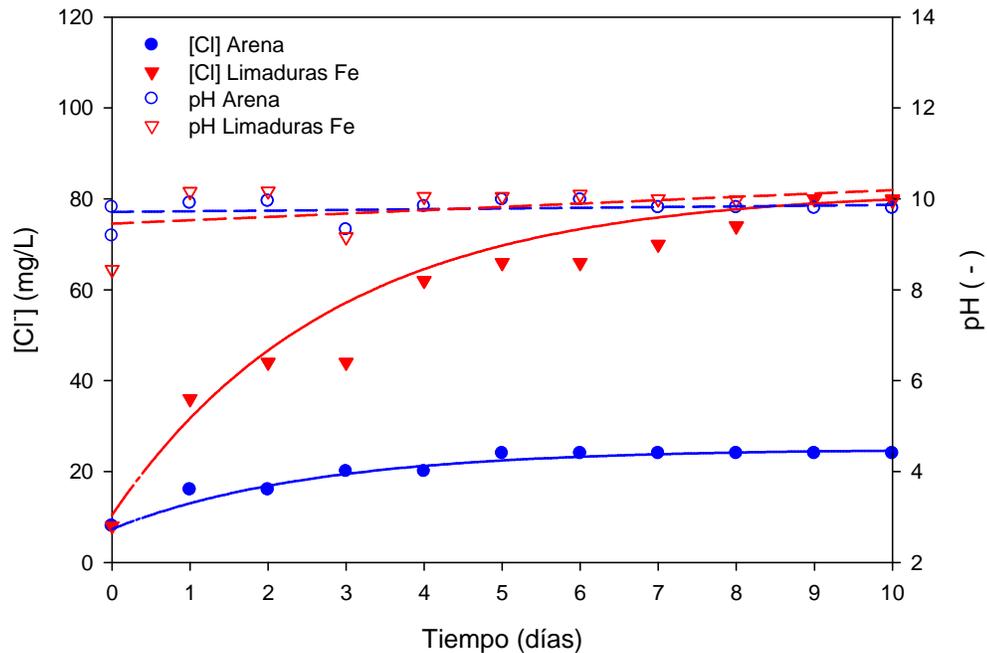


Figura 4.6: Comparación de la Reducción del PCE en Solución Amortiguadora de pH 8.5 ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$)

En la Figura 4.6 se observan los resultados del experimento que realizó utilizando la solución amortiguadora de NaHCO_3 y Na_2CO_3 de pH 8.5. Este experimento se realizó con el objetivo de determinar si al variar la composición de la solución amortiguadora la reacción se vería afectada y esto se reflejaría en una variación en la concentración de cloruros tanto en el caso de las limaduras de hierro y de la arena. Los resultados obtenidos muestran que se mantiene el mismo comportamiento de la reacción, la concentración de cloruros aumenta hasta un valor máximo y se mantiene constante y el valor del pH aumenta de un valor de 8.5 a 10. En el caso de las limaduras de hierro la concentración de cloruros aumenta de un valor inicial de 8 mg/L hasta un valor de 80 mg/L a los 10 días como en el caso de la solución amortiguadora de NaHCO_3 y HNO_3 de pH 8.5 y en el caso de las

arenas el valor varía de 8 mg/L que la concentración inicial a un valor máximo de 20 mg/L a los 10 días.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La reducción de compuestos orgánicos halogenados utilizando hierro en sistemas acuosos ha sido estudiada para determinar su eficiencia potencial en la remediación de agua contaminada con este tipo de compuestos. Una de las principales razones para investigar la eficiencia de este tipo de tratamiento para la remediación de agua contaminada es el relativo bajo costo del proceso de remediación utilizando hierro, su baja toxicidad y evidencia de varios estudios que demuestran la capacidad de este proceso de reducir compuestos policlorados a compuestos de menor toxicidad.

Un punto importante al considerar este tipo de proceso para el tratamiento de aguas residuales es la formación de compuestos intermedios como cloruro de vinilo o dicloruro de etileno y sus isómeros que son aún más tóxicos que el PCE. Dentro de este punto se debe tomar en cuenta que la capacidad de deshalogenación de los cloroetenos disminuye mientras menor es el número de halógenos presente el compuesto [25].

Los resultados obtenidos de este estudio muestran un patrón similar tanto en la reacción de reducción utilizando limaduras de hierro como arena negra. La concentración de cloruros en las muestras aumenta hasta alcanzar un valor máximo y después de mantiene constante hasta el final del experimento. En el caso del experimento con agua desionizada saturada con PCE utilizando limaduras de hierro la concentración de cloruros aumenta de un valor inicial de 8

mg/L hasta un valor máximo de 100 mg/L a los veinte días. En el caso de las arenas aumenta de la misma concentración inicial a una concentración máxima de 20 mg/L después de del mismo tiempo de reacción. En lo que respecta a la reacción con soluciones amortiguadoras de pH 8.5, 7.5, 7, y 6.5 utilizando limaduras de hierro se observa el aumento de la concentración de cloruros hasta un máximo de 80 mg/L en el caso de la solución amortiguadora de pH 8.5 y una concentración máxima de 60 mg/L en el caso del resto de soluciones amortiguadoras después de diez días. En el caso de la reacción utilizando arenas se todas las reacciones con soluciones amortiguadoras la concentración aumenta hasta un valor máximo de 20 mg/L después de diez días.

Se utilizó la variable de pH para determinar si este factor influía de manera determinante en la reducción del PCE. En el caso de la reacción con agua desionizada saturada con PCE utilizando limaduras de hierro, el valor del pH aumenta de 4.8 a 6 mientras que en la reacción con arenas aumenta del mismo valor inicial de 4.8 a 9.

En el caso de la reacción utilizando las soluciones amortiguadoras de pH 6.5, 7, 7.5 y 8.5, ninguna de las soluciones amortiguadoras arrojó el resultado esperado, las soluciones amortiguadoras no fueron lo suficientemente fuertes y se observó una variación del valor del pH del valor inicial de la solución amortiguadora que se utilizó, siendo esta variación más significativa en el caso de la reacción realizada con limaduras de hierro. Se recomienda la utilización de soluciones amortiguadoras como los de Good (HEPES, TES, BES) que interactúan muy débilmente con los metales presentes en solución.

Con lo que respecta a la reacción de deshalogenación del PCE al variar el pH existe una disminución en la concentración de cloruros en las reacciones con

soluciones amortiguadoras mas la reacción sigue el mismo comportamiento al alcanzar un valor máximo y mantenerse constante tanto para las limaduras de hierro como para la reacción con las arenas.

Por otro lado, en el caso de las limaduras de hierro la razón para el aumento del pH en las muestras podría atribuírsele a la formación de complejos, debido a que moléculas e iones con pares libres de electrones tienden a formar complejos. La especie central es un ácido de Lewis, es decir, que puede aceptar un par de electrones y los ligandos son bases de Lewis, que son capaces de donar un par de electrones. En este caso, los ligandos serían el H_2O , OH^- , y el Cl^- y la especie central sería el Fe que es capaz de formar complejos de número de coordinación de 6 como FeCl_6 .

Para próximos estudios se recomienda moler la arena hasta un tamaño menor a $250\ \mu\text{m}$ lo que aumentaría el área de contacto de la arena, y realizar pruebas con diferentes gravimetrías de arena podría ayudar a determinar si la transferencia de masa es un factor limitante en la reacción de reducción del PCE. En la parte de análisis de las muestras se recomienda determinar la concentración de iones cloruros utilizando un electrodo selectivo de iones cloruros, en lugar de un equipo portátil para la determinación de cloruros. También utilizar diferentes tamaños de arena negra y limaduras de hierro permitiría determinar cual es la influencia sobre la reacción del área superficial de la partícula.

Finalmente, para trabajos futuros se propone realizar pruebas experimentales en columnas en serie rellenas de la arena negra, hierro y como soporte un material inerte, que no interfiera en la reacción y realizar una

recirculación del agua saturada con PCE. Otra opción sería utilizar un reactor batch (lote) que permita de tener como variables la presión y temperatura.

REFERENCIAS

- [1] Mesquita A., 2004, *Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes*, Ph.D Tesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 158 pp.
- [2] Mazari Hiriart M., 2005, *Impactos Ambientales: Acuíferos*, <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/35/impactos.html>, última actualización: 31 de marzo del 2005, 2 pp.
- [3] Muftikian, R, 1997, *Dehalogenation of Halogenated Aliphatic Organic Compounds in the Presence of the Bimetallic System Palladized Iron*, Ph.D. Thesis, University of Arizona, Tucson, 184 pp.
- [4] LaGrega, M., Buckingham P., Evans J., 1996, "Hazardous Waste Management", McGraw-Hill, Madrid, 1202 pp.
- [5] *Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario (TULAS), 2003, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua*, Libro VI, Anexo 1, Quito, pp. 35.
- [6] Environmental Protection Agency (EPA), 2006, *Consumer Factsheet on: Tetrachloroethylene*, http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contaminants/tetrachl.html, última modificación: 28 de noviembre del 2006.
- [7] Most C., 1989, *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Perchloroethylene and Trichloroethylene*, August, 125 pp.
- [8] Blount, E, 1995, *Disolventes Orgánicos: Una Aproximación, Percloroetileno: Sustitución en el Sector de Limpieza en seco*, Departamento Confederal de Ecología y Medio Ambiente de Confederación Sindical de Obreros (CC.OO), Madrid, 16 pp.
- [9] Perry R. H., 1982, *Manual del Ingeniero Químico*, Bogotá: McGraw Hill, 2252 pp.
- [10] Muller P., 2002, *Ten Carcinogens in Toronto*, ToxProbe Inc., Toronto, 7 pp.
- [11] Banco Central del Ecuador (BCE), 2004, http://www.portal.bce.fin.ec/vto_bueno/ComercioExterior.jsp, última actualización: 22 de julio del 2007.

- [12] Daza L., Gómez M., Palacios V., Tabares M., 2005, *Diagnostico Ambiental del Sector de Lavanderías en el Distrito Capital*, Bogota, 83 pp.
- [13] Blacker, C., Denbow R., Levine W., Nemsick K., and Polk R., 1995, *A Comparative Analysis of Perc Dry Cleaning and an Alternative Wet Cleaning Process*, <http://www.umich.edu/~nppcpub/resources/percexecsum.html>, última actualización: 18 de Agosto de 1998.
- [14] Halogenated Solvents Industry Alliance (HSIA), Inc., 2005, www.hsia.org, última actualización: 22 de Junio del 2005.
- [15] U.S. Geological Survey, 2006, *Volatile Organic Compounds in the Nation's Ground Water and Drinking-Water Supply Wells: Supporting Information*, http://water.usgs.gov/nawqa/vocs/national_assessment/report/chapter5.html, última modificación: 3 de Mayo del 2006.
- [16] Navarro Flores A., Morell A., Puigcercós M., 2001, *Saneamiento de Acuíferos Contaminados por Disolventes Halogenados*, Barcelona, 16 pp.
- [17] Occupational Safety & Health Administration (OSHA), 2005, *Tetrachloroethylene and Trichloroethylene: Organic Method #1001*, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1001/1001.html>, última modificación: 12 de abril del 2005
- [18] International Agency for Research on Cancer (IARC), 1995, *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, Vol. 63, Lyon, 39 pp.
- [19] Matheson L., Tratnyek P., 1994, *Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal*, *Environmental Science & Technology*, Vol. 28, No. 12, 2045-2053 pp.
- [20] Burris D. R., Campbells T. J., and Manoranjan V., 1995, Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System, *Environmental Science & Technology*, Vol. 20, No. 12, pp. 2850-2855.
- [21] Prentice G., 1991, "Electrochemical Engineering Principles", Prentice Hall, New Jersey, 296 pp.
- [22] Orth, W. S. and R. W. Gillham, 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe 0, *Environmental Science & Technology*. 30, pp. 66-71.
- [23] Wang K. J., and Farrell J., 2003, *Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, No. 17, pp. 3891-3896.

- [24] Arnold W., and Roberts L., 2000, *Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe (0) Particles*, Environmental Science & Technology, Vol. 34, pp.1794-1805.
- [25] Wade L.G., 1993, "Química Orgánica", Pearson Educación, México, 1312 pp.
- [26] Geigy Scientific Tables, "Physical Chemistry Composition of Blood, Hematology Somatomatric Data", Risa-Gegy, New Jersey, 359 pp.
- [27] Gómez, N., 2007, "Guía Vial del Ecuador", Ediguías Cía. Ltda., Ecuador, 40 pp.
- [28] Skoog D., West D., Holler J., and Crouch S., 2001, "Química Analítica", McGraw-Hill, México, 795 pp.
- [29] LaMotte, 2007, *Chloride Test Kit Direct Reading Titrator Method*, <http://www.lamotte.com/pages/common/pdf/instruct/4503dr01.pdf>, última actualización: Julio del 2007.
- [30] The Massachusetts Toxics Use Reduction Institute (TURI), 2006, *Five Chemicals Alternatives Assessment Study*, Junio, 460 pp.
- [31] Weiser T. and Thomé- Schmidt M.,. 1993, *Platinum-Group Minerals from the Santiago River, Esmeraldas Province, Ecuador*, Canadian Mineralogist, Vol. 31, pp. 61-73.

**ANEXO A
ANÁLISIS DE AGUA**

PARAMETROS	DESMINERALIZADA				DESTILADA		ESPECIFICACIÓN USP 25
	TANQUE PULMON	UL 500	VAPONICS	TV 1000	QV 2000		
Aspecto	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme		Liq. Transp., incol., inodo.
Conductividad	523	523	560	563	583		Max. 1.3 us/cm (life)
pH	6.8	5.5	6.8	6.0	5.9		5.0 - 7.0
Cloruros	Comple	Comple	Comple	Comple	Comple		Max 0.5 ppm
Sulfatos	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo		Negativo
Amoniaco	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo		Máx 0.3 ppm
Calcio	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo		Negativo
Dioxido de carbono	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo		Negativo
Solidos Totales	0	0	0	0	0		Max 10 ppm
Substancias oxidables	Comple	Comple	Comple	Comple	Comple		Maximo 0.2 ml KMnO4 0.1 N / 100 ml
Hierro (LIFE)	Comple	Comple	Comple	Comple	Comple		Max. 0.056 ppm
Silice (LIFE)	0	0	0	0	0		0 ppm

Observaciones: Reg. M. para 220 F. Chiriboga 2007-06-11

Fecha de entrada: 2007-06-11 Fecha de Salida: 11 JUN. 2007

ANALISTA E.C.C.B. Enma Chiriboga	SUPERVISOR Ana Ma. Davila	GARANTIA DE CALIDAD GARANTIA DE CALIDAD APROBADO Raquel Hinojosa
---	-------------------------------------	--

ANEXO B RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LA MUESTRA DE ARENA



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

Resultados de Análisis

Solicitante: Srta. Andrea Corral

Referencia: ST- 4237

Fecha: 18/03/08

Muestras recibidas: Una muestra sólida.

Resultados de análisis por difracción de rayos X

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en la muestra se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE, y el programa Diffrac plus para cualificación y cuantificación. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis.

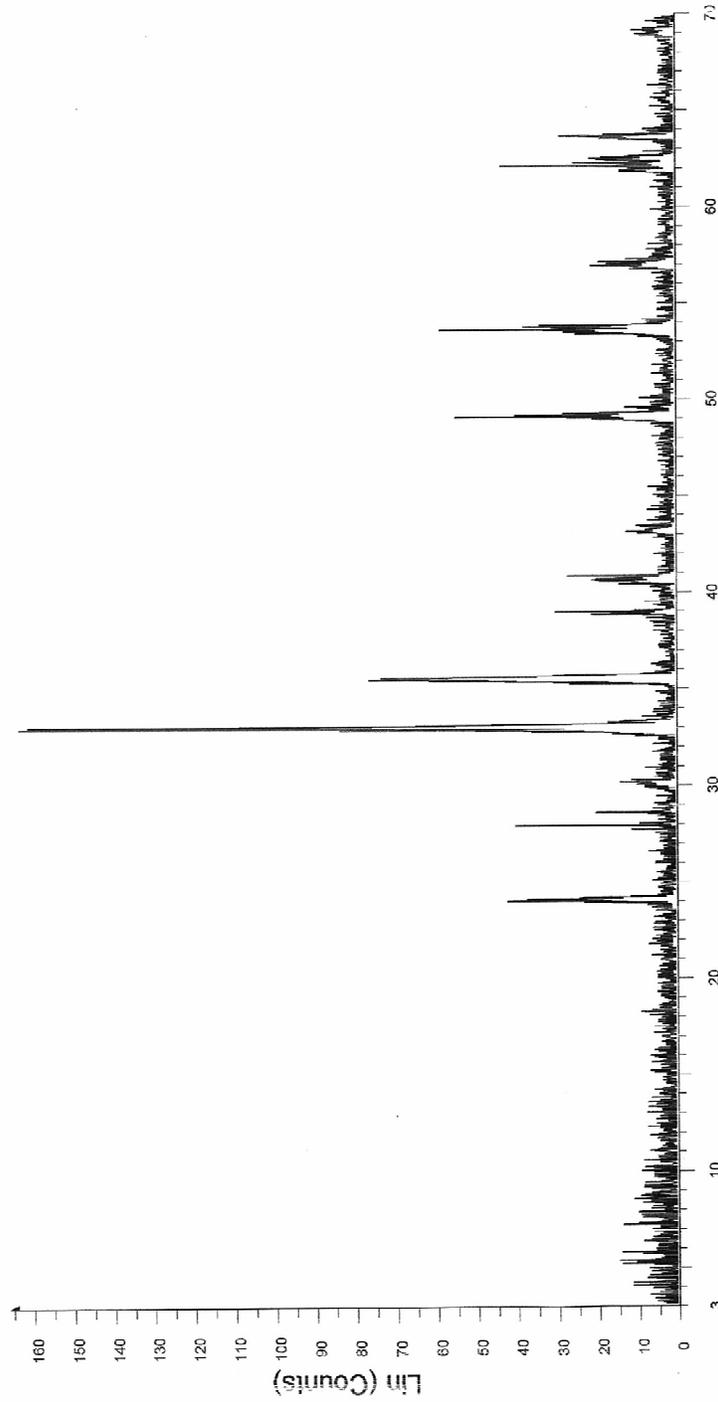
Material	Formula	Muestra Contenido (%)
Ilmenita	FeTiO_3	30.0
Hematina	Fe_2O_3	40.0
Magnetita	Fe_3O_4	20.0
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	9.0
Tenorita	CuO	1.0

Nota: El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida.


 Ing. Ernesto de la Torre
 Jefe de Departamento


 Ing. Alicia Guevara
 Responsable

MUESTRA ARENA NEGRA



2-Theta - Scale

MUESTRA ARENA NEGRA - File: RM-5056.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp: 25. °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-
Operators: Background 1.000, 1.000 | Import