



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

UNIDAD DE GESTIÓN DE POSTGRADO

**TEMA: “APLICACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA TIPO
FENTON ASISTIDA CON DETERGENTE PARA
TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON
PETRÓLEO”**

POR

LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL

Proyecto presentado como requisito parcial para la obtención del grado de:

MAGISTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL

AÑO

2013

CERTIFICACIÓN DEL DIRECTOR

Certifico que el presente trabajo de investigación titulado “APLICACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA TIPO FENTON ASISTIDA CON DETERGENTE PARA TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO” realizado en su totalidad por LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL ha sido guiado, revisado periódicamente y cumple con los requerimientos teóricos, metodológicos y técnicos establecidos por la ESPE.

Sangolquí, 30 de mayo de 2013

Dr. Vladimir Aguirre Yela

DIRECTOR

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL

DECLARO QUE:

El proyecto de grado denominado “APLICACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA TIPO FENTON ASISTIDA CON DETERGENTE PARA TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO”, ha sido desarrollado en base a una investigación exhaustiva respetando derechos intelectuales de terceros, conforme las citas que se incluyen el documento, cuyas fuentes se incorporan en la bibliografía

Consecuentemente este trabajo es de mi autoría

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance científico del proyecto de grado en mención

Sangolquí, 30 de mayo del 2013

Luis Alberto Villacreces Carvajal

AUTORIZACIÓN

Yo, LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL

Autorizo a la ESPE, la publicación en la Biblioteca Virtual de la Institución del trabajo “APLICACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA TIPO FENTON ASISTIDA CON DETERGENTE PARA TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO”, cuyo contenido, ideas y criterio son de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Sangolquí, 30 de mayo del 2013

Luis Alberto Villacreces Carvajal

DEDICATORIA

A mi esposa Erika, a mis hijos Luis Mateo y Joel Felipe, a mis padres.

Luis A. Villacreces Carvajal

AGRADECIMIENTO

A mi esposa Erika, por su infinito apoyo.

Al Dr. Vladimir Aguirre Y., Director de este proyecto.

A los compañeros del LABPAM de EP PETROECUADOR.

Luis A. Villacreces Carvajal

INDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICACIÓN DEL DIRECTOR	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
INDICE DE CONTENIDOS	vi
INDICE DE TABLAS	x
INDICE DE FIGURAS	xi
INDICE DE ANEXOS	xii
RESUMEN	xiii
SUMMARY	xiv
APLICACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA TIPO FENTON ASISTIDA CON DETERGENTE PARA TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO.....	xv
CAPITULO 1	1
ANTECEDENTES	1
CAPITULO 2	4
MARCO TEÓRICO	4
2.1. SUELOS EN LA AMAZONIA ECUATORIANA	4
2.2. REMEDIACIÓN Y COSTOS DE LIMPIEZA EN LA REGIÓN AMAZÓNICA ECUATORIANA	5

2.3. OXIDACION QUÍMICA TIPO FENTON COMO TÉCNICA DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS.....	7
2.3.1. GENERALIDADES Y QUÍMICA DE LA REACCIÓN.....	7
2.4. FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA Y EFECTIVIDAD DE LA OXIDACIÓN	9
2.4.1. REACCIONES NO PRODUCTIVAS COMPETITIVAS	9
2.4.2. MINERALIZACION DEL CONTAMINANTE Y FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS.....	10
2.4.3. MATERIA ORGÁNICA NATURAL.....	11
2.4.4. TEMPERATURA.....	12
2.4.5. FORMACIÓN DE GAS OXÍGENO.....	12
2.5. INTERACCIONES DEL OXIDANTE CON EL SUELO.....	13
2.5.1. TEXTURA DEL SUELO	13
2.5.2. IMPACTO SOBRE LA MOVILIDAD DE METALES	13
2.6. TRATABILIDAD DE HIDROCARBUROS DE PETRÓLEO	14
2.7. COMBINACIÓN DE LA OXIDACIÓN CON OTRAS TÉCNICAS PARA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS....	16
2.7.1. FENTON Y BIODEGRADACIÓN	16
+2.7.2. FENTON Y APLICACIÓN DE SURFACTANTE	17
2.7.3. INFLUENCIA DE LA TEXTURA DEL SUELO EN APLICACIÓN DE SURFACTANTE.....	19
2.7.4. FENTON Y OTRAS TÉCNICAS.....	19

CAPITULO 3	21
METODOLOGÍA.....	21
3.1. RECOLECCIÓN Y TIPO DE MUESTRAS.....	21
3.1.1. SITIO DE DESARROLLO DEL PROYECTO	21
3.1.2. MUESTRA DE PETRÓLEO CRUDO.....	22
3.2. RECOLECCIÓN, PREPARACIÓN Y CONTAMINACIÓN DEL SUELO..	22
3.3. EXTRACCIÓN Y MEDICIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE SUELOS.....	24
3.4. ANÁLISIS DE PETRÓLEO CRUDO.....	25
3.5. HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (TPHs).....	26
3.6. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS CROMATOGRAMA (GC-FID)	27
3.7. DETERMINACIÓN DE HAPs	28
3.8. OTRAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS	28
3.9. GRANULOMETRÍA Y TEXTURA	29
3.10. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICA	31
3.11. PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO.....	31
3.11.1. REACTIVOS	31
3.11.2. EXPERIMENTO EN COLUMNAS	32
3.11.3. EXPERIMENTO EN VIALES	33
3.11.4. EXPERIMENTO EN FRASCOS.....	34
3.12. DETERMINACIÓN ESATADÍSTICA DE LOS FACTORES QUE AFECTAN AL TRATAMIENTO.....	35

CAPITULO VI.....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1. CARACTERÍSTICAS DEL SUELO.....	36
4.1.1. TEXTURA Y GRANULOMETRÍA.....	36
4.1.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LOS SUELOS.....	37
4.2. CARACTERÍSTICAS DEL PETRÓLEO CRUDO.....	38
4.3. SUELO BASE PARA LA EXPERIMENTACIÓN.....	38
4.4. HIDROCARBUROS TOTALES LUEGO DE LA APLICACIÓN DE VARIANTES DE REACTIVO FENTON Y SURFACTANTE.....	39
4.4.1. EXPERIMENTO EN COLUMNAS	39
4.4.2. EXPERIMENTO EN VIALES	40
4.4.3. EXPERIMENTO EN FRASCOS BIETÁPICO.....	43
4.4.4. INFLUENCIA DE LA TEXTURA Y MATERIA ORGÁNICA	45
4.5. CAMBIO EN CROMATOGRAMA DE HAPs.	46
4.6. CAMBIO EN CONTEO DE MIROORGANISMOS TOTALES (HPC).....	47
4.7. CAMBIOS EN CROMATOGRAMA GC-FID.....	48
4.8. LIQUIDOS DE LAVADOS Y LIXIVIACIÓN	50
4.9. ESTIMACIÓN DE COSTOS Y TIEMPOS DE TRATAMIENTO	50
4.10. DETERMINACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS FACTORES PRINCIPALES QUE AFECTAN AL TRATAMIENTO.....	52
CAPITULO V:	54
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	54
5.1. CONCLUSIONES	54

5.2. RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	57
GLOSARIO.....	64

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Métodos de remediación. Tiempo y costos aproximados	7
Tabla 2: Propiedades de compuestos relacionados al reactivo Fenton.....	8
Tabla 3: Algunas especies reactivas en la reacción Fenton	8
Tabla 4: Potenciales de reducción de especies de reacción en sistemas de oxidación .8	
Tabla 5: Descripción y código de los suelos de la experimentación	23
Tabla 6: Descripción y código de los suelos de la experimentación	25
Tabla 7: Tamices ASTM.....	30
Tabla 8: Clasificación USDA para la textura de los suelos	30
Tabla 9: Descripción de los tratamientos y adiciones en el experimento	32
Tabla 10: ANOVA modelo factorial con tres factores sin replicación.....	35
Tabla 11: Textura inicial de los suelos para el experimento	36
Tabla 12: Granulometría de las muestras de suelo, luego del tratamiento.	37
Tabla 13: Resultados parámetros físico-químicos muestras de suelo	37
Tabla 14: Resultado propiedades físico-químicas muestra de petróleo.....	38
Tabla 15: Preparación de los suelos contaminados con petróleo	39
Tabla 16: Resultados de TPH luego de la contaminación y estabilización del material, % de pérdida por manipulación	39
Tabla 17: TPH, % remoción luego de los tratamientos, A, B, C, H ₂ O ₂ 5%	41
Tabla 18: TPH y % de remoción el experimento en viales Brij 35 y agua destilada.	42
Tabla 19: % remoción atribuible al surfactantes	42
Tabla 20: TPH y % remoción luego del tratamiento bietápico H ₂ O ₂ 15%	43

Tabla 21: HAPs y su remoción luego del tratamiento biotápico H ₂ O ₂ 15%	46
Tabla 22: Conteo de HPC efecto del tratamiento	48
Tabla 23: Rubros y cantidades empleadas para estimar costos de tratamiento.....	51
Tabla 24: Masa de hidrocarburos removida por Kg de suelo	51
Tabla 25: Estimación del costo de tratamiento por etapa	52
Tabla 26: Determinación del factor que afecta al tratamiento	53

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1: Mapa general suelos (1a) - Mapa hidrogeológico Ecuador (1b)	5
Fig. 2: Costos de remediación de piscinas con crudo	6
Fig. 3: Esquema propuesto de reacciones para intermedios reactivos formados por peróxido de hidrógeno cuando es catalizado por especies de hierro soluble.....	9
Fig. 4: Ubicación de la zona de recolección de muestras	21
Fig. 5: Secado de suelos mediante estufa de convección mecánica	24
Fig. 6: Digestión microondas para metales	24
Fig. 7: Determinación de metales equipo Perkin Elmer AA-400.....	25
Fig. 8: Determinación de °API	26
Fig. 9: Determinación de % BSW	26
Fig. 10: Determinación de % humedad.....	27
Fig. 11: Determinación del cromatograma en equipo GC-FID	28
Fig. 12: HPLC con doble detector	28
Fig. 13: Determinación de textura	29
Fig. 14: Triángulo de textura para clasificación de suelos.....	30
Fig. 15: Experimento en columnas	32
Fig. 16: Experimento en viales.....	33
Fig. 17: Experimento en frascos HDPE.....	34
Fig. 18: Experimento en viales.....	41

Fig. 19: Experimento en viales	42
Fig. 20: Remoción por etapas del experimento en frascos	44
Fig. 21: Comparación de la remoción entre etapas	44
Fig. 22: Cambios en cromatograma de HAPs (HPLC).....	47
Fig. 23: Cambios en conteo de microorganismos.....	48
Fig. 24: Cromatograma (GC-FID) de muestra contaminada antes del tratamiento (a) y luego del tratamiento (b)	49

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: CROMATOGRAMAS

ANEXO 2: EJEMPLO DE NOMOGRAMA

ANEXO 3: FOTOGRAFÍAS

RESUMEN

En la amazonía ecuatoriana existe suelo contaminado con hidrocarburo que requiere limpieza; Se aplicó en laboratorio la reacción de Fenton - oxidación química catalizada (H_2O_2/Fe)- como opción para disminuir tiempos de tratamiento. Se recolectaron 3 muestras de suelo limpio de diferente textura y 2 muestras contaminadas. Las muestras de suelo limpio fueron contaminadas con petróleo. Se obtuvo concentraciones aproximadas de 5000 mg kg^{-1} y 15000 mg kg^{-1} . Todas las muestras fueron sometidas a concentraciones de H_2O_2 , 5% y 15% con surfactante aniónico (Brij-35) al 1%. Se experimentó en columnas de vidrio, viales de vidrio y frascos de HDPE. Se determinó la influencia de la adición de ácido cítrico para bajar el pH o como quelante y de la adición de Fe^{2+} como catalizador. Se obtuvo remociones (como TPHs) entre 0 al 72 % en la primera etapa y entre el 21 al 90 % en un proceso biotápico. La remoción atribuible al surfactante es 25 al 70% del total. Se determinó de manera estadística y experimental que la textura del suelo y la materia orgánica son los factores de influencia principales. En suelos arenosos hay mayores mortalidades de microorganismos totales frente al tratamiento, sin embargo, no existió esterilización. Existe remoción de HAPs totales; se afectaron benz(a) antraceno, dibenzo (a, h) antraceno y criseno. Los cromatogramas GC-FID indican afinidad por hidrocarburos $\leq C_{17}$. El costo es alto, sin embargo la ventaja principal es la velocidad. Puede requerirse de varias etapas de aplicación para llegar a los límites permisibles. La relación de aplicación fue 90:1 H_2O_2 : hidrocarburo.

Palabras clave: Fenton, suelo, hidrocarburos, contaminación, limpieza.

SUMMARY

In the Ecuadorian Amazon there is hydrocarbon contaminated soil which requires cleaning. It was applied in laboratory Fenton reaction – catalized chemical oxidation (H_2O_2/Fe) - as an option to reduce treatment times. So, were collected three clean soils with different texture, and two actually contaminated soils. Soil samples were contaminated with crude oil. It was obtained concentrate ons of approximately 5000 mg kg^{-1} and 15000 mg kg^{-1} . The samples were subjected to two concentrations of hydrogen peroxide, 5% and 15%, and anionic surfactant (Brij-35) at 1%. The experiment was performed on glass columns, glass vials and HDPE bottles. It was determined the influence of the addition of citric acid to lower the pH or as chelator, and the addition of Fe^{2+} as catalyst. TPH removal was obtained between 0 to 72% in the first stage and from 21 to 90% in a two stage process. The removal of the surfactant is from 25 to 70% of the total. It was determined by statistical and experimental analysis that the soil texture and organic matter content are the mean factors. Sandy soil after treatment shows more mortality without sterilization. There was removal of PAHs, the affected compounds were: benz(a)anthracene, dibenzo(a,h)anthracene and chrysene. The GC-FID chromatogram indicates affinity for carbon hydrocarbons below C_{17} . The implementation cost is high, but the main advantage is the time of treatment. It could be required several stages of implementation to reach the legal allowable limits. The ratio of hydrocarbon against hydrogen peroxide application is 90 to 1.

Keywords: Fenton, soil, hydrocarbons, contamination, remediation.

APLICACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA TIPO FENTON ASISTIDA CON DETERGENTE PARA TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO

Texaco encontró en Ecuador petróleo en cantidades comerciales en 1967; años más tarde y hasta 1990, extrajo más de 1,300 millones de barriles de petróleo (DNH, 2000).

Sin embargo, por la tecnología implementada, la concepción ambiental de la empresa para la época y la falta de regulaciones ambientales, se vertió al ambiente casi 380 millones de barriles de agua de formación, se quemaron cerca de 230 millones de pies cúbicos de gas (DNH, 2000), se dejaron cerca de 1000 piscinas de desechos petroleros y se produjeron cientos de derrames de diferente magnitud (Pallares & Yépez, 1999); (Bejarano, 2003), que no se remediaron en su momento.

Luego, la operación de la empresa estatal, tuvo en los primeros años, similares características, pues heredó de Texaco la tecnología y los conceptos en material ambiental, por lo que la contaminación siguió hasta varios años después, incluso luego que se publicaron las primeras leyes ambientales y se incrementó la preocupación de las comunidades; al mismo tiempo, la industria empezó a elevar los niveles de cuidado al ambiente.

Por otro lado, el transporte de crudo por medio de oleoductos, también ha afectado al ambiente, pues ha vertido más de 16 millones de galones de petróleo en

todos los años de su operación. Sin embargo de lo expuesto y de que la tecnología ha mejorado, siempre incidentes ambientales pueden ocurrir y ocurren, ya sea por fatiga de material, negligencia, sabotaje o accidentes.

En junio de 1990, Petroecuador empezó el proceso asumir todas las operaciones petroleras de Texaco en Ecuador, un proceso que duraría dos años. En julio de 1992, Petroecuador había oficialmente asumido el control total de las operaciones

Petroecuador heredó la deficiente infraestructura y tecnología de Texaco por lo que la mismas operaciones con menoscabo ambiental continuaron por varios años más. De acuerdo a informes periciales dentro del juicio a Chevron-Texaco, los datos del mismo Petroecuador indican que dicha empresa es responsable de un total de 801 derrames entre 1990 y 2004, con un volumen total de derrames de 1,9 millones de galones de crudo.

La EP PETROECUADOR, indica en su Informe de Actividades del año 2011, 1.342 pasivos ambientales identificados, producto de 40 años de operaciones hidrocarburíferas, sin embargo luego de actualizar datos para el 2012, se estima que en la Región Ambiental Amazónica, solamente en las áreas pertenecientes a su operación existen alrededor de 400 mil metros cúbicos de suelo contaminado acopiado en plataformas, y alrededor de 2000 pasivos, fruto de operaciones anteriores y propias, que esperan actividades de remediación. Se ha estimado además que, el tiempo de remediación al ritmo actual, podría llevar al menos 15 años de trabajo continuo (GSSA-EPP, 2012).

PETROPRODUCCIÓN por varios años contrató la limpieza de pasivos con empresas privadas, las cuales principalmente utilizaron el lavado de suelos con detergente, como técnica de remediación, en el caso de derrames y adicionalmente la inmovilización en el caso de piscinas. Luego se formó en el año 2005, el denominado Proyecto de Eliminación de Piscinas en el Distrito Amazónico (PEPDA), entonces, el estado empezó a asumir estas actividades por medio de la empresa estatal de producción petrolera.

La EP PETROECUADOR, cumpliendo la obligación constitucional del estado de proporcionar un ambiente libre de contaminación ha establecido un plan de eliminación de estos focos de contaminación, procediendo, entre otras actividades al retiro de miles de metros cúbicos de suelo contaminado desde piscinas y derrames, para ponerlos en proceso de remediación en varias plataformas, establecidas para este efecto

De tal modo, existe una gran cantidad de material que espera su adecuado tratamiento y disposición final. Esta actividad por un lado, ha eliminado un foco de contaminación de sitios con población o conflictos adyacentes, pero por otro, ha movilizado el problema a otro sitio.

El proceso de remediación y limpieza de los pasivos ambientales se basa en técnicas mecánicas, biotecnológicas y microbiológicas enmarcadas en ocho etapas, y puede tardar entre 7-10 meses, según el grado de contaminación, la disponibilidad de maquinaria, las condiciones climáticas, entre otros factores (VAS, 2008).

Uno de los principales problemas asociados a la remediación ambiental es el tiempo de remediación y la capacidad de llegar a niveles exigidos por la ley ambiental vigente. La oxidación química es una técnica que no ha sido muy extendida en su aplicación para la limpieza de suelos contaminados en la región amazónica ecuatoriana.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Las técnicas de remediación aplicadas en la eliminación de pasivos ambientales en la región amazónica ecuatoriana, van desde el lavado de suelos con o sin uso de surfactantes hasta la bioaumentación. Sin embargo, hasta el momento, no se ha contemplado seriamente, la oxidación química como técnica de aplicación extensiva. La oxidación química agresiva o parcial podría aminorar los tiempos empleados en los procesos o funcionar como coadyuvante en las etapas de limpieza.

Bajo este contexto, se propone en este proyecto, realizar una investigación a nivel de laboratorio de la aplicación de la técnica de oxidación química catalizada sobre suelos típicos de la región amazónica contaminados ex profeso y sobre muestras de suelos reales contaminados obtenidos de plataformas o sitios de tratamiento. Además se aplicará surfactante para mejorar la posible eficiencia del oxidante sobre el suelo.

Este estudio espera aportar una solución alternativa con una aceptable velocidad de descontaminación y a un precio razonable, para mejorar los rendimientos del proceso de limpieza de pasivos ambientales en la zona oriental del Ecuador, en donde se produce la mayor producción petrolera.

El objetivo general de la investigación es evaluar la efectividad de la oxidación química mediante reactivo tipo Fenton (H_2O_2 -Fe), asistida por surfactante

no iónico (Brij-35), a escala de laboratorio en diferentes suelos amazónicos contaminados con hidrocarburos de petróleo.

Los objetivos específicos son:

- Determinar las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo que puedan influenciar en los resultados obtenidos.
- Evaluar la capacidad de oxidación química del peróxido de hidrógeno sobre el hidrocarburo y posterior adición de surfactante, en diferentes suelos y condiciones, a nivel de laboratorio.
- Determinar la necesidad de la adición de ácidos, quelantes y/o estabilizantes para la reacción.
- Determinar el porcentaje de remoción, en base a los resultados obtenidos entre las concentraciones iniciales del suelo contaminado y las concentraciones finales, posterior al tratamiento realizado.
- Estimar el costo general aproximado del tratamiento por metro cúbico de suelo.

Este estudio pretende obtener:

- Reportes de análisis del cambio de concentración de TPHs (Hidrocarburos totales de petróleo), HAPs (Hidrocarburos aromáticos policíclicos), del suelo contaminado sometido al tratamiento propuesto.
- Obtener cromatogramas que indiquen el cambio en la respuesta que presenta el contaminante debido a la aplicación del tratamiento propuesto.

- Reporte de la caracterización y cambios en cuanto a propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo que se someterá al tratamiento oxidativo. Las propiedades medidas serán: pH, conductividad eléctrica, textura, materia orgánica, hierro, microorganismos totales, metales traza.
- Análisis de las condiciones de la experimentación: concentraciones de oxidante, detergente, adición de quelato, tiempo de reacción, etc.
- Estimar el costo para aplicación a escala real de este procedimiento.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. SUELOS EN LA AMAZONIA ECUATORIANA

La cobertura edafológica de la Región Amazónica Ecuatoriana (RAE) en donde se desarrolla la actividad petrolera, en su mayoría, corresponde a suelos arcillosos rojos de colinas periandinas y suelos francos (Custode & Sourdat, 1986). Los suelos arcillosos tienen una mayor retención de los iones intercambiables por lo tanto son más resistentes a la percolación, son de color rojo y caoliníticos, en donde el hierro es el elemento que mayor influencia ejerce sobre el color y está presente en forma de óxido o hidróxido. El pH puede llegar a ser ácido, siendo el hierro más soluble en suelos con pH inferiores a 5. Existen igualmente en las zonas de las corrientes de agua y alledañas predominancia del suelo arenoso, promovido por el arrastre de fracciones más livianas.

De acuerdo al mapa general de suelos del Ecuador 1:1'000.000 (Mejía-CLIRSEN-IGM, 1986), los suelos de la zona de estudio corresponden en su mayoría a suelos caoliníticos, arcillosos, compactos, poco permeables, mal drenados, muy desaturados en bases y lixiviados, baja fertilidad, pH ácido (Distropepts) y a saturados permanentes con agua grises y de origen sedimentario (Tropaquepts), ver la Figura 1a.

De acuerdo al mapa hidrogeológica del Ecuador 1:1'000.000 (PETROECUADOR-UIDT-SIGAGRO, 2005), la región tiene permeabilidad baja a alta, ver la Figura 1b.

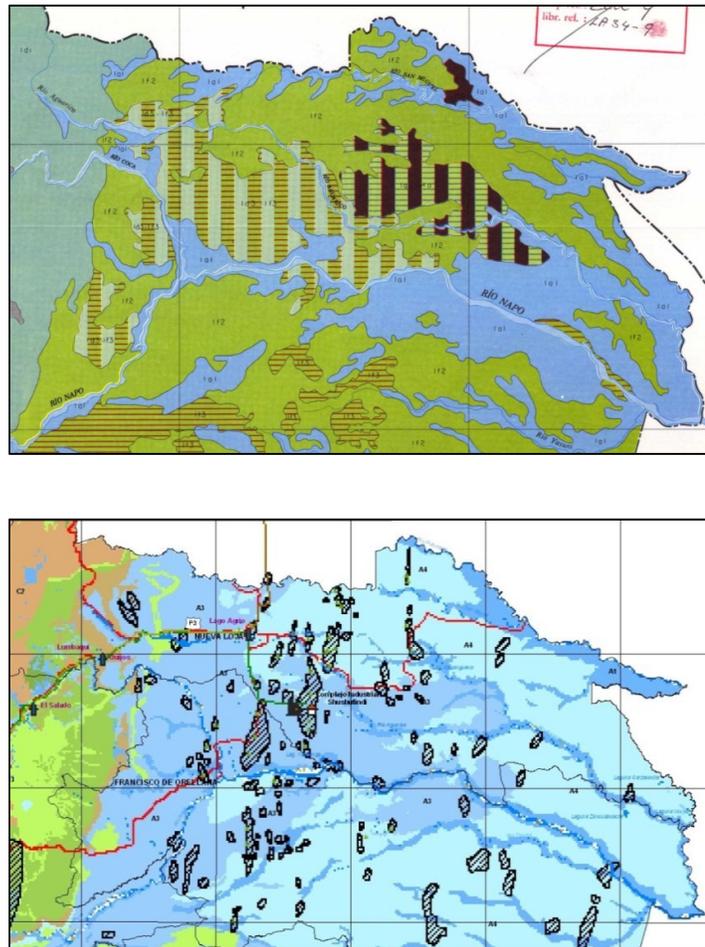


Fig. 1: Mapa general suelos (1a) - Mapa hidrogeológico Ecuador (1b)

2.2. REMEDIACIÓN Y COSTOS DE LIMPIEZA EN LA REGIÓN AMAZÓNICA ECUATORIANA

El proceso más ampliamente usado para remediación de suelos contaminado por hidrocarburos de petróleo, en la región amazónica nororiental, en las primeras etapas, es el lavado con agua, ya sea a presión, con aplicación de calor, con ayuda de surfactantes o con combinaciones de estos y otros elementos (PEPDA, 2005) (PECS-IECONTSA, 2001), luego las biopilas y landfarming son el tratamiento biológico secundario. Se usa además la bioaumentación para potenciar y acelerar los procesos.

También se ha empleado la estabilización mediante el uso de puzolánicos, cal, cemento (TEXPET, 2000) (PECS-IECONSA, 2001), la desorción térmica en menor escala para fabricación de ladrillos con residuos petroleros (CELTEL, 2007). Existen registros de la aplicación de gel de agua oxigenada en menor cantidad (BIOAMBIENTAL, 2005).

En cuanto a costos de remediación de acuerdo a PEPDA en Freire (2008) para 104 m³ de la piscina SSF 17.1, el costo es de aproximadamente unos 48 USD por m³. De acuerdo a un estudio hecho por Cabrera (2007), de los costos de limpieza por metro cúbico en los diferentes proyectos de remediación, convertidos a valor actual, van desde 163 USD hasta 828 USD (Figura 2).

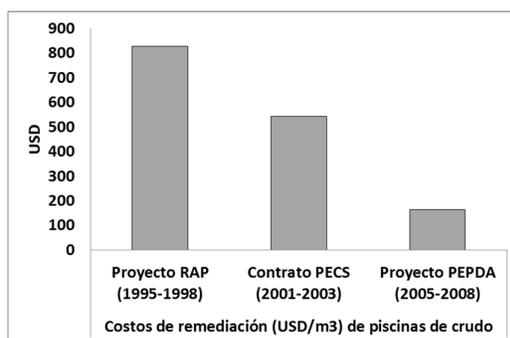


Fig. 2: Costos de remediación de piscinas con crudo

En otros documentos de empresas contratista privadas de remediación en la denominada: “Lista Pública de Precios” con PETROPRODUCCIÓN (Unidad de Protección Ambiental, UPA, 2005) se reportó costos entre 29 a 72 USD por m³.

Toledo (2009), cita un cuadro comparativo de técnicas de remediación que indica tiempo de ejecución y costo de la remediación y puede ser resumido en la Tabla 1 siguiente. Es importante resaltar que estos costos son netamente de limpieza no incluyen reparación, rehabilitación o compensación ambiental.

Tabla 1: Métodos de remediación. Tiempo y costos aproximados

Método de remediación	Tiempo	Costo por m³
Extracción por fluidos	2 a 6 meses	238 USD
Tratamiento electroquímico	semanas a 8 meses	350 USD
Inyección de aire	2 meses	25 USD
Lavado de suelo	4 meses	35 USD
Fitorremediación	> 6 meses	120 USD
Biorremediación	> 6 meses	150 USD
Solidificación / Estabilización	horas a semanas	110 USD

2.3. OXIDACION QUÍMICA TIPO FENTON COMO TÉCNICA DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS

2.3.1. GENERALIDADES Y QUÍMICA DE LA REACCIÓN

Hace más de 100 años (1894), H.J.H. Fenton reportó que el ion Fe^{2+} promovió fuertemente la oxidación del ácido málico con peróxido de hidrógeno. La combinación de H_2O_2 y sales de Fe (II) se denominó desde entonces “reacción Fenton”, el cual es un oxidante eficaz para una amplia variedad de sustratos orgánicos (Peyton, Holm, & Shim, 2006). La reacción Fenton se ha empleado cada vez más en remediación ambiental en las últimas décadas. Se conoce además, que los radicales hidroxilos, $OH\cdot$ reaccionan muy rápidamente con los compuestos aromáticos (Ming-Ching, 1998). La química de las reacciones del peróxido de hidrógeno es compleja, se incluyen reacciones en cadena de radicales libres con pasos de propagación y término, secuestro de radicales, oxidación de contaminantes orgánicos, competencia y reacciones no productivas. Debido a que el peróxido de hidrógeno es un oxidante muy reactivo y de consumo rápido, se ha intentado

estabilizarlo para promover su liberación y transporte. A continuación se indican, en las Tablas 2, 3, 4 y Figura 3, algunas propiedades físicas y químicas de las especies involucradas y las reacciones que se producen.

Tabla 2: Propiedades de compuestos relacionados al reactivo Fenton

Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Estado Físico	Solubilidad en agua
H ₂ O ₂	34	1,11 (sol. 30%)	líquido	miscible
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278	1,895	sólido	30%

Tabla 3: Algunas especies reactivas en la reacción Fenton

Especie	Fórmula	E° (V)	pH en donde predomina	Función
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	1,776	< 11,6	Ox F, Red D
Radical hidroxilo	OH•	2,59	< 11,9	Ox F
Anión superóxido	O ₂ • ⁻	- 0,33	> 4,8	Red D
Radical perhidroxilo	HO ₂ •	1,495	< 4,8	Ox F
Anión hidroperóxido	HO ₂ ⁻	0,878	> 11,6	Ox D, Red D
Ion ferril	FeO ₂ ⁺	desconocido	desconocido	Ox F
Electrones solvatados	e ⁻ _(aq)	-2,77	> 7,85	Red F
Oxígeno singlete	¹ O ₂	no aplicable	desconocido	Diels-Alder / Ene
Oxígeno triplete (atm.)	O ₂	1,23	cualquiera	Ox D

Ox: oxidante; Red: reductor, F: fuerte; D débil

Tabla 4: Potenciales de reducción de especies de reacción en sistemas de oxidación

Reacción	E° (V vs NHE)	Rango de pH
$H_2O + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,776	Acido
$HO_2^- + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 3OH^-$	0,878	Alcalino
$OH \cdot + H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	2,59	Ácido
$OH \cdot + e^- \leftrightarrow OH^-$	1,64	Alcalino
$HO_2 \cdot + H^+ + e^- \leftrightarrow 2H_2O_2$	1,495	Ácido
$O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^- \cdot$	-0,33	Alcalino

Las reacciones de catálisis del peróxido de hidrógeno y el esquema propuesto son:

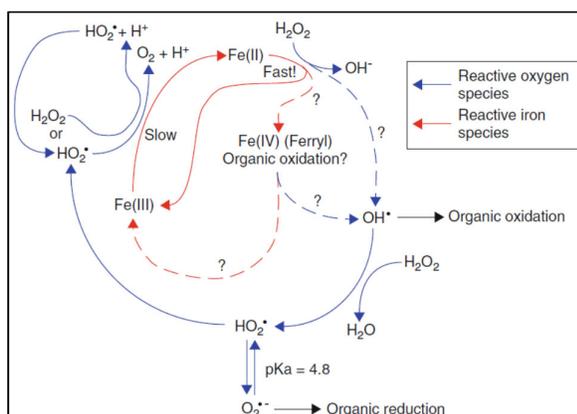
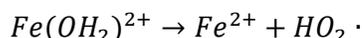
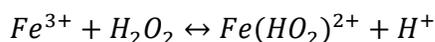
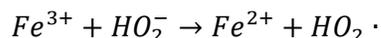
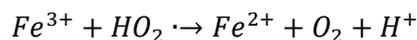
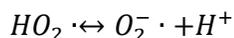
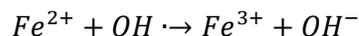
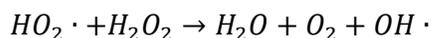
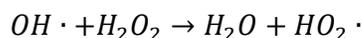
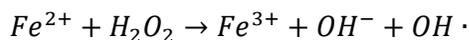


Fig. 3: Esquema propuesto de reacciones para intermedios reactivos formados por peróxido de hidrógeno cuando es catalizado por especies de hierro soluble

2.4. FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA Y EFECTIVIDAD DE LA OXIDACIÓN

2.4.1. REACCIONES NO PRODUCTIVAS COMPETITIVAS

Las reacciones no productivas compiten con los contaminantes orgánicos por el oxidante. En algunas situaciones la degradación del contaminante puede detenerse o cesar. Estas reacciones se denominaron reacciones de secuestro o competitivas y son provocadas por solutos inorgánicos que “compiten” con el contaminante por el

radical hidroxilo, $\text{OH}\cdot$. Algunas de estas especies son: carbonato y bicarbonato, cloruros, sulfatos, el mismo peróxido de hidrógeno, nitrato y perclorato (solo en ciertas condiciones), enzimas biológicas (catalasa, peroxidasa). (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Torrades, Pérez, Mansilla, & Peral (2003) señala que concentraciones bajas de reactivo de Fenton parecen afectar la oxidación debido a reacciones competitivas de H_2O_2 y Fe (II) con el radical $\text{OH}\cdot$. Deng, Rosario, & Ma (2012) evidenció que el ion nitrato no tuvo grandes efectos en la remoción, sin embargo, los iones sulfato y cloruro (especialmente), inhibieron la oxidación Fenton por secuestro de $\text{OH}\cdot$ y por competición con H_2O_2 para formar complejos de Fe (III) , por tanto, se previene la regeneración de Fe (II) desde la reducción de Fe (III) .

2.4.2. MINERALIZACION DEL CONTAMINANTE Y FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS

Las reacciones de oxidación producen intermedios que atacan y degradan los contaminantes orgánicos produciendo al final: CO_2 , H_2O y sales, pero no siempre es el caso. Si el oxidante o los radicales son reactivos limitantes o si el producto intermedio es menos susceptible a la degradación oxidativa, entonces la mineralización puede ser incompleta y ciertos intermedios permanecen luego del tratamiento. A menudo estos compuestos contienen anillos aromáticos y cadenas alifáticas largas. Es común observar ácidos carboxílicos, (fórmico, oxálico, acético) que son tóxicos a los organismos, pero degradables. Se han notado cambios en el pH por la formación ácida, pero el tampón del suelo, si está presente, puede prevenir cambios grandes. (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Tsai & Surampalli (2009), luego del proceso de oxidación Fenton con un aplicación previa de surfactante biodegradable, observó compuestos que contenían grupos carboxílicos con pesos moleculares similares a sus precedentes. Muestras de suelo arenoso contaminado con crudo liviano, al tratarse con proceso Fenton se observó que PAHs de 4 anillos fueron degradados a contrapartes de tres anillos en los rangos de pH ácido, neutro y básico. (Ojinnaka, Osuji, & Achugasim, 2011).

2.4.3. MATERIA ORGÁNICA NATURAL

De acuerdo a Siegrist, Crimi, & Simpkin (2011), la materia orgánica natural (NOM) es una mezcla de materiales orgánicos descritos como humus, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y otros compuesto fenólicos y de hidroquinona. La función de la materia orgánica natural (NOM) también referida como materia orgánica del suelo puede abarcar lo siguiente:

- Servir como adsorbente para el compuesto objetivo y haciéndolo menos disponible en solución para el tratamiento.
- Enlazarse con el hierro y otros reactantes inorgánicos.
- Servir como un aceptor o donador de electrones.
- Ser transportadora de electrones
- Secuestrar radicales.

El H_2O_2 es inestable en el suelo y se descompone de forma rápida por reacción con los componentes naturales del suelo como la materia orgánica, generando O_2 y H_2O . Este consumo improductivo del H_2O_2 hace que la concentración del oxidante disminuya drásticamente. (Iglesias, Romero, & López, 2011).

La presencia de materia orgánica natural afecta negativamente a la posibilidad de tratamiento por la retención de los contaminantes o del reactivo Fenton en la matriz orgánica. (Lozano & Rovira, 2003).

2.4.4. TEMPERATURA

Las reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno son exotérmicas y pueden elevar la temperatura del material en tratamiento. Este incremento en temperatura se debe a la descomposición del H_2O_2 y puede o no mejorar las velocidades de degradación. La subida de temperatura puede acelerar la oxidación de los contaminantes que son más lentos de reaccionar y menos solubles a temperaturas ambiente. Sin embargo altas temperaturas pueden también acelerar la descomposición del H_2O_2 , reduciendo la persistencia. Otros procesos físicos y químicos pueden también cambiar la temperatura, tales como la solubilidad, formación de azeótropos con líquidos de fase no acuosa (NAPLs) y reacciones de descomposición (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

2.4.5. FORMACIÓN DE GAS OXÍGENO

El H_2O_2 es aproximadamente 94% de oxígeno en peso y puede, por lo tanto, ser un subproducto importante. El O_2 puede formarse de las reacciones de H_2O_2 con minerales inorgánicos, tales como la goetita y la pirolusita, también con enzimas biológicas, como la catalasa. El oxígeno pasará a formar parte de la fase gaseosa. La evolución de oxígeno se incrementa con el pH, así como con la concentración de goetita. El uso de fosfato como estabilizador reduce la evolución de oxígeno. La formación de O_2 puede provocar la movilización de VOCs pero también un aumento de riesgo por las mezclas inflamables que pueden formarse. Además, puede provocar

desplazamiento del espacio de poro por gas y reducir temporalmente la permeabilidad del suelo (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

2.5. INTERACCIONES DEL OXIDANTE CON EL SUELO

2.5.1. TEXTURA DEL SUELO

La textura del suelo tiene un efecto muy significativo y complejo en la velocidad de descomposición. Suelos medianamente limosos o limo arenosos exhiben velocidades mayores, lo que indica correlación entre tamaño de grano y actividad catalítica; intuitivamente se pensaría que más fino el grano, mayor área superficial y mayor superficie catalítica, sin embargo el efecto es más complejo. Podría suponerse que suelos arcillosos y limo arcillosos tendrían mayor superficie pero en resultados no es así, quizás parecería depender más de los minerales parentales que los formaron (con menor actividad catalítica intrínseca). Por otro lado, la textura no puede ser controlada en aplicaciones de campo. (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Los suelos de textura gruesa en aplicaciones de oxidación presentan los mejores resultados sobre los suelos de texturas finas (Jung, Sohn, Neppolian, & Choi, 2008). En otro experimento, se observó un 20% de degradación en suelos limo-arcilloso y un 80% en suelo limoso en las mismas condiciones. (Villa, Trovó, & Pupo, 2010).

2.5.2. IMPACTO SOBRE LA MOVILIDAD DE METALES

De acuerdo a Siegrist, Crimi, & Simpkin (2011), los mecanismos por los cuales puede afectarse la movilidad y toxicidad de los metales son: a) el cambio del

estado de oxidación b) degradación de los metales de la materia orgánica, c) el uso de ajustes de pH, quelantes y/o estabilizantes. La extensión de la solubilización, toxicidad y movilidad depende principalmente del metal, esquema de tratamiento y condiciones químicas del medio poroso. Sin embargo, el entendimiento del destino final de los metales durante el tratamiento Fenton es aún incompleto.

Monahan, Teel, & Watts (2005) estudió el desplazamiento de cadmio, cobre, plomo, níquel y zinc sorbidos sobre caolinita durante el tratamiento de suelos con el reactivo modificado de Fenton, con variantes en las concentraciones de H_2O_2 , hierro como catalizador y con quelato; encontró que las reacciones de Fenton desplazaron cantidades importantes de Zn, Cd, Cu, Pb, además concluyó que manteniendo baja la concentración de H_2O_2 no se liberan metales en concentraciones detectables. Teel, Vaughan, & Watts (2008) determinó que a pH ácido (3) la liberación de cadmio en cuatro matrices sorbentes es mayor que a pH neutro y además proporcional al contenido de carbono orgánico del suelo. Bennedensen (2012), investigó la movilización de 9 metales en suelos contaminados durante el tratamiento con Fenton modificado y encontró una movilización importante de Cu y Pb al agua; también se observó movilización para Fe, As, Mn, Ni, Zn, Mg; no encontró evidencia para afirmar que el uso de agentes quelantes incremente la movilidad de los metales.

2.6. TRATABILIDAD DE HIDROCARBUROS DE PETRÓLEO

En el tratamiento de hidrocarburos de petróleo, la degradación de las fracciones aromáticas sucede más rápidamente que la de las fracciones alifáticas. Esto no es sorprendente dada la afinidad del radical hidroxilo, $OH\bullet$, por atacar a los anillos aromáticos ricos en electrones. Esto es una ventaja debido a que la mayoría

de la toxicidad de los derrames de petróleo se asocia con la fracción aromática. Los compuestos de bajo número de carbonos también son más rápidamente degradados que los de alto número de carbono, debido en parte a su baja solubilidad y fuerte tendencia a sorberse en el suelo de los últimos. La reducción de TPH se logra, entonces, dependiendo del tipo de combustible y generalmente no se llega a una degradación completa. Se deben considerar subproductos que puedan producirse de la degradación tales como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, estos productos intermedios pueden presentar propiedades surfactantes y son susceptibles de oxidación posterior (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Ershadi, Ebadi, Ershadi, & Rabani (2011) verificó la degradación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en suelo arcilloso con 5000 mg Kg⁻¹ de concentración, usando hierro nano zero-valente como fuente de Fe²⁺ obteniendo una remoción de 91%. Mahmoud, Achari, Xu, & Joshi (2003) obtuvo una degradación del 70% cuando 5 g suelo limo arenoso contaminado con diésel (5000 mg Kg⁻¹) se trató con 60 ml de H₂O₂ al 20%.

Millioli, Freire, & Cammalota (2002) reporta remoción de hidrocarburo de hasta el 97% luego de la reacción de Fenton, al aplicarlo sobre arena contaminada con 32 g Kg⁻¹ de petróleo. Peters, Wong, & Agar (2001) trató arena contaminada con gasolina y obtuvo reducciones importantes con combinaciones diferentes de hierro y H₂O₂.

Se comparó varios procesos físico-químicos de tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburo obteniendo el mejor resultado (41%) con reactivo Fenton, mejorando el rendimiento cuando lo combinó técnicas tales como

bioremediación (80% remoción). En un experimento en columna logró la remediación de suelo arenoso y limoso contaminado con alquil bencenos lineales. Tsai & Surampalli (2009) concluyó que las técnicas de remediación empleadas actualmente mejoran la eficiencia de remoción de hidrocarburos en suelo sin afectar proceso de bioremediación subsecuentes, logrando entre 95 a 69% en algunos casos. Villa, Trovó, & Pupo (2010) describe la utilización del proceso Fenton para degradar suelo contaminado con diésel con remociones de hasta el 87% variando la dosificación de H_2O_2 y hierro soluble, además del número de adiciones de los reactivos. Xu, Achari, Mahmoud, & Joshi (2002), presenta resultados de una investigación de laboratorio en el cual logra una remoción de hasta el 63% de orgánicos en el rango del diésel en suelo arcilloso limoso (concentración inicial 5000 mg Kg^{-1}).

Ming (1998) observó que al tratar suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo, correr una secuencia de aplicaciones de reacciones Fenton es más efectivo que una aplicación simple.

2.7. COMBINACIÓN DE LA OXIDACIÓN CON OTRAS TÉCNICAS PARA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS.

2.7.1. FENTON Y BIODEGRADACIÓN

La aplicación de la oxidación química en combinación con otras técnicas puede resultar en un mejor beneficio que la aplicación de la técnica sola. La técnica que más se combina con la oxidación química de suelos es la bioaumentación y la

atenuación natural. La aplicación de oxidantes, puede temporalmente disminuir la abundancia microbiana aerobia y anaerobia, la diversidad, sin embargo, se recupera con el tiempo. (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Demasiado H_2O_2 retarda el tratamiento biológico subsecuente y da como resultado una remoción pobre debido a que las reacciones exotérmicas de Fenton a altas concentraciones de H_2O_2 pueden destruir la microbiota nativa en el suelo contaminado y llevar a una no deseada esterilización. (Xu, Xin, Huang, & Chang, 2011).

2.7.2. FENTON Y APLICACIÓN DE SURFACTANTE

La oxidación química combinada con surfactantes o cosolventes puede aumentar la remoción de contaminantes, aunque la compatibilidad química de los agentes de remediación debe ser tomada en cuenta. (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

De acuerdo a Wick, Haus, Sukkariyah, Haering, & Daniels (2011), compuestos tales como surfactantes (y biosurfactantes), ciclodextrinas (oligosacáridos capaces de formar complejos con moléculas hidrofóbicas) y aceite vegetal (solvente económico y amigable al ambiente) pueden ser usados para aumentar la solubilidad de hidrocarburos (PAH). Un parámetro importante es la concentración crítica micelar (CMC), la cual depende de la temperatura, fuerza iónica y química. Cita a Mulligan *et al* (2001), para afirmar que los suelos finos reducen la eficiencia de los surfactantes y a Rodríguez Cruz *et al* (2005), para afirmar que el contenido de materia orgánica y la mineralogía de la arcilla afectan el rendimiento pero dependiendo del surfactante usado. Algunos de los efectos

negativos de los surfactantes pueden deberse a la toxicidad a los microorganismos que impiden el acceso de las bacterias por medio del secuestro de los orgánicos solubilizados micelares o por la biodegradación preferencial por el surfactante antes que por el contaminante. Cita nuevamente a Mulligan *et al* (2001) para decir que los surfactantes aniones y no iónicos son los más usados en remediación porque se sorben menos en las superficie del suelo. Los surfactantes no iónicos son ventajosos también porque tienen una concentración crítica micelar baja, alta solubilidad en agua fría y baja toxicidad microbiana. La adición de biosurfactantes es una de las formas alternativas a los químicos para el problema de la toxicidad.

Las soluciones de surfactante pueden aumentar la solubilidad de los compuestos hidrofóbicos. Ming-Ching (1998) utilizó 6 surfactantes (4 no iónicos: Brij 30, Triton X-100, Tergitol NP-10, e Igepal CA-720; uno aniónico: Sodio Dodecil Sulfato, SDS; y uno catiónico: Hexadecil Trimetil Amonio bromuro, HTAB) para comparar los efectos de extracción y determinó que los surfactantes pueden extraer fenantreno de la arena bajo ciertas condiciones, sin embargo esto tendría problemas de disposición final. Los surfactantes pueden disolver efectivamente el fenantreno. La combinación de surfactante y reacción Fenton fue mejor que el efecto del surfactante solamente.

El Brij-35 es un detergente, tensoactivo no iónico de fórmula: $C_{12}H_{26}O(OCH_2CH_2)_{10}$, es un alcohol etoxilado o también se le define como un éter laurílico polioxietileno. Es un emulsionante, estable a medios ácidos y alcalinos y su HLB es 16.9, es un sólido blanco de consistencia cerosa, soluble en etanol, propilenglicol y agua. Peso molecular: 627. Li (2008) reporta hasta 20 veces que

agua simple, la capacidad de remoción de productos de petróleo desde suelos arenosos y arcillosos con Brij-35 en una concentración de 0.6%.

2.7.3. INFLUENCIA DE LA TEXTURA DEL SUELO EN APLICACIÓN DE SURFACTANTE

En el lavado de suelo, las soluciones utilizadas y los solventes pueden alterar las propiedades fisicoquímicas del suelo; es difícil tratar suelos poco permeables o heterogéneos; los surfactantes usados en el lavado pueden adherirse al suelo y disminuir su porosidad; los fluidos pueden reaccionar con el suelo reduciendo la movilidad de los contaminantes. (Volke & Velasco, 2002).

Las técnicas de lavado de suelos tienen eficiencias y costos que fluctúan de acuerdo a la textura del suelo, de manera especial los suelos finos tienen una fuerte influencia en la concentración de contaminantes.

Generalmente, a mayor proporción de suelo fino la eficiencia del tratamiento baja y el costo sube. (Kim, Jun, Kang, Chae, & Chang, 2012)

En un estudio en laboratorio sobre el lavado de suelos contaminados con petróleo con surfactantes. Xia, Lin, & Xu (2000), determinó que la eficiencia de remoción de petróleo disminuye con el incremento del contenido de arcilla en el material tratado, por lo que concluye que el petróleo en la arcilla es más difícil de remover que en suelos arenosos.

2.7.4. FENTON Y OTRAS TÉCNICAS

Se ha reportado la combinación del proceso Fenton con otras técnicas, por ejemplo con la inyección de aire y técnicas de termodesorción que actúan

sinérgicamente (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011). Se ha empleado la remediación electrocinética combinada con la oxidación Fenton para la remediación de suelos con hexaclorobenceno (Anshy, 2012) y se han evidenciado resultados en varios estudios con procesos denominados Foto- Fenton (Goi, 2005), (Silva, 2007). Varios autores como, Keane (2009), Chang, Achari, & Langford (2007), Ershadi (2011) describen la utilidad del hierro zero valente (Fe^0) a nanoescala como catalizador en el proceso Fenton, especialmente por su superficie activa, fácil impregnación y recuperación de los sistemas de tratamiento.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1. RECOLECCIÓN Y TIPO DE MUESTRAS

3.1.1. SITIO DE DESARROLLO DEL PROYECTO

La zona de dónde se extrajeron las muestras, es el área de Nueva Loja en la provincia de Sucumbíos, Ecuador. Este sitio se ha desarrollado como un centro urbano en el medio de la explotación, impacto e infraestructura petrolera a lo largo de los años. La temperatura media del sector se ajusta al grado de cobertura más que a la topografía predominante. La mayor temperatura media multianual es 36°C. La zona de más alta pluviosidad se ubica en la parte Noroccidental del Campo Lago Agrio, con alrededor de 3.560 mm (Plan de Contingencias de Lago Agrio, 2001). En la Figura 4 se puede observar la ubicación general de la zona de impacto del proyecto presentado

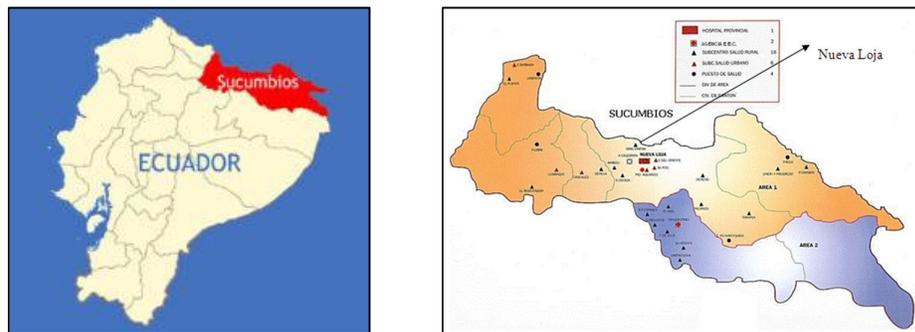


Fig. 4: Ubicación de la zona de recolección de muestras

3.1.2. MUESTRA DE PETRÓLEO CRUDO

1 litro de petróleo crudo en recipiente de vidrio ámbar y tapa de teflón, fue obtenido de las muestras que se recolectan diariamente para el control de calidad, previo el transporte por el Sistema de Oleoducto SOTE. La muestra corresponde a petróleo que ha pasado por etapas de separación de agua y gas en la estación de producción Lago Agrio Central, específicamente, luego del tanque de lavado.

3.2. RECOLECCIÓN, PREPARACIÓN Y CONTAMINACIÓN DEL SUELO.

Se recolectaron tres suelos limpios en una zona aledaña al laboratorio, se procuró que sean visualmente texturas diferentes: uno arcillosa, otro de textura arenosa y el último de textura media (limoso), a modo de poder tener variabilidad en el tamaño del grano y determinar la influencia de este factor en los resultados. Se asignaron las nomenclaturas M₁, M₂ y M₃.

Por otro lado, dos suelos contaminados fueron colectados, uno en el sitio del pozo LA-09 (plataforma con suelo en remediación) y otro del centro de lavado de suelos y materiales contaminados, ubicado en la estación de producción Lago Agrio Central. Se asignaron como códigos de campo M₄C y M₅C. No se aplicó ninguna técnica específica de muestreo estadístico. Las muestras fueron recolectadas a criterio, puntuales y mediante la manipulación de una barrena o hand auger (ASTM D6907).

Los suelos fueron llevados en fundas de cierre hermético ziploc y luego secados a 38°C - 40 °C por aproximadamente 12 horas en una estufa de convección

mecánica (Bearnstead Thermolyne), finalmente, los suelos fueron molidos en mortero de porcelana y tamizados por una malla de acero de 2 mm de luz.

Los tres suelos limpios de aparente diferente textura (M_1 , M_2 y M_3), se contaminaron por adición de petróleo crudo de la Est. Central Lago Agrio (29 °API) por aplicación gravimétrica sobre el suelo en bandeja metálica. Se aplicó una cantidad de petróleo en peso conociendo que el proceso de estabilización reduce hasta 50% del petróleo aplicado. Se usó una balanza electrónica ADAM plus 3000.

A las muestras contaminadas se les aplicó un proceso de secado – tamizado - molido hasta obtener estabilidad en las lecturas de TPH. Para determinar la estabilidad del material contaminado por adición de petróleo crudo se utilizó ciertos lineamientos de las guías ISO 34, 35, 13528, 10993-12.

Se determinó TPH por espectroscopia infrarroja (Shimadzu IR Prestige 21) y, de acuerdo al resultado se añadió más hidrocarburo para ajustar la concentración a aproximadamente 5.000 y 15.000 ppm para cada tipo de suelo. En la Tabla 5 se describen las muestras, códigos de laboratorio y código de campo para esta experimentación.

Tabla 5: Descripción y código de los suelos de la experimentación

Código Laboratorio	Concentración aproximada	Código asignado
S1205-159a	Suelo 1 con 5000 ppm TPH	M_1C_5
S1205-159b	Suelo 1 con 15000 ppm TPH	M_1C_{15}
S1205-160a	Suelo 2 con 5000 ppm TPH	M_2C_5
S1205-160b	Suelo 2 con 5000 ppm TPH	M_2C_{15}
S1205-161a	Suelo 3 con 15000 ppm TPH	M_3C_5
S1205-161b	Suelo 3 con 5000 ppm TPH	M_3C_{15}
S1205-162	Suelo contaminado real 1	M_4C
S1205-163	Suelo contaminado real 2	M_5C

3.3. EXTRACCIÓN Y MEDICIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE SUELOS.

Se secó una fracción de la muestra recolectada de aproximadamente 50 g del suelo sobre papel aluminio mediante una estufa (Bearnstead Thermolyne), a 40 °C por 24 horas (Ver Figura 5). Se pesaron aproximadamente 2 g de suelo seco, se digirió en horno microondas MILESTONE con 15 ml de HNO₃ por 30 minutos a 145 -150 °C, como en EPA 3050B (Ver Figura 6). Se enfrió y filtró por papel Whatman 41, entonces se aforó a 100 ml con agua Tipo II. Se dispuso para el análisis instrumental por absorción atómica (Figura 7) por medición directa en flama (Perkin Elmer AAnalyst-400). Se empleó el software WinLab32 provisto por el fabricante. Se realizó el proceso por duplicado.



Fig. 5: Secado de suelos mediante estufa de convección mecánica



Fig. 6: Digestión microondas para metales



Fig. 7: Determinación de metales equipo Perkin Elmer AA-400

Los metales determinados fueron: Hierro (Fe), Vanadio (V), Plomo (Pb), Níquel (Ni), Cadmio (Cd). Los métodos respectivos son adaptados de metodología estándar, y en su mayoría validados. Las longitudes de onda y tipo de llama empleado, se muestran en la Tabla 6 siguiente:

Tabla 6: Descripción y código de los suelos de la experimentación

Elemento	Longitud de onda (nm)	Tipo de llama
Hierro (Fe)	294.4	acetileno-aire
Vanadio (V)	318.4	acetileno-óxido nitroso
Plomo (Pb)	217.0	acetileno-aire
Níquel (Ni)	232.0	acetileno-aire
Cadmio (Cd)	228.8	acetileno-aire

3.4. ANÁLISIS DE PETRÓLEO CRUDO

En el petróleo crudo obtenido de la estación Lago Agrio Central, se determinó:

- Densidad °API: (ASTM D-1298) usa un hidrómetro de vidrio a temperaturas convenientes y luego se las corrige a 60°F (Figura 8).
- % de BSW (ASTM D-96): Volúmenes conocidos de petróleo crudo y solvente -que puede ser tolueno o xileno-, son puestos en un tubo de

centrífuga y calentados a $60^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$, luego de centrifugar, se leen niveles de agua y sedimentos en el tubo (Figura 9)



Fig. 8: Determinación de °API



Fig. 9: Determinación de % BSW

3.5. HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (TPHs)

En el caso de suelos, se secó la muestra a 40°C por una noche, se molió, tamizó y se extrajeron 2 a 5 g con Tetracloroetileno (TCE) para espectroscopía, en un horno microondas (CEM Mars) a 140°C por 30 minutos. Se utilizó para la cuantificación la técnica de espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) en equipo Shimadzu IR Prestige 21 con software IR Solution. La curva se preparó a partir del estándar EPA 418.1 (clorobenceno, hexadecano, isoctano en relación 25:37,5:37,5). Se corrigieron los valores con los valores de sustancia seca, obtenido en medidor de humedad OHAUS MB-23 (Figura 10).



Fig. 10: Determinación de % humedad

3.6. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS CROMATOGRAMA (GC-FID)

También se determinó mediante análisis de cromatografía de gases con detección FID, el cambio de respuesta (cromatograma) de las muestras debida al tratamiento, es decir, observar las fracciones de hidrocarburos que se pierden o se transforman.

Se empleó un cromatógrafo de gases con detección FID, Shimadzu, GC-17-A (Figura 11), las condiciones son las siguientes: Gas carrier: Helio; temperatura de inyección: 250 °C; rampa de temperatura: 50 a 300 °C; temperatura del detector: 310°C; volumen de inyección: 2 µL; Columna: RTX-5, 30 m, 0,25 µm; 25 mm. El solvente empleado para la extracción y dilución fue el diclorometano (CH₂Cl₂) de la casa comercial Merck.

Si se tiene determinado el tiempo de retención, en un cromatograma obtenido de un GC-FID, de hidrocarburos marcadores o conocidos se puede identificar los hidrocarburos que son afectados por el tratamiento. Se ha acordado que GRO abarca compuestos menores a C₁₁ y DRO entre C₁₁ y C₂₈.

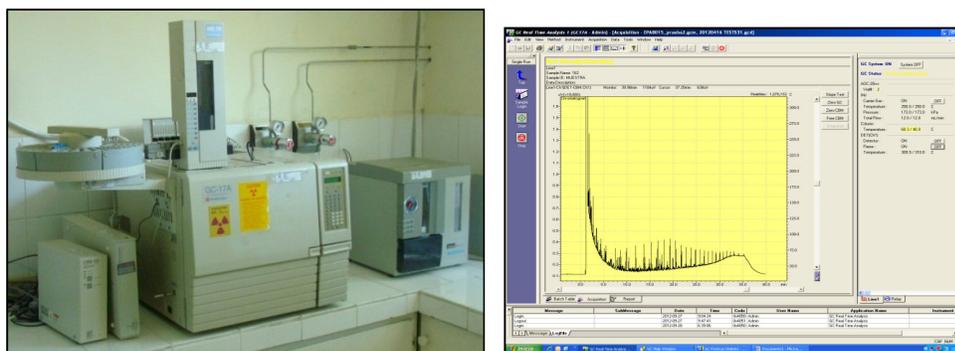


Fig. 11: Determinación del cromatograma en equipo GC-FID

3.7. DETERMINACIÓN DE HAPs

5 g de suelo seco se extraen con 20 ml de diclorometano en horno microondas CEM Mars y se pasó por una adsorbente en una columna empacada C₁₈, se eluyó con acetonitrilo y se dispuso para la separación cromatográfica de HAPs por elución en gradiente y detección dual UV (262 nm) y fluorescencia (excitación 305-395 nm, emisión 430-470 nm). El equipo empleado fue un HPLC Shimadzu Prominence con software LC Solution (Figura 12).



Fig. 12: HPLC con doble detector

3.8. OTRAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Se determinó además en el suelo:

pH: electrométicamente de la solución del suelo sobrenadante de una relación 1:2,5 suelo: agua destilada (APHA 4500 H⁺B)

Conductividad Eléctrica: electrométicamente de la solución del suelo sobrenadante de una relación 1:2,5 suelo: agua destilada. (APHA 2510B).

Materia Orgánica: graviméticamente de una masa de suelos sometida a calcinación en una rampa de temperatura de 430-450 °C. (Anderson, 1993).

Microorganismos Totales: (HPC) se prepara diluciones con solución salina (0,9% ClNa) de 1 g de suelo y se realiza un conteo sobre medio selectivo (Millipore HPC Total Count Sampler), luego de incubación 5 días a 30°C.

3.9. GRANULOMETRÍA Y TEXTURA

Se determinó la textura por el método de la probeta de Robinson modificado y por el método del tacto para mejor comparación. Un peso de suelo se somete a tratamiento con hexametáfosfato (0,5%), acetato de sodio (1M), remoción de carbonato y dispersión del suelo para determinar graviméticamente limo + arcilla y arcilla, se obtiene una muestra a 10 cm de profundidad (Figura 13) a los 5 min.: toda la arena ha sedimentado (hasta 0,02 mm), otra muestra a la misma profundidad a las ocho horas: sólo queda la arcilla ($\leq 2 \mu\text{m}$).



Fig. 13: Determinación de textura

Se empleó los siguientes tamices (Tabla 7) para construir curvas granulométricas de acuerdo a Norma ASTM E – 11. También se aplicó la clasificación USDA (Tabla 8):

Tabla 7: Tamices ASTM

Número ASTM	luz (mm)
18	1
40	0,425
80	0,180
200	0,074
400	0,038

Tabla 8: Clasificación USDA para la textura de los suelos

Dimensión de partícula elemental (mm)	USDA
< 0,002	Arcilla
0,002 – 0,05	Limo
0,05-2,0	Arena

Se empleó la textura al tacto (Thion, 1979). Se ubicaron los resultados en el triángulo de textura (Figura 14):

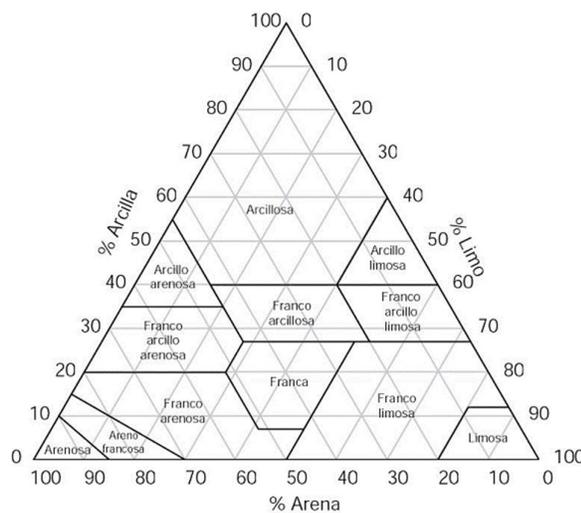


Fig. 14: Triángulo de textura para clasificación de suelos

3.10. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICA

- Se realizaron ensayos por duplicado en todos los casos.
- Se utilizaron métodos validados y/o acreditados.
- Se utilizó muestras de control que corresponden al mismo suelo que se contaminó.
- Se emplearon equipos calibrados.
- Se utilizó cuando fue necesario Material de Referencia Interno (MRI) o Certificado (MRC) como parámetro de control de calidad de la extracción y de la curva de calibración.

3.11. PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO

3.11.1. REACTIVOS

Se prepararon lo siguientes reactivos para el experimento:

- Solución de ácido cítrico 0.5M ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$): Se pesó 10.51 g del reactivo puro de la marca Merck y aforó con agua destilada (conductividad eléctrica $< 2 \mu S \text{ cm}^{-1}$) a 100 ml (AC)
- Solución ácido cítrico / sulfato ferroso: se pesó 10.51 g de ácido cítrico y 0.022 g de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 5H_2O$) de la marca J T Baker, y se llevó a 100 ml con agua destilada (AC-SF).
- Agua Oxigenada al 3% (p/v) (AO 3%) y al 15% (AO 15%), preparado por dilución a partir de agua oxigenada al 50% de marca HACH.
- Solución de Brij 35 al 1% (p/v) (D) a partir de reactivo en pellets de Merck.
- Agua destilada (AD) obtenida de un bidestilador Aquatron y/o purificador.

- Las adiciones para todos los tratamientos fue la siguiente

Tabla 9: Descripción de los tratamientos y adiciones en el experimento

ETAPA	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D	Blanco
Adición 1	AD	AD	AD	AD	AD
Adición 2	AC	AC/SF	AD	AD	AD
Adición 3	AO	AO	AO	AD	AD
Adición 4	D	D	D	D	AD
Adición 5	AD	AD	AD	AD	AD

En el Anexo 3 se pueden observar imágenes adicionales del experimento realizado.

3.11.2. EXPERIMENTO EN COLUMNAS

Se emplearon columnas cromatográficas de vidrio, con frita y llave de teflón de 30 cm de largo x 10 mm de diámetro interno (Figura 15), a las que se les adicionó, 15 g de suelo y se sometió a las adiciones señaladas en la Tabla 9 en volúmenes de 5 ml.



Fig. 15: Experimento en columnas

Las adiciones se realizaron con probeta de vidrio y para aumentar la capacidad de lixiviación se forzó en algunos casos el paso por la columna mediante la aplicación de aire producido por una bomba de vacío libre de aceite BARNANT 400-1901 con aproximadamente 15 L min^{-1} de desplazamiento de aire.

3.11.3. EXPERIMENTO EN VIALES

Se repitió el diseño y experimento en viales de vidrio (viales EPA) de 40 ml de capacidad y tapa con empaque de teflón (Figura 16). Las sustancias adicionadas fueron las mismas y en las mismas concentraciones, la diferencia es que luego de cada adición existió intervalos de sedimentación y separación del líquido, con las siguientes proporciones: 25 g de suelo y 50 ml de cada sustancia descrita en el numeral anterior, a excepción del agua destilada que se ocupó 300 ml en total para enjuagues a diferentes intervalos. Esta modalidad permitió una agitación y por lo tanto mejor contacto entre el oxidante y el material.

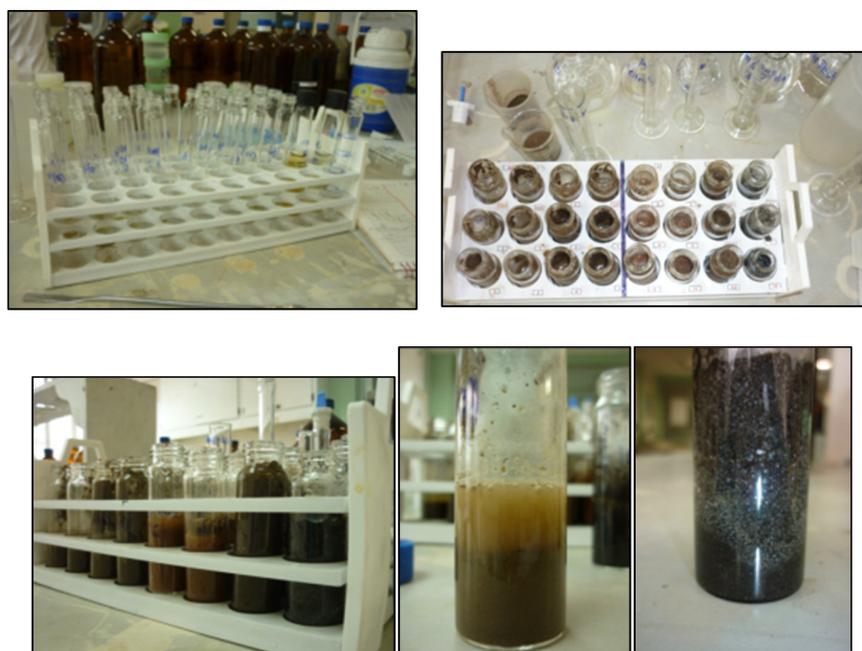


Fig. 16: Experimento en viales

De este experimento se determinó la influencia de la adición de ácido, sulfato ferroso y quelante, además se escogió un tratamiento con resultados medios para aplicar una concentración mayor de H_2O_2 (15%) en un nuevo experimento en frascos HDPE.

3.11.4. EXPERIMENTO EN FRASCOS

Se escogió uno de los tratamientos (A) y se repitió el experimento en frascos de HDPE de 250 ml (Figura 17), determinado la aplicación de dos etapas de adiciones, igualmente de acuerdo al cuadro descrito anteriormente, pero con las siguientes variaciones: masa de suelo: 50 g, concentración de H_2O_2 15%, volumen de agua oxigenada y surfactante al 1%: 100 ml aproximadamente.



Fig. 17: Experimento en frascos HDPE

Se lavó mediante un tamiz por chorreo de agua de grifo y se recolectó el suelo lavado en cajas Petri. La condición del frasco de HDPE permitió entre otras cosas, una mejor agitación y contacto de los reactivos con la matriz del suelo,

también una mejor sedimentación y aplicación de centrifugación (SIGMA 2-6). De igual manera el material plástico permitió la expansión de los gases formados.

3.12. DETERMINACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS FACTORES QUE AFECTAN AL TRATAMIENTO

Se utilizó un diseños factoriales con tres es decir con a niveles para el factor A, b niveles del factor B y c niveles para el factor C y que cada réplica del experimento contiene todas las posibles combinaciones de tratamientos, es decir contiene los abc tratamientos posibles.

El modelo estadístico para este diseño y la forma de cálculo para el ANOVA para determinar la influencia de los factores implicados se indica en la Tabla 10:

Tabla 10: ANOVA modelo factorial con tres factores sin replicación

F. V.	S. C.	G. L.	C. M.	F_{exp}
Factor A	SCA	$a - 1$	CMA	CMA/CMR
Factor B	SCB	$b - 1$	CMB	CMB/CMR
Factor C	SCC	$c - 1$	CMC	CMC/CMR
$A \times B$	$SC(AB)$	$(a - 1)(b - 1)$	$CM(AB)$	$CM(AB)/CMR$
$A \times C$	$SC(AC)$	$(a - 1)(c - 1)$	$CM(AC)$	$CM(AC)/CMR$
$B \times C$	$SC(BC)$	$(b - 1)(c - 1)$	$CM(BC)$	$CM(BC)/CMR$
$A \times B \times C$	$SC(ABC)$	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$	CMR	$CM(ABC)/CMR$
TOTAL	SCT	$abc - 1$	CMT	

Se consideró lo siguiente: Factor A: textura del suelos, para fines del modelo se agrupó en los niveles τ_1 y τ_2 : textura fina y textura gruesa. Factor B: tratamientos aplicados (A, B, C), niveles $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Factor C: Concentración de TPH en el suelo (5.000 ppm y 15.000 ppm), niveles γ_1 y γ_2 .

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERÍSTICAS DEL SUELO

4.1.1. TEXTURA Y GRANULOMETRÍA

La textura inicial de las muestras (determinadas mediante el análisis de granulometría y de la textura al tacto) de los suelos recolectados, dentro del área aledaña a las instalaciones del laboratorio, se indica a continuación en la Tabla 11:

Tabla 11: Textura inicial de los suelos para el experimento

MUESTRA	TEXTURA
M ₁	Franco arenosa
M ₂	Franco arenosa
M ₃	Franco arcillo limosa
M ₄	Franco arcillo limosa (con materia vegetal)
M ₅	Franco arenosa (con materia vegetal)

La textura de los suelos no cambió mayormente al final del tratamiento, aunque se pudo comprobar cierta pérdida de las fracciones finas, seguramente por las operaciones de separación tales como sedimentación, centrifugación y posterior enjuague.

La determinación de la granulometría implica la oxidación de materia orgánica, la neutralización de material calcáreo y la eliminación de electrolitos con el lavado, lo que tiene un proceso similar al aplicado.

La granulometría, expresada como % en peso que queda en tamiz luego del tratamiento es la señalada en la Tabla 12 y es similar a la obtenida antes del tratamiento.

Tabla 12: Granulometría de las muestras de suelo, luego del tratamiento.

Tamiz	M₁	M₂	M₃	M₄	M₅
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	15.3	9.4	13.2	9.6	54.1
80	18.4	38.9	22.7	16.7	18.7
200	40.7	35.3	26.9	60.3	0.0
400	16.3	10.4	22.2	20.7	0.0
BASE	8.6	6.3	6.6	11.3	0.0

4.1.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LOS SUELOS

Los resultados de los parámetros analizados mediante los métodos indicados en la sección de metodología: pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, hierro, metales pesados, se exponen en la siguiente Tabla 13:

Tabla 13: Resultados parámetros físico-químicos muestras de suelo

Cód. Lab.	S1205-159	S1205-160	S1205-161	S1205-162	S1205-163
Cód. muestra	M₁	M₂	M₃	M₄C	M₅C
pH	8.6	6.3	5.5	6.5	6.4
C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	63.7	41.0	7.2	123.2	39.3
M.O. (%)	2.0	1.2	1.1	16.3	12.1
TPH (mg kg^{-1})	136	79	58	31198	70648
Fe (mg kg^{-1})	7286	7355	7375	7277	7217
V (mg kg^{-1})	20.8	36.0	88.0	28.8	27.4
Pb (mg kg^{-1})	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	16.1
Ni (mg kg^{-1})	11.5	10.8	13.5	12.0	12.5
Cd (mg kg^{-1})	0.11	0.06	0.06	0.19	0.14

El pH de las muestras es cerca de la neutralidad, la conductividad eléctrica es baja, sin evidencias de tendencia a la salinidad. La cantidad de materia orgánica es menor a 2% en el caso de las tres muestras limpias, sin embargo en las dos muestras contaminadas C₄ y C₅, el contenido es alto. Se encontró un contenido de hierro total similar en todas las muestras, lo que hace suponer disponibilidad de hierro en solución.

Debido a que los contenidos de metales pesados como Pb, Ni, Cd, V, no sobrepasan los límites permisibles no se realizó las mediciones luego de los tratamientos, aunque se puede suponer cierta disminución por la reducción del pH que generalmente libera los metales a la solución del suelo y la operación posterior de lavado.

4.2. CARACTERÍSTICAS DEL PETRÓLEO CRUDO

En el petróleo crudo se analizaron solamente dos parámetros y obtuvieron los resultados que se indican en la Tabla 14. Los datos son esperados y típicos para el crudo ya tratado y que es enviado para bombeo por el SOTE.

Tabla 14: Resultado propiedades físico-químicas muestra de petróleo

Cód. Lab.	Cód.	Sitio/Lugar	BSW (%)	° API
S1103-078	C-19	Est. Lago Central	0,3	29,1

4.3. SUELO BASE PARA LA EXPERIMENTACIÓN

A continuación, en la Tabla 15, se indica la forma de preparación y la concentración final resultante de TPH para la formulación de material de referencia interno para el experimento de oxidación química. Luego de las adiciones de crudo y

operaciones de estabilización se obtuvieron los materiales de referencia indicados en la Tabla 16. Las pérdidas por volatilización y manipulación del material llegan hasta el 44% gravimétricamente hablando.

Tabla 15: Preparación de los suelos contaminados con petróleo

Cód. muestra	Masa de suelo (g)	Masa de petróleo crudo adicionado (g)	Código
S1205-159a	489	3,7	M ₁ C ₅
S1205-159b	426	10,7	M ₁ C ₁₅
S1205160a	491	3,5	M ₂ C ₅
S1205160b	498	11,4	M ₂ C ₁₅
S1205-161a	391	3,2	M ₃ C ₅
S1205-161b	397	9,9	M ₃ C ₁₅

Tabla 16: Resultados de TPH luego de la contaminación y estabilización del material, % de pérdida por manipulación

Cód. muestra	TPH actual (mg kg ⁻¹)	TPH teórico (mg kg ⁻¹)	Pérdida por manipulación (%)
M ₁ C ₅	5162	7566	31.8
M ₁ C ₁₅	14125	25117	43.8
M ₂ C ₅	4738	7128	33.5
M ₂ C ₁₅	13761	22892	39.9
M ₃ C ₅	5442	8184	33.5
M ₃ C ₁₅	15466	24937	38.0

4.4. HIDROCARBUROS TOTALES LUEGO DE LA APLICACIÓN DE VARIANTES DE REACTIVO FENTON Y SURFACTANTE.

4.4.1. EXPERIMENTO EN COLUMNAS

El experimento en columnas fue armado en soportes universales, sin embargo, no se desarrolló por taponamiento de las mismas, incluso al intentar forzar

aire mediante compresor; una de las razones es la respuesta a las adiciones de los reactivos del material. De acuerdo a Mahmoud, Achari, Xu, & Joshi (2003), la porosidad efectiva del suelo puede reducirse con la precipitación del Fe^{3+} , además, el radio efectivo de acción del oxidante es mayor en suelos permeables. La heterogeneidad del suelo juega un rol importante debido a que el oxidante se distribuye de preferencia en las zonas de arena antes que en las de arcilla o limo. (Mariñosa, de la Calle, Rivas, & Gimeno, 2006).

Por otro lado la adición de surfactante también pudo haber influido en la capacidad de infiltrar agua en la columna del material. Xia, Lin, & Xu (2000) determinó que el hecho de la mayor eficiencia de mayor remoción en un experimento en columnas para determinar la eficiencia de remoción de hidrocarburos con mezclas de surfactantes, para remediación de suelos y sedimentos, se debe entre otros factores al menor contenido de arcilla.

4.4.2. EXPERIMENTO EN VIALES

Se reportan los resultados de los experimentos en viales de vidrio (EPA) de 40 ml en la Tabla 17 y Figura 18 y Figura 19. Las adiciones se realizaron en la misma secuencia propuesta y guardan la misma proporción del experimento inicialmente planificado en columnas en cuanto a volúmenes y concentraciones.

Para el tratamiento A (AD-AC-AO-D-AD), la remoción se ubicó entre el 0,6 y el 51,2%, para el tratamiento B (AD-AC/SF-AO-D-AD) entre 0,1 y 38,3% y para el tratamiento C (AD-AD-AO-D-AD) varió entre el 0,0 y el 50,1%. Los más bajos rendimientos se obtuvieron en suelo arcilloso.

En el experimento en viales de , se determinó la casi ninguna influencia que tiene la adición de ácido cítrico, usado para bajar el pH y/o quelar, tampoco tiene importante efecto la adición de Fe^{2+} . Sin embargo Xu, Xin, Huang, & Chang (2011) ha determinado que el ácido cítrico para reacciones Fenton es el mejor quelante a pH (Xu, Achari, Mahmoud, & Joshi, 2002) neutro ya que evita la precipitación potencial cuando se utiliza el hierro soluble como catalizador, por lo que en la siguiente experimentación se lo seguirá utilizando.

Tabla 17: TPH, % remoción luego de los tratamientos, A, B, C, H₂O₂ 5%

CÓD. MUESTRA	TPH INICIAL	TRAT. A	% REMOCIÓN	TRAT. B	% REMOCIÓN	TRAT. C	% REMOCIÓN
M ₁ C ₅	5162	3855	25.3	3837	25.7	3053	40.9
M ₁ C ₁₅	14125	12494	11.5	12342	12.6	10404	26.3
M ₂ C ₅	4738	3061	35.4	2923	38.3	2770	41.5
M ₂ C ₁₅	13761	10097	26.6	9428	31.5	9135	33.6
M ₃ C ₅	5442	5411	0.6	5434	0.1	5087	6.5
M ₃ C ₁₅	15466	15371	0.6	14023	9.3	15464	0.0
M ₄ C	31198	15217	51.2	20039	35.8	15576	50.1
M ₅ C	70648	60622	14.2	60883	13.8	62477	11.6

Luego del experimento en viales de vidrio, con los resultados se pudo determinar una secuencia de tratamiento bietápico.

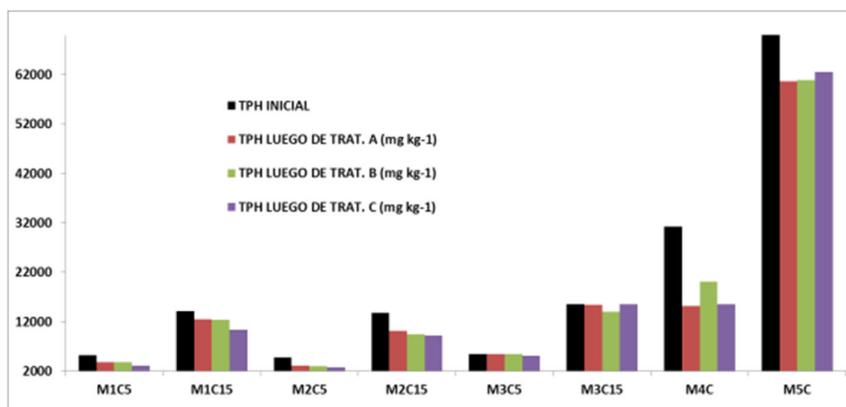


Fig. 18: Experimento en viales

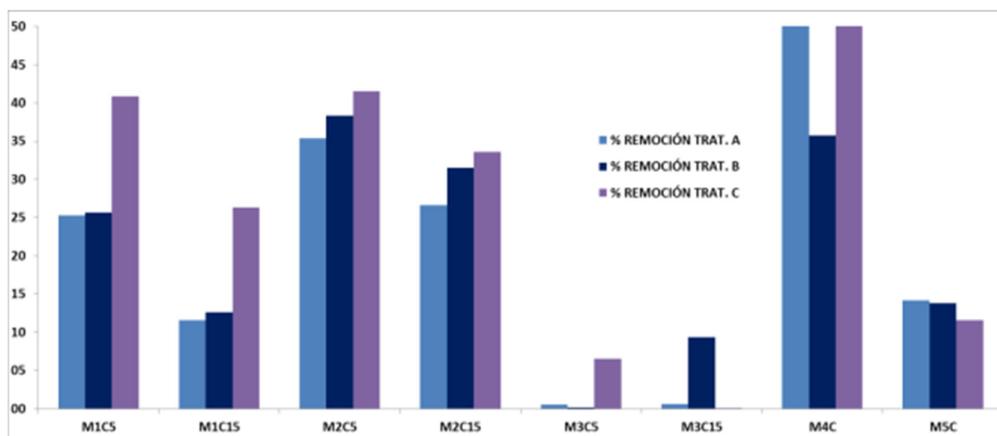


Fig. 19: Experimento en viales

Tabla 18: TPH y % de remoción el experimento en viales Brij 35 y agua destilada.

CÓD. MUESTRA	TPH INICIAL	TPH LUEGO DE TRAT. D (mg kg ⁻¹)	% REMOCIÓN TRAT. D	TPH CONTROL (mg kg ⁻¹)	% REMOCIÓN CONTROL
M ₁ C ₅	5162	4768	7.6	5066	1.9
M ₁ C ₁₅	14125	12898	8.7	14042	0.6
M ₂ C ₅	4738	4106	13.3	4695	0.9
M ₂ C ₁₅	13761	11650	15.3	13600	1.2
M ₃ C ₅	5442	5479	0.0	5379	1.2
M ₃ C ₁₅	15466	15422	0.3	15474	0.0
M ₄ C	31198	24881	20.2	31081	0.4
M ₅ C	70648	65841	6.8	69841	1.1

Tabla 19: % remoción atribuible al surfactantes

CÓD. MUESTRA	REMOCIÓN ATRIBUIBLE AL SURFACTANTE		
	TRAT A	TRAT B	TRAT C
M ₁ C ₅	30.1	29.7	18.7
M ₁ C ₁₅	75.2	68.8	33.0
M ₂ C ₅	37.7	34.8	32.1
M ₂ C ₁₅	57.6	48.7	45.6
M ₃ C ₅	0.0	0.0	0.0
M ₃ C ₁₅	0.0	0.0	0.0
M ₄ C	39.5	56.6	40.4
M ₅ C	47.9	49.2	58.8

En la Tabla 18 se muestran las remociones atribuibles al agua destilada (control) y al surfactante (Brij 35 al 1%) solamente. Se determinó el porcentaje (%) de remoción atribuible al surfactante adicionado, encontrándose que el mismo puede variar entre el 0% al 58% aproximadamente. Igualmente en suelo arcilloso no se evidenció contribución a la ya baja remoción, como se indica en la Tabla 19.

4.4.3. EXPERIMENTO EN FRASCOS BIETÁPICO

Los resultados del experimento realizado en frascos de HDPE de 250 ml para dos fases o etapas de aplicación de la secuencia determinada de los productos químicos y operaciones de enjuague, ya descritos en los numerales anteriores con 50 g de suelo contaminado, concentración de H₂O₂ 15%, volumen de agua oxigenada y surfactante al 1%: 100 ml, se muestran en la Tabla 20 y Figura 20, que indican la masa removida y también el % con respecto a la masa inicial. El tiempo de reacción se contabilizó en 6 horas por etapa.

Tabla 20: TPH y % remoción luego del tratamiento bietápico H₂O₂ 15%

CÓD. MUESTRA	TPH INICIAL	TPH 1 ETAPA	% REMOCIÓN (1 ETAPA)	TPH 2 ETAPA	% REMOCIÓN TOTAL
M ₁ C ₅	5162	2384	53.8	817	84
M ₁ C ₁₅	14125	6328	55.2	4330	69
M ₂ C ₅	4738	1326	72.0	486	90
M ₂ C ₁₅	13761	5696	58.6	4134	70
M ₃ C ₅	5442	5382	0	4206	21
M ₃ C ₁₅	15466	14992	3.1	9487	39
M ₄ C	31198	17173	45.0	5454	83
M ₅ C	70648	58206	17.6	53025	25

Se puede determinar que la primera etapa obtiene mayores remociones para los suelos de textura gruesa, mientras que ocurre lo contrario para los suelos de

textura fina. Por otro lado, en las muestras reales obtenidas de sitios contaminados en el caso de M₄C la proporción de remoción aproximadamente similar.

En suelos con contaminación aproximada de 5000 mg kg⁻¹, en dos etapas se consiguió llegar a valores menores al límite máximo permisible más exigente para TPH en el Ecuador (1000 mg kg⁻¹) a excepción del suelo arcilloso. La remoción en suelos arcillosos es menor en todos los casos.

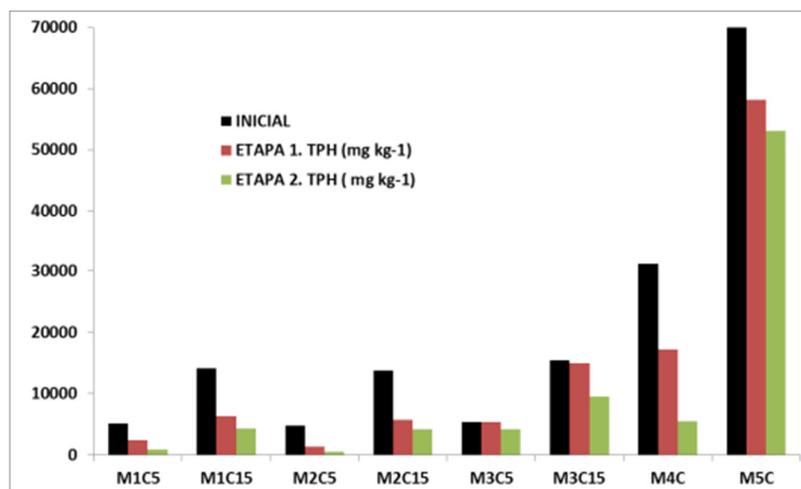


Fig. 20: Remoción por etapas del experimento en frascos

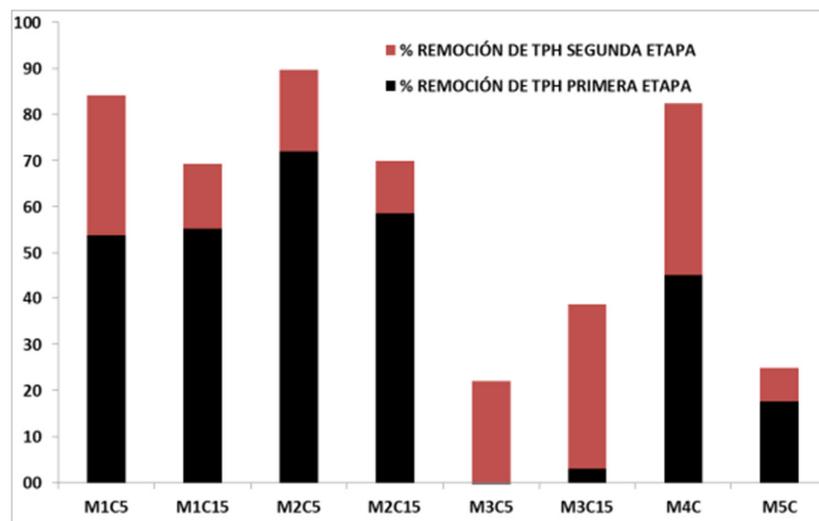


Fig. 21: Comparación de la remoción entre etapas

4.4.4. INFLUENCIA DE LA TEXTURA Y MATERIA ORGÁNICA

Las remociones más bajas se encontraron en suelos de textura fina en las diferentes modalidades entre 0 y 1.2 % al emplear H₂O₂ al 5% y entre 0 y 39 % al usar dos etapas de aplicación y H₂O₂ al 15% (Ver Figura 21)

Es bien conocido que la partículas finas disminuyen los rendimientos de los procesos de remediación de suelos (Volke & Velasco, 2002). Xu, Achari, Mahmoud, & Joshi (2002), determinó una remoción del 40 % de DRO cuando trató 5 g de suelo arcillo limoso cuando le trataron con 20 ml de H₂O₂ al 20%, sin embargo con la misma solución se removió 63% en suelo limo arenoso. Villa, Trovó, & Pupo (2010) obtuvo una degradación del 80% en suelo limoso, mientras que menos de 20% en suelo limo arcilloso en una aplicación de varias etapas del proceso Fenton. En otros procesos de oxidación se espera una demanda de oxidante mayor para suelos finos que para suelos gruesos (Suthersan & Payne, 2005); similares observaciones en Silva (2007). En suelos con materia orgánica presente se redujo la eficiencia de la oxidación. En los suelos M₄ y M₅ siendo de textura arenosa, se pudo observar reacciones violentas y rendimientos más bajos de lo esperado.

El contenido de materia orgánica sin embargo en estas muestras estuvo entre el 12 al 16% aproximadamente. En un experimento, Goi (2005), demostró que la reacción tipo Fenton en suelo orgánico, requiere una dosis mayor de peróxido de hidrógeno para una degradación efectiva del contaminante si se compara con el tratamiento de arena. En el caso de PAH, la remoción llegó al 80%, mientras que en materia orgánica llegó a 61%. La materia orgánica puede ser uno de los factores de la descomposición del agua oxigenada.

4.5. CAMBIO EN CROMATOGRAMA DE HAPs.

Varios autores, como Wick, Haus, Sukkariyah, Haering, & Daniels (2011), Watts, Stanton, Howsawkeng, & Teel (2002), Rehmann, Prpich, & Daugulis (2002), entre otros han demostrado la eficiencia del reactivo Fenton en la mineralización de hidrocarburos aromáticos en el suelo. El Reglamento Ambiental D.E. 1215 no discrimina en compuestos individuales de HAPs, y exige el reporte de la suma de ellos.

En la Tabla 21 se indica el cambio de HAPs totales ocurrido durante la experimentación, en todos los casos ha existido disminución de la concentración. En la Figura 22 se evidencia cambios en el cromatograma.

Tabla 21: HAPs y su remoción luego del tratamiento bietápico H₂O₂ 15%

Código Laboratorio	CÓD. MUESTRA	HAPs INICIAL (mg Kg ⁻¹)	HAPs FINAL (mg Kg ⁻¹)
S1205-159a	M ₁ C ₅	0,62	0,52
S1205-159b	M ₁ C ₁₅	0,89	0,63
S1205-160a	M ₂ C ₅	0,57	0,43
S1205-160b	M ₂ C ₁₅	0,84	0,63
S1205-161a	M ₃ C ₅	< 0,30	< 0,30
S1205-161b	M ₃ C ₁₅	0,56	0,35
S1205-162	M ₄ C	0,60	0,53
S1205-163	M ₅ C	0,37	< 0,30

Además de la reducción del contenido total de HAPs, al analizar el cromatograma, se puede observar que hay reducción, especialmente de algunos identificables tales como benz(a) antraceno, dibenzo (a,h) antraceno y criseno, así mismo hay el surgimiento de otros picos, posiblemente aromáticos policíclicos hidroxilados o de otra configuración.

esterilización puede servir para posteriores tratamientos con bacterias o bioaumentación. El hallazgo concuerda con las conclusiones de Jung, Sohn, Neppolian, & Choi (2008) en un estudio con ozonización sobre suelos arenoso, limo y limo-arcilloso contaminado con hexadecano

Tabla 22: Conteo de HPC efecto del tratamiento

Muestra	Antes de la adición (UFC/g suelo seco)	Luego de la contaminación y tratamiento de oxidación (UFC/g suelo seco)
M₁	9.5E+06	1,5E+01 (M ₁ C ₅)
M₂	1.1E+07	1,8E+01 (M ₂ C ₅)
M₃	2.5E+06	1,8E+02 (M ₃ C ₅)
M₄C	2.5E+07	8.6E+03
M₅C	5.8E+07	1,5E+04

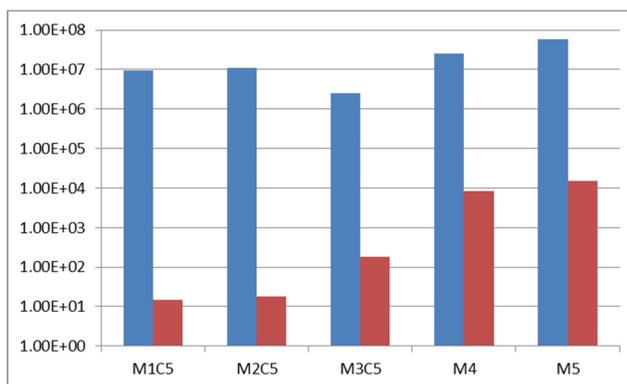


Fig. 23: Cambios en conteo de microorganismos

4.7. CAMBIOS EN CROMATOGRAMA GC-FID

Al analizar el cromatograma obtenido del GC-FID se obtuvieron respuestas similares para todas las muestras (Ver Anexo 1 y Figura 24).

Villa, Trovó, & Pupo (2010) en un experimento con reactivo Fenton, luego de 40 horas de reacción no evidenció mayor degradación de diésel, los análisis mostraron que la fracción de diésel remanente se compone de hidrocarburos

alifáticos saturados principalmente con cadenas de carbono mayores a C_{17} que son más hidrofóbicos y permanecen adsorbidos en el suelo y por lo tanto menos susceptibles al proceso de degradación. Lo observado en este experimento confirma lo anotado arriba, como se puede ver en la Figura 24, en la que se determina la pérdida de las fracciones más livianas menores a hidrocarburos C_{17} aproximadamente.

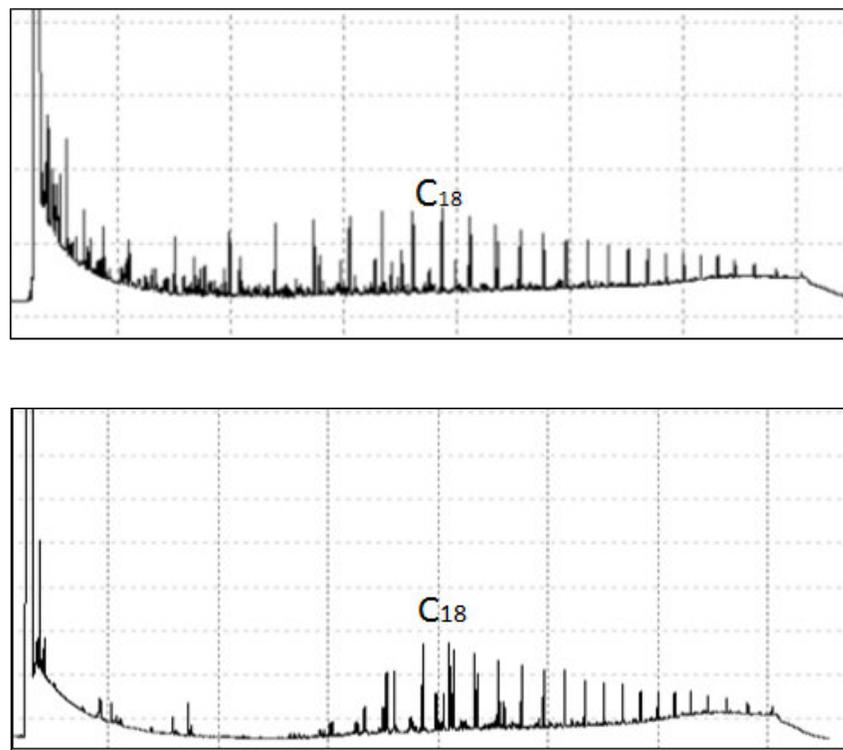


Fig. 24: Cromatograma (GC-FID) de muestra contaminada antes del tratamiento (a) y luego del tratamiento (b)

Usman, Faure, Hanna, Abdelmoula, & Ruby (2012) investigó la degradación oxidativa de hidrocarburos catalizada por magnetita por el proceso Fenton y con persulfato a lechada a pH neutro, el cromatograma determinó que no existía ninguna degradación selectiva de hidrocarburos, mientras que con persulfato mostró menos

actividad hacia alcanos de peso molecular alto. En este experimento el tratamiento tuvo preferencia por hidrocarburos de menor peso molecular.

4.8. LIQUIDOS DE LAVADOS Y LIXIVIACIÓN

El experimento luego de las diferentes operaciones de centrifugación, lavado y/o lixiviación, generan líquidos, sobre éstos fue imposible determinar hidrocarburos de petróleo (TPH) debido a la formación de una fuerte emulsión que no permitió la separación de fases orgánica y acuosa, seguramente debido a la presencia del surfactante percolado.

Se intentó la ruptura de la emulsión con varias formas, tales como adición de sílica gel, adición de sal, reducción de pH, etc., sin resultado positivo (ASTM D-7066). Por lo anotado no se reportan resultados sobre este fluido.

4.9. ESTIMACIÓN DE COSTOS Y TIEMPOS DE TRATAMIENTO

Para realizar la estimación de costos se ha obtenido el costo por m³ de suelo aplicando las condiciones de laboratorio a condiciones de campo, que se describen en las Tablas 23 y 24. Como requerimos establecer un rendimiento y capacidad de tratamiento razonable. El rendimiento promedio se obtiene de la experimentación realizada en condiciones de laboratorio. Las curvas de costo de tratamiento dependerían del TPH inicial y el volumen de suelo, principalmente. Se puede construir un nomograma (Ver Anexo 2) con los datos obtenidos o establecer en una hoja de cálculo para determinar el costo estimado de aplicación de esta tecnología. Los costos de tratamientos son más altos que la mayoría de las tecnologías

empleadas, sin embargo el impacto que tiene sobre la disminución de los tiempos de limpieza, en función de la capacidad instalada sería la mayor ventaja.

Tabla 23: Rubros y cantidades empleadas para estimar costos de tratamiento

Rubro	Cantidad	Unidad
Volumen de agua oxigenada 15%	3.5	L/Kg suelo contaminado
Concentración del agua oxigenada	15	%
Costo del agua oxigenada al 50%	0.85	USD/Kg H ₂ O ₂ 50%
Masa de H ₂ O ₂ 50% para 15%	0.1255	Kg/L
Densidad H ₂ O ₂ 50%	1.195	kg/m ³
Costo de agua oxigenada 15%	0.1067	USD/L
Costo de surfactante (Brij ₃₅)	1.120	USD/Kg
Concentración surfactante (Brij ₃₅)	0.5	%
Masa de surfactante para 0.5 %	0.005	Kg/L
Volumen de surfactante	3.5	L/Kg suelo contaminado
Costo del surfactante	0.020	USD/L
Masa de suelo	1000	Kg
Volumen de suelo	588.2	m ³

Tabla 24: Masa de hidrocarburos removida por Kg de suelo

CÓD. MUESTRA	ETAPA 1	ETAPA 2
M ₁ C ₅	2778	1567
M ₁ C ₁₅	7797	1998
M ₂ C ₅	3412	840
M ₂ C ₁₅	8065	1562
M ₃ C ₅	60	1176
M ₃ C ₁₅	474	5505
M ₄ C	14025	11719
M ₅ C	12442	5181
MAXIMO		14025.0
MÍNIMO		60.0
PROMEDIO		4912.6

Se asumen entonces una capacidad de tratamiento de 50 m³, por lo que el costo de tratamiento por etapa se indica en la Tabla 25:

Tabla 25: Estimación del costo de tratamiento por etapa

CAPACIDAD DE TRATAMIENTO	50	m ³ día ⁻¹
RENDIMIENTO POR ETAPA DE TRATAMIENTO	5000	mg kg ⁻¹ etapa ⁻¹
TIEMPO REQUERIDO POR ETAPA	6	h m ⁻³ etapa ⁻¹
COSTO DE TRATAMIENTO POR ETAPA	260.0	USD m ⁻³ etapa ⁻¹

4.10. DETERMINACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS FACTORES PRINCIPALES QUE AFECTAN AL TRATAMIENTO

Al correr el modelo ANOVA para tres factores sin réplica, se obtuvo que la textura del suelo es el factor de mayor influencia. Se utilizó un diseños factoriales con tres es decir con a niveles para el factor A, b niveles del factor B y c niveles para el factor C y que cada réplica del experimento contiene todas las posibles combinaciones de tratamientos, es decir contiene los abc tratamientos posibles.

Se consideró lo siguiente: Factor A: textura del suelos, para fines del modelo se agrupó en los niveles τ_1 y τ_2 : textura fina y textura gruesa. Factor B: tratamientos aplicados (A, B, C), niveles $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Factor C: Concentración de TPH en el suelo (5.000 ppm y 15.000 ppm), niveles Υ_1 y Υ_2 . A continuación se muestra el resultado, luego de calcular los totales marginales, las interacciones entre factores (A x B, A x C, B x C) y las sumas de cuadrados (SC).

Tabla 26: Determinación del factor que afecta al tratamiento

		Y1 (TPH 5000 ppm) factor C			Y2 (TPH 15000 ppm) factor C		
factor B		$\beta 1$ (Trat. A)	$\beta 2$ (Trat. B)	$\beta 3$ (Trat. C)	$\beta 1$ (Trat. A)	$\beta 2$ (Trat. B)	$\beta 3$ (Trat. C)
factor A	<i>r1 (t. fina)</i>	61	16	710	190	2886	4
	<i>r2 (t. gruesa)</i>	2984	3140	4077	5295	6116	8347
	A x B		$\beta 1$	$\beta 2$	$\beta 3$	A	
	<i>r1</i>	251	2902	714	3867		
	<i>r2</i>	8279	9256	12424	29959		
	B	8530	12158	13138	33826		
	A x C		Y1	Y2	B x C	Y1	Y2
	<i>r1</i>	787	3080	$\beta 1$	3045	5485	
	<i>r2</i>	10201	19758	$\beta 2$	3156	9002	
	C	10988	22838	$\beta 3$	4787	8351	
	<i>a</i>	2					
	<i>b</i>	3					
	<i>c</i>	2					
				gl	CM	F_{exp}	F_{crit}
SCA	56732705	1	56732705	38,0	18,5	S	
SCB	2946371	2	1473185	1,0	19,0	NS	
SCC	11701875	1	11701875	7,8	18,5	NS	
SC(AB)	3753845	2	1876922	1,3	19,0	NS	
SC(AC)	4397141	1	4397141	2,9	18,5	NS	
SC(BC)	1505978	2	752989	0,5	19,0	NS	
SCR	2986093	2	1493046				
SCT	84024008	11					

Se ha obtenido significancia estadística para un factor A (textura del suelo) con el estadístico F al 5% de significación puesto que el valor de F experimental sobrepasa al valor de F crítico.

CAPITULO V:

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- La efectividad de la oxidación química mediante reactivo tipo Fenton (H_2O_2 -Fe), asistida por surfactante no iónico (Brij-35), a escala de laboratorio en diferentes suelos amazónicos contaminados con hidrocarburos de petróleo es función de varios factores tales como textura del suelo, presencia de materia orgánica, concentración del reactivo, principalmente.
- No se determinó mayor influencia sobre los resultados cuando se bajó el pH o se adicionó ácido cítrico como quelante del hierro o se adicionó sulfato ferroso como fuente de hierro II.
- El suelo proporciona hierro suficiente para evitar la adición de hierro en solución.
- Existe una remoción variable atribuible al surfactante solamente.
- No se tiene remociones elevadas en suelos de textura fina
- Existen remociones elevadas en suelos de textura gruesa
- La materia orgánica baja la efectividad del reactivo Fenton.
- Los cromatogramas del experimento indican que el tratamiento tiene afinidad por los hidrocarburos de carbonos menores a C_{17} .
- Los costos son elevados, sin embargo el tiempo de tratamiento es una condición favorable para la toma de decisiones. El costo por metro cúbico se estimó en 260 USD para una remoción de 5 g de hidrocarburo (5000 ppm).

- Existió disminución en la concentración de HAPs, reportados como la suma de los compuestos individuales.
- Los HAPs afectados en mayor proporción, de acuerdo al mapa de picos, por el proceso de oxidación son benz(a) antraceno, dibenzo (a,h) antraceno y criseno
- El conteo de microorganismos disminuye pero no elimina la totalidad de organismos, lo que indica que sería factible la bioestimulación.
- Relación H_2O_2 / masa de contaminante (hidrocarburo) es aproximadamente 90:1

5.2. RECOMENDACIONES

- Probar combinación de la oxidación química con técnicas de bioremediación, tales como bioaumentación, fitoremediación, etc. y otras formas de catálisis (foto Fenton).
- Determinar si existe un aumento de la efectividad del tratamiento al incluir una etapa previa de separación de fracciones finas por tamizado o flotación.
- Testar otros tipos de surfactantes iónicos y no iónicos para determinarlos mejores rendimientos para la remoción de hidrocarburos.
- Probar la reacción de Fenton, utilizando la variable de presión en un reactor de acero inoxidable (Hastelloy).
- Experimentar la oxidación Fenton con compuestos específicos, tales como con pireno, hidroxipireno, etc., como indicadores de la capacidad de degradación de compuestos policíclicos aromáticos.

- Determinar mediante técnicas avanzadas, el cambio en la estructura de los compuestos de hidrocarburos del petróleo afectados por la oxidación.
- Probar la acción de otros oxidantes alternativos al agua oxigenada catalizada con hierro, tales como permanganato de potasio, ozono, percarbonato de sodio, etc.
- Probar esta técnica a escalas piloto y de campo para determinar su efectividad y costos de aplicación real.

BIBLIOGRAFÍA

- Anshy, O. (2012). Application of electrokinetic Fenton process for the remediation of soil contaminated with HCB. In *Thesis for the degree of Doctor of Science*.
- Bejarano, R. (2003). *Estudio para conocer el alcance de los efectos de la contaminación en pozos y estaciones perforados antes de 1990 en los campos Lago Agrio, Dureno, Atacapi, Guanta, Shushufindi, Sacha, Yuca, Auca y Cononaco*. Quito.
- Benedenssen, L. (2012). *Activated Peroxygens for Remediation of Contaminated Soil and Groundwater*. PhD dissertation, Aalborg University, Faculty of Engineering and Science, Aalborg.
- BIOAMBIENTAL. (2005). *Informe de la limpieza del derrame del pozo LAGO-29*.
- Cabrera, R. S. (2007). *Informe Pericial*. Corte Superior de Nueva Loja, Nueva Loja.
- CELTEL. (2007). *Gestión de Residuos Petroleros*.
- Chang, Y., Achari, G., & Langford, G. (2007). *An Investigation on Remediation of Transformer Oil Contaminated Soil by Chemical Oxidation Using Hydrogen Peroxide*. University of Calgary, Calgary.
- Custode, E., & Sourdat, M. (1986). *Paisajes y Suelos de la Amazonía Ecuatiana: entre la conservación y la explotación*. Quito: PRONAREG-ORSTOM.

- Deng, Y., Rosario, E., & Ma, X. (2012). Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate. *Waste Management Resources*(30), 12-19.
- DNH. (2000). *Archivos digitales de la producción histórica de petróleo de los pozos operados por TEXACO y el consorcio CEPE-TEXPET-GULF, CEPE-TEXACO*. Quito: Dirección Nacional de Hidrocarburos.
- Ershadi, L., Ebadi, T., Ershadi, V., & Rabani, A. (2011). Chemical oxidation of crude oil in oil contaminated soil by Fenton process using nano zero valent Iron. *2nd International Conference on Environmental Science and Technology*. 6. IPCBEE.
- Freire, F. (2008). *Técnicas de remediación ambiental de suelos contaminados con hidrocarburos en el área de influencia de operaciones de Petroproducción del nororiente ecuatoriano de la piscina Shushufindi 17-1 (PEPDA)*. Tesis para la obtención del título de Tecnólogo en Petróleos, Universidad Tecnológica Equinoccial (UTE), Quito.
- Goi, T. (2005). *Advanced Oxidation Processes For Water Purification And Soil Remediation*, . Thesis on Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Technology, Department of Chemical Engineering, Tallinn University of Techonology.
- GSSA-EPP. (2012). *Informe de Actividades*. Quito.

- Iglesias, V., Romero, A., & López, A. (2011). *Aplicación de agua oxigenada para la remediación de suelos contaminados*. Universidad Complutense de Madrid, INPROQUIMA, Madrid.
- Jung, H., Sohn, K., Neppolian, B., & Choi, H. (2008). Effect of soil organic matter and soil texture on the fatality of indigenous microorganism in integrated ozonation and biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 809-817.
- Keane, E. (2009). *Fate, Transport, and Toxicity of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) used during Superfund Remediation*. U.S. Environmental Protection Agency.
- Kim, K., Jun, C. J., Kang, W., Chae, H., & Chang, C. (2012). Field Study on Application of Soil Washing System to Arsenic Contaminated Site Adjacent to J. Refinery in Korea. . *2012 International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE*. Korea.
- Li, X. (2008). *Surfactant Enhanced Removal of Petroleum Products from a Contaminated Sandy Soil*. Concordia University, School of Graduate Studies.
- Lozano, A., & Rovira, T. (2003). Evaluación a escala laboratorio de procesos de eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en suelos y aguas subterráneas: Integración de procesos de adsorción, Anexo H: Procesos de oxidación, p 35. Cataluña, España.
- Mahmoud, M., Achari, G., Xu, P., & Joshi, R. (2003). *Latest Findings in In-situ Remediation of Hydrocarbon Impacted Soils using Hydrogen Peroxide*. GesGEOTECH.

Mariñosa, P., de la Calle, R., Rivas, J., & Gimeno, O. (2006). Real Soil Treatment by Chemical Oxidation: Hydrogen Peroxide Application. *Recent Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer*.

Mejía-CLIRSEN-IGM. (1986). *Mapa General de Suelos del Ecuador 1:1'000.000*.

Millioli, V., Freire, D., & Cammalota, M. (2002). Testing the efficiency of Fenton's reagent in treatment of petroleum-contaminated sand. *Engenharia Térmica*, 44-47.

Ming-Ching, C. (1998). *Effects of surfactants and Fenton's reagents on extraction and destruction of phenanthrene in spiked sand*. PhD Dissertation, Faculty of New Jersey Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Chemistry, and Environmental Science.

Monahan, M., Teel, A., & Watts, R. (2005). Displacement of five metals sorbed on kaolinite during and after treatment with modified Fenton's reagent. *Water Resources*, 13(39), 2955-2963.

Ojinnaka, C., Osuji, L., & Achugasim, O. (2011). Remediation of hydrocarbons in crude oil-contaminated soils using Fenton's reagent. *Environmental Monitoring and Assessment*.

Pallares, M., & Yépez, P. (1999). *El legado de Texaco: Pozos y Estaciones*. Quito.

PECS-IECONTSA. (2001). *Contratos: 2001156, 2001157, 2001160: Remediación Ambiental de 43 piscinas para PETROPRODUCCIÓN*. Quito.

PEPDA. (2005). *Informe*.

- Peters, S., Wong, T., & Agar, J. (2001). A laboratory study on the degradation of gasoline contamination using Fenton's reagent. *Proceedings 54th Canadian Geotechnical Conference*. Calgary.
- PETROECUADOR-UIDT-SIGAGRO. (2005). *Mapa Hidrogeológico del Ecuador 1:1'000.000*.
- Peyton, G., Holm, T., & Shim, J. (2006). *Development of low cost treatment options for arsenic removal in Water Treatment Facilities*. The Midwest Technology Assistance Center for Small Public Water Systems.
- Rehmann, L., Prpich, G., & Daugulis, A. (2002). Remediation of PAH contaminated soils: Application of a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor. *Chemosphere*.
- Siegrist, R., Crimi, M., & Simpkin, T. (2011). *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. New York: Springer Science & Business Media.
- Silva, D. (2007). *Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de Fenton*. Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química., Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- Suthersan, S., & Payne, F. (2005). *In situ remediation engineering*. Boca Raton, Fla: CRC Press.
- Teel, A., Vaughan, R., & Watts, R. (2008). Cadmium Release from 4 sorbents during treatment of contaminated soils by catalyzed H₂O₂ Propagations (Modified Fenton's Reagent). *Journal of Environmental Engeneering*, 134(5), 331–337.

- TEXPET. (2000). *Plan de Acción para la Remediación (RAP) 1996-2000*.
- Toledo, B. (2009). *Aplicación de Procesos Biológicos como medida Remediación para recuperar suelos Limo-Arcillosos contaminados con Gasolina*. Tesis de Grado para obtención del título de Ingeniero Civil, Escuela Politécnica del Litoral (ESPOL), Facultad de Ciencias de la Tierra, Guayaquil.
- Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*(53), 1211–1220.
- Tsai, T., & Surampalli, R. (2009). Treatment of Fuel-Oil Contaminated Soils by Biodegradable Surfactant Washing Followed by Fenton-Like Oxidation. *Journal of Environmental Engineering*, 135(10), 1015-1024.
- Unidad de Protección Ambiental, UPA. (2005). *Lista Pública de Precios*. Lago Agrio.
- Usman, M., Faure, P., Hanna, K., Abdelmoula, M., & Ruby, C. (2012). Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*, 96, 270–276.
- VAS. (2008). *Informe Anual*. Quito.
- Villa, R., Trovó, A., & Pupo, R. (2010). Diesel Degradation in Soil by Fenton Process. *Brazilian Chemical Society*, 21(6), 1088-1095.
- Volke, T., & Velasco, J. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. INE-SEMARNAT.

- Watts, R., Stanton, P., Howsawkeng, J., & Teel, A. (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 36, 4283-4292.
- Wick, A., Haus, N., Sukkariyah, B., Haering, K., & Daniels, W. (2011). *Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review*. Virginia Polytechnic Institute and State University Department of Crop and Soil Environmental Sciences, Virginia.
- Xia, X., Lin, L., & Xu, J. (2000). Mixed surfactant washing of petroleum contaminants from the soil and sediments in the unsaturated zone. *Journal of Environmental Sciences*, 12(1), 108-114.
- Xu, J., Xin, L., Huang, T., & Chang, K. (2011). Enhanced bioremediation of oil contaminated soil by graded modified Fenton oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, 1873–1879.
- Xu, P., Achari, G., Mahmoud, M., & Joshi, R. (2002). Remediation of diesel-contaminated soils using catalyzed hydrogen peroxide: a laboratory evaluation. *CSCE/EWRI of ASCE Environmental Engineering Conference*. Niagara.

GLOSARIO

BIOAUMENTACIÓN: Es la práctica de incrementar la población de bacterias nativas de un sistema de tratamiento con la adición de bacterias adaptadas selectivamente para aumentar o proporcionar la habilidad de degradar compuestos, dando como resultado una mejora del tratamiento.

BSW: Basic Sediment and Water, al contenido de agua libre (no disuelta) y sedimentos (limo, arena) que trae el crudo.

CMC: Concentración Micelar Crítica, es la concentración a la cual las micelas del surfactante, pueden ser detectadas experimentalmente por la técnica empleada.

CROMATOGRAMA: registro producido por la separación de sustancias gaseosas o de sustancias químicas disueltas que se desplazan a través de una columna de material absorbente que extrae las distintas sustancias en compuestos o elementos diferentes.

DRO: Compuestos orgánicos en el rango del diésel. Este término se refiere a compuestos extraídos con solvente que tienen entre 10 a 28 átomos de carbono, generalmente.

GRANULOMETRÍA: método de separación de un suelo en sus diferentes fracciones según sus tamaños, generalmente se utilizan tamices de diferente luz.

HLB: balance entre las partes hidrófila y lipófila de una molécula surfactante. Es una escala de 0 a 20, con un punto medio en 8. Se calcula a partir de la estructura química de la molécula, la parte hidrófila suma y el número de átomos de carbono de

la parte hidrófoba resta. Valores de 3 a 6 son emulgentes acuo-oleosos, de 8 a 18 son emulgentes óleo-acuosos, de 13 a 15 son detergentes limpiadores, de 15 a 18 son solubilizantes.

HPC: Heterotrophic plate count. Es un procedimiento para estimar el número de bacterias heterotróficas vivas (que requiere compuestos orgánicos de carbono u nitrógeno)

LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE: Nivel de concentración o cantidad de uno o más contaminantes, por debajo del cual no se prevé riesgo para la salud, el bienestar humano y los ecosistemas, que es fijado por la Autoridad Competente y es legalmente exigible . Los Límites Máximos Permisibles son revisados por la Autoridad Competente y pueden ser redefinidos temporalmente.

MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO: compuestos heterogéneos con base de carbono, que están formados por la acumulación de materiales de origen animal y vegetal parcial o completamente descompuestos.

OXIDACIÓN QUÍMICA: Reacción que tiene lugar, en presencia de un agente oxidante, el cual mineraliza en último término los compuestos orgánicos e inorgánicos a agua, dióxido de carbono y sales minerales.

PASIVO AMBIENTAL: es un sitio, producto de las actividades del ser humano, que no fue remediado oportuna y/o efectivamente y sigue causando efectos negativos al ambiente, por lo que requiere remediación o mitigación y resarcir el daño causados en el pasado.

QUELANTE: sustancia que forma complejos o compuestos de coordinación con iones metálicos. A estos complejos se los conoce como quelatos, palabra que proviene de la palabra griega chele que significa "garra". La quelación es por lo tanto un fenómeno fisicoquímico por el cual ciertos iones metálicos son secuestrados de los complejos de que forman parte sin constituir una unión química con la sustancia quelante aunque sí una combinación.

SURFACTANTES: también llamados tensoactivo, es cualquier sustancia o producto que reduce la tensión interfacial entre dos superficies en contacto.

TPH (TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS): Se definen como la cantidad medible de hidrocarburos provenientes del petróleo en una matriz ambiental, depende de método de análisis empleado y del medio en el que se encuentre. El valor de TPH representa una mezcla y no un elemento en particular.

VOC: Compuesto orgánicos volátiles. Su importancia reside en su capacidad como precursores del ozono troposférico y su papel como destructores del ozono estratosférico.