

# EVALUACIÓN DE OXIDACIÓN QUÍMICA ASISTIDA CON DETERGENTE PARA TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS

Luis Villacreces

*Coordinación de Laboratorio, EP PETROECUADOR*

*Maestría en Sistemas de Gestión Ambiental, Escuela Politécnica del Ejército, (ESPE), Sangolquí, Ecuador  
luis\_villacreces@hotmail.com*

**Resumen:** Se aplicó reactivo Fenton ( $H_2O_2/Fe$ ) a nivel de laboratorio como opción para disminuir tiempos de tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburo. Se recolectaron 3 muestras de suelo limpio de diferente textura y 2 muestras de sitios contaminados. Las muestras de suelo limpio fueron contaminadas con petróleo para obtener concentraciones aproximadas de  $5000\text{ mg kg}^{-1}$  y  $15000\text{ mg kg}^{-1}$ . Las muestras fueron sometidas a experimentos con dos concentraciones de  $H_2O_2$  (5% y 15%) y con adición de surfactante aniónico (Brij-35, 1%). Se realizó una experimentación en columnas, la cual presentó taponamiento por lo que se probó en viales de vidrio y luego en frascos de HDPE. Se determinó influencia mínima o ninguna de la adición de ácido cítrico (reducir pH o quelante) y de la adición de  $Fe^{2+}$  (catalizador). Se obtuvo remociones de hidrocarburos (TPH) entre 0 a 72 % en la primera etapa entre 21 a 90 % en un proceso bietápico. La remoción atribuible al surfactante está entre 25 a 70% de la remoción total. Se determinó de manera estadística y experimental que factores importantes en este proceso son la textura del suelo y contenido de materia orgánica: suelos finos o con elevada materia orgánica tienen rendimientos menores. El conteo de microorganismos totales determina que suelos arenosos tienen mayores mortalidades al tratamiento, sin llegar a esterilización. Existe remoción de HAPs; los compuestos afectados son benz(a) antraceno, dibenzo (a,h) antraceno y criseno. Los cromatogramas GC-FID indican afinidad por los hidrocarburos  $< C_{17}$ . El costo de aplicación de esta metodología puede llegar a ser alto pero con una velocidad a considerar. Se puede requerir de varias etapas de aplicación para llegar a límites permisibles legales. La relación de aplicación de  $H_2O_2$  - hidrocarburo, fue de aproximadamente 90:1.

**Palabras Clave:** Fenton, suelos contaminados, remediación, surfactante

**Abstract:** Fenton reagent was applied ( $H_2O_2/Fe$ ) in laboratory as an option to reduce treatment times of hydrocarbon-contaminated soils. Three clean soil samples with different textures and two samples of contaminated sites were collected. The clean soil samples were contaminated with crude oil to get approximate concentrations of  $5000\text{ mg kg}^{-1}$  and  $15000\text{ mg kg}^{-1}$ . Samples were applied two concentrations of  $H_2O_2$  (5% and 15%) and addition of anionic surfactant (Brij-35, 1%). Experiment was performed in columns, which developed occlusion, then glass vials and HDPE bottles were used. That there minimal or no influence of the addition of citric acid (pH reducing or chelating) and the addition of  $Fe^{2+}$  (catalyst). It was shown to remove hydrocarbons (TPH) from 0 to 72% in the first stage from 21 to 90% in a two stage process. Removal attributable to the surfactant is between 25 to 70% of the total. It was determined statistically and in testing that soil texture and organic matter content are the most important factors in the process: clays or those high in organic matter have lower yields. The total count of microorganisms results in higher mortalities for treatment in sandy soils, without reach sterilization. There was PAHs removal, compounds that are affected are benz(a)anthracene, dibenzo(a,h)

anthracene and chrysene. GC-FID chromatograms indicate that treatment has affinity for HC <C17. The cost of implementing this methodology can be high but the speed of treatment should be considered. It may require several stages of implementation to reach legal permissible limits. The application ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - HC, was approximately 90:1.

**Key words:** Fenton, contaminated soils, remediation, surfactant.

## I. Introducción

Se estima que actualmente en la RAE existen alrededor de 400.000 m<sup>3</sup> de suelo contaminado acopiado en plataformas y más de 2000 pasivos que esperan remediación. Se ha calculado que el tiempo de remediación al ritmo actual, podría llevar al menos 15 años de trabajo continuo (EP PETROECUADOR, 2012).

Por varios años PETROECUADOR contrató la limpieza de pasivos y principalmente se empleó el lavado de suelos con detergente. Luego se incrementaron técnicas mecánicas, biotecnológicas y microbiológicas con una duración 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. 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. En el presente trabajo se probó en laboratorio la efectividad del reactivo Fenton para limpieza de suelos de diferente textura y nivel de contaminación. El principal indicador del tratamiento fue el TPH. Se comprobó que suelos arcillosos o con contenidos altos de materia orgánica muestran rendimientos bajos.

## II. Metodología

**MUESTRAS:** Se recolectaron 3 suelos de texturas diferentes: arcillosa, arenosa y media (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>) y 2 suelos contaminados (pozo LA-09 y Estación Lago Agrio Central), códigos: M<sub>4</sub>C y M<sub>5</sub>C. Los tres suelos limpios (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>), se contaminaron por adición de petróleo crudo de la Estación Central Lago Agrio (29 °API) por aplicación gravimétrica sobre el suelo en bandeja metálica. Las muestras contaminadas se estabilizaron a concentración de TPH aproximadamente 5.000 y 15.000 ppm para cada tipo de suelo (M<sub>1</sub>C<sub>5</sub>, M<sub>1</sub>C<sub>15</sub>, M<sub>2</sub>C<sub>5</sub>, M<sub>2</sub>C<sub>15</sub>, M<sub>3</sub>C<sub>5</sub>, M<sub>3</sub>C<sub>15</sub>).

**METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA:** 2 g de suelo se digirió en microondas MILESTONE con 15 ml de HNO<sub>3</sub> por 30 min. a 145 -150 °C, (EPA 3050B). Se enfrió y filtró por papel Whatman 41, se aforó a 100 ml con agua Tipo II. Se dispuso para el análisis en flama de Fe, V, Pb, Ni, Cd (Perkin Elmer AAnalyst-400 - software WinLab32).

**ANÁLISIS DE TPH:** 2 g de muestra se extrajo con Tetracloroetileno (TCE) en microondas (CEM Mars), 140 °C. 30 min. Se utilizó FTIR (Shimadzu IR Prestige 21 con software IR Solution). La curva se preparó a partir del estándar EPA (clorobenceno, hexadecano, isoctano en relación 25:37,5:37,5). Se corrigió los valores con sustancia seca.

**ANÁLISIS DE CROMATOGRAMA (GC-FID):** Se empleó GC-FID, Shimadzu, GC-17A. Condiciones: Gas carrier: Helio; temperatura de inyección: 250 °C; rampa: 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 de extracción y dilución fue diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Merck.

**DETERMINACIÓN DE HAPs:** 5 g de suelo se extrajo con 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en microondas CEM Mars y se pasó por un adsorbente en columna  $\text{C}_{18}$ , 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 (exc.305-395 nm, em.430-470 nm) en Shimadzu Prominence (software LC Solution).

**OTRAS DETERMINACIONES:** *pH* y *CE*: electrométicamente de la solución del suelo sobrenadante de una relación 1:2,5 suelo: agua destilada (APHA 4500  $\text{H}^+\text{B}$ , APHA 2510B). *Materia Orgánica*: graviméticamente del suelo sometido a calcinación en rampa de temperatura hasta 430-450 °C. (Anderson, 1993). *Microorganismos Totales*: (HPC) se mide en diluciones con solución salina 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. *Granulometría y textura*: Robinson modificado y del tacto (Thion, 1979). Curvas granulométricas (ASTM E-11) con mallas: 18, 40, 80, 200, 400 (clasificación USDA).

**REACTIVOS:** *Ácido cítrico 0.5M* ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Se pesó 10.51 g (Merck) y aforó con agua destilada a 100 ml (AC). *Solución ácido cítrico / sulfato ferroso*: se pesó 10.51 g de ácido cítrico y 0.022 g de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 50% de marca HACH. *Solución Brij 35* al 1% (p/v) (D) a partir en pellets de Merck. Agua destilada (AD).

#### **EXPERIMENTO EN COLUMNA, VIALES Y FRASCOS HDPE**

Se emplearon columnas cromatográficas de vidrio, con frita y llave de teflón (30 cm x 10 mm d.i.). 15 g de suelo y se sometió a las adiciones o no de volúmenes de agua destilada, ácido cítrico, agua oxigenada, detergente, agua destilada. Las adiciones se realizaron con probeta de vidrio y para aumentar la capacidad de lixiviación se forzó el paso por la columna mediante la aplicación de aire producido por de 15 L  $\text{min}^{-1}$  de desplazamiento.

Se repitió el diseño y experimento en viales de vidrio (viales EPA) de 40 ml de capacidad y tapa con empaque de teflón. 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 proporciones: 25 g de suelo y 50 ml de cada sustancia descrita, con adición de agua destilada en un volumen total de 300 ml por enjuagues a intervalos. Esta modalidad permitió una agitación y por lo tanto mejor contacto entre el oxidante y el material. En este test se determinó la influencia de la adición de ácido, sulfato ferroso y quelante.

Se escogió un tratamiento de los realizados en viales y se repitió en frascos de HDPE de 250 ml, 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  15%, volumen de agua oxigenada y surfactante al 1%: 100 ml. Se lavó mediante un tamiz por chorreo de agua y se recolectó el suelo lavado en cajas Petri. La condición del frasco de HDPE permitió una mejor agitación y contacto de los reactivos con la matriz del suelo, también una mejor sedimentación y aplicación de centrifugación, de igual manera la expansión de los gases formados en la reacción.

**ESTADÍSTICA:** Para determinar los factores que afectan al tratamiento, se usó un diseño factorial, con a niveles para el factor A, b niveles del factor B y c niveles para C. Factor A: textura, niveles  $\tau_1$  y  $\tau_2$  (textura fina y gruesa). Factor B: tratamientos aplicados (A, B, C), niveles  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ . Factor C: TPH en el suelo (5.000 ppm y 15.000 ppm), niveles  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ .

### III. Evaluación de resultados y discusión

La textura inicial de las muestras es: M<sub>1</sub>, franco arenosa, M<sub>2</sub> franco arenosa, M<sub>3</sub> franco arcillo limosa, M<sub>4</sub> franco arcillo limos (con materia vegetal), M<sub>5</sub> franco arenosa (con materia vegetal). La textura y la granulometría de los suelos no cambiaron al final del tratamiento, aunque hubo pérdida de fracciones finas por las operaciones aplicadas.

Resultados de pH, CE, materia orgánica, Fe, metales pesados, se exponen en la Tabla 1. Debido a que los contenidos de metales, no sobrepasaron los límites permisibles, no se realizó las mediciones luego de los tratamientos, aunque se puede suponer cierta disminución por reducción de pH y posterior lavado.

**TABLA 1.** Características del suelo recolectado

Código	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub> C	M <sub>5</sub> C
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 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	136	79	58	31198	70648
Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	7286	7355	7375	7277	7217
V ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	20.8	36.0	88.0	28.8	27.4
Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	16.1
Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	11.5	10.8	13.5	12.0	12.5
Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0.11	0.06	0.06	0.19	0.14

En la Tabla 2 se indica se indican el TPH inicial del experimento.

**TABLA 2.** TPH real de los suelos para la prueba

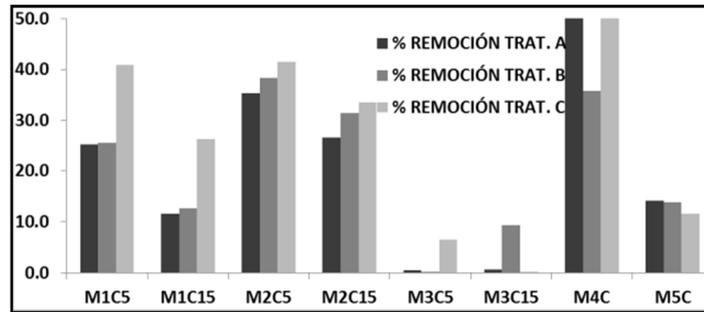
Código	TPH real ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
M <sub>1</sub> C <sub>5</sub>	5162
M <sub>1</sub> C <sub>15</sub>	14125
M <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	4738
M <sub>2</sub> C <sub>15</sub>	13761
M <sub>3</sub> C <sub>5</sub>	5442
M <sub>3</sub> C <sub>15</sub>	15466

El experimento en columnas fue armado, sin embargo, no se desarrolló por taponamiento de las mismas como respuesta a las adiciones de los reactivos. Se reportan los resultados de los experimentos en viales de vidrio (EPA) de 40 ml en la Tabla 3 y Figura 1.

**TABLA 3.** TPH, % remoción. Tratamientos, A, B, C (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%)

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

En el experimento en viales se determinó la no influencia del ácido cítrico para bajar el pH o como quelante, tampoco de la adición de  $Fe^{2+}$  como catalizador.



**Figura 1.** % Remoción TPH experimento en viales

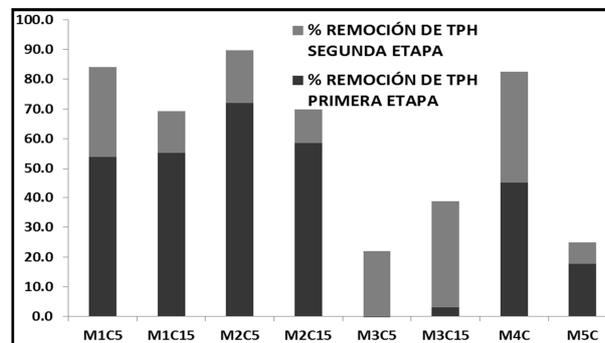
El porcentaje de remoción atribuible al surfactante adicionado varió entre el 0% al 58%.

Los resultados del experimento realizado en frascos de HDPE de 250 ml para dos etapas de aplicación de la secuencia de tratamiento se muestran en la Tabla 4 y Figura 2.

**TABLA 4.** TPH, % Remoción Tratamiento Bietápico ( $H_2O_2$  15%)

Código	TPH	TPH Etapa 1	% Remoción	TPH Etapa 2	% Remoción
M <sub>1</sub> C <sub>5</sub>	5162	2384	53.8	817	84
M <sub>1</sub> C <sub>15</sub>	14125	6328	55.2	4330	69
M <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	4738	1326	72.0	486	90
M <sub>2</sub> C <sub>15</sub>	13761	5696	58.6	4134	70
M <sub>3</sub> C <sub>5</sub>	5442	5382	0	4206	21
M <sub>3</sub> C <sub>15</sub>	15466	14992	3.1	9487	39
M <sub>4</sub> C	31198	17173	45.0	5454	83
M <sub>5</sub> C	70648	58206	17.6	53025	25

La primera etapa obtiene mayores remociones para los suelos de textura gruesa. En las muestras obtenidas de sitios contaminados (M<sub>4</sub>C) la proporción de remoción es similar. En suelos con contaminación de  $5000 \text{ mg kg}^{-1}$ , en dos etapas se consiguió llegar a valores menores al criterio más exigente para TPH en el país ( $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a excepción del suelo arcilloso. La remoción en suelos arcillosos fue menor en todos los casos.



**Figura 2.** % Remoción por etapas experimento en frascos

Las remociones más bajas se encontraron en suelos de textura fina en las diferentes modalidades entre 0 y 1.2 % al emplear  $H_2O_2$  al 5% y entre 0 y 39 % al usar dos etapas de aplicación y  $H_2O_2$  al 15%. En suelos con MO presente se redujo la eficiencia de la oxidación, los suelos M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub> siendo de textura arenosa, se pudo observar reacciones

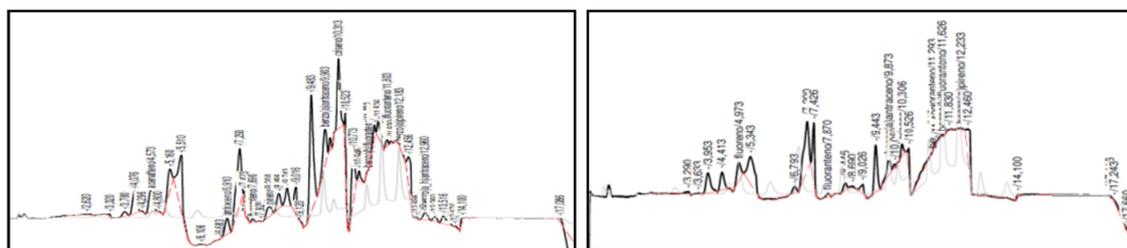
violentas y rendimientos más bajos de lo esperado. El contenido de MO sin embargo en estas muestras estuvo entre el 12 al 16% aproximadamente.

En el caso de PAH, la remoción llegó al 80%, mientras que en suelos con MO llegó a 61%. En la Tabla 6 se indica el cambio de HAPs totales ocurrido en la experimentación evidenciándose disminución de la concentración.

**TABLA 5.** Remoción HAPs . Tratamiento bietápico H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15%

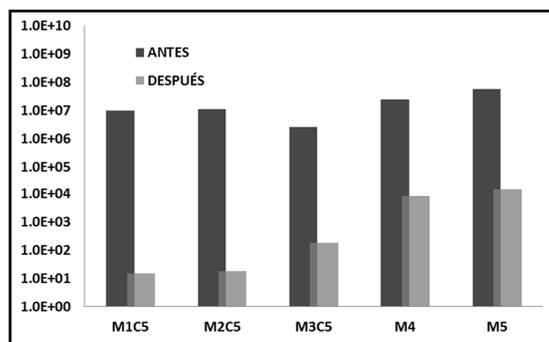
Código	HAPs inicial (mg Kg <sup>-1</sup> )	HAPs final (mg Kg <sup>-1</sup> )
M <sub>1</sub> C <sub>5</sub>	0,62	0,52
M <sub>1</sub> C <sub>15</sub>	0,89	0,63
M <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	0,57	0,43
M <sub>2</sub> C <sub>15</sub>	0,84	0,63
M <sub>3</sub> C <sub>5</sub>	< 0,30	< 0,30
M <sub>3</sub> C <sub>15</sub>	0,56	0,35
M <sub>4</sub> C	0,60	0,53
M <sub>5</sub> C	0,37	< 0,30

Además de la reducción del HAPs total, en el cromatograma (Fig. 3), se observa reducción de benz(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno y criseno, hay surgimiento de otros picos posiblemente aromáticos policíclicos hidroxilados o de otra configuración.



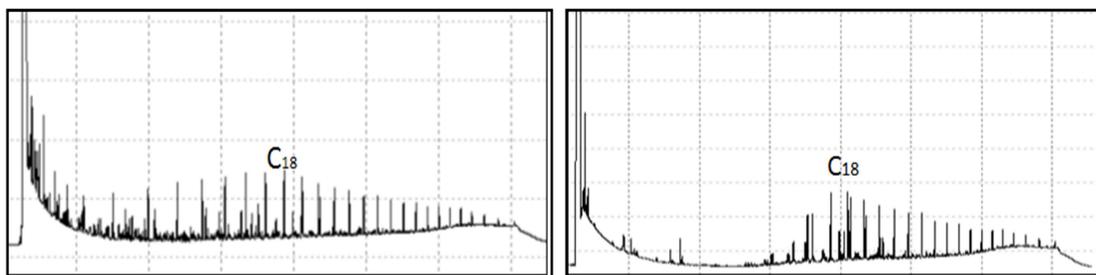
**Figura 3.** Cambios en el cromatograma de HAPs (HPLC)

Existió un mayor conteo de microorganismos en el suelo contaminado que en el natural, lo que indica atenuación natural. Existe una pérdida de flora microbiana sin llegar a esterilización, al dejar el suelo luego del tratamiento por 7 días al ambiente (Figura 4). No se realizó identificación. En suelo arenoso la disminución de organismos es mayor que en arcilla; suelos con contenidos de materia orgánica alto sufren menor disminución. La no esterilización puede servir para posteriores tratamientos con bacterias o bioaumentación.



**Figura 4.** Cambios en el conteo HPC por efectos del experimento

En el cromatograma (Figura 7) obtenido por GC-FID se comprobó la pérdida de las fracciones más livianas menores a hidrocarburos C<sub>17</sub>.



**Figura 5.** Cambios en el cromatograma GC-FID

El experimento luego de las diferentes operaciones de centrifugación, lavado y/o lixiviación, generan líquidos, no se determinó TPH por la formación de una fuerte emulsión que no permitió la separación de fases orgánica y acuosa, debido a la presencia del surfactante percolado.

Se ha estimado un costo de 260 USD/m<sup>3</sup> y por etapa de aplicación, tomando en cuenta que cada etapa podrá remover un aproximado de 5000 ppm de hidrocarburo y con una capacidad de tratamiento de 50 m<sup>3</sup> al día.

Al correr el modelo ANOVA para tres factores sin réplica, se obtuvo que la textura del suelo es el factor de mayor influencia. Se ha obtenido significancia estadística para este factor con el estadístico F.

#### **IV. Trabajos relacionados**

El proceso más usado para remediación de suelos contaminado por hidrocarburos de petróleo, en la RAE, en las primeras etapas, es el lavado con agua, ya sea a presión, con aplicación de calor, surfactantes o con combinaciones de estos y otros elementos (PECS, 2001) (PEPDA, 2005). Luego 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 puzolánicos, cal, cemento (TEXPET, 2000) (PECS, 2001), la desorción térmica en menor escala (CELTEL, 2005). Existen registros de la aplicación de gel de agua oxigenada (BIOAMBIENTAL, 2004).

En cuanto a costo por m<sup>3</sup>, se estimó que la limpieza de la piscina SSF 17.1 empleó 48 USD (Freire, 2008), reportan valores de 163 USD a 828 USD (Cabrera, 2007), contratistas de PETROPRODUCCIÓN determinan costos entre 29 a 72 USD por m<sup>3</sup> (UPA, 2005).

La combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales de Fe (II), se conoce desde hace más de 100 años y se ha empleado cada vez más en remediación (Peyton *et al.*, 2006). Algunos elementos inorgánicos, el mismo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y enzimas biológicas provocan reacciones competitivas (Siegrist *et al.*, 2011) (Torrades *et al.*, 2003). Las reacciones de oxidación producen intermedios de diferente estructura (Tsai *et al.*, 2009) (Ojinnaka *et al.*, 2011).

La función de la materia orgánica natural es: a) ser adsorbente del contaminante para hacerlo menos disponible para el tratamiento, b) enlazarse con hierro y otros inorgánicos, c) servir como un aceptor o donador de electrones, d) ser transportadora de electrones, e) secuestrar radicales (Siegrist *et al.*, 2011). Este consumo improductivo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hace que su concentración disminuya drásticamente (Iglesias *et al.*, 2001) La presencia de materia orgánica natural afecta negativamente por retención de contaminantes o del mismo reactivo Fenton en la matriz orgánica (Lozano *et al.*, 2011).

Las reacciones de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son exotérmicas y pueden elevar la temperatura del material y puede o no mejorar las velocidades de degradación. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene como

subproducto  $O_2$  que puede formarse de las reacciones con minerales inorgánicos (goetita, pirrolusita), también con enzimas biológicas (catalasa). La evolución de  $O_2$  se incrementa con el pH, así como con la concentración de goetita. El uso de fosfato como estabilizador reduce la evolución. La formación de  $O_2$  puede movilizar VOCs, también reducir temporalmente la permeabilidad (Siegrist *et al*, 2011).

La textura del suelo tiene un efecto muy significativo y complejo en la velocidad de descomposición Fenton. Suelos medianamente limosos o limo arenosos exhiben velocidades de oxidación mayores (Siegrist *et al*, 2011). Suelos de textura gruesa muestran mejores resultados que suelos de texturas finas (Villa *et al*, 2010).

En un estudio de metales sorbidos sobre caolinita con Fenton, hierro como catalizador y con quelato; encontró que se desplazó cantidades importantes de Zn, Cd, Cu, Pb, sin embargo manteniendo baja la concentración de  $H_2O_2$  no hay liberación de metales (Monahan *et al*, 2005). Se determinó que a pH ácido la liberación de Cd en cuatro matrices sorbentes es mayor que a pH neutro y proporcional al contenido de carbono orgánico del suelo (Teel *et al*, 2008). 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 incrementa la movilidad de los metales (Benedden, 2012).

Se removió TPHs en arcilla con  $5000 \text{ mg Kg}^{-1}$  usando nano  $Fe^0$  con remoción de 91% (Ershadi *et al*, 2011). Se obtuvo degradación del 70% cuando 5 g suelo limo arenoso contaminado con diésel ( $5000 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) se trató con 60 ml de  $H_2O_2$  al 20% (Mahmoud *et al*, 2003). Se reporta remoción de HC de hasta el 97% luego de aplicar Fenton sobre arena contaminada con  $32 \text{ g Kg}^{-1}$  de petróleo (Millioli *et al*, 2002). Se trató arena contaminada con gasolina y obtuvo reducciones importantes con combinaciones de Fe y  $H_2O_2$  (Peters *et al*, 2001). Se comparó varios procesos físico-químicos de tratamiento de suelos contaminados con HC obteniendo el mejor resultado (41%) con reactivo Fenton, mejorando el rendimiento cuando lo combinó con bioremediación (80% remoción) (Rubio *et al*, 2010). En un experimento en columna logró la remediación de suelo arenoso y limoso contaminado con alquil bencenos lineales (Silva *et al*, 2005). Se concluyó que la oxidación mejora la eficiencia de remoción de HC en suelo sin afectar proceso de bioremediación subsecuentes, logrando entre 95 a 69% (Tsai *et al*, 2009). Se utilizó Fenton para degradar suelo contaminado con diésel con remociones de hasta 87% variando la dosificación de  $H_2O_2$  y Fe soluble, además del número de adiciones de los reactivos (Villa *et al*, 2010). En una investigación de laboratorio se removió 63% de DRO en suelo arcilloso limoso con  $5000 \text{ mg Kg}^{-1}$  de TPH (Xu *et al*, 2002). Al tratar suelos contaminados con HC, aplicar una secuencia de etapas Fenton es más efectivo que una simple (Ming, 2008).

La oxidación química de suelos se combina con bioaumentación y 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 *et al*, 2011). Demasiado  $H_2O_2$  y sus reacciones exotérmicas pueden destruir la microbiota nativa en el suelo contaminado y llevar a esterilización (Xu *et al*, 2002).

La oxidación química combinada con surfactantes puede aumentar la remoción de contaminantes (Siegrist *et al*, 2011; Ming, 2008). Se reporta hasta 20 veces que en agua simple, la capacidad de remoción de productos de petróleo desde suelos arenosos y arcillosos con Brij-35 al 0.6% (Li, 2004). Los surfactantes usados en el lavado pueden adherirse al suelo y disminuir su porosidad (Li, 2004). En las técnicas de lavado de suelos, generalmente, a mayor proporción de suelo fino la eficiencia del tratamiento baja y el costo sube (Kim *et al*, 2012; Xia *et al*, 2000). Se ha reportado la combinación del proceso Fenton con otras técnicas como, inyección de aire y termodesorción (Siegrist *et al*, 2011), remediación electrocinética (Kim *et al*, 2012) Foto-Fenton (Goi, 2005).

## V. Conclusiones y trabajo futuro

La efectividad de la oxidación química tipo Fenton ( $H_2O_2$ -Fe), asistida por surfactante no iónico (Brij-35) a escala de laboratorio en suelos de diferente textura y contaminados con petróleo depende de factores tales como textura del suelo, materia orgánica y concentración del reactivo. No se tiene remociones elevadas en suelos de textura fina ni con contenidos de altos de materia orgánica. No se influencia sobre los resultados con la adición de ácido cítrico para bajar el pH o como quelante y del sulfato ferroso como fuente de hierro. Además existe remoción variable atribuible al surfactante. Los cromatogramas GC-FID indican afinidad por los hidrocarburos  $< C_{17}$ . Existió disminución en la concentración de HAPs, especialmente de benz(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno y criseno. El conteo de microorganismos disminuye pero no hay esterilización por lo que es factible la bioestimulación. Relación  $H_2O_2$ /masa de contaminante es aproximadamente 90:1. El costo puede llegar a ser alto (al menos 260 USD/m<sup>3</sup>) pero con menores tiempos de tratamiento.

Se podría probar combinación de la oxidación química con otros oxidantes (percarbonato, permanganato, etc.), otras técnicas de remediación, otros tipos de surfactantes (catiónicos) y otras formas de aplicación (reactores a presión). También probar la efectividad cuando se separan las fracciones finas. Convendría probar oxidación Fenton con compuestos orgánicos específicos y determinar el cambio en la estructura. Se debería aplicar esta técnica a escala piloto y de campo para determinar su efectividad y costos de aplicación real.

## Referencias Bibliográficas

- Benedenssen, L. (2012). Activated Peroxygens for Remediation of Contaminated Soil and Groundwater, for the degree of PhD, Fac. of Eng. and Science, Aalborg University.
- BIOAMBIENTAL. (2004). Informe Limpieza del derrame del pozo LA-29.
- Cabrera, R. (2007). Informe Pericial, Juicio contra Chevron-Texaco, CS de Nueva Loja.
- CELTEL, 2005. Gestión de residuos: Fabricación de ladrillos con residuos petroleros.
- 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 Inn.Conference on Environmental Sc. and Technology IPCBEE vol.6.
- Freire, F. 2008. Técnicas de remediación ambiental de suelos contaminados con hidrocarburos en el área de operaciones de Petroproducción de la piscina Shushufindi 17-1 (PEPDA). Tesis de Grado, Tecnólogo en Petróleos, UTE.
- Goi, T. (2005). Advanced Oxidation Processes For Water Purification And Soil Remediation, Thesis on Chemistry and Chemical Eng. Fac. of Chemical and Materials Technology, Department of Chemical Eng. Tallinn University of Techonology.
- Iglesias, V., Romero, A., López, A., (2001), Aplicación de agua oxigenada para la remediación de suelos contaminados, Universidad Complutense de Madrid, INPROQUIMA.
- Kim, K. Cheon, J. Kang, W. Chae, H. Chang, Ch. (2012). Field Study on Application of Soil Washing System to Arsenic Contaminated Site Adjacent to J. Refinery in Korea, International Conference on Env. Sc. and Technology IPCBEE vol.30, Singapore.
- Li, X. (2004). Surfactant enhanced washing of Cu (II) and Zn (II) from contaminated sandy soil, Thesis for the Master degree, Concordia University, Montreal.
- Lozano, A., Rovira, T., (2011), 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.
- Mahmoud, M. Achari, G. Xu, P. Joshi, R. (2003). Latest Findings in In-situ Remediation of Hydrocarbon Impacted Soils using Hydrogen Peroxide, GesGEOTECH.

- Millioli, V. Freire, D. Cammalota, M. (2002). Testing the efficiency of Fenton's reagent in treatment of petroleum-contaminated sand, *Engenharia Térmica*, Ed. Esp., p. 44-47.
- Ming, Ch. (1998). Effects of surfactants and Fenton's reagents on extraction and destruction of phenanthrene in spiked sand, for the Degree of Doctor of Philosophy Department of Chemical Engineering, Chemistry, and Env. Science.
- Monahan, M. J., Teel, A. L., Watts, R. J., (2005). Displacement of five metals sorbed on kaolinite during and after treatment with modified Fenton's reagent. *Water Res.*, 39(13), 2955-2963.
- Ojinnaka, CH, Osuji, L., Achugasim, O. (2011). Remediation of hydrocarbons in crude oil-contaminated soils using Fenton's reagent, *Environmental Monitoring and Assessment*.
- PECS-IECONSTA. (2001). Contratos, 2001-156, 2001-157, 2001-160, *Remediación Ambiental de 43 piscinas para PETROPRODUCCIÓN*
- PEPDA (2005). Informe de Actividades.
- 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. (2012). Exposición Gerencia de Seguridad, Salud y Ambiente.
- 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*.
- Rubio, A. Gimeno, A. García, M. Reyes, J. (2010). Investigación de procesos avanzados de descontaminación de lodos residuales procedentes de lavado de suelos contaminados con hidrocarburos.
- Siegrist, R. Crimi, M. Simpkin, Th. (2011). *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Springer.
- Silva, D. Piacentini, P. Guardani, R. Oller, C. (2005). Remediation of Polluted Soils Contaminated with Linear Alkylbenzenes Using Fenton's Reagent, *Brazilian Archives of biology and technology*.
- Teel, A., Vaughan, R., and Watts, R. (2008). Cadmium Release from Four Sorbents during Treatment of Contaminated Soils by Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations (Modified Fenton's Reagent). *J. Environ. Eng.*, 134(5), 331-337.
- TEXPET. (2000). Remediation Action Plan, 1996-2000.
- 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*, Vol. 135, No. 10, pp. 1015-1024.
- UPA -Unidad de Protección Ambiental. (2005). Archivo de Lista Pública de Precios.
- Vicepresidencia Ambiental, Seguridad y Salud. (2008). Informe Anual. PETROECUADOR.
- Villa, R., Trovó, A., Pupo, R., (2010), Diesel Degradation in Soil by Fenton Process, *Brazilian. Chemical Society*, Vol. 21, No. 6, 1088-1095.
- Xia, X. Lin, L. Xu, J. (2000). Mixed surfactant washing of petroleum contaminants from the soil and sediments in the unsturated zone, *Journal of environmental Sciences*, Vol. 12, No. 1, pp 108-114).
- 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*.