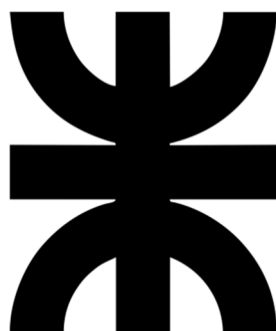


Universidad Tecnológica Nacional

Facultad Regional Córdoba



**Barreras Reactivas Permeables como Reactores Químicos
para Remediación de Aguas Subterráneas impactadas
con BTEX y MtBE.**

por

Roberto Pepino Minetti

Tesis a presentar como requerimiento
para acceder al grado de

Doctor en Ingeniería con Mención en Química

Córdoba, 2020

Universidad Tecnológica Nacional

Facultad Regional Córdoba

Barreras Reactivas Permeables como Reactores Químicos para Remediación de Aguas Subterráneas impactadas con BTEX y MtBE.

por

Roberto Pepino Minetti

Especialista en Ingeniería Ambiental

Ingeniero Químico

Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA)

Dr. Javier Britch

Director

Ing. Esp. Héctor Macaño

Codirector

Esta tesis fue enviada a la Facultad Regional Córdoba, de la Universidad Tecnológica Nacional para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado de Doctor en Ingeniería con Mención en Química.

Córdoba, 2020.

Copia del Acta

a Belén, Jazmín y Bauti...

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, a Belén, Jazmín y Bauti por apoyarme en todo lo que hago, pero en este caso en particular, por el tiempo invertido en este trabajo de tesis en el que no he podido compartir con ellos todo lo que hubiera querido.

A mis padres por haberme dado la posibilidad de haber llevado a cabo esta hermosa carrera que es la Ingeniería Química y a mis hermanos por ser las personas que son.

También quisiera agradecer...

A mi director de tesis Dr. Javier Britch y codirector Ing. Héctor Macaño, por haberme acompañado y guiado durante el transcurso de este trabajo.

A los integrantes del tribunal de tesis, por su tiempo y sus valoradas recomendaciones.

A la Universidad Tecnológica Nacional y al Centro CIQA, por ser mi segunda casa, permitirme desarrollarme en ellos y haber utilizado su infraestructura para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Anunziata, director del Doctorado que he cursado, por haber respondido cada una de mis consultas y brindarme sus sabios consejos.

A mis compañeros del Centro CIQA por compartir diariamente su compañía, alegrías, experiencias y por brindarme su apoyo en las actividades de laboratorio. A los integrantes del Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer (CAC – CNEA), CIGEF (UTN, FRC), LabSoP (Universidad Nacional de San Luis) y Lamarx (UNC) por haber compartido su experiencia y por la realización de ensayos experimentales. A Denis Viano, Gabriel Pekarek, Juan Pablo Beletti, Maximiliano Barletta, Pierina Verino, Ma. Sol Terisotto y a la Dra. Cinthia Ramos (Lab. Tandar, CNEA) por su colaboración en los proyectos de investigación, ensayos y publicaciones asociadas a esta tesis.

A mis amigos, por estar siempre.

Roberto.

Resumen

Este trabajo de tesis presenta un estudio sobre la aplicación de una cupla de oxidantes químicos integrados con otros materiales de manera tal de poder ser aplicado como relleno de barreras reactivas permeables. Dicho sistema ha sido desarrollado para el tratamiento de aguas subterráneas impactadas principalmente con compuestos orgánicos provenientes de derrames de naftas. Uno de los oxidantes, el ferrato de potasio, es un oxidante químico novedoso, por dicho motivo se sintetizó en laboratorio a través de diferentes vías: húmeda, seca y electroquímica. Posteriormente, se estudiaron las propiedades de interés más importantes del ferrato de potasio como ser: su estabilidad en el medio acuoso, su capacidad para degradar BTEX y MtBE disueltos en agua y el efecto de la variación del pH del medio. A continuación, se estudió el comportamiento conjunto del ferrato de potasio y del persulfato de sodio, siendo el persulfato el último compuesto químico en ser empleado en remediación de agua subterránea por oxidación química in situ en la actualidad. Se desarrolló luego un pellet constituido por carbón activado, ligante cementicio, caolín y ambos oxidantes. Dicho pellet fue ensayado como relleno de barreras reactivas permeables considerando sus propiedades estructurales, su capacidad de adsorción y degradación de BTEX y MtBE. Para finalizar, se identificaron las principales características hidrogeológicas a considerar en el diseño de una barrera, que sumadas al desarrollo matemático de los principales fenómenos fisicoquímicos que suceden dentro de la misma, permitieron plantear un procedimiento de diseño de barreras reactivas permeables como si se tratase de un reactor químico.

Abstract

This aim of this thesis is to study the application of chemical oxidant combinations integrated with other materials in such a way that it can be applied as a filling of permeable reactive barriers. This system has been developed to treat contaminated groundwater with organic compounds mainly derived from gasoline spills. Potassium ferrate is a novel chemical oxidant with great potential for this issue and whose synthesis mechanism can be carried out in the laboratory through three different ways: wet, dry and electrochemical. Furthermore, the most relevant properties of interest of potassium ferrate were studied, such as its stability in the aqueous medium, its capacity to degrade BTEX and MtBE dissolved in water and the effect of the pH variation of the medium. Next, a research on the joint behaviour of potassium ferrate and sodium persulfate was performed, being persulfate the latest chemical compound to be used in groundwater remediation by in situ chemical oxidation at present. A fill (pellet) was developed, consisting of activated carbon, cementitious binder, kaolin, and both oxidants. It was then tested as a reactive material of permeable barriers considering its structural properties, its adsorption capacity, and degradation of BTEX and MtBE. Finally, the main hydrogeological attributes to be considered in the design of a barrier were identified, which together with the mathematical development of the main physicochemical phenomena that occur within it, allowed the proposition of a permeable reactive barrier design procedure as if it were a chemical reactor.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre a aplicação de um conjunto de oxidantes químicos integrados com outros materiais de tal forma que possa ser aplicado como um preenchimento de barreiras reativas permeáveis. Este sistema foi desenvolvido para o tratamento de águas subterrâneas impactadas com compostos orgânicos provenientes principalmente de derrames de naftas. Um dos oxidantes, o ferrato de potássio, é um produto químico oxidante novo, por este motivo foi sintetizado em laboratório por diferentes vias: úmida, seca e eletroquímica. Posteriormente, foram estudadas as propriedades de interesse do ferrato de potássio mais importantes, tais como: sua estabilidade no meio aquoso, sua capacidade de degradar BTEX e MtBE dissolvidos em água e o efeito da variação do pH do meio. Em seguida, foi estudado o comportamento conjunto do ferrato de potássio e do persulfato de sódio, sendo o persulfato o último composto químico a ser utilizado na remediação de águas subterrâneas por oxidação química in situ na atualidade. Foi desenvolvido um pellet constituído por de carvão ativado, aglomerante cimentício, caulim e ambos os oxidantes. O referido pellet foi testado como preenchimento de barreiras reativas permeáveis, considerando suas propriedades estruturais, capacidade de adsorção e degradação de BTEX e MtBE. Finalmente, foram identificadas as principais características hidrogeológicas a serem consideradas na concepção de uma barreira, que, juntamente com o desenvolvimento matemático dos principais fenômenos físico-químicos que ocorrem dentro da mesma, permitiram propor um procedimento de concepção de barreiras reativas permeáveis como se fossem um reator químico.

Índice

Copia del Acta	- 1 -
Agradecimientos	- 3 -
Resumen	- 4 -
Abstract	- 5 -
Resumo	- 6 -
Índice.....	- 7 -
Índice de Ilustraciones	- 12 -
Índice de tablas	- 18 -
Nomenclatura y Abreviaciones.....	- 20 -
Capítulo 1: Planteamiento del problema.....	- 23 -
Capítulo 2: Organización del trabajo de tesis	- 32 -
2.1 Objetivos.....	- 34 -
2.2 Metodología de Trabajo	- 35 -
Parte I: Oxidación química de BTEX y MtBE en agua subterránea	- 38 -
Capítulo 3: Estado actual del conocimiento	- 38 -
3.1 Introducción	- 38 -
3.2 Reactividad de los Oxidantes.....	- 40 -
3.3 Oxidación de BTEX en medio acuoso empleando diferentes oxidantes	- 42 -
3.3.1 Peróxido de hidrógeno catalizado	- 42 -
3.3.2 Permanganato	- 42 -
3.3.3 Ozono	- 43 -
3.4 Oxidación de MtBE en medio acuoso.....	- 43 -
3.4.1 Peróxido de hidrógeno catalizado (CHP).....	- 43 -
3.4.2 Permanganato	- 44 -
3.4.3 Ozono	- 44 -
3.5 Nuevos oxidantes a emplear en oxidación química in situ	- 45 -

3.5.1 Persulfato de sodio.....	- 46 -
3.5.2 Ferrato de potasio como oxidante novedoso aplicado en ISCO	- 56 -
3.6 Conclusiones.....	- 60 -
Capítulo 4: Síntesis y Caracterización del ferrato de potasio	- 62 -
4.1 Síntesis de ferrato de potasio	- 62 -
4.1.1 Síntesis por Vía Húmeda.	- 62 -
4.1.2 Síntesis por Vía Seca.	- 64 -
4.1.3 Síntesis Electroquímica.	- 64 -
4.1.4 Síntesis experimentales	- 65 -
4.2 Caracterización del ferrato de potasio obtenido.....	- 71 -
4.2.1 Análisis por Espectroscopia Mössbauer.....	- 71 -
4.2.2 Análisis por Difracción de Rayos X	- 75 -
4.3 Cuantificación del ferrato generado - Rendimiento.	- 78 -
4.4 Análisis experimental de la estabilidad del Ferrato de potasio en solución acuosa -	82 -
4.4.1 Efecto de la concentración inicial de ferrato de potasio y del pH en la estabilidad . -	84 -
4.4.2 Desarrollo del modelo cinético de la descomposición del ferrato de potasio en medio acuoso	- 88 -
4.5 Conclusiones.....	- 92 -
Capítulo 5. Estudio experimental de la degradación de BTEX y MtBE en agua -	94 -
5.1 Influencia del pH en la oxidación química de BTEX y MtBE con ferrato de potasio -	94 -
5.1.1 Experimental	- 95 -
5.1.2 Resultados obtenidos y discusión.....	- 97 -
5.2 Oxidación química empleando la cupla Ferrato de potasio – Persulfato de sodio -	101 -
5.2.1 Experimental	- 101 -
5.2.2 Determinación de la variación del pH de la solución acuosa	- 102 -
5.2.3 Determinación de la cinética de degradación	- 104 -
5.3 Conclusiones.....	- 107 -

Parte II: Barreras Reactivas Permeables como técnica de remediación de BTEX y MtBE en agua subterránea.....	- 109 -
Capítulo 6: Barreras Reactivas Permeables	- 110 -
6.1 Introducción	- 110 -
6.2 Alternativas de diseño de PRBs.....	- 113 -
6.3 Materiales utilizados como rellenos de PRBs	- 115 -
6.4 Procesos de remoción de contaminantes dentro de la PBR.....	- 119 -
6.5 Aplicación de barreras reactivas permeables tipo embudo y compuerta.....	- 120 -
Capítulo 7: Desarrollo del relleno de la PRB para BTEX y MtBE	- 126 -
7.1 Introducción	- 126 -
7.2 Selección del adsorbente	- 129 -
7.3 Selección del ligante.....	- 133 -
7.3 Conformación de pellets y liberación de oxidantes	- 136 -
7.4 Conclusiones.....	- 140 -
Capítulo 8: Caracterización física del medio reactivo o pellet.....	- 142 -
8.1 Determinación del área superficial interna y distribución de poros	- 142 -
8.2 Determinación de la densidad y porosidad del pellet y del lecho.....	- 147 -
8.2.1 Densidad del material sólido y densidad aparente de partícula	- 147 -
8.2.2 Densidad aparente del lecho	- 148 -
8.2.3 Porosidad del pellet.....	- 148 -
8.2.4 Porosidad del lecho	- 148 -
8.2.5 Experimental	- 149 -
8.3 Análisis de la resistencia estructural del pellet.....	- 150 -
8.4 Observación de la superficie del pellet por Microscopía óptica	- 152 -
8.5 Conclusiones.....	- 154 -
Capítulo 9: Procesos de microescala dentro de la PBR	- 156 -
9.1 Cinética de adsorción de BTEX y MtBE en pellet.....	- 156 -
9.1.1 Modelos cinéticos de compuestos orgánicos en soluciones acuosas	- 162 -

9.1.2	Isotermas de Adsorción de compuestos orgánicos en soluciones acuosas....	- 163 -
9.1.3	Experimental	- 169 -
9.2	Estimación de la cantidad de relleno a emplear en la barrera.	- 188 -
9.3	Conclusiones.....	- 193 -
Capítulo 10: Diseño de barreras de adsorción y reacción como reactores químicos		
.....		- 196 -
10.1	Introducción	- 196 -
10.2	Balance de masa de la zona reactiva.....	- 200 -
10.2.1	Dispersión hidrodinámica en el reactor	- 204 -
10.2.2	Reacciones dentro del reactor	- 206 -
10.3	Experimental.....	- 211 -
10.3.1	Determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica	- 211 -
10.3.2	Ensayo del modelo matemático para la FG-PAOB	- 219 -
10.5	Conclusiones.....	- 223 -
Capítulo 11: Conclusiones Generales y Recomendaciones para Futuros Estudios ..		
224 -		
11.1	Conclusiones Generales	- 224 -
11.2	Recomendaciones para Futuros Estudios	- 232 -
Referencias		- 234 -
Anexo I: Métodos analíticos desarrollados en el trabajo de tesis		- 244 -
I.a	Técnicas analíticas empleadas en el trabajo de tesis	- 244 -
Espectroscopia Ultravioleta - Visible		- 244 -
Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de acoplamiento inductivo.....		- 248 -
Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID) y fotoionización (PID).....		- 250 -
Cromatografía gaseosa con detector de masas (y masas en tándem) con inyección líquida, Headspace y microextracción en fase sólida.....		- 253 -
I.b	Técnicas de caracterización de sólidos empleadas.....	- 258 -
Difracción de Rayos X		- 258 -

Espectroscopia Mössbauer.....	- 261 -
Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	- 263 -
Anexo II: Producción científica asociada al trabajo de tesis.....	- 265 -
II.a Capítulos de libro publicados.....	- 265 -
II.b Publicación con referato en revistas internacionales	- 265 -
II.c Presentaciones en reuniones científicas	- 265 -

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Características de las plumas de BTEX (adaptado de (9))	- 24 -
Ilustración 2: Tamaño de plumas de BTEX (adaptado de (9))	- 25 -
Ilustración 3: Estructura molecular de los BTEX	- 26 -
Ilustración 4: Estructura molecular del MtBE.....	- 27 -
Ilustración 5: Modelo conceptual de una fuga de hidrocarburo de un UST.....	- 28 -
Ilustración 6: Sistema de bombeo y tratamiento (25)	- 30 -
Ilustración 7: Sistema de Barreras Reactivas Permeables (28).....	- 31 -
Ilustración 8: Esquema de un ensayo tipo columna (imagen adaptada de (31))....	- 37 -
Ilustración 9: Modelo Conceptual de ISCO (imagen adaptada de (37, 38)).....	- 39 -
Ilustración 10: Persulfato de sodio Merck empleado.	- 52 -
Ilustración 11: Espectro de absorción entre 300-1000 nm del Persulfato de sodio. -	53 -
Ilustración 12: Curva de calibración del persulfato por espectrofotometría	- 55 -
Ilustración 13: Diagrama de Pourbaix para una solución 1 M de hierro (80)	- 57 -
Ilustración 14: Especiación del ferrato a diferentes pH (85).	- 59 -
Ilustración 15: Síntesis experimental del ferrato por vía húmeda	- 66 -
Ilustración 16: Reactor electroquímico construido para el ensayo.	- 68 -
Ilustración 17: Reactor a escala laboratorio antes de comenzar la reacción.	- 69 -
Ilustración 18: Reactor a escala laboratorio ya comenzada la reacción.....	- 69 -
Ilustración 19: Formación de ferrato al inicio de la electrólisis.	- 70 -
Ilustración 20: Formación de ferrato al final de la electrólisis.	- 70 -
Ilustración 21: K ₂ FeO ₄ producido por electrólisis.	- 71 -
Ilustración 22: Espectro Mössbauer para el Fe en sus diferentes estados de oxidación (96)	- 72 -
Ilustración 23: Espectro a RT con su ajuste correspondiente para la muestra ferrato generado por vía húmeda	- 73 -
Ilustración 24: Espectro a RT con su ajuste correspondiente para la muestra ferrato generado por vía electrolítica	- 74 -
Ilustración 25: Espectro XRD del ferrato de potasio al 99%, 90% y 75% (85)	- 76 -
Ilustración 26: Espectro XRD para la muestra ferrato generado por vía húmeda. ..	- 77 -
Ilustración 27: Espectro XRD para la muestra ferrato generado por vía electroquímica. -	77 -

Ilustración 28: Espectro de absorción visible del FeO_4^{2-} y FeO_4^{3-} en solución acuosa 0,02 M de formiato de sodio, 40 μM de DTPA y a pH 9,5-10,5 a 24 ° C (87).....	- 78 -
Ilustración 29: Espectro de absorción entre 300-1000 nm del ferrato de potasio...	- 79 -
Ilustración 30: Concentración (en mM) del ferrato de potasio generado por electrólisis	- 80 -
Ilustración 31: Descomposición del K_2FeO_4 en agua con precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	- 82 -
Ilustración 32: Generación de O_2 durante la descomposición del FeO_4^{2-} con explosión del vial para liberar presión al final.	- 83 -
Ilustración 34: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=5,8.	- 85 -
Ilustración 35: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=7.	- 85 -
Ilustración 36: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=8.	- 86 -
Ilustración 37: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=9.	- 86 -
Ilustración 38: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=10.	- 87 -
Ilustración 39: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=11.	- 87 -
Ilustración 40: Concentración de ferrato vs pH (al cabo de 120 minutos) a 3 concentraciones iniciales.....	- 88 -
Ilustración 41: Modelo cinético propuesto para el Ferrato a pH 11.....	- 89 -
Ilustración 42: Ajuste de la curva de la constante de reacción inversa.	- 90 -
Ilustración 43: Ajuste de la curva de la constante de reacción directa.....	- 91 -
Ilustración 44: Preparación de las soluciones de trabajo.	- 96 -
Ilustración 45: Reactores de volumen variable.	- 96 -
Ilustración 46: Degradación de benceno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).....	- 98 -
Ilustración 47: Degradación de tolueno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).	- 98 -
Ilustración 48: Degradación de etil benceno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).....	- 99 -
Ilustración 49: Degradación de m,p-xileno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).....	- 99 -
Ilustración 50: Degradación de o-xileno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).....	- 100 -
Ilustración 51: Degradación de MtBE (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).	- 100 -
Ilustración 52: Soluciones de trabajo para el análisis de la cupla $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}:\text{FeO}_4^{2-}$ al cabo de 3 hs.....	- 103 -

Ilustración 53: Solución de trabajo de la cupla $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ al cabo de 24 hs.....	- 103 -
Ilustración 54: Variación del pH de las soluciones de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$.-	104 -
Ilustración 55: Degradación de BTEX y MtBE (0,011mM) con relación molar 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$	- 105 -
Ilustración 56: Cinética de degradación de BTEX y MtBE debido a la cupla $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$	- 106 -
Ilustración 57: Sistema de PRB (adaptado de (109))	- 110 -
Ilustración 58: Zanjadora continua utilizada para instalar una PRB de 0,6 m de espesor y 7,3 m de profundidad (111)	- 111 -
Ilustración 59: PRB construida mediante fractura hidráulica (113)	- 112 -
Ilustración 60: PRB de pared continua	- 113 -
Ilustración 61: PRB tipo embudo y compuerta	- 114 -
Ilustración 62: PRB tipo recipientes reactivos in situ	- 114 -
Ilustración 63: Modelo conceptual de una FG-PAOB	- 120 -
Ilustración 64: Modelo conceptual de FG-PAOB como reactor.....	- 124 -
Ilustración 65: Muestras de CA y GG como ligante	- 134 -
Ilustración 66: Ensayo de estabilidad en agua de CA y GG al cabo de 1 día.....	- 135 -
Ilustración 67: Ensayo de estabilidad en agua de CA y LC al cabo de 14 días.	- 136 -
Ilustración 68: Extrusor manual utilizado.....	- 137 -
Ilustración 69: Pellets 5:5:2 AC:LC:Caolín.....	- 137 -
Ilustración 70: Tasa de liberación de oxidantes al agua.	- 139 -
Ilustración 71: Tipos de isotermas de adsorción – desorción de gases	- 143 -
Ilustración 72: Isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K del pellet.....	- 145 -
Ilustración 73: Distribuciones de tamaño de poro obtenidas a partir de datos de adsorción de N_2 a 77 K	- 146 -
Ilustración 74: Inicio de Ensayo de Compresión Confinada.....	- 151 -
Ilustración 75: Relación entre tensión y deformación relativa en muestra de pellets.....	- 151 -
Ilustración 76: Imagen de la superficie del pellet (aumento 100X).....	- 153 -
Ilustración 77: Procesos de transferencia de masas y adsorción (adaptado de (136))... -	157 -
Ilustración 78: Reactor batch para ensayo de adsorción en pellets con AC	- 158 -
Ilustración 79: Cinética del adsorbato en un ensayo batch. A) Fase líquida B) Fase sólida	- 158 -
Ilustración 80: Efecto de diferentes variables sobre la cinética de adsorción.	- 159 -

Ilustración 81: Tipos de isothermas de adsorción (adaptado de (146)).	- 160 -
Ilustración 82: Modelos de adsorción de Henry, Langmuir y Freundlich (151) - 166 -
Ilustración 83: Resultados experimentales de cinética de adsorción. - 173 -
Ilustración 84: Ajuste modelo cinético de adsorción para MtBE: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular - 174 -
Ilustración 85: Ajuste modelo cinético de adsorción para benceno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular - 174 -
Ilustración 86: Ajuste modelo cinético de adsorción para tolueno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular - 175 -
Ilustración 87: Ajuste modelo cinético de adsorción para etil benceno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular - 175 -
Ilustración 88: Ajuste modelo cinético de adsorción para m,p-xileno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular - 176 -
Ilustración 89: Ajuste modelo cinético de adsorción para o-xileno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular - 176 -
Ilustración 90: Comparación datos experimentales y modelados de adsorción para MtBE, benceno, tolueno, etil benceno, m,p-xileno y o-xileno. - 178 -
Ilustración 91: Resultados experimentales de isothermas de adsorción. - 180 -
Ilustración 92: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para MtBE: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich - 181 -
Ilustración 93: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para benceno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich - 181 -
Ilustración 94: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para tolueno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich - 182 -
Ilustración 95: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para etil benceno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich - 182 -
Ilustración 96: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para m,p-xileno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich - 183 -
Ilustración 97: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para o-xileno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich - 183 -
Ilustración 98: Comparación de los datos experimentales con el modelo de Freundlich para el rango de concentraciones ensayadas. - 184 -
Ilustración 99: Comportamiento del retardo de A) MtBE B) Benceno C) Tolueno dentro de la barrera - 186 -

Ilustración 100: Comportamiento del retardo de D) Etil benceno E) mp-Xilenos F) o-Xileno dentro de la barrera	- 187 -
Ilustración 101: Caracterización de un sitio contaminado con BTEX y MtBE en Córdoba.	- 188 -
Ilustración 102: Representación gráfica de la isoterma de adsorción y el balance de masa para un sistema en el que el adsorbato debe unirse al adsorbente para acercarse al equilibrio.	- 191 -
Ilustración 103: Modelo Conceptual de FG-PAOB y sus dimensiones (adaptado de (163))	- 197 -
Ilustración 104: Modelo Conceptual de FG-PAOB como reactor (adaptado de (32, 131))	- 201 -
Ilustración 105: Flujo en el medio poroso saturado afectado por D_L ((170))	- 204 -
Ilustración 106: Representación gráfica de la isoterma de adsorción y el balance de masa para un sistema de dos reactores por lotes en serie.	- 207 -
Ilustración 107: Cómo encontrar el régimen de flujo en el que se encuentra nuestro reactor (165)	- 211 -
Ilustración 108: Esquema del ensayo en columna del trazador.	- 214 -
Ilustración 109: Efecto del Re sobre DL a 20°C.	- 217 -
Ilustración 110: Ajuste por mínimos cuadrados del DL empleando Mathcad®. ...	- 217 -
Ilustración 111: Evolución de la $MTZ_{MtBE-BTEX}$ dentro de la barrera considerando advección, dispersión y difusión (ADE).	- 220 -
Ilustración 112: Evolución de la $MTZ_{MtBE-BTEX}$ dentro de la barrera considerando advección, dispersión, difusión y adsorción (ADRE).	- 221 -
Ilustración 113: Fenómenos de transporte y reacción del MtBE dentro de la FG-PAOB..	- 222 -
Ilustración 114: Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific	- 245 -
Ilustración 115: Sistema de inyección de muestra en ICP-OES	- 248 -
Ilustración 116: Antorcha de un ICP-OES	- 248 -
Ilustración 117: ICP-OES, modelo iCAP 7400, marca Thermo Scientific	- 249 -
Ilustración 118: GC-FID, modelo 430GC, marca Varian	- 250 -
Ilustración 119: GC-FID, modelo 430GC, marca Varian	- 251 -
Ilustración 120: Cromatograma de una mezcla de MtBE y BTEX.	- 252 -
Ilustración 121: GC-FID y GC-MSMS, modelo 1310 (GCs) y TSQ 8000 Evo (MSMS), marca Thermo Scientific	- 253 -

Ilustración 122: Partes principales de un detector de masas en tandem (MSMS).	- 254 -
Ilustración 123: Corridas cromatográficas para curva de calibración BTEX y MtBE en agua por HS-GC-MS.....	- 257 -
Ilustración 124: Difracción de rayos X producida por un cristal.....	- 259 -
Ilustración 125: Difractómetro, modelo PW1800/10, marca Philips.	- 260 -
Ilustración 126: Espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante	- 262 -
Ilustración 127: Quimisortómetro de gases, modelo ASAP 2000, marca Micromeritics ..	- 264 -

Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los BTEX (13).....	- 26 -
Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas del MtBE (13)	- 28 -
Tabla 3: Potencial de reducción estándar de los oxidantes tradicionales (40, 41) ..	- 41 -
Tabla 4: Propiedades físicas y químicas del persulfato de sodio (57).....	- 46 -
Tabla 5: Reacciones de descomposición del persulfato en función del pH (40).....	- 47 -
Tabla 6: Impacto sobre el pH del medio según el método de activación del persulfato (37).....	- 48 -
Tabla 7: Impacto de la composición del medio saturado en la oxidación por persulfato (37).....	- 49 -
Tabla 8: Curva de calibración de persulfato de sodio en agua a 352 nm.....	- 55 -
Tabla 9: Potenciales de oxidación de Cr (VI), Mn (VII) y Fe (VI) en soluciones acuosa. -	58 -
Tabla 10: Parámetros hiperfinos obtenidos mediante el ajuste del espectro correspondiente a la muestra de K_2FeO_4 mediante síntesis húmeda.....	- 73 -
Tabla 11: Parámetros hiperfinos obtenidos mediante el ajuste del espectro correspondiente a la muestra de K_2FeO_4 mediante síntesis electroquímica.....	- 75 -
Tabla 12: Evolución de los parámetros de reacción por electrólisis.....	- 80 -
Tabla 13: Valores de ajuste de las constantes de reacción directa e inversa a diferentes pH	- 90 -
Tabla 14: pH finales de las soluciones de trabajo	- 97 -
Tabla 15: Parámetros cinéticos de la reacción 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(0,011 \text{ mM BTEX}+MtBE)$	- 106 -
Tabla 16: Ventajas y limitaciones de la tecnología PRB.....	- 113 -
Tabla 17: Resumen de materiales reactivos aplicados a diferentes contaminantes (26, 116).....	- 118 -
Tabla 18: Características físicas típicas del carbón activado.....	- 131 -
Tabla 19: Área superficial interna y distribución de poros del pellet obtenidas mediante BET.....	- 147 -
Tabla 20: Relaciones que caracterizan al reactor de lecho empacado o barrera ..	- 149 -
Tabla 21: Densidad y porosidad del pellet y del lecho.....	- 150 -
Tabla 22: Resumen de datos de isotermas de MtBE para carbones activados comerciales (158)	- 168 -
Tabla 23: Parámetros de ajuste del modelo de pseudo segundo orden.	- 177 -

Tabla 24: Parámetros de ajuste del modelo de Freundlich para BTEX y MtBE.	- 179 -
Tabla 25: Concentraciones en GW y Coeficientes de retardo de BTEX y MtBE.....	- 189 -
Tabla 26: Cálculo de la cantidad de pellets necesarios.....	- 192 -
Tabla 27: Especies químicas presentes.....	- 210 -
Tabla 28: Coeficientes de difusividad de los BTEX y MtBE en agua subterránea a 20°C.-	213 -
Tabla 29: Ensayo para la determinación del coeficiente de dispersión a 20°C.	- 216 -
Tabla 30: Coeficientes de dispersión hidrodinámica de los BTEX y MtBE en agua subterránea a 20°C (Re=0,1 y 0,01).....	- 218 -
Tabla 31: Tiempo y masa de oxidantes necesarios para alcanzar los objetivos de remediación por ISCO.....	- 219 -

Nomenclatura y Abreviaciones

AC	Carbón activado
ADRE	Ecuación de Advección-Dispersión-Reacción
BET	Brunauer, Emmett y Teller
Bo	Número de Bodenstein
C _x	Concentración del contaminante x disuelto en agua subterránea
BTEX	Benceno, tolueno, etil benceno y m-p-o xilenos
CHP	Peróxido de hidrógeno catalizado
COC	Compuestos químicos de interés
D_L	Coefficiente de dispersión hidrodinámica
D^*	Difusividad
DARTs	Herramientas de Remediación de Acuíferos Profundos
DNAPL	Fase Líquida No Acuosa Pesada
EE.UU	Estados Unidos de América
EMT	Transferencia de masa externa
Fe	Hierro
FeO ₄ ⁻²	Anión ferrato
FG-PAOB	Barreras permeables de adsorción y reacción tipo embudo y compuerta
FID	Detector de ionización de llama
FS	Factor de seguridad
GC	Cromatógrafo de gases
GC-FID	Cromatógrafo de gases con detector de ionización
GC-MSMS	Cromatógrafo de gases con detector de masas de triple cuadrupolo
GC-PID	Cromatógrafo de gases con detector de fotoionización
GG	Goma Guar
GW	Agua subterránea
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
HS	Headspace

IAST	Teoría de la Solución Adsorbida Ideal
ICP-OES	Espectrómetro de emisión óptico (OES) con Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)
IMT	Transferencia de masa interna
ISCO	Oxidación química in situ
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura Aplicada
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
KMnO ₄	Permanganato de potasio
K ₂ FeO ₄	Ferrato de potasio
LC	Ligante cementicio
LNAPL	Fase Líquida No Acuosa Liviana
LP-PRB	Barreras Reactivas Permeables y Barreras Reactivas de Baja Permeabilidad
MCL	Nivel máximo de contaminante
mg/g	miligramos por gramo
mg/l	miligramos por litro
mM	milimolar
MtBE	Metil tert-butil éter
NaMnO ₄	Permanganato de sodio
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
nm	anómetros
NOM	Materia orgánica natural
MTZ	Zona de transferencia de masa
O ₃	Ozono
PAB	Barrera permeable de adsorción
PAOB	Barrera permeable de adsorción y reacción
PFR	Reactor de flujo pistón
PRB	Barreras reactivas permeables
P&T	Sistema de bombeo y tratamiento

PTFE	Politetrafluoroetileno
PS	Persulfato
PSD	Distribución de tamaño de poros
q_x	Cantidad de x adsorbido en fase sólida o densidad de adsorción
QSDFT	Quenched Solid State Functional Theory
R	Coefficiente de retardo
Re	Número de Reynolds
RT	Temperatura ambiente
S_{BET}	Superficie específica del pellet
$S_2O_8^{2-}$	Anión persulfato
Sc	Número de Schmidt
TBA	Alcohol terc-butílico
TBF	Formiato de terc-butilo
t_R	Tiempo de residencia dentro de la barrera
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental de EE. UU
UST	Tanque de almacenamiento subterráneo
$\mu\text{g/l}$	Microgramos por litro
V_b	Volumen molar del soluto
v_c	Velocidad de los contaminantes
v_{GW}	Velocidad lineal media del agua subterránea
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
$V_{\mu\text{P}}$	Volumen de microporos del pellet
V_{TP}	Volumen total de poros del pellet
W	Cantidad de relleno (masa)
XRD	Difracción de rayos X
Z_B	Espesor de la barrera
ZVI	Hierro cero valente (Fe^0)
α	Dispersividad dinámica
μ_l	Viscosidad del agua

Capítulo 1: Planteamiento del problema.

Ante eventos de contaminación, la remediación de acuíferos siempre se ha presentado como un proceso dificultoso, oneroso y lento. Además, en las poblaciones que se encuentran alejadas de importantes cursos de agua superficial o lagos, el agua subterránea constituye la única fuente de provisión de agua potable (1).

La US-EPA estima que el 35 % de los tanques de almacenamiento subterráneo de combustible (USTs) para motores poseen pérdidas, esta cifra corresponde a 2 millones de tanques, de los cuales el 40 % han causado contaminación de aguas subterráneas (GW, por sus siglas en inglés) (2, 3). El último informe de la Oficina de Tanques de Almacenamiento Subterráneo de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA, por sus siglas en inglés) sobre medidas de desempeño realizadas entre el 1 de octubre de 2014 y el 30 de septiembre de 2015, informa que de 94.287 inspecciones in situ hubo 6.830 derrames confirmados. Actualmente, el programa USTs de la US-EPA incluyó aproximadamente 204.000 sitios con 565.956 tanques activos y 528.521 derrames reportados desde el comienzo del programa USTs en 1984 (4). En Argentina no se cuenta con información estadística de libre acceso asociada a este tipo de eventos; sin embargo, de 284 USTs ensayados durante el período 2008-2009 en la provincia de Córdoba, el 12 % no superó los ensayos de hermeticidad con posible impacto en el subsuelo o el GW (5).

En aquellos sitios contaminados debido a pérdidas o derrames de hidrocarburos como ser nafta o gas oil es común encontrar que los compuestos con mayor migración en el medio insaturado, y que incluso llegan a impactar la napa adyacente, son los compuestos orgánicos monoaromáticos. Esto se debe a que dichos compuestos químicos poseen una baja capacidad de adsorción en el suelo y una elevada solubilidad en agua comparada con los compuestos alifáticos que constituyen la mayoría de un corte comercial de hidrocarburo. En Argentina, la Resolución 1283/2006 de la Secretaría de Energía permite hasta el 40% de compuestos aromáticos en las naftas, hasta el 1% de benceno (Resolución Secretaría de Energía 478/2009) y 15% de MtBE. Dentro de estos compuestos monoaromáticos se destaca una familia de gran importancia ambiental, los BTEX, que es un acrónimo de las sustancias de benceno, tolueno, etil benceno y todos

los isómeros del xileno (orto, para y meta). Los BTEX han atraído mucha atención en los últimos años puesto que constituyen una de las amenazas más comunes y serias a los reservorios de GW como así también a los ambientes confinados que se encuentran en sitios contaminados con hidrocarburos (6, 7). Los BTEX pueden comprender más del 50-60% de la masa que entra en solución cuando la nafta se mezcla con agua (8). Sin embargo, los resultados combinados de cuatro estudios que abarcaron 604 sitios con GW contaminada en Estados Unidos mostraron que aproximadamente el 90% de las plumas de hidrocarburos son menores de 97 m (ver Ilustración 1), con un valor de longitud media de 40 m.

Resultados de los estudios individuales:

Resumen - todos los sitios	CALIFORNIA	TEXAS	FLORIDA	Resto de EEUU
	271 sitios Benceno	217 sitios Benceno	74 sitios Benceno y BTEX	42 sitios Benceno y BTEX
Longitud máx: 920 m	Max 522 m	Max 493 m	Max 183 m	Max 920 m
Percentil 90: 97 m	90th % 78 m	90th % 116 m	90th % 64 m	90th% 288 m
Percentil 75: 62 m	75 % 44,5 m	75 % 76 m	75 % 48 m	75 % 122 m
LONG MEDIA: 40 m	MEDIANA 31 m	MEDIANA 55 m	MEDIANA 27 m	MEDIANA 65 m
Percentil 25: 24 m	25th % 20 m	25th % 42 m	25th % 18 m	25th % 26 m
Long mínima: 2,4 m	Min 2,4 m	Min 16,5 m	Min 3,65 m	Min 4,57 m

Ilustración 1: Características de las plumas de BTEX (adaptado de (9))

Por otro lado, las plumas de BTEX (considerando su ancho y largo) de los 42 sitios contaminados (Resto de EEUU) debido a fugas del USTs mostraron ser más pequeñas que otros tipos de plumas (por ejemplo, plumas de etenos clorados o de solventes clorados, etc. – ver Ilustración 2) con un tamaño medio de 65 m x 46 m (9).

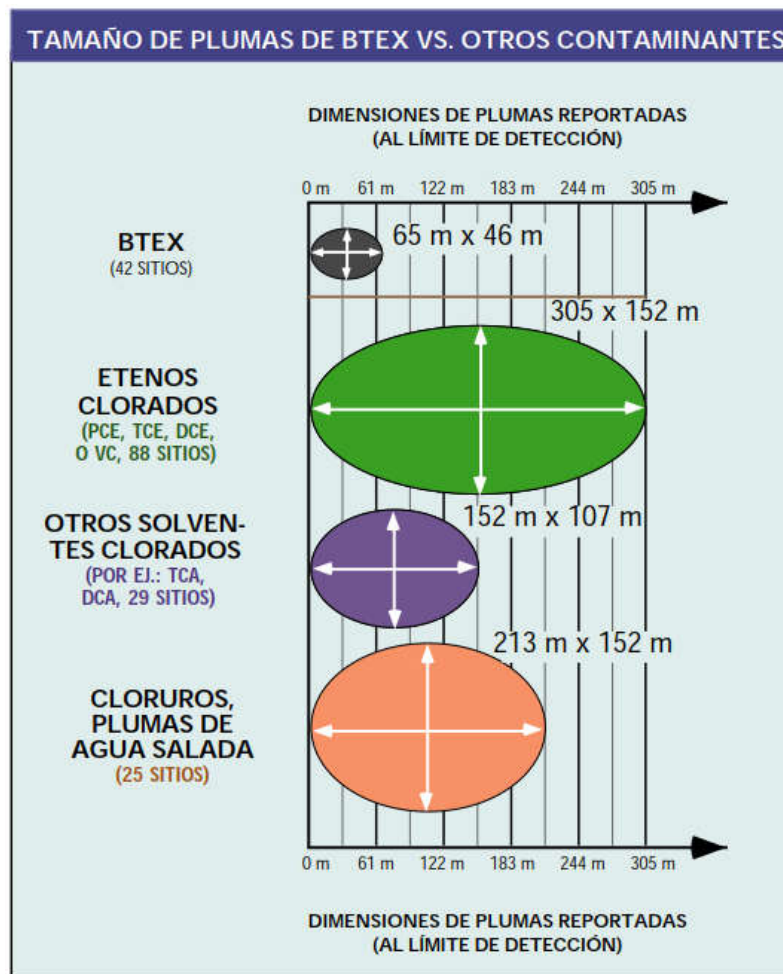


Ilustración 2: Tamaño de plumas de BTEX (adaptado de (9))

Desde el punto de vista del riesgo ambiental que pueden generar los contaminantes a estudiar, el compuesto químico más importante es el benceno ya que es altamente móvil en el suelo y el GW debido a su bajo K_{oc} y alta solubilidad respectivamente, y ha sido clasificado como carcinógeno por la US-EPA (10) y por Agencia Internacional para la Investigación sobre Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) (11). En el agua de bebida, los efectos potenciales a la salud por la exposición prolongada a concentraciones superiores de 0,005 mg/l son anemia, disminución de número de plaquetas en sangre y aumento del riesgo de cáncer (12). A continuación, se presentan las estructuras moleculares de los compuestos estudiados y sus propiedades más importantes:

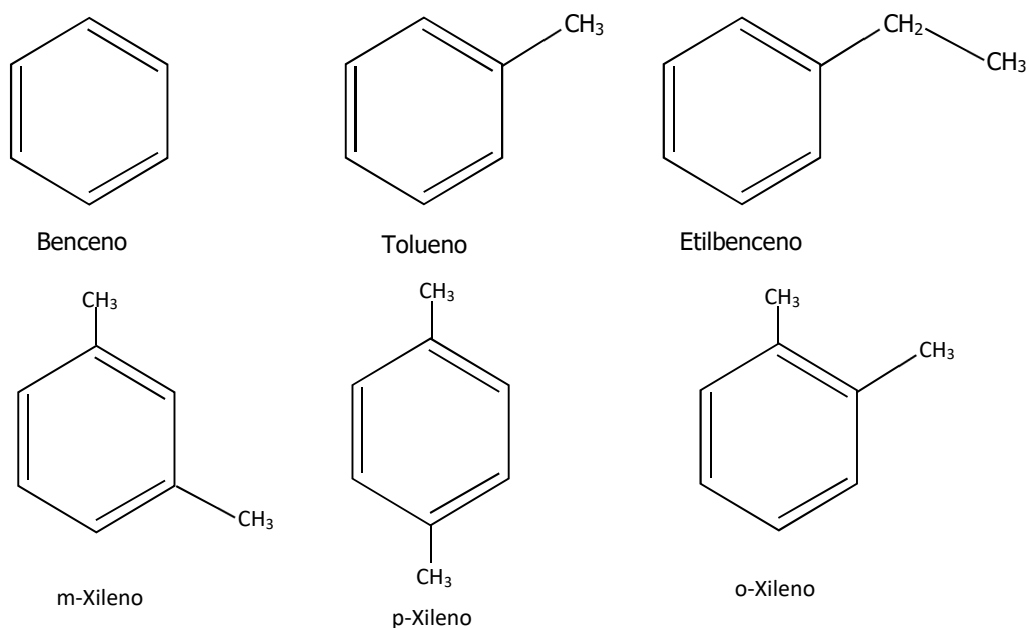


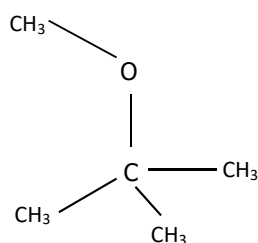
Ilustración 3: Estructura molecular de los BTEX

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los BTEX (13)

Compuesto	Fórmula Molecular	CAS Number	PM g/mol	Densidad a 25 °C g/ml	Punto de ebullición °C	Solubilidad en agua a 25°C mg/l	Presión de vapor a 25°C mmHg	Log K_{ow} (a)	Log K_{oc} (b)
Benceno	C_6H_6	71-43-2	78,11	0,873	80,1	1755	76	2,13	1,8-1,9
Tolueno	C_7H_8	108-88-3	92,14	0,865	110,6	534,8	28,4	2,72	1,57-2,25
Etil benceno	C_8H_{10}	100-41-4	106,16	0,865	136,2	160	7	4,34	2,22-2,40
o-Xileno	C_8H_{10}	95-47-6	106,16	0,876	144,5	178	6,61	3,12	2,11
p-Xileno	C_8H_{10}	106-42-3	106,16	0,858	138,4	162	8,84	3,15	2,31
m-Xileno	C_8H_{10}	108-38-3	106,16	0,861	139,1	161	8,29	3,2	2,22

(a) K_{ow} : Coeficiente de partición octanol-agua
(b) K_{oc} : Coeficiente de Adsorción en suelo

Otro compuesto orgánico que posee aún mayor solubilidad en agua que los BTEX y que además es muy persistente en el medio ambiente es el metil terc-butil éter (MtBE) (14, 15), al cual se lo utiliza desde principios de la década del '90 como un mejorador octánico de naftas en reemplazo del tetraetilo de plomo. Bajo condiciones normales del acuífero, el MtBE es generalmente resistente a la biodegradación, aunque algunas bacterias pueden adaptarse para su degradación; por lo tanto es necesaria la aplicación de tecnologías de remediación activas si se quiere disminuir su concentración hasta niveles aceptables de riesgo a la salud de las personas (16, 17). Un estudio llevado a cabo entre 1999-2000 por el U.S. Geological Survey's (USGS) y financiado por la American Water Work Association Research Foundation (AWWARF) reportó que de 954 fuentes de agua de bebida analizadas y seleccionadas al azar en 50 estados de los Estados Unidos, el 8,9 % presentó MtBE en concentraciones que van desde 0,2 a 20 microgramos por litro ($\mu\text{g/l}$) (18). La US-EPA ha clasificado al MtBE como un potencial carcinógeno para humanos expuestos a altas concentraciones (19) aunque en la actualidad ha quitado dicha clasificación y lo presenta como "actualmente en estudio", mientras que el IARC lo considera como no clasificable como carcinógeno para humanos (20). En 1997 la US-EPA estableció para el MtBE, en base a criterios de olor y sabor en agua de bebida, que concentraciones en el rango de 20 a 40 $\mu\text{g/l}$ o menores, probablemente no causen olores y sabores desagradables reconociendo que la sensibilidad de las personas puede variar. Si bien el MtBE es un contaminante no regulado en agua potable para la US-EPA, su nivel máximo de concentración (MCL), establecidos por el Departamento de Salud Pública de California, son 13 $\mu\text{g/l}$ (MCL primario) y 5 $\mu\text{g/L}$ (MCL secundario) (21).



Metil Terc-Butil Éter

Ilustración 4: Estructura molecular del MtBE

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas del MtBE (13)

Compuesto	Fórmula Molecular	CAS Number	PM g/mol	Densidad a 25 °C g/ml	Punto de ebullición °C	Solubilidad en agua a 25°C mg/l	Presión de vapor a 25°C mmHg	Log K _{ow} (a)	Log K _{oc} (b)
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	88,15	0,735	55,2	51260	245	1,24	1,05

(a) K_{ow}: Logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua
(b) K_{oc}: Coeficiente de Adsorción en suelo

A diferencia del MtBE, los BTEX están considerados en los estándares de calidad de agua en Argentina a través de la Ley Nacional 24.051, Decreto Reglamentario 831/93, Tabla 1: Niveles guía de calidad de agua como fuente de bebida, la cual establece los siguientes niveles guía: benceno (10 µg/l), tolueno (1000 µg/l), etil benceno (700 µg/l) y xilenos totales (10000 µg/l) (22).

En lo que respecta a las tecnologías de tratamiento de la contaminación, las mismas se pueden dividir en métodos "on site" que involucran la remoción del material contaminado para ser tratado en la superficie; métodos "in situ" donde los tratamientos son aplicados directamente en la zona contaminada, y los sistemas "ex situ" en el cual el material afectado se retira y trata en un operador de residuos peligrosos. A nivel global, existe una tendencia hacia el desarrollo y aplicación de tecnologías in situ.

Cuando se produce una fuga de hidrocarburos en un UST, el modelo conceptual del sitio que puede plantearse es el siguiente:

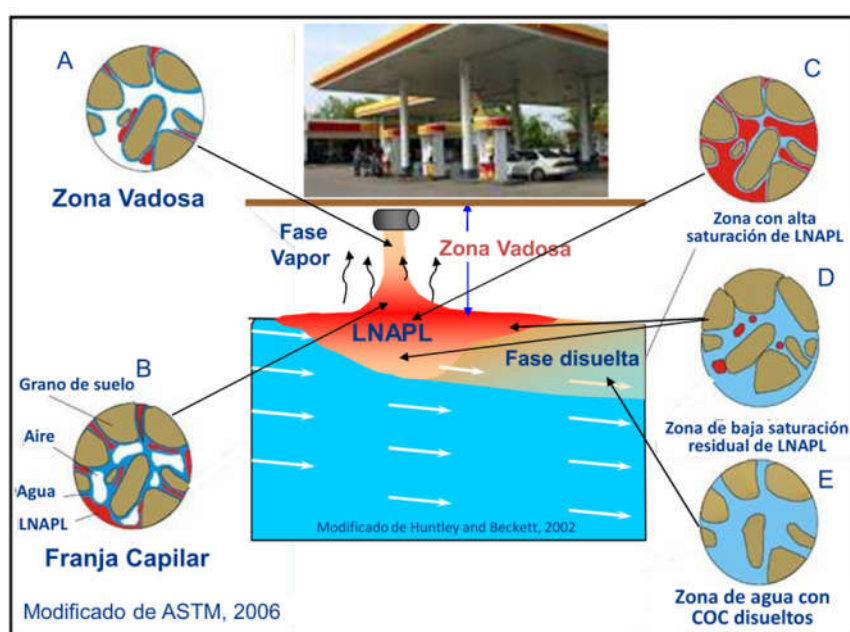


Ilustración 5: Modelo conceptual de una fuga de hidrocarburo de un UST.

La primera acción correctiva que debe llevarse a cabo es la de eliminar la fuente de contaminación, en este caso, la reparación o sustitución del UST. Posteriormente, si la cantidad de hidrocarburo que llega a la napa freática es importante, puede generarse lo que se denomina Fase Líquida No Acuosa Liviana (LNAPL, por sus siglas en inglés). En este caso, es recomendable plantear una técnica de recuperación de dicha fase que se comporta como una fase independiente y que seguirá aportando contaminantes a medida que los mismos se vayan solubilizando en el acuífero. Luego de estas dos acciones correctivas, estamos en condiciones de plantear una o más técnicas de remediación con el objeto de tratar la fase disuelta de derivados de hidrocarburos en agua. El objetivo de esta tesis está dirigido al tratamiento de dicha fase disuelta.

En el caso de las aguas subterráneas, la técnica de tratamiento de fase disuelta que más se ha difundido y utilizado desde principios de 1980 en todo el mundo es el sistema de bombeo y tratamiento (P&T, por sus siglas en inglés) (23). Este método ex situ de tratamiento presenta algunas desventajas, como ser los altos consumos energéticos, requerimiento de personal capacitado en el sitio de manera permanente, del recambio de material adsorbente y la dificultad en la gestión del agua postratamiento, entre otras.

Según Connor et al. en un reciente trabajo sobre valoración de los recursos naturales en el desarrollo de planes sustentables de remediación de agua subterránea, un nuevo paradigma que se está planteando a nivel mundial es la falta de consideración de las implicaciones de dichos recursos durante la actividad de remediación, la cual plantea una seria inquietud con respecto al daño al recurso que se está remediando. Un ejemplo de dichos impactos en los recursos es justamente el sistema de P&T de agua subterránea que elimina contaminantes del acuífero al enjuagar la zona afectada con agua limpia extraída del área circundante (ver ilustración a continuación). En el curso de este proceso, este sistema de remediación puede extraer y contaminar un volumen de agua subterránea que es varios órdenes de magnitud mayor que el volumen que se habría afectado en ausencia de remediación (24).

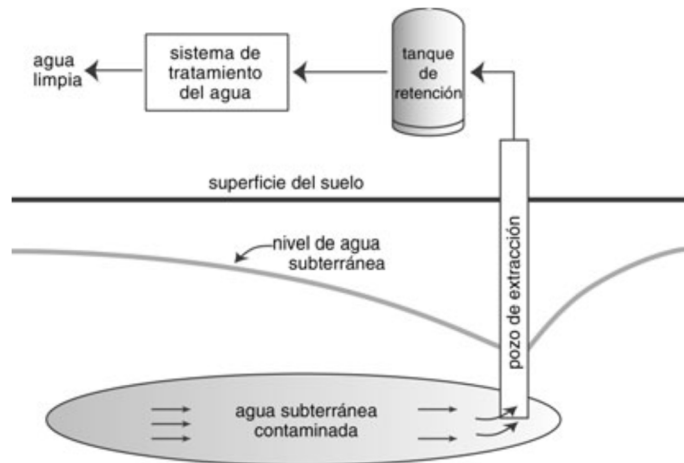


Ilustración 6: Sistema de bombeo y tratamiento (25)

Por este motivo, resulta necesario utilizar nuevos sistemas de remediación in situ, dentro de los cuales uno de los más prometedores es la utilización de barreras reactivas permeables (PRB, por sus siglas en inglés). Una PRB consiste en una zona de material reactivo, interpuesta en el camino del flujo del agua subterránea a tratar, que reduce la concentración de los contaminantes hasta valores permitidos (26).

La principal ventaja de una PRB radica en que permiten el tratamiento simultáneo de distintos compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos, contenidos en una pluma de contaminantes, sin involucrar durante el tratamiento un volumen mayor del recurso que no había sido impactado. Frente a los sistemas de tratamiento on site, posee además la ventaja de que no se necesita bombear agua a la superficie para ser tratada, con lo cual no se generan efluentes líquidos o residuos sólidos, y se la puede utilizar como barrera para confinar la pluma de contaminantes. Esta propiedad es muy importante cuando los sitios a remediar se ubican en una zona con alta densidad poblacional, al mismo tiempo que se desarrolla el tratamiento sin consumo de energía alguno, transformando en despreciables los costos de funcionamiento/mantenimiento. Otra ventaja a destacar es que como no necesita de estructuras superficiales para funcionar, no afecta la productividad del sitio mientras se realiza el tratamiento y reduce la exposición de los trabajadores a los contaminantes porque todo el proceso de remediación se realiza bajo tierra (27).

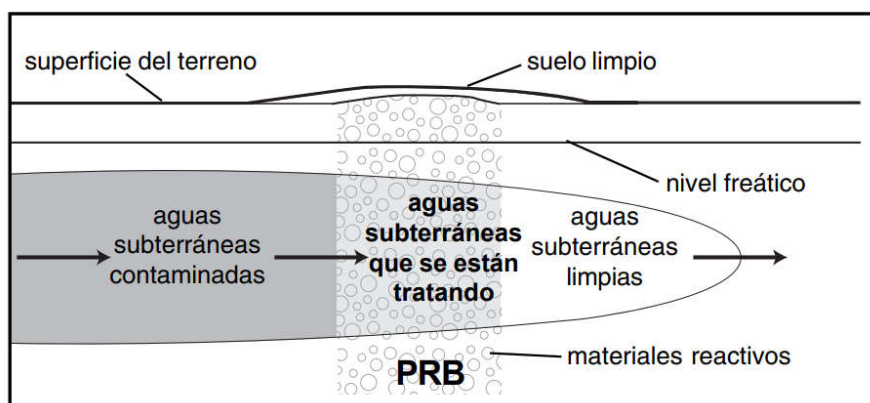


Ilustración 7: Sistema de Barreras Reactivas Permeables (28)

Las PRB se dividen en dos grandes categorías: Barreras Reactivas Permeables y Barreras Reactivas de Baja Permeabilidad (LP-PRB, por sus siglas en inglés). Las primeras se utilizan cuando se desea remediar una pluma contaminante o se necesita utilizar el agua posteriormente, mientras que las segundas se utilizan como barreras de contención cuando se busca, además de disminuir la percolación, una disminución de la toxicidad de los contaminantes (29).

Para 2006, ya se habían instalado más de 100 PRB en todo el mundo. La mayoría de estas instalaciones han tenido éxito en el logro de objetivos correctivos. Algunos sitios han encontrado problemas, pero estos problemas generalmente se pueden atribuir a deficiencias de diseño debido a la mala caracterización del sitio, la mala selección del diseño o el uso en sitios donde la tecnología no era una opción adecuada (30). Es por este motivo que el estudio de los procesos fisicoquímicos que ocurren dentro de una PRB son fundamentales. Si bien la mayoría de las PRB instaladas han sido proyectadas para sitios contaminados con contaminantes inorgánicos, su utilización para el tratamiento de compuestos orgánicos es posible acoplado dentro de la barrera diferentes tipos de procesos fisicoquímicos, como ser adsorción y oxidación.

Frente a este panorama, resulta de interés la evaluación de materiales potencialmente utilizables para la construcción de PRB o LP-PRB, que a través de su comportamiento controlen tanto la tasa de flujo de agua como la retención de sustancias contaminantes en función de las necesidades del caso (29).

Capítulo 2: Organización del trabajo de tesis

El presente trabajo de tesis ha sido abordado en dos partes, la **Parte I** se centró en la identificación (Capítulo 3), síntesis (Capítulo 4) y aplicación del Ferrato de Potasio como un oxidante químico novedoso para la degradación in situ de BTEX y MtBE disueltos en agua subterránea (Capítulo 5).

En el **Capítulo 3** se llevó a cabo un estudio del estado del arte de los oxidantes químicos tradicionales empleados en la remediación de agua subterránea y la efectividad de cada uno de ellos para degradar BTEX y MtBE. Luego se avanzó con los últimos oxidantes químicos que se utilizan actualmente y se identificó al ferrato de potasio como un oxidante químico potencial para este tipo de aplicaciones.

Debido que el ferrato de potasio es poco empleado en la actualidad, el mismo no se encuentra disponible comercialmente en grado analítico y los proveedores a granel no garantizan su pureza por ser un compuesto altamente reactivo. Esto generó la necesidad de sintetizarlo en laboratorio evaluando las posibles vías y sus rendimientos. También fue necesario caracterizarlo empleando técnicas analíticas específicas como lo es la espectroscopia de Mössbauer. Finalmente, se estudió el comportamiento del ferrato de potasio en el medio acuoso desarrollando un mecanismo de descomposición del mismo. Toda esta información comprende el **Capítulo 4**.

En el **Capítulo 5** se podrá observar que el ferrato mostró ser un oxidante eficaz para los compuestos orgánicos aromáticos, pero no para el MtBE. Por este motivo, se decidió incorporar el persulfato de sodio como otro oxidante debido a su demostrada eficiencia para la degradación de compuestos oxigenados. De esta manera quedó conformada una dupla de oxidantes (ferrato de potasio y persulfato de sodio) los cuales mostraron una buena cinética de degradación de MtBE y BTEX disueltos en agua bajo las condiciones ensayadas.

La **Parte II** de la tesis abarcó el desarrollo de un medio sólido reactivo a ser empleado como relleno de barreras reactivas permeables. En el **Capítulo 6** se presenta el estado del arte de esta tecnología de remediación emergente incluyendo características a tener en cuenta para su aplicación de campo.

En el **Capítulo 7** se describe cómo se logró desarrollar dicho material reactivo el cual le confirió a la barrera la capacidad de adsorción de los contaminantes dentro de la misma de manera tal de disminuir la cantidad de recurso que pueda llegar a estar afectado por un derrame de hidrocarburos. Dicho relleno fue posteriormente caracterizado y evaluado presentando estos resultados en el **Capítulo 8**.

El **Capítulo 9** fue dedicado al estudio de la cinética de adsorción de cada uno de los contaminantes evaluados sobre el relleno y se planteó un caso de aplicación en base a un escenario de contaminación real (el cual presentó un impacto ambiental severo) de manera tal de evaluar la factibilidad de la aplicación de esta tecnología.

Finalmente, se integró en el **Capítulo 10** todos los conocimientos desarrollados de los diferentes procesos fisicoquímicos y de dinámica de fluidos que pueden ocurrir dentro de la barrera reactiva a través del balance de masa de dicho sistema y se planteó un modelo matemático que permita describir su funcionamiento.

Las conclusiones generales del trabajo quedaron plasmadas en el **Capítulo 11**, mientras que los métodos analíticos empleados para alcanzar los objetivos planteados se encuentran descritos en el **Anexo I**.

Un resumen de las publicaciones que se realizaron hasta el momento se presenta en el **Anexo II**.

2.1 Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo consiste en el desarrollo de un medio reactivo que pueda ser empleado como material de relleno de una barrera reactiva permeable y ajustar el diseño de dicha barrera como un reactor químico.

Dentro de los objetivos específicos podemos mencionar los siguientes:

- Identificar y sintetizar un nuevo compuesto químico que pueda ser empleado en el tratamiento de BTEX y MtBE presentes en agua.
- Evaluar las condiciones para que dicho compuesto químico logre el mayor grado de degradación de los contaminantes mencionados anteriormente.
- Ensayar el comportamiento de este compuesto químico en el medio acuoso.
- Determinar los productos secundarios del tratamiento de BTEX y MTBE con los medios reactivos ensayados.
- Analizar la necesidad de acoplar al oxidante químico novedoso con otro oxidante u otro método fisicoquímico de degradación que permita alcanzar los niveles objetivos de remediación con la PRB.
- Desarrollar un medio reactivo permeable empleando el/los oxidantes químicos estudiados y materiales comercializados industrialmente. Evaluar la aptitud de dicho material como constituyente reactivo de la barrera para la remediación de BTEX y MtBE.
- Identificar y relacionar las propiedades hidrogeológicas del medio a remediar con las propiedades hidrogeológicas y fisicoquímicas de la PRB.
- Desarrollar el mecanismo cinético que permita posteriormente diseñar la barrera reactiva permeable como un reactor químico.

Para poder cumplir con los objetivos definidos en un plazo razonable, fue necesario limitar algunos aspectos relacionados con el desarrollo del medio reactivo sin limitar el cumplimiento de dichos objetivos.

2.2 Metodología de Trabajo

Para el desarrollo de esta tesis se realizaron tareas de gabinete y experimentales de manera coordinada de acuerdo a los objetivos planteados.

La hipótesis de trabajo consistió en considerar que es posible llevar a cabo una oxidación química de los contaminantes estudiados dentro de una barrera permeable y con los datos experimentales obtenidos, desarrollar un modelo conceptual de la misma como si se tratase de un reactor químico.

Inicialmente se llevó a cabo una búsqueda del estado del arte en lo que respecta a oxidantes químicos empleados actualmente en la oxidación de BTEX y MtBE, tanto en laboratorio como en tareas de campo, asociados a actividades de remediación de GW. El campo de búsqueda luego se amplió con el objetivo de identificar un compuesto químico novedoso con un elevado potencial redox que pueda degradar los mencionados compuestos orgánicos y que no genere por sí mismo, o a través de sus productos de descomposición, algún tipo de daño al ambiente.

Ya en laboratorio, se desarrollaron ensayos experimentales enfocados al estudio del este nuevo compuesto químico a ser empleado como oxidante de BTEX y MtBE en agua. En este caso, se estudió la aplicación del ferrato de potasio el cual mostró una adecuada degradación de los compuestos aromáticos pero deficiente tratamiento en el caso del MtBE. Es por este motivo, que se decidió trabajar con una cupla de oxidantes empleando además persulfato de sodio, el cual posee demostrada efectividad en el tratamiento de compuestos oxigenados en medios acuosos. En el caso del ferrato de potasio, se llevó a cabo su síntesis por vía húmeda, seca y electroquímica por no ser un producto disponible comercialmente en el mercado local. Luego se caracterizó y cuantificó el ferrato generado empleando espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X y espectroscopia UV-Visible.

Luego de la selección del medio reactivo, la investigación se orientó a evaluar el comportamiento fisicoquímico del mismo en el medio acuoso, sus implicancias en las propiedades del medio y la degradación de BTEX y MtBE en agua.

En la primera parte del trabajo de tesis, se llevaron a cabo ensayos tipo batch test (31). Este tipo de ensayo consiste en colocar una pequeña cantidad del

medio a evaluar en un recipiente que contiene una solución acuosa de una determinada concentración de BTEX y MtBE. Estos recipientes trabajan como reactores intermitentes los cuales se utilizaron para la obtención de datos cinéticos de degradación en el cual la concentración de los analitos de interés es medida y registrada en diferentes momentos durante el curso de la reacción (32).

Para todos los ensayos se utilizó benceno (mín. 99 %) y tolueno (mín. 99,5 %) grado pro-análisis de Cicarelli, etil benceno (mín. 99 %) de Fluke, los m,p,o-xilenos (mín. 97 %) de Chem-Lab y el MtBE (mín. 99 %) de Tedia. El persulfato de sodio empleando fue de calidad pro-análisis de Merck.

La segunda parte del trabajo de tesis, se orientó hacia el desarrollo de un material sólido que pueda ser empleado como relleno de la barrera generando dentro de la PRB una zona de adsorción y degradación de los contaminantes. Para el desarrollo de este medio, se seleccionó y estudió el comportamiento de un material adsorbente de uso común para los analitos estudiados y de diferentes ligantes que le pudiesen conferir las propiedades físicas necesarias al relleno. El relleno, conformado por material adsorbente, ligante y oxidantes sólidos, se trabajó en forma de pellet el cual se generó empleando un extrusor manual y se evaluó el efecto de diferentes métodos de secado sobre la fragilidad del mismo. También se realizaron estudios de determinación de área superficial y volumen de poros, como así también, ensayos de compresión confinada para evaluar la resistencia física de los elementos. Posteriormente se determinaron las cinéticas de adsorción de BTEX y MtBE en el relleno desarrollado y se ajustaron los valores experimentales a diferentes modelos cinéticos. Por último, se evaluaron los equilibrios de adsorción y se ajustaron los resultados obtenidos empleando los modelos de Henry, Langmuir y Freundlich para la confección de las isothermas de adsorción.

La última etapa experimental consistió en la realización de ensayos de tipo columna. Este tipo de ensayos consiste en la percolación de una solución dopada con los analitos de interés a través de una columna cilíndrica rellena con el material desarrollado. En la columna se analizan las variaciones de concentración a la salida en diferentes tiempos (31), lo que permite establecer los parámetros físicos y cinéticos necesarios para el diseño del reactor.

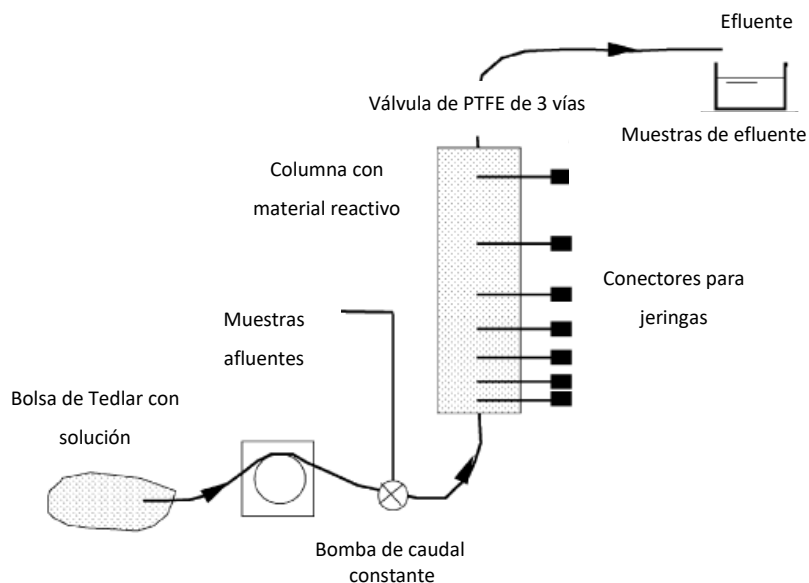


Ilustración 8: Esquema de un ensayo tipo columna (imagen adaptada de (31)).

Todas las muestras obtenidas en los ensayos batch y en columna fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa con detector de fotoionización (GC-PID), de ionización de llama (GC-FID) y/o espectrometría de masas de triple cuadrupolo (GC-MSMS) para evaluar las cinéticas de reacción y los subproductos de degradación obtenidos en el medio acuoso.

Por último, con los datos obtenidos de las etapas experimentales, se llevó a cabo el ajuste de un modelo matemático que permita considerar todas aquellas variables necesarias para el correcto dimensionamiento de una barrera, como si la misma se tratase de un reactor de lecho fijo empleando el relleno desarrollado en este trabajo de tesis.

Parte I: Oxidación química de BTEX y MtBE en agua subterránea

Capítulo 3: Estado actual del conocimiento

3.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, inicialmente la mayoría de los mecanismos de remediación de agua subterránea con contaminantes orgánicos se basaban en la aplicación de la tecnología de Bombeo y Tratamiento (P&T) (33). Entre 1982 y 1992, el 73% de los sitios que formaban parte del programa Superfondo de EE.UU y que presentaban GW contaminada, eran tratados por esta técnica de remediación (2). Este sistema consiste en tratar en superficie el agua subterránea contaminada extraída del medio saturado impactado. Por lo general, se utiliza carbón activado como sistema de tratamiento, en donde se adsorben los compuestos orgánicos (34). Este esquema tiene la desventaja de poseer altos costos de operación debido al consumo de energía necesario para el bombeo continuo por largos períodos de tiempo, la presencia constante de personal calificado para el control del sistema, la generación de residuos peligrosos (carbón activado saturado con compuestos orgánicos) y por involucrar durante el tratamiento a un gran volumen del recurso que no se encontraba originalmente afectado. Como todo sistema de tratamiento on site o activo genera además los trastornos asociados a la extracción del medio a tratar a la superficie e inconvenientes asociados con el volcamiento del agua tratada en aquellos lugares en donde no se permite la reinyección del agua tratada al acuífero, como ocurre en Argentina.

Estudios realizados por la US-EPA demostraron que las tecnologías de P&T comúnmente utilizadas para el tratamiento de GW contaminada, raramente restauran dicho medio a las condiciones de línea base (23). Además, pocos sitios en EE.UU han sido remediados hasta niveles regulatorios utilizando P&T, por lo tanto, la efectividad de esta tecnología está siendo cuestionada (35).

En los últimos 10 años, las tecnologías desarrolladas in situ han ganado popularidad debido a su mayor eficiencia comparada con los sistemas de P&T (36). La oxidación química in situ (ISCO, por sus siglas en inglés), es una de las

tecnologías emergentes más empleadas para la remediación de suelos y GW contaminadas con compuestos orgánicos o que presentan Fase Líquida No Acuosa Densa (DNAPL, por sus siglas en inglés).

ISCO consiste en la introducción de compuestos químicos en el subsuelo mediante pozos de inyección con el objetivo de destruir los contaminantes de la zona vadosa y la zona saturada, y por lo tanto reducir el riesgo potencial para la salud de las personas y el medio ambiente. Los oxidantes químicos que están siendo actualmente utilizados son: peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y peróxido de hidrógeno catalizado (CHP, por sus siglas en inglés; también conocido como reactivo Fenton modificado), permanganato de sodio o potasio ($NaMnO_4$ o $KMnO_4$), ozono (O_3) y el persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$). Hay algunos nuevos oxidantes que se han comenzado a emplear, como ser el peróxido de calcio (CaO_2) y percarbonato de sodio ($Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$) (37, 38).

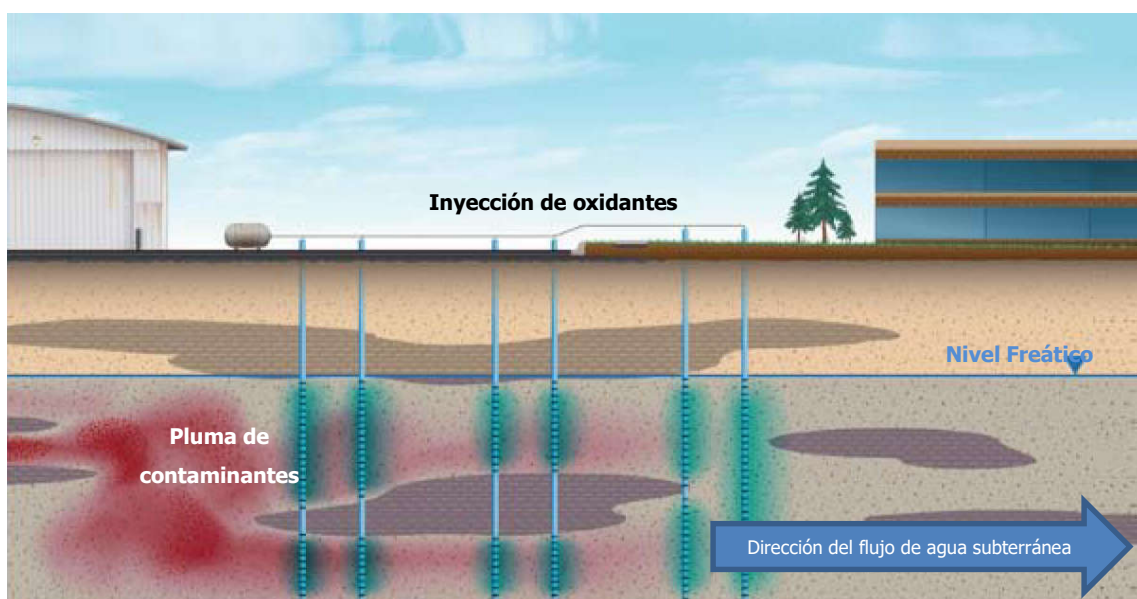


Ilustración 9: Modelo Conceptual de ISCO (imagen adaptada de (37, 38)).

Esta tecnología de remediación consiste en la inyección de oxidantes directamente en la región de la fuente y en la pluma de contaminantes. Luego, los compuestos químicos que actuarán como oxidantes reaccionarán con los contaminantes produciendo sustancias inocuas. ISCO posee algunas características que la hacen atractiva como técnica de remediación, una de ellas es la rapidez con la que se degradan los contaminantes y se logran los niveles

objetivos de remediación; además no se generan volúmenes de residuos a tratar en superficie y, por último, se puede aplicar para plumas multicomponentes.

A su vez, luego de aplicar el oxidante se produce un aumento de oxígeno disuelto y potencial redox en el acuífero. Estas condiciones son favorables para procesos de biodegradación aeróbica, pero pueden inhibir los procesos de degradación anaeróbica.

También posee algunas limitantes importantes, como ser el de garantizar el contacto del oxidante con los contaminantes, lo cual requiere de un adecuado diseño de ingeniería y un detallado conocimiento de las condiciones hidrogeológicas del sitio a tratar.

La mayoría de los proyectos de ISCO involucran el uso acoplado de otras tecnologías de remediación en el sitio, como ser extracción de vapores del suelo (39).

Idealmente este sistema de tratamiento no afectaría una mayor cantidad de GW que el volumen que se habría afectado en ausencia de remediación; sin embargo, no puede garantizar la contención de la pluma de contaminantes y la misma se desarrolla de acuerdo al flujo de agua en el medio poroso.

En este trabajo de tesis, se empleará la oxidación química de BTEX y MtBE dentro (no acoplada a) de una "barrera permeable" confiriéndole a la misma la característica de "reactiva". A su vez, la barrera garantizará que el oxidante entre en contacto con el contaminante al retenerlos mediante adsorción física eliminando una de las mayores limitantes de la tecnología ISCO.

3.2 Reactividad de los Oxidantes.

La tecnología de oxidación química se basa en el poder oxidante de compuestos químicos específicos. Los potenciales estándares de reducción son una referencia general útil del poder de un oxidante, pero estos valores no indican cómo se van a desempeñar en las condiciones de campo. Por lo general, son cuatro los factores que se deben considerar al momento de evaluar si un oxidante alcanzará la degradación de uno o más contaminantes, ellos son: la cinética, la estequiometría y la termodinámica de la reacción; siendo el cuarto factor, la distribución del oxidante en la zona contaminada. Este último factor resulta ser

uno de los más importantes ya que si el oxidante no entra en contacto con el contaminante no se llevará a cabo la remediación. Es por este motivo, que además del potencial de oxidación de un oxidante, se debe considerar otras propiedades como ser la solubilidad y estabilidad del mismo en agua.

Tabla 3: Potencial de reducción estándar de los oxidantes tradicionales (40, 41)

Especie química	Potencial de oxidación estándar * E° (V)	Poder relativo (cloro = 1)
Radical hidroxilo (OH [•])	2,8	2,0
Radical sulfato (SO ₄ ^{•-})	2,5	1,8
Ozono	2,1	1,5
Persulfato de sodio	2,0	1,5
Peróxido de hidrógeno	1,8	1,3
Permanganato de sodio o de potasio	1,7	1,2
Cloro	1,4	1,0
Oxígeno	1,2	0,9
Ion superóxido (O ^{•-})	-2,4	-1,8

* expresados a 25 °C y 1013,25 hPa

También es importante considerar la materia orgánica natural (NOM, por sus siglas en inglés) y las especies minerales reducidas que pueden existir en el medio porque habitualmente es necesario agregar oxidante en exceso para superar la demanda de oxidante de los compuestos no objetivos. Esta demanda natural no ha sido considerada en el trabajo de tesis.

Un fenómeno que es común a todos los oxidantes mencionados es que los mismos pueden modificar el pH del medio acuoso o el estado de oxidación de algunos metales, favoreciendo su movilización dentro de la zona de tratamiento, es por este motivo, que el pH del agua es una variable a ser monitoreada durante el transcurso de la remediación por oxidación química. En el caso del CHP, directamente se requiere un pH ácido en los pozos de aplicación del orden de 3,5 a 5 para mantener la solubilidad del activador hierro férrico. Para ajustar este pH se usan muchos tipos de ácidos; sin embargo, se recomienda que su elección asegure que el ácido sea compatible con la geoquímica y el contaminante de manera que no ocurran las mencionadas reacciones adversas.

3.3 Oxidación de BTEX en medio acuoso empleando diferentes oxidantes

3.3.1 Peróxido de hidrógeno catalizado

Watts y colaboradores reportaron que la aplicación de CHP en sitios contaminados con hidrocarburos ha mostrado una mayor degradación de la fracción aromática (por ejemplo, BTEX) frente a la fracción alifática. Se ha encontrado que estos compuestos aromáticos son fácilmente degradables por radicales hidroxilos siendo los fenoles, los catecoles y las quinonas compuestos intermedios reactivos detectados durante su oxidación. Estos catecoles y quinonas pueden servir para regenerar el catalizador (reduciendo el hierro a Fe (II)) favoreciendo la reacción de CHP (42). Según Watts y colaboradores, el mecanismo de reacción incluye la apertura del anillo y los subproductos a menudo incluyen ácidos orgánicos de bajo peso molecular, como ácidos fórmico y oxálico. Una ventaja significativa de las reacciones de CHP es la alta tasa de desorción de contaminantes en los suelos (43).

3.3.2 Permanganato

La cinética de la degradación de BTEX por permanganato es generalmente mucho más lenta que la de los etenos clorados, siendo de 10 a 100 veces más lenta que el percloroetileno (que es el eteno clorado de reacción más lenta). "El benceno, en particular, se degrada de manera muy lenta y para los propósitos prácticos es considerado no reactivo con el permanganato". Esto presenta una gran limitación para la aplicación de permanganato a la contaminación BTEX, ya que el benceno está regulado con niveles más estrictos que los otros componentes por ser carcinógeno demostrado.

El mecanismo de degradación de los BTEX, descrito por Waldemer y Tratnyek, plantea que el oxidante ataca un enlace C-H bencílico. El tolueno, el etil benceno y todos los isómeros de xileno contienen enlaces bencílicos C-H (un enlace hidrocarbonado de alquilo unido al anillo aromático) y todos reaccionan con permanganato a tasas lentas pero apreciables. Como el benceno no tiene enlaces bencílicos C-H, así como una alta aromaticidad, es casi no reactivo con el permanganato (44).

3.3.3 Ozono

La degradación de contaminantes BTEX con ozono no está tan ampliamente documentada en literatura como la degradación de MtBE. Sin embargo, se sabe que son bastante degradables, y se ha demostrado su eliminación exitosa con ozono a escala de laboratorio y de campo (45, 46).

Kuo y Chen investigaron detalladamente la degradación del tolueno, su cinética y los mecanismos implicados. Descubrieron que la oxidación directa por el ozono era lenta. Sin embargo, a medida que el pH aumentaba o se añadía peróxido de hidrógeno para generar perozono (O_3/H_2O_2), la degradación del tolueno aumentaba rápidamente. Esto es probablemente debido a la producción de radicales hidroxilo, ya que se sabe que se forman en sistemas de ozono a pH alto o en sistemas peroxono (47).

3.4 Oxidación de MtBE en medio acuoso

3.4.1 Peróxido de hidrógeno catalizado (CHP)

Varias investigaciones generalmente han encontrado que el MtBE se degrada fácilmente con CHP, pero la degradación completa del contaminante (a CO_2 y H_2O) es difícil.

Burbano y colaboradores notaron que incluso bajo las condiciones más efectivas identificadas en su estudio en medio acuoso, solo el 32% del contenido de carbono del MtBE se mineralizó a CO_2 (48). En varios estudios se han detectado una serie de compuestos intermedios y subproductos, estos incluyen formiato de terc-butilo (TBF), alcohol terc-butílico (TBA), acetona y acetato de metilo (48-51). Estos compuestos intermedios son más lentos para reaccionar con CHP que MTBE y, por lo tanto, pueden acumularse en solución a lo largo del tratamiento. La posterior degradación de TBF y TBA parece conducir a la formación de acetona, que reacciona muy lentamente con CHP, mientras que el acetato de metilo se forma por una vía diferente (49). La generación de acetona puede ser significativa con concentraciones en algunos sistemas que alcanzan casi un tercio de la concentración inicial de MTBE (base molar). Sin embargo, la acetona es biodegradable, por lo que puede no ser un riesgo significativo si la CHP no mineraliza por completo el MTBE. El CHP a pH ácido parece ser más efectiva en la degradación de MTBE que a pH neutro.

3.4.2 Permanganato

La degradación de MtBE con permanganato se ha encontrado que es más lenta que las tasas de degradación observadas con peróxido de hidrógeno y ozono. La reacción es independiente del pH en el rango de pH 5 a 10 aplicando una relación molar de Permanganato/MtBE de 2:1 (52). Los productos de reacción que se observaron incluyen formiato de terc-butilo (TBF) y alcohol terc-butílico (TBA). Estos productos coinciden con los detectados en la oxidación del MtBE por otros oxidantes. Sin embargo, el permanganato tiene considerables dificultades para degradar los alcoholes terciarios, por lo tanto es poco probable que el TBA producido a partir del MtBE se degrade aún más por la oxidación del permanganato (53). En consecuencia, es probable que se produzca una acumulación de TBA durante la oxidación de MtBE con Permanganato.

3.4.3 Ozono

Mitani y colaboradores realizaron una extensa investigación sobre las constantes de velocidad de degradación del MtBE por ozono, sus mecanismos y subproductos de reacción. Sugirieron que la degradación de MtBE seguía dos vías de reacción separadas, cada una con sus propios intermedios. La vía dominante procede a través del ataque de ozono en el grupo metilo lo que da como resultado formiato de terc-butilo (TBF), que se degrada a alcohol terc-butílico (TBA). Al continuar con la dosificación de ozono, el TBA se oxida a acetona, luego a ácido acético. El paso de reacción de TBF a TBA es relativamente rápido, pero la conversión de TBA a acetona y de acetona a ácido acético es mucho más lenta que la reacción con el MtBE original. Como resultado, generalmente se observa que el TBA y la acetona se acumulan en solución a lo largo del tiempo y requieren tiempos de contacto con el ozono más largos y mayores dosis para degradarlos (54). La vía de reacción secundaria resulta del ataque oxidativo en el grupo butilo terciario, dando como resultado la formación de acetato de metilo. De nuevo, el acetato de metilo reacciona más lentamente que el MtBE original, aunque su menor tasa de generación mantiene sus concentraciones más bajas que las de TBA y acetona. Por último, el acetato de metilo se degrada a ácido acético. La adición de peróxido de hidrógeno para formar el sistema peroxona aumentó rápidamente la velocidad de reacción y el grado de degradación.

3.5 Nuevos oxidantes a emplear en oxidación química in situ

El uso de CHP , NaMnO_4 y KMnO_4 y O_3 como reactivos en ISCO está restringido por limitaciones en la estabilidad, transporte y la inyección de los oxidantes en el GW. El transporte de peróxido de hidrógeno en el subsuelo está limitado por su baja estabilidad, que rara vez tiene una vida media superior a 48 horas (55); el decaimiento del peróxido de hidrógeno se encuentra a veces dentro de 1-2 m del pozo de inyección.

El permanganato está limitado por su alta reactividad con la materia orgánica natural del suelo, haciendo que se consuma rápidamente, lo que minimiza su transporte dentro de las regiones contaminadas. El uso de permanganato se ve limitado además por su incapacidad para tratar varios contaminantes claves del GW, como el benceno y el tetracloruro de carbono, y por la formación de precipitados de óxido de manganeso que pueden obstruir los poros del medio (56).

El ozono está limitado por su baja transferencia de masa y solubilidad en GW, así como por su reactividad, a menudo variable, que está influenciada por la mineralogía subsuperficial (39).

Como resultado, los procesos de ISCO con permanganato y ozono pueden requerir grandes dosis de oxidante y espaciamiento cercano de los pozos de inyección. Además de esto, en el caso de utilizar ozono "gaseoso" como oxidante, los recaudos de seguridad personal deben ser tenidos en cuenta de manera prioritaria.

Por lo tanto, el estado actual de desarrollo de ISCO presenta un dilema. El oxidante más ampliamente reactivo, el CHP, aunque puede oxidar casi todos los contaminantes de interés, es el menos estable y, por lo tanto, el más difícil de aplicar eficazmente. El oxidante más estable, el permanganato, está limitado tanto por el tipo de contaminante que puede oxidar como por la matriz geológica. Esto genera la necesidad de continuar investigando la aplicación de otros oxidantes químicos para la remediación de GW.

3.5.1 Persulfato de sodio

El persulfato de sodio ha sido el último de los oxidantes químicos en agregarse a la lista de los más empleados. Su utilización se remonta a mediados de la década pasada, es por eso que la información disponible es limitada si se la compara con la existente sobre los oxidantes tradicionales como el permanganato, el ozono, y el reactivo peróxido de hidrógeno catalizado.

3.5.1.1 Características del persulfato de sodio sólido.

El persulfato, también conocido como peroxidisulfato, es un oxidante fuerte y un anión con la fórmula $S_2O_8^{2-}$. Se encuentra comúnmente en forma de sal de sodio, en estado sólido y su fórmula correspondiente es $Na_2S_2O_8$. Ésta sal es la que generalmente se utiliza, aunque hay otras sales disponibles de persulfato, como lo son las de amonio y potasio. Si bien la sal de amonio es más soluble en agua (46% a 25 °C), aplicar la sal de amonio resultaría en una contaminación de amonio o nitrato en el GW en donde se produzca la aplicación. El persulfato de potasio es menos soluble (6% a 25 °C) y generalmente más caro que el persulfato de sodio.

Tabla 4: Propiedades físicas y químicas del persulfato de sodio (57).

Propiedades	Valores
Forma Física	Sólido cristalino blanco
Peso Molecular	238,1 g/mol
Límite de Solubilidad 0 °C	37 % en peso
Límite de Solubilidad 25 °C	42 % en peso
Límite de Solubilidad 50 °C	46 % en peso
Densidad de la solución 10 % en peso	1,067 g/mol
20 % en peso	1,146 g/mol
30 % en peso	1,237 g/mol
40 % en peso	1,34 g/mol

Cuando se disuelve en agua, el persulfato de sodio se disocia en iones los cuales varían con la concentración de persulfato, pH y oxígeno y, se puede producir peróxido de hidrógeno o peroximonosulfato. En la tabla a continuación se puede observar dicho efecto:

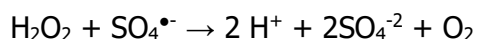
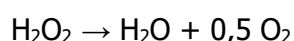
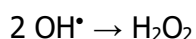
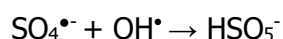
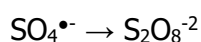
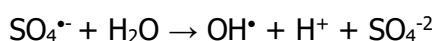
Tabla 5: Reacciones de descomposición del persulfato en función del pH (40)

pH de la solución	Reacción de descomposición
Neutra	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4^- + 0,5O_2$
Ácida débil (pH 3 – 7)	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + H^+ \rightarrow 2H_2SO_4^- + H_2O_2$
Ácida fuerte	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + H^+ \rightarrow H_2SO_4^- + HSO_5^-$
Alcalina (pH > 13)	$S_2O_8^{2-} + OH^- \rightarrow H_2SO_4^- + SO_4^{2-} + 0,5O_2$

3.5.1.2 Reacciones de oxidación.

La reacción química del persulfato con los contaminantes es compleja, ésta puede evolucionar directamente a partir de la reacción entre el compuesto orgánico a tratar y el oxidante, como así también la descomposición del oxidante en radicales libres altamente reactivos que pueden degradar los componentes orgánicos en cuestión. El persulfato (PS) utilizado en ISCO es generalmente activado para producir radicales libres los cuales presentan una reactividad importante para atacar a los contaminantes orgánicos (58, 59). El término "persulfato activado" se refiere a que se generan intermedios reactivos mediante el uso de un auxiliar de activación (60). En estos casos, las reacciones son más rápidas, pero menos selectivas. La desventaja es que el persulfato se consume mucho más rápido y a causa de esto, su productividad disminuye.

De acuerdo a Tratnyek et al. (61), una vez que el radical sulfato se genera, se especula que ocurran las siguientes reacciones:



Los radicales sulfatos son también oxidantes no específicos muy poderosos con un fuerte potencial de reducción estándar de 2,5 V (como se ha mostrado en la Tabla 3: Potencial de reducción estándar de los oxidantes tradicionales (40, 41)) y son el componente principal en los sistemas de oxidación de persulfato (62).

Por su parte, Neta et al. indicaron que para muchos compuestos orgánicos, el radical sulfato es un oxidante más efectivo que el radical hidroxilo debido que el radical sulfato opera principalmente vía oxidación, mientras que el radical hidroxilo puede hacer esto, pero además puede actuar como agente secuestrante de hidrógeno o en reacciones de adición (63).

El PS se puede activar por aumento del pH, por adición de ión ferroso o de peróxido de hidrógeno; o por calor. También se ha observado la activación del PS con radiación UV (64, 65); sin embargo, la aplicación de este mecanismo en agua subterránea se ha considerado como inapropiado. La siguiente tabla muestra algunos de los efectos sobre el pH del medio acuoso asociado a cada tipo de activación:

Tabla 6: Impacto sobre el pH del medio según el método de activación del persulfato (37).

Método de Activación de Persulfato	Impacto del pH sobre mecanismos de reacción
Activación alcalina	La activación evoluciona con un incremento del pH a 11, donde ocurre la reacción de propagación de radicales hidroxilos como el principal reactivo por encima del radical sulfato. La producción de ácido por el oxidante podría causar que el pH baje y desactive al oxidante.
Activación con ión ferroso	El Fe ⁺² tiende a precipitar a pH neutros y la activación puede cesar. Acidificar a pH 3 mejora la disponibilidad de hierro y la activación sin el empleo de quelatos.
Activación con quelato de hierro	Los quelatos de hierro mejoran la habilidad del hierro de permanecer en solución a pH neutros. Esto a su vez mejora la activación.
Activación con peróxido de hidrógeno	El impacto del pH sobre la cupla peróxido de hidrógeno - persulfato no ha sido muy analizada, sin embargo, el peróxido de hidrógeno se descompone a altas velocidades cuando el pH es básico o neutro y la química vía radicales libres podría cambiar.
Activación con Calor (este tipo de activación es difícil de realizar en ISCO ya que implicaría calentar el GW)	El impacto del pH en este tipo de activación se desconoce.
Persulfato Inactivado	El impacto del pH sobre persulfato inactivado no ha sido muy investigado, sin embargo, se puede decir que la inactivación del persulfato puede ser más efectiva a pH ácido.

El método de activación del PS ideal a emplear, para su aplicación en ISCO, será aquel que logre oxidar completamente los contaminantes de interés; que consiga persistir durante un período de tiempo relativamente largo para permitir el transporte y el contacto con los contaminantes; y que tenga un comportamiento predecible bajo las condiciones del sitio (59).

3.5.1.3 Factores que afectan la eficiencia de la oxidación química con persulfato.

Existen diferentes iones y características que afectan de manera negativa a la eficiencia de la oxidación química cuando se trabaja con persulfato, entre ellos podemos mencionar la concentración de carbonato y bicarbonato, ion cloruro y la materia orgánica y minerales presentes en el medio.

Tabla 7: Impacto de la composición del medio saturado en la oxidación por persulfato (37).

Agentes de Degradación.	Acción e Impacto.
Carbonatos y Bicarbonatos	<p>Interacción entre el agente degradador y los radicales libres y agentes complejo- metálicos.</p> <p>Puede disminuir o inhibir la descomposición del contaminante.</p>
Cloruros	<p>Interacción entre el agente degradador y los radicales libres y agentes complejo- metálicos.</p> <p>Se pueden acumular subproductos de la oxidación de componentes clorados, sobre todo con la contaminación DNAPL.</p> <p>Puede disminuir o inhibir la descomposición del contaminante.</p>
Materia orgánica y minerales del medio	<p>La materia orgánica puede consumir directamente persulfato y generar cadenas de radicales libres.</p> <p>El persulfato activado podría activarse catalíticamente por medio del uso de minerales del suelo.</p>

De acuerdo a lo señalado anteriormente, tanto los carbonatos como los cloruros deberían ser considerados como secuestrantes de iones persulfato. Otro estudio, realizado por Bennedsen et al., indica que el carbonato y el cloruro podrían desempeñar un papel importante en las aplicaciones de persulfato activado y no deberían considerarse estrictamente como secuestrantes (66).

3.5.1.4 Oxidación de BTEX y MtBE en medio acuoso empleando persulfato de sodio

La degradación de BTEX y MtBE ha sido estudiada por varios investigadores y en general todos los compuestos se mostraron susceptibles a la oxidación con persulfato de sodio.

Block et al. fueron los primeros en estudiar la oxidación química de BTEX y MtBE (entre otros compuestos orgánicos ensayados) mediante persulfato activado. Emplearon la activación del PS mediante hierro quelado con EDTA, con peróxido de hidrógeno y activación alcalina (pH mayor que 10) con hidróxido de potasio. En todos los casos encontraron que el persulfato degradaba a BTEX y MtBE al cabo de 7 días comenzando desde una alta concentración inicial de 50 y 85 mg/l, respectivamente. Señalaron además que los alcanos y alquenos clorados son los compuestos más difíciles de degradar con PS (58).

Huang et al. investigaron la oxidación de MtBE mediante PS activado térmicamente observando la formación de TBF, TBA, acetona y acetato de metilo como intermediarios de reacción; sin embargo, estos intermediarios fueron degradados por el PS. Dos observaciones importantes fueron realizadas por los investigadores; la primera fue que la degradación de MtBE en aguas subterráneas fue mucho más lenta que en soluciones buffers de fosfato, muy probablemente debido a la presencia de iones de bicarbonato (secuestrante de iones) en las aguas subterráneas. La segunda se debe a la importante caída del pH de 8,2 a 3,2 al cabo de 30 horas (67).

En un estudio posterior, Huang et al. investigaron la degradación de 59 VOC empleando PS activado térmicamente, dentro de los cuales se encontraban BTEX. Los resultados experimentales señalaron que todos los BTEX fueron fácilmente oxidados al cabo de 72 horas y tendían a degradarse a tasas más rápidas que los bencenos clorados y muchos contaminantes alifáticos halogenados también presentes en la misma solución. Por lo tanto, parece que la fracción aromática de los hidrocarburos es altamente susceptible a ser degradada por persulfato. Las concentraciones de acetona aumentaron significativamente durante el ensayo, pero debido a que este estudio se realizó con un total de 59 contaminantes halogenados y no halogenados en solución, es imposible

determinar si este subproducto se formó a partir de la degradación de BTEX o de otros contaminantes (68).

Crimi y Taylor también investigaron la degradación de BTEX en medios porosos comparando la eficiencia de degradación entre el CHP y el PS activado. Encontraron que, bajo condiciones similares, el PS activado con sulfato ferroso y ácido cítrico logra una mayor destrucción de los BTEX y mayor persistencia en el medio acuoso que el CHP. Además ensayaron la activación del PS por aumento del pH (pH = 11), empleando una relación molar de PS/BTEX de 20:1 y logrando una degradación al cabo de tres semanas del 89%, 92%, 54% y 55% para el benceno, tolueno, etil benceno y xilenos; respectivamente (59).

Por su parte, Liang y colaboradores (69) evaluaron la oxidación de BTEX, por separado y con una concentración inicial 1mM, con persulfato de sodio a temperatura ambiente (RT) y con PS activado con Fe^{+2} y con Fe quelado. Utilizaron dos relaciones molares PS/BTEX de 20:1 y 100:1. Los datos cinéticos para el ensayo a RT indican que la velocidad de degradación de BTEX puede caracterizarse por un modelo cinético de reacción de pseudo primer orden y que la misma aumenta al aumentar las concentraciones de persulfato. Obtuvieron una degradación mayor al 90% (para la relación 100:1) al cabo de 10 días para el etil benceno y xilenos, de 7 días para el tolueno y de 20 días para el benceno; es por este motivo que los autores señalan que el benceno es el aromático más resistente a la degradación con PS, lo cual no se condice con lo observado por Crimi y Taylor en su trabajo de investigación. Por último, los valores de pH finales de las soluciones al cabo de 30 días fueron 2,9 (20:1) y 2,2 (100/1).

Sra investigó la degradación de nafta (analizando la concentración de BTEX, trimetil bencenos y naftaleno) con PS aplicando diferentes métodos de activación y sin activación. En general, la degradación de BTEX fue posible mediante todas las vías estudiadas. Se destaca que aplicando PS sin activar en una concentración de 1 g/l no observaron degradación de los BTEX presentes en la nafta, mientras que aplicando 20 g/l, se obtuvo una oxidación mayor al 99% de BTEX al cabo de 28 días (70).

Tsitonaki reportó una degradación del 99 % de MtBE en agua con persulfato a RT sin activación del oxidante, sugiriendo que podría llevarse a cabo la reacción de oxidación directa (71).

3.5.1.5 Análisis de persulfato de sodio en solución acuosa.

El aumento gradual en el uso de persulfato de sodio como oxidante en ISCO en la última década generó la necesidad de desarrollar métodos simples de medición de la concentración de PS en agua que puedan ser empleados para analizar la distribución de persulfato en diferentes intervalos de tiempo, tanto dentro como fuera del sitio sometido a remediación.

El desarrollo de color de un oxidante químico en solución acuosa es una característica que se valora debido que permite la inspección visual directamente en campo. Es por este motivo, que se analizó en laboratorio el espectro de adsorción visible del persulfato. Para ello, se empleó un Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific, con ancho de banda espectral de 1,8 nm (para mayor información, consultar el Anexo I) y una solución de persulfato de sodio (marca Merck) 1,1 mM en agua destilada. En el Anexo I se encuentra una descripción completa de la técnica analítica.



Ilustración 10: Persulfato de sodio Merck empleado.

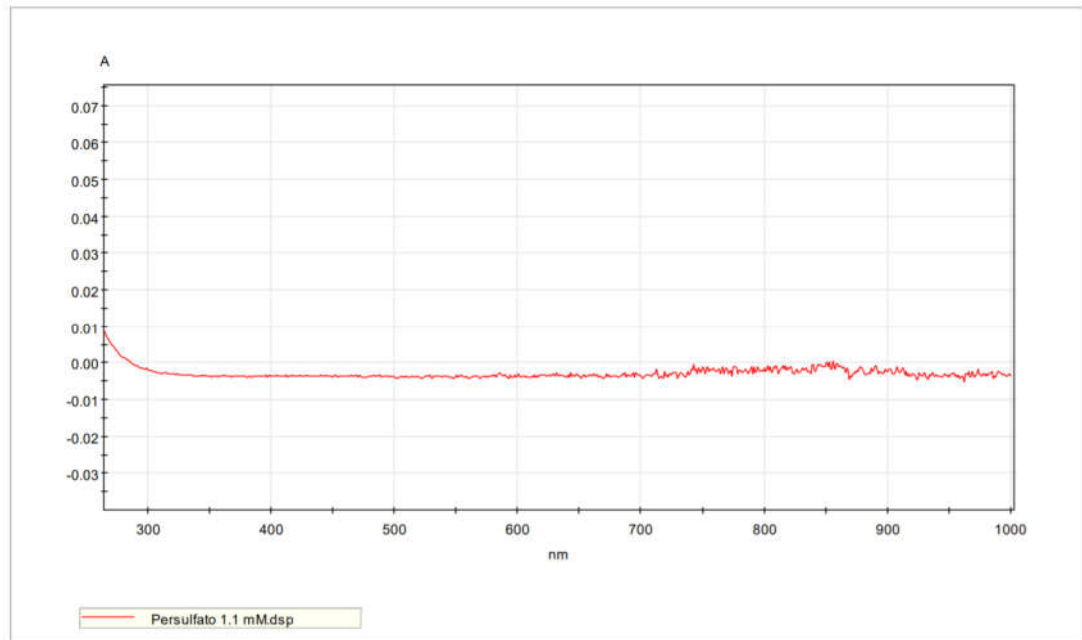
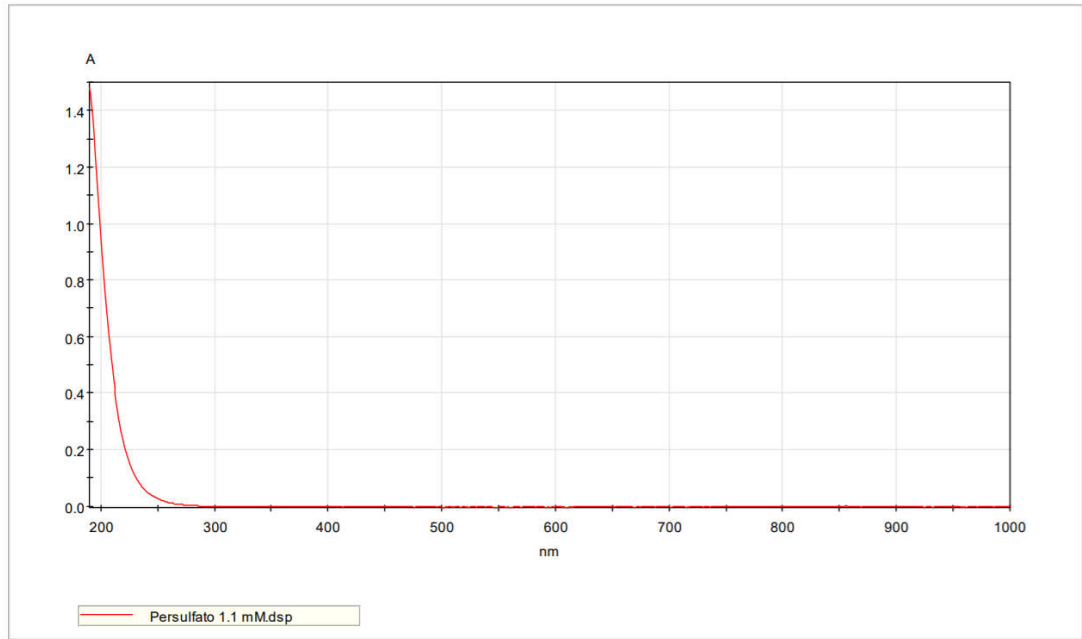


Ilustración 11: Espectro de absorción entre 300-1000 nm del Persulfato de sodio

Como se puede observar en el espectro obtenido, el persulfato de sodio no presenta absorbancia (A) en la región visible (350-800 nm). Por este motivo, fue necesario poner a punto en laboratorio, otra técnica que permita la cuantificación del $S_2O_8^{2-}$.

Del análisis bibliográfico, se observa que varios métodos han sido reportados para la determinación cuantitativa de PS. Estos métodos incluyen métodos reductométricos, polarográficos y espectrofotométricos. De ellos, se seleccionó el método desarrollado por Liang et al. (72): "A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO". Este trabajo propone una determinación espectrofotométrica de PS basada en la modificación del método de titulación yodométrica. Se basa en el análisis de la absorbancia a 352 nm de una solución de color amarillo que resulta de la reacción de persulfato y yoduro en presencia de bicarbonato de sodio, sin interferencias significativas de la matriz de reactivo.

Esta técnica fue puesta a punto en el laboratorio y para ello fue necesario:

1. Preparar una solución stock de $Na_2S_2O_8$ en agua destilada de concentración 2 mM, la cual fue empleada en alícuotas diferentes para la confección de la curva de calibración.
2. Preparar una solución patrón de yoduro de potasio utilizando un matraz de 50 ml, colocando 40 ml de agua destilada, 0,2 g de bicarbonato de sodio y 4 g de yoduro de potasio. Se agita y se la deja estabilizar por quince minutos aproximadamente.
3. Se realizaron 6 diluciones de la solución stock en la solución patrón de yoduro de potasio para construir la curva de calibración de PS.

Las soluciones estándares, indicadas con Sn, con un rango de concentraciones de 0,1 a 6 mg/l fueron analizadas en el espectrofotómetro a 352 nm.

Tabla 8: Curva de calibración de persulfato de sodio en agua a 352 nm.

Punto	Estándar	Concentración estimada en mg/l	Concentración real en mg/l (luego de la pesada)	Absorbancia en Å
1	Sn 1	0,1	0,12	0,090
2	Sn 2	0,3	0,30	0,104
3	Sn 3	0,6	0,59	0,115
4	Sn 4	1	1,18	0,24
5	Sn 5	2	2,36	0,335
6	Sn 6	6	5,90	0,842

Una vez obtenidos los valores de absorbancia para cada solución estándar de concentración conocida, se arma la curva de calibración y se realiza el ajuste pertinente:

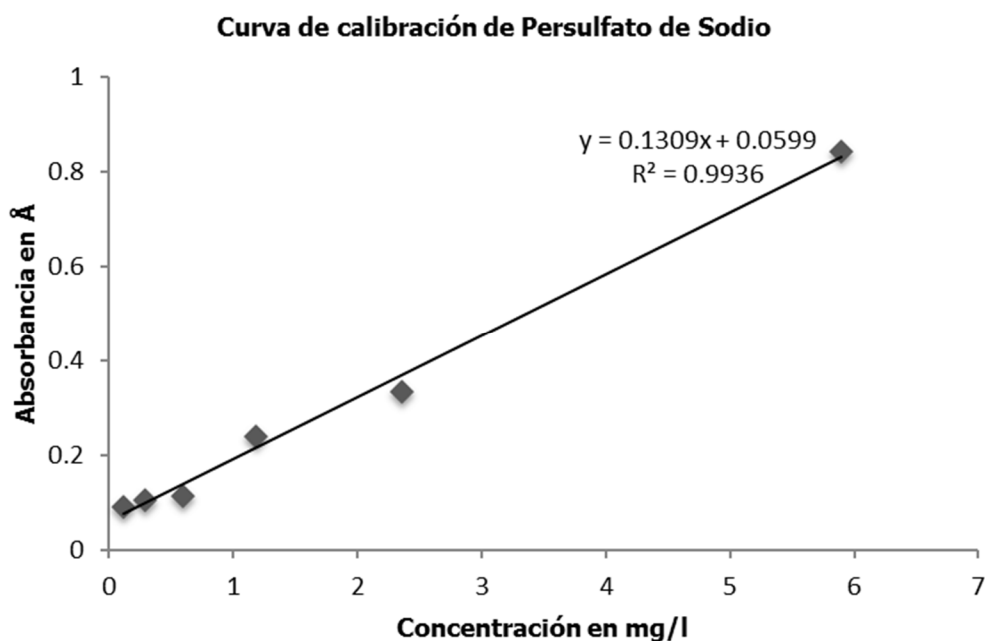


Ilustración 12: Curva de calibración del persulfato por espectrofotometría

Como se puede observar, se ha logrado un ajuste lineal en el rango de concentraciones ensayadas.

3.5.1.6 Combinación de persulfato de sodio con otros oxidantes.

El persulfato se usa a menudo en combinación con otros oxidantes, aunque las ventajas de tales combinaciones pueden ser poco claras. Por ejemplo, una dupla oxidante en la que se usó persulfato en combinación con "peróxido de hidrógeno" ha sido sugerido por Block et al. (2004) y probado por varios otros investigadores (Crimi y Taylor, 2007; Cronk et al., 2006; Thompson et al., 2006). En el más detallado de estos experimentos (Crimi y Taylor, 2007), la activación con peróxido de hidrógeno del PS fue menos eficiente que la activación con hierro quelado; sin embargo, es importante tener en cuenta que los resultados pueden ser específicos del suelo o de los contaminantes. Esta combinación de oxidantes es la tecnología más común para aplicaciones de campo de PS hasta la fecha y se ha demostrado que es efectiva para la eliminación de etenos clorados, diclorometano y BTEX (Cronk et al., 2006; FMC, 2007b; Thompson et al., 2006). El "permanganato" y el PS también se han aplicado de forma secuencial o simultánea en algunos casos de campo (Droste et al., 2002; Sperry et al., 2002). La aplicación secuencial de permanganato y PS ha sido patentada por Hoag et al. (2000) quien sugiere que el PS puede atacar la demanda natural de oxidantes (debido a la materia orgánica del suelo y sedimentos) y el permanganato a los contaminantes orgánicos (73).

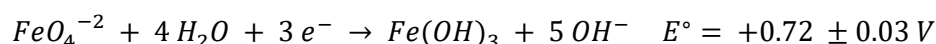
3.5.2 Ferrato de potasio como oxidante novedoso aplicado en ISCO

Del análisis bibliográfico realizado, la utilización de FeO_4^{2-} como agente oxidante se plantea como interesante debido a su elevado poder de oxidación y porque no generaría residuos peligrosos tras su descomposición. A su vez, sales de ferrato tienen la habilidad de actuar tanto como oxidante como coagulante (74, 75) debido a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como producto de reacción, un bien conocido agente coagulante-floculante capaz de remover una amplia variedad de contaminantes (76).

Las sales de hierro comúnmente encontradas en la naturaleza son aquellas formadas por hierro con estados de oxidación +2 y +3, iones ferroso (Fe^{+2}) y férrico (Fe^{+3}). Sales de hierro en estados de oxidación más elevados (Fe^{+4} , Fe^{+5} y Fe^{+6}) son posibles, aunque dan lugar a compuestos más inestables llamados ferratos (77). El ferrato de potasio (K_2FeO_4) es considerado el mejor derivado del

ion ferrato por su estabilidad y fácil preparación, la cual se encuentra asociada principalmente a su baja solubilidad a pH alcalinos y bajas temperaturas lo que mejora la purificación del mismo (74).

El potencial de reducción estándar de la cupla Fe(VI)/Fe(III) varía de manera considerable en pH ácido o básico (78):



El diagrama de Pourbaix presentado a continuación muestra la variación del potencial redox con el pH para cada una de las especies de hierro en sus diferentes estados de oxidación (79):

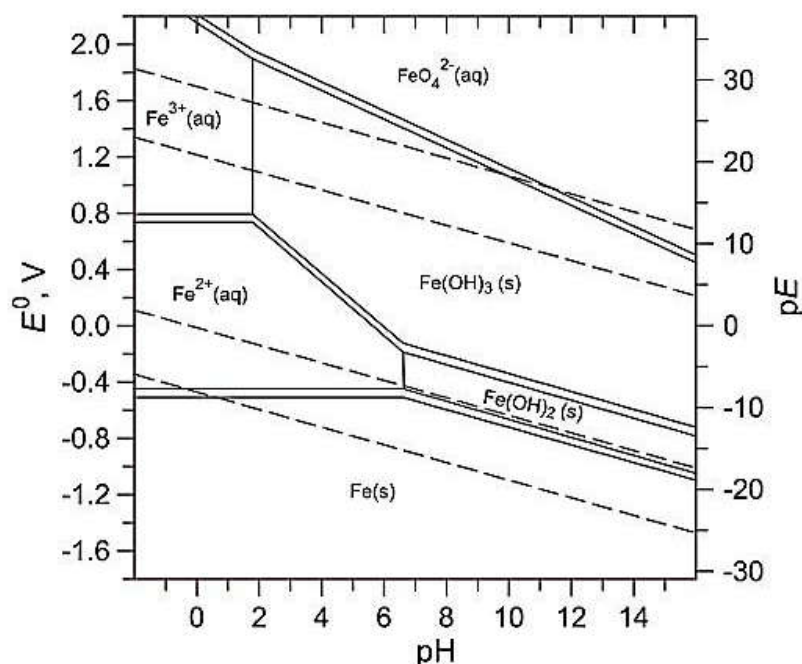


Ilustración 13: Diagrama de Pourbaix para una solución 1 M de hierro (80)

3.5.2.1 Características del ferrato de potasio sólido.

El tetraóxidoferrato de potasio, conocido comúnmente como "ferrato de potasio" (K_2FeO_4) es un sólido cristalino que posee un peso molecular de 198 g/mol, cuyo anión es FeO_4^{-2} en el cual el hierro se encuentra con su estado de oxidación más elevado (Fe^{+6}). Presenta una estructura tetraédrica, siendo los cristales de K_2FeO_4 de color oscuro (violeta-negro). Es muy soluble en agua generando una coloración violeta cuya intensidad de color es comparable a las soluciones

acuosas de permanganato de potasio. El K_2FeO_4 sólido pueden permanecer estable por largos periodos de tiempo siempre y cuando el medio que lo contiene no presente humedad alguna (74). El K_2FeO_4 es insoluble en disolventes orgánicos de uso común y puede suspenderse en benceno, éter y cloroformo sin descomponerse rápidamente. Los alcoholes que contienen más del 20% de agua descomponen rápidamente al ferrato y dan como resultado la formación de aldehídos o cetonas (81).

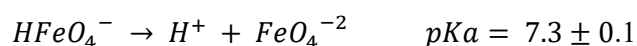
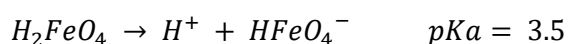
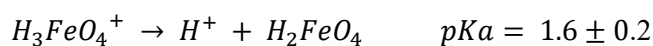
De las sales de FeO_4^{2-} , el K_2FeO_4 es el más fácil de sintetizar y purificar. A diferencia del ferrato de potasio, el ferrato de sodio tiene un comportamiento diferente al de otros ferratos y el hecho de que permanezca disuelto en soluciones acuosas saturadas de hidróxido de sodio hace que sea dificultosa su purificación durante su preparación por vía húmeda, obteniendo cristales con bastantes impurezas (82).

El FeO_4^{2-} es isomorfo como el cromato y el permanganato (83); sin embargo, su potencial de oxidación es mayor.

Tabla 9: Potenciales de oxidación de Cr (VI), Mn (VII) y Fe (VI) en soluciones acuosa.

En medio ácido	E^0, V	En medio básico	E^0, V
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33	$CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$	-0,12
MnO_4^-/MnO_2	1,67	MnO_4^-/MnO_2	0,56
FeO_4^{2-}/Fe^{3+}	2,20	$FeO_4^{2-}/Fe(OH)_3(s)$	0,72

En medio acuoso, el estado de oxidación +6 del hierro presenta un comportamiento interesante, pues este compuesto puede presentarse en cuatro formas ácidas diferentes dependiendo el pH en el que se encuentre en solución:



Estos valores de pKa indican la presencia de cuatro especies de ferrato en todo el rango de pH. En pH neutro y alcalino, predominarán los iones hidroxidotrioxidoferrato (1-) y tetraóxido ferrato (-2) respectivamente, mientras que a pH ácido predominan los iones dihidroxidióxido hierro y trihidroxidióxido hierro (1+) (84).

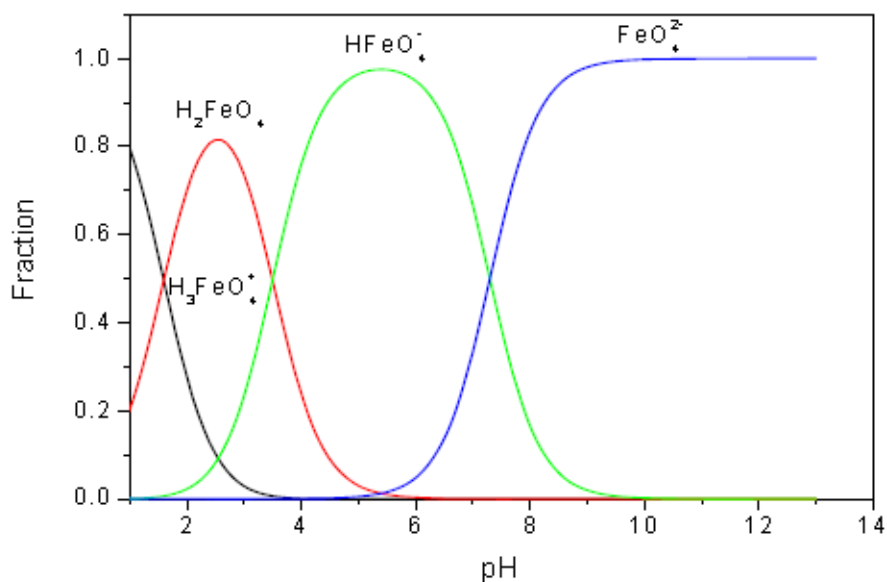
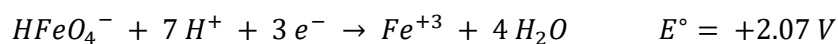


Ilustración 14: Especiación del ferrato a diferentes pH (85).

Se puede analizar con esta gráfica que la estabilidad del FeO_4^{2-} aumenta a medida que se eleva el pH de la solución.

El resto de las especies también poseen potenciales elevados, como es el caso del ferrato de hidrógeno (HFeO_4^-) el cual alcanza un potencial similar al del ozono (41):



3.6 Conclusiones

- Los cuatros oxidantes químicos empleados hasta el momento en ISCO son: el peróxido de hidrógeno (catalizado con Fe o no), ozono, permanganato de sodio o potasio, y el último en agregarse a esta lista, el persulfato de sodio. Los dos primeros han mostrado ser efectivos en la degradación de BTEX. En el caso del MtBE, el CHP ha mostrado tener problemas en lograr la oxidación de los alcoholes formados como intermediarios de reacción. Por su parte, las reacciones de oxidación de BTEX con permanganato son lentas y no logra oxidar al benceno. En el caso del ozono, la oxidación del MtBE se plantea como dificultosa debido a la lentitud de las reacciones de oxidación de los intermediarios de reacción.
- La degradación de BTEX y MtBE con persulfato de sodio ha sido estudiada por varios investigadores quienes mostraron que la misma es una reacción rápida y completa, es decir, que el oxidante también logra oxidar a los intermediarios de reacción. Es por este motivo, que el persulfato de sodio se presenta como el oxidante químico de uso rutinario más adecuado para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con MtBE y BTEX.
- Estudios previos a esta tesis señalan que los compuestos orgánicos volátiles que contienen dobles enlaces carbono-carbono y que poseen anillos aromáticos con grupos funcionales sustituidos, presentan una velocidad de degradación mayor por persulfato; es por este motivo, que el benceno es el compuesto de degradación más lenta.
- Los mecanismos de las reacciones químicas del persulfato son complejas ya que puede reaccionar a través de transferencia de electrones o vía radicales libres. Estos radicales libres se pueden generar por activación del PS. Los radicales que desempeñan un papel importante en las reacciones de oxidación son el radical sulfato y el radical hidroxilo, los cuales poseen elevados potenciales estándares de reducción con respecto al resto de los oxidantes químicos mencionados.
- La activación del PS se puede lograr mediante aumento del pH, calor, utilizando quelatos y no quelatos de metales de transición (especialmente Fe) o con el agregado de peróxido de hidrógeno. La eficiencia y los

productos de reacción pueden variar entre los contaminantes, los métodos de activación y los medios porosos a tratar.

- La principal desventaja del empleo del persulfato de sodio como oxidante químico radica en el marcado descenso del pH del medio acuoso al final de la reacción, lo cual podría aumentar la concentración de metales pesados en las aguas subterráneas debido a la modificación del pH, a la oxidación de los metales, y a otros mecanismos. Sin embargo, esta desventaja también la presenta el peróxido de hidrógeno.
- El anión persulfato no presenta absorción en la región del espectro visible cuando se encuentra en solución acuosa. Si lo tuviera, sería de utilidad ya que se podría percibir visualmente su presencia en los pozos de inyección y control en campo. Sin embargo, se ha logrado calibrar un método espectrofotométrico de análisis a 352 nm en el cual el persulfato desarrolla color amarillo al reaccionar con yoduro en solución acuosa.
- Considerando la información expuesta en la Tabla 3, el anión ferrato se ubicaría de acuerdo a su potencial estándar de reducción de 2,2 V, por encima del resto de los aniones (no los radicales que se puedan generar) empleados tradicionalmente en oxidación química. A esto se le suma que algunas de sus especies protonadas también presentan elevados potenciales. Es por este motivo, que dicho anión despertó el interés en ser evaluado en el presente trabajo de tesis.
- La utilización del persulfato de sodio y del ferrato de potasio en oxidación química in situ de contaminantes orgánicos disueltos en agua subterránea no ha sido aún estudiada.

Capítulo 4: Síntesis y Caracterización del ferrato de potasio

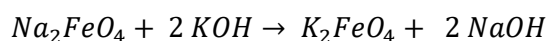
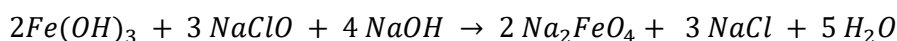
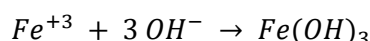
4.1 Síntesis de ferrato de potasio

Los procesos de producción por los que ha pasado el ferrato de potasio han sido muy diversos y discutidos por el hecho de que se obtenían bajos porcentajes de rendimiento y pureza. El hierro en estado de oxidación hexavalente (Fe^{+6}) y sus compuestos químicos son muy inestables, convirtiéndolo en un fuerte oxidante, pero al mismo tiempo dificultando su producción. Actualmente, no se consigue comercialmente ferrato de potasio sólido de alta pureza.

Existen tres métodos de síntesis de ferrato de potasio reportados en la literatura (75, 81, 82, 86-88): el método húmedo, el seco y el electroquímico, que serán descritos brevemente a continuación. En todos los casos se produce la oxidación de hierro metálico o una sal del mismo utilizando un enérgico agente oxidante. En el caso de la vía electroquímica y húmeda se utilizan soluciones fuertemente alcalinas como medio de reacción debido que favorecen la precipitación de la sal de ferrato.

4.1.1 Síntesis por Vía Húmeda.

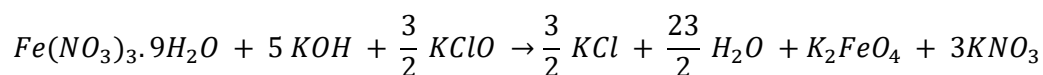
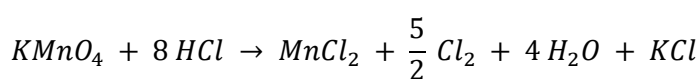
La producción del Ferrato de Potasio comienza en 1951 cuando Thompson et al. lo sintetizaron a partir de un proceso húmedo por medio de las siguientes reacciones (89):



Por medio de este método se producía ferrato de potasio con una pureza del 70% y un rendimiento del 15%, lo cual no era rentable económicamente. La reacción es simple, involucra inicialmente la formación de hidróxido férrico para luego reaccionar con hipoclorito de sodio en presencia de hidróxido de sodio, dando lugar al ferrato de sodio por medio de una oxidación química en la que finalmente éste reaccionará con hidróxido de potasio obteniendo el producto de interés, K_2FeO_4 , el cual precipita como una sal. Posteriormente, se llevaba a cabo

un proceso de secado para el cual se utilizaba benceno como agente para lavar el precipitado de K_2FeO_4 . Luego se enjuagaba varias veces con alcohol etílico, repitiendo tres veces por medio de varias filtraciones. Este fue un proceso que no tuvo mucha apreciación ya que no era rentable económicamente y presentaba riesgos para la seguridad de la persona que lo sintetizaba.

Más adelante, en 1974, Williams y Riley (90) pusieron a prueba otro procedimiento que consistía en producir ferrato de potasio a partir de hidróxido de potasio (se reemplazó el hidróxido de sodio con este nuevo procedimiento) y se evitó la formación del intermediario ferrato de sodio. La reacción consistió en:



La diferencia con el proceso anterior es que se generaba cloro gas y que estos investigadores utilizaron en el proceso de secado, los siguientes compuestos orgánicos: benceno, etanol y éter. El aspecto positivo fue que se obtuvo una pureza más alta, del 80 a 90% y un rendimiento del 30 a 40%.

Finalmente, en 1996 los investigadores Delaude y Laszlo (82) probaron otro proceso para producir ferrato, el cual consistió simplemente en una combinación de los métodos anteriormente descritos. En este ensayo, el ferrato se hacía precipitar dos veces utilizando una solución saturada de hidróxido de potasio acuoso enfriada para disminuir la solubilidad, luego se enjuagaba con tres solventes orgánicos: n-pentano, metanol y di-etil éter. Con este procedimiento se obtuvo una pureza del 96% y un rendimiento superior al 60%.

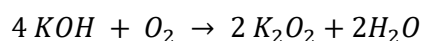
Posteriormente, el método húmedo intentó ser reemplazado por el método seco y evitar así los enjuagues con los solventes orgánicos mencionados, haciendo al proceso más seguro y menos peligroso al no trabajar con benceno principalmente. Asimismo, en los métodos húmedos actuales se reemplazaron los filtros, los cuales en la actualidad presentan poros más pequeños, reteniendo así más impurezas y sales inorgánicas que los utilizados en los métodos

anteriores, y al utilizar otros solventes orgánicos como el metanol, se hizo más fácil disolver sales inorgánicas.

4.1.2 Síntesis por Vía Seca.

Además del método húmedo que se describió anteriormente, existen otros métodos como el que a continuación se presenta, la síntesis de sales de ferrato a través de una vía seca.

Mácová y Sharma (91) sostuvieron que el proceso de síntesis por vía térmica seca es mucho más sencillo ya que el mismo ocurre a temperaturas altas, del orden de los 500 a 650 °C con posible formación de productos secundarios (Fe^{+5} , Fe^{+4} , entre otros). La síntesis térmica ocurre a partir de óxido de hierro (Fe_2O_3 o Fe_3O_4) con un óxido básico, peróxido o una sal de nitrato. Sin embargo, empleando KOH y oxígeno atmosférico se produce K_2O_2 , lo cual es indeseable; pero no ocurre lo mismo si se usa NaOH fundido en vez de KOH bajo las mismas condiciones.



Kiselev et al. describieron la preparación de ferrato de potasio por calcinación de una mezcla de óxido férrico y peróxido de potasio a 350-370 °C bajo un flujo de oxígeno; sin embargo, señalaron que el rendimiento de la reacción no supera el 50% debido que el ferrato se comienza a descomponer a temperatura superiores a los 250 °C (92).

4.1.3 Síntesis Electroquímica.

Existen dos formas electroquímicas de producir ferrato (Fe^{+6}): a través del uso de un ánodo de hierro o mediante el uso de un electrodo inerte en una solución de hierro (III) (91, 93). La técnica más empleada es usar un ánodo de hierro. Sin embargo; se ha descubierto otro método recientemente que consiste en emplear hidróxidos de sodio y potasio fundidos como electrolito (94).

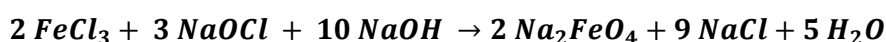
La eficiencia del método es muy sensible a las condiciones de reacción y el tipo de electrodo que se usa para la síntesis. Debido a que es un método que trabaja en solución acuosa, se debe prestar atención a que los valores de potenciales que indican los electrodos no exceda la estabilidad electroquímica del disolvente. Hay dos aspectos importantes que influyen directamente en la producción de

ferrato (Fe^{+6}): por un lado, la descomposición del agua provoca un cambio en el potencial redox, y además el desprendimiento de oxígeno en la región de bajo potencial puede provocar que el ferrato que se produzca compita con el oxígeno. En esta zona de bajo potencial, la superficie del ánodo está cubierta por una capa de óxido poco compacta y las propiedades protectoras de esta capa provocan que se inhiba el proceso de disolución lo que lleva a que, junto con la cinética de descomposición de oxígeno, sean dos factores claves que afectan la formación del ferrato (Fe^{+6}). La temperatura se ha demostrado que es conveniente que sea aproximadamente 20 °C, de esta manera se evitan problemas operacionales con los electrodos y reacciones indeseables. El ánodo es conveniente que sea de carbono, ya que es el material con el que mejor se adaptan los materiales de hierro. El objetivo que se persigue para poder aplicar este método de síntesis es eliminar la capa de óxido o desintegrarla del ánodo para de esta manera aumentar significativamente la superficie de reacción. Esto se puede lograr mediante diferentes técnicas, siendo la más empleada el pulido del electrodo antes del experimento mediante ataque químico (91).

4.1.4 Síntesis experimentales

Luego de la revisión bibliográfica, se sintetizó ferrato de potasio en laboratorio por las tres vías: húmeda, seca y electroquímica.

Se empleó el **método húmedo** de Thompson et al. (89) Se empleó cloruro férrico calidad pro-análisis, marca Ccarelli, al cual se lo hizo reaccionar con el hipoclorito de sodio concentrado en un medio fuertemente alcalino de hidróxido de sodio (calidad pro-análisis, marca Ccarelli), de acuerdo a la siguiente reacción (89). Durante la misma se la agitó y refrigeró con hielo a 4°C.



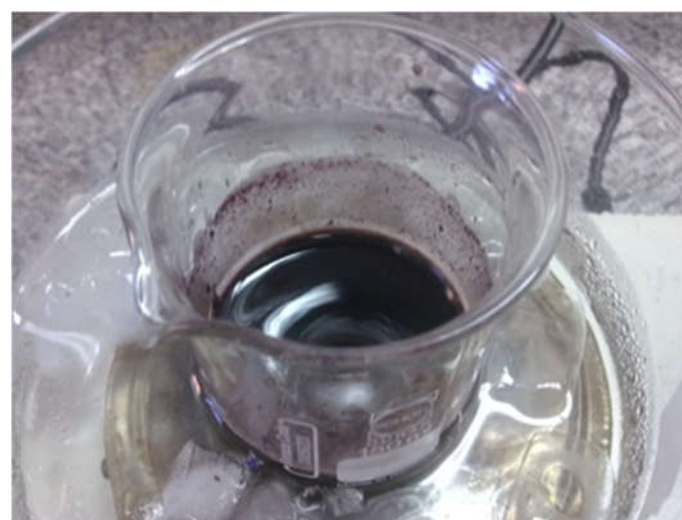
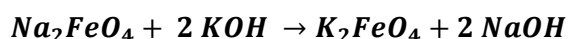


Ilustración 15: Síntesis experimental del ferrato por vía húmeda

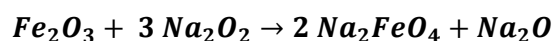
La segunda etapa, consistió en la generación de K_2FeO_4 haciendo reaccionar el Na_2FeO_4 con hidróxido de potasio (calidad pro-análisis, marca Cicarelli):



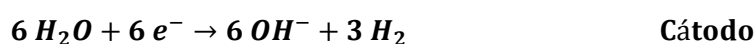
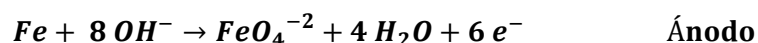
Esta reacción se llevó a cabo bajo campana extractora de gases ya que la utilización de NaOCl puede dar lugar a la liberación de cloro gaseoso.

La última etapa consistió en llevar a cabo el filtrado de los cristales con filtro de fibra de vidrio tipo GF/C y posterior lavado y secado de los cristales con n-pentano, metanol y di-etil éter (82).

También se intentó llevar a cabo la **síntesis por vía seca**, en la cual varios minerales que contienen óxido de hierro se calentaron bajo condiciones fuertemente alcalinas y con flujo de oxígeno. La reacción planteada bajo este método es simple, sin embargo; no se consiguieron resultados favorables al analizar el sólido generado por UV-Vis.



Por último, se llevó a cabo la síntesis empleando el **método electroquímico**, en el cual ocurre una oxidación anódica siendo el hierro metálico o una aleación del mismo utilizado como ánodo y KOH como electrolito. Las reacciones producidas en cada uno de los electrodos son las siguientes:



La reacción tuvo lugar en un reactor electroquímico tipo batch, construido en laboratorio de acuerdo a lo indicado por López et al. (95).

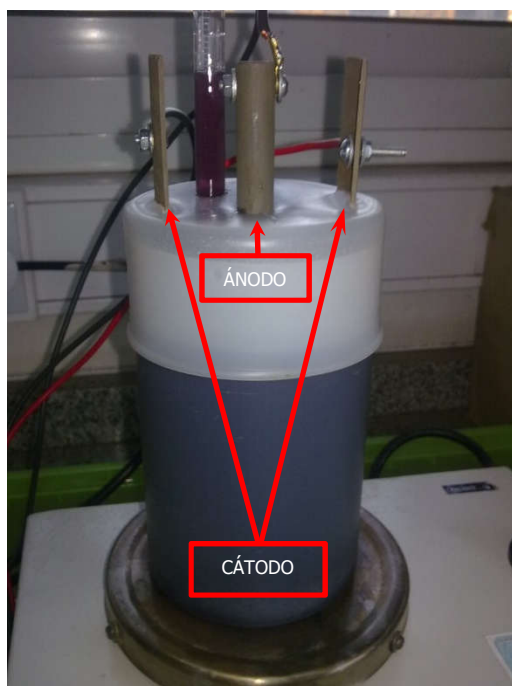


Ilustración 16: Reactor electroquímico construido para el ensayo.

El reactor fue construido de geometría cilíndrica. El cuerpo principal del reactor es un recipiente cilíndrico con una tapa removible, ambos de polipropileno. El volumen del recipiente es aproximadamente de 600 mL. Los materiales fueron seleccionados de modo tal que sean aptos para soportar temperaturas moderadas y sean resistentes a la fuerte corrosión. El ánodo del reactor está formado por un tubo de acero al carbono (cédula 40) con un diámetro nominal de 2 pulgadas y el cátodo es una barra cilíndrica de acero al carbono con un diámetro de 0,5 pulgada. La distancia final entre la superficie interior del ánodo y la superficie del cátodo es 22 mm. No se usó membrana para separar estos dos electrodos. El brazo de fijación de los electrodos es removible por la parte

superior del reactor, lo que además facilita la limpieza. El área efectiva del ánodo es 111,9 cm² cuando 500 mL de solución ocupan el cuerpo del reactor. Como electrolito se utilizó una solución de KOH (calidad pro-análisis, marca Cicarelli) 10 M. Es importante mencionar que se usó un agitador magnético recubierto de PTFE para homogeneizar la solución durante la reacción.



Ilustración 17: Reactor a escala laboratorio antes de comenzar la reacción.

Antes de realizar el ensayo, se llevó a cabo la limpieza química de los electrodos mediante sumersión de los mismos en HCl (calidad pro-análisis, marca Cicarelli) al 10% por 10 minutos.

Todos los experimentos se llevaron a cabo manteniendo una corriente constante de 4,2 A y el voltaje fue de $2,65 \pm 0,02$ V.

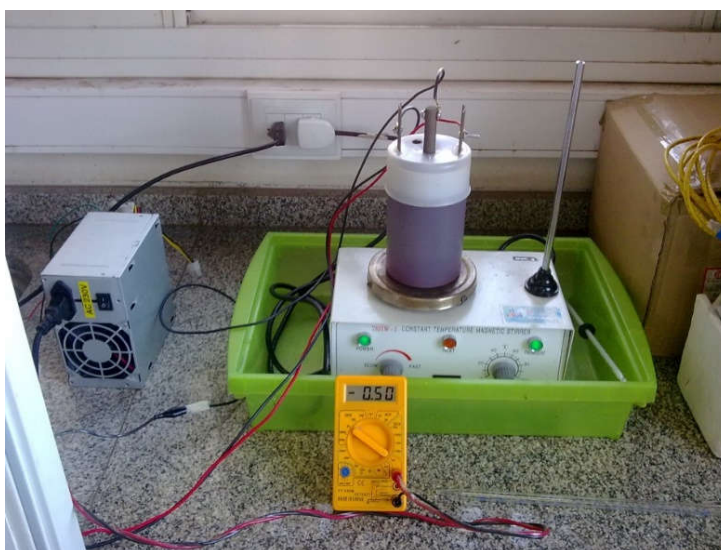


Ilustración 18: Reactor a escala laboratorio ya comenzada la reacción.

El tiempo de reacción total fue de 180 minutos y se trabajó sin controlar la temperatura de la reacción, la cual evolucionó desde una temperatura inicial de 22°C (RT) hasta 40°C al finalizar el ensayo.



Ilustración 19: Formación de ferrato al inicio de la electrólisis.

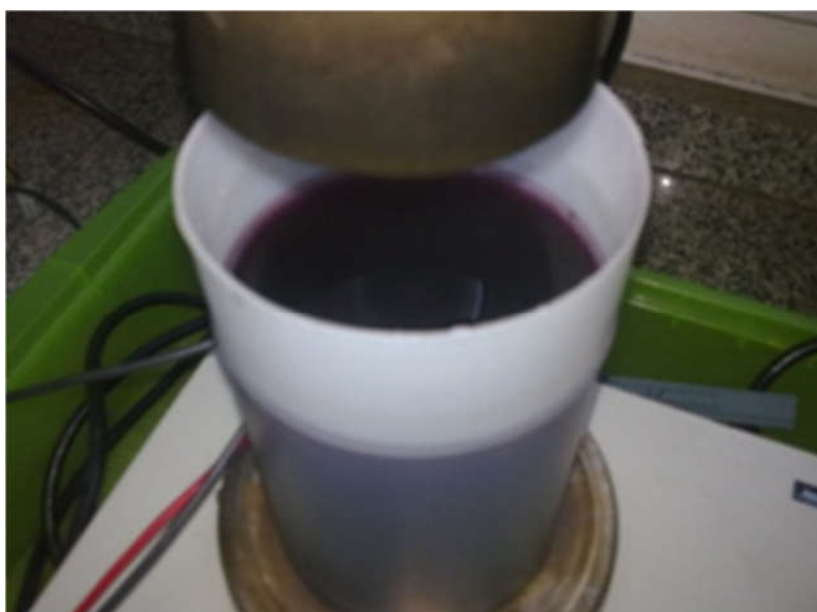


Ilustración 20: Formación de ferrato al final de la electrólisis.

Al finalizar la reacción, la solución de ferrato fue trasvasada para quitar las partículas de carbono sedimentadas. Luego, se la mezcló con una solución sobresaturada de KOH y se la enfrió para favorecer la precipitación del K_2FeO_4 . Posteriormente, se la filtró nuevamente y se secó el precipitado mediante lavados consecutivos con n-pentano, metanol y di-etil éter. Los filtrados se realizaron con

filtro de fibra de vidrio tipo GF/C el cual posee un tamaño de poro aproximado de 1,2 μm .

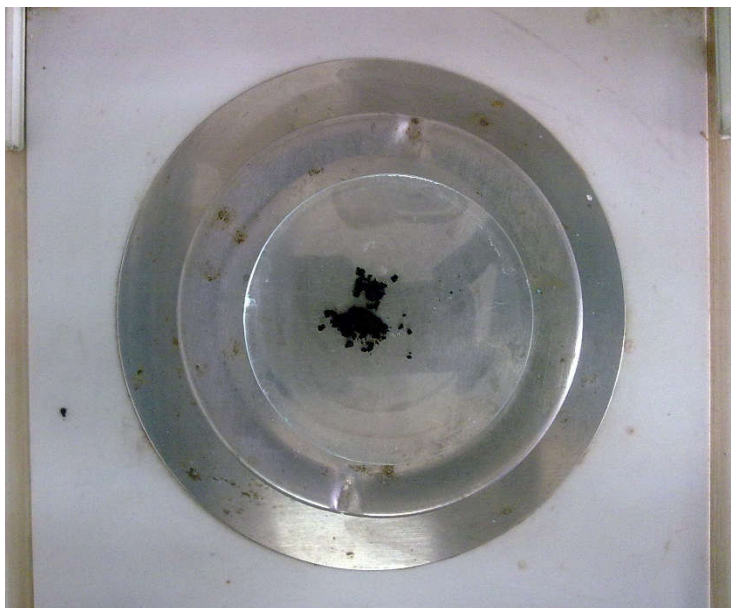


Ilustración 21: K₂FeO₄ producido por electrólisis.

4.2 Caracterización del ferrato de potasio obtenido

Con el objetivo de analizar la pureza del K₂FeO₄ generado mediante las síntesis por el método húmedo y electroquímico, se decidió llevar a cabo el análisis del sólido obtenido mediante espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X. Mientras que se empleó la técnica de espectroscopia ultravioleta – visible para analizar el rendimiento de las mencionadas reacciones de síntesis.

4.2.1 Análisis por Espectroscopia Mössbauer.

La espectroscopia de Mössbauer representa una herramienta poderosa para distinguir diferentes estados de valencia del hierro, ya que los valores del corrimiento isomérico (CI) son altamente sensibles al estado de oxidación del hierro (96). En el Anexo I se encuentra una descripción completa de la técnica analítica.

El K₂FeO₄, sintetizado tanto por vía húmeda como por vía electroquímica, fue caracterizado mediante Espectroscopia Mössbauer en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer – CAC – CNEA, a cargo de la Dra. Cinthia Ramos.

En la imagen a continuación se puede observar un espectro típico con el CI de cada especie de Fe:

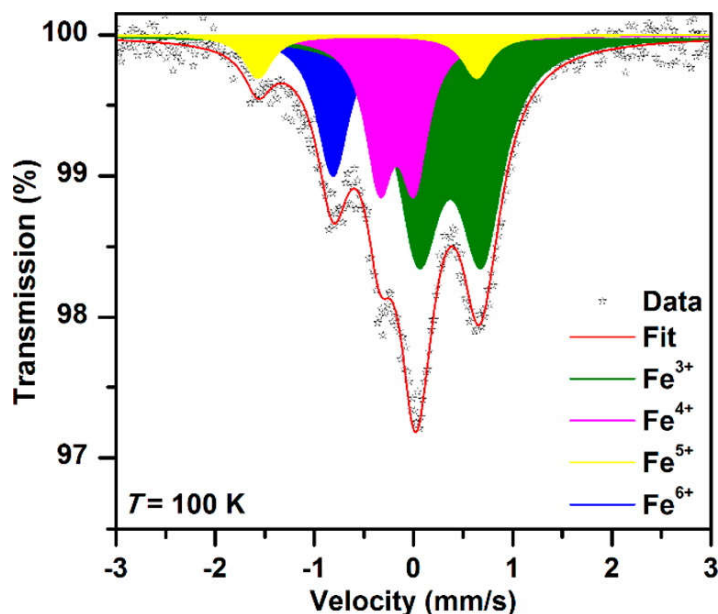


Ilustración 22: Espectro Mössbauer para el Fe en sus diferentes estados de oxidación (96)

Las mediciones Mössbauer se llevaron a cabo empleando un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de Co^{57} en matriz de Rh. Los barridos fueron hechos en el rango de velocidades entre -10 y 10 mm/s a RT. El ajuste del espectro obtenido se realizó con el programa Normos (97). Los valores de corrimiento isomérico están referidos al del Fe metálico.

4.2.1.1 Muestra de ferrato obtenida por vía húmeda

A continuación, se presenta el espectro Mössbauer del K_2FeO_4 sintetizado por vía húmeda:

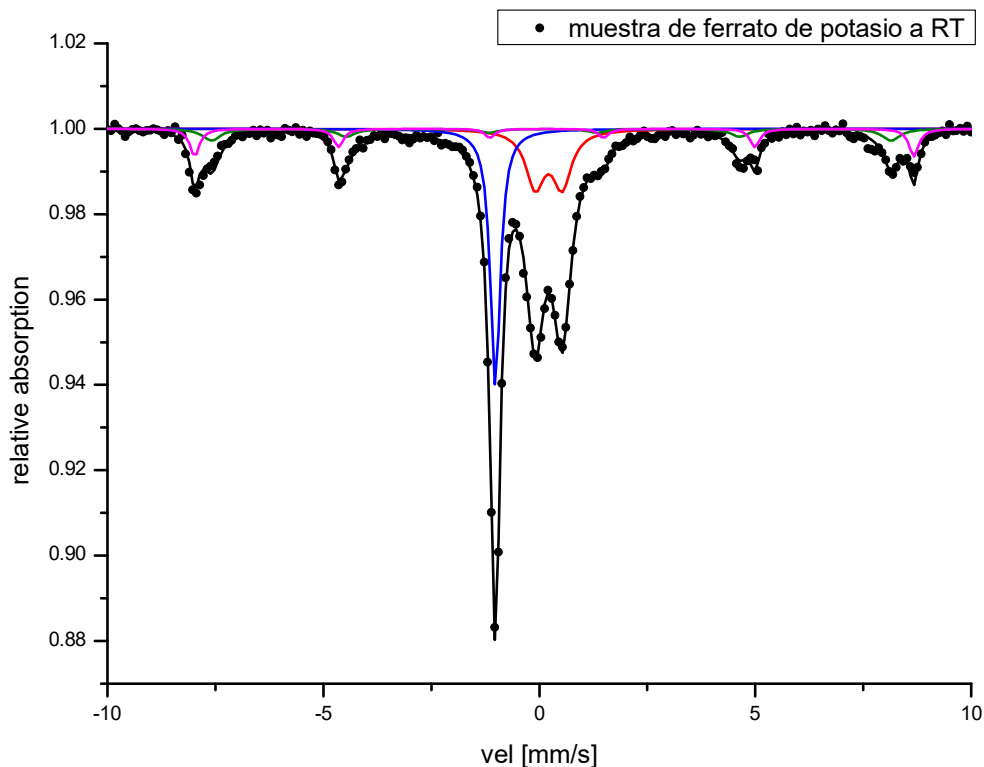


Ilustración 23: Espectro a RT con su ajuste correspondiente para la muestra ferrato generado por vía húmeda

El ajuste se realizó con un singlete (azul), un doblete (rojo) y dos sextetos (verde y magenta). Los valores de los parámetros hiperfinos correspondientes se aprecian en la tabla a continuación.

Tabla 10: Parámetros hiperfinos obtenidos mediante el ajuste del espectro correspondiente a la muestra de K_2FeO_4 mediante síntesis húmeda.

	CI [mm/s]	DC [mm/s]	CC [mm/s]	Bhf [T]	% relativo
singlete azul	-0.92	-	-	-	29
doblete rojo	0.31	0.62	-	-	43
sexteto magenta	0.36	-	-0.18	51.6	11
sexteto verde	0.28	-	0.20	48.8	17

DC: desdoblamiento cuadrupolar, CC (corrimiento cuadrupolar), Bhf (campo magnético hiperfino).

El singulete, que conformaría alrededor del 29% de los compuestos de Fe presentes en la muestra, posee un valor de CI típico de Fe^{+6} y es asignado al K_2FeO_4 . Los valores de CI del ancho doblete y de los dos sextetos, 71% restante, son característicos de compuestos de tipo Fe^{+3} .

El doblete mayoritario, aproximadamente 43% de los compuestos de Fe en la muestra, correspondería a óxidos u oxihidróxidos en estado superparamagnético (tamaño de partícula muy pequeño), probablemente a nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

El sexteto magenta presenta valores de parámetros hiperfinos que concuerdan con los de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En tanto el sexteto verde podría corresponder a ferrato (III) KFeO_2 , sin descartar alguna contribución de maghemita de tamaños mayores (lo que mostraría una distribución de tamaños de partícula de este óxido).

4.2.1.2 Muestra de ferrato obtenida por vía electroquímica

A continuación, se presenta el espectro Mössbauer del K_2FeO_4 sintetizado por vía electroquímica:

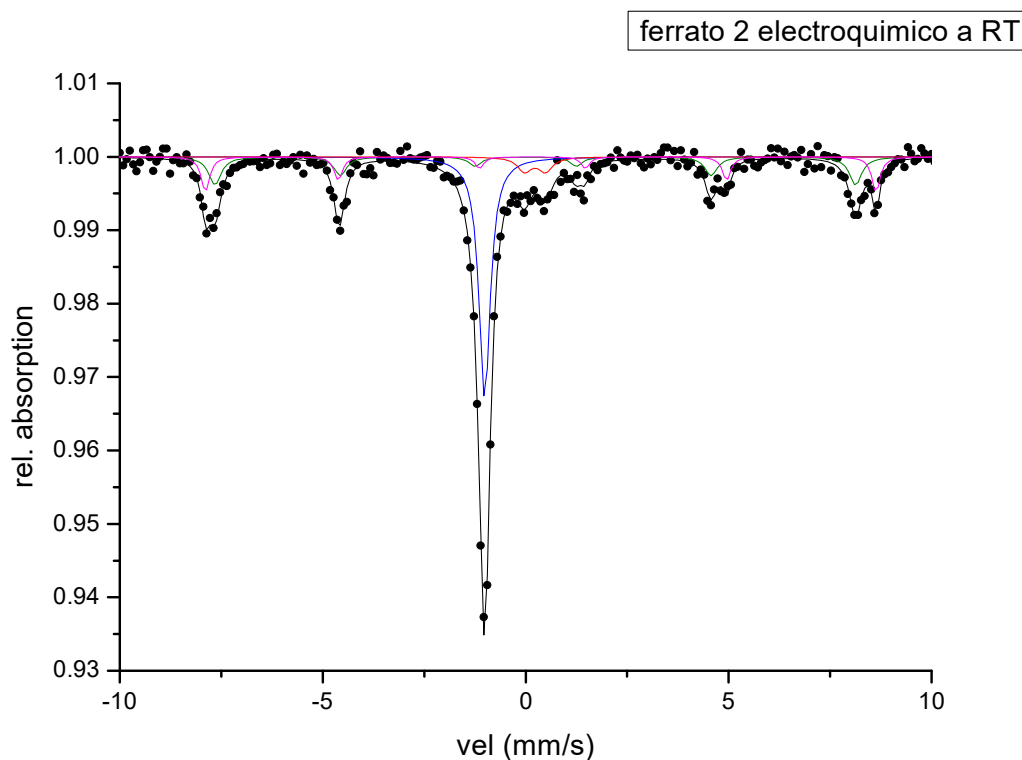


Ilustración 24: Espectro a RT con su ajuste correspondiente para la muestra ferrato generado por vía electrolítica

El ajuste se realizó de la misma manera que la muestra anterior. Los valores de los parámetros hiperfinos correspondientes se aprecian en la tabla a continuación.

Tabla 11: Parámetros hiperfinos obtenidos mediante el ajuste del espectro correspondiente a la muestra de K_2FeO_4 mediante síntesis electroquímica.

	CI [mm/s]	DC [mm/s]	CC [mm/s]	Bhf [T]	% relativo
singulete azul	-0.90	-	-	-	49
doblete rojo	0.34	0.52	-	-	9
sexteto magenta	0.38	-	-0.21	51.6	15
sexteto verde	0.23	-	0.23	48.9	27

DC: desdoblamiento cuadrupolar, CC (corrimiento cuadrupolar), Bhf (campo magnético hiperfino).

El singulete, que conformaría alrededor del 49% de los compuestos de Fe presentes en la muestra, posee un valor de CI típico de Fe^{+6} y es asignado a K_2FeO_4 .

El doblete muy minoritario en este caso respecto de la muestra medida anteriormente, señala que el 9% de los compuestos de Fe en la muestra correspondería a óxidos u oxihidróxidos de tamaño de grano nanométrico, posiblemente maghemita.

El sexteto magenta presenta valores de parámetros hiperfinos que concuerdan con los de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$). En tanto el sexteto verde podría corresponder a ferrato (III) $KFeO_2$, sin descartar alguna contribución de maghemita de tamaños mayores (lo que mostraría una distribución de tamaños de partícula de este óxido).

4.2.2 Análisis por Difracción de Rayos X

De acuerdo a lo reportado por Jiang et al. (2001), los cristales de FeO_4^{2-} tienen estructura tetraédrica. Por su parte, Li et al. (85) presentaron el patrón de difracción del ferrato de potasio en tres grados de pureza diferentes, el cual se muestra a continuación. Los picos de 002, 111, 211 y 013 en los espectros, corresponden al ferrato de potasio sólido debido a que son los que se modifican al aumentar la concentración. El pico principal (013) se ubica a $30,1^\circ$ (2θ). Las

intensidades máximas de dicho pico en las muestras de ferrato al 75%, 90% y 99% fueron 767, 912 y 1001, respectivamente.

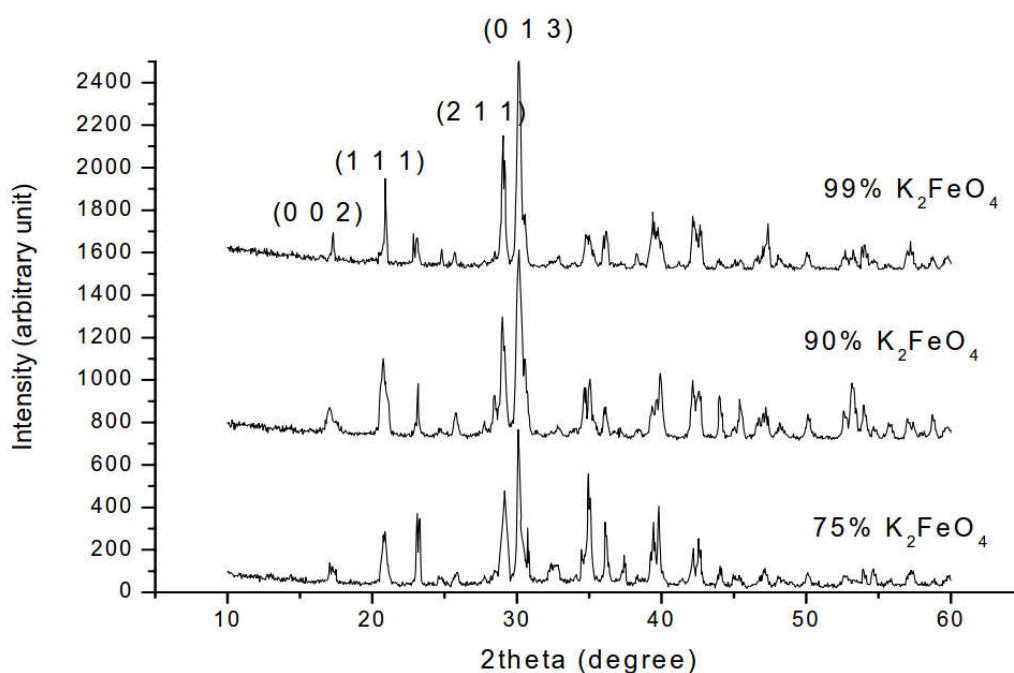


Ilustración 25: Espectro XRD del ferrato de potasio al 99%, 90% y 75% (85)

Los dos tipos de cristales sintetizados en laboratorio (vía húmeda y vía seca) fueron analizados por difracción de rayos X en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) perteneciente a la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba. Para poder utilizar los espectros obtenidos por Li et al. (85) se emularon las mismas condiciones de análisis.

Para ello se empleó un difractor de rayos X marca Philips, modelo PW1800/10. Los patrones XRD fueron obtenidos operando el equipo a 40 kV y 30 mA con una fuente de radiación de Cu-K α . Los datos fueron obtenidos en el rango de $2\theta = 10^\circ$ a 60° a intervalos de $0,02^\circ$.

Se presentan a continuación, los espectros XRD obtenidos:

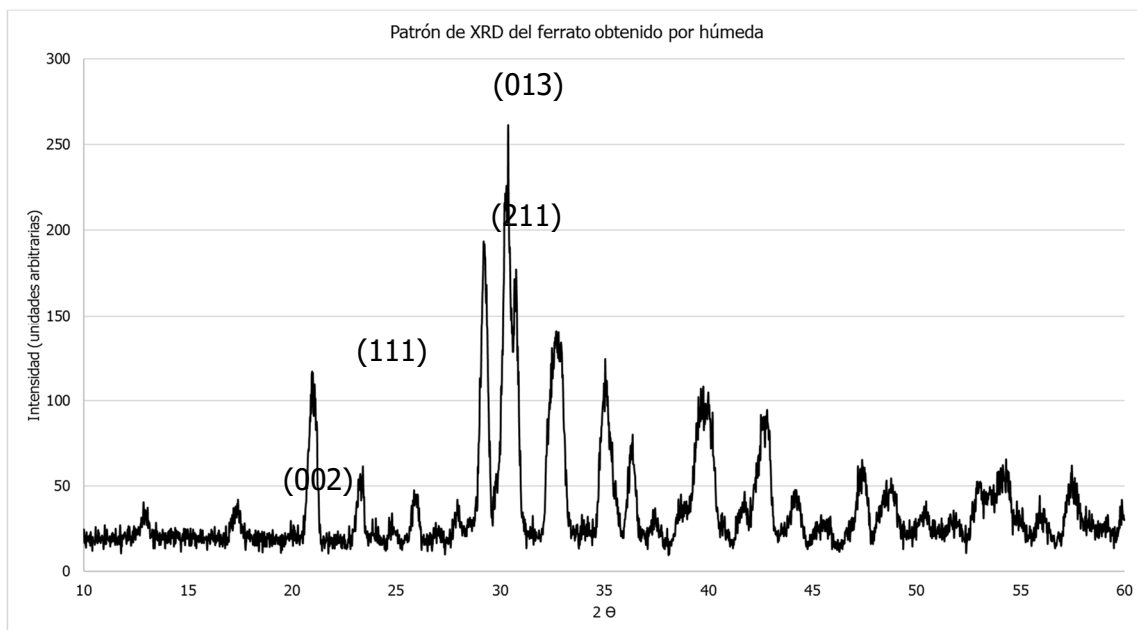


Ilustración 26: Espectro XRD para la muestra ferrato generado por vía húmeda.

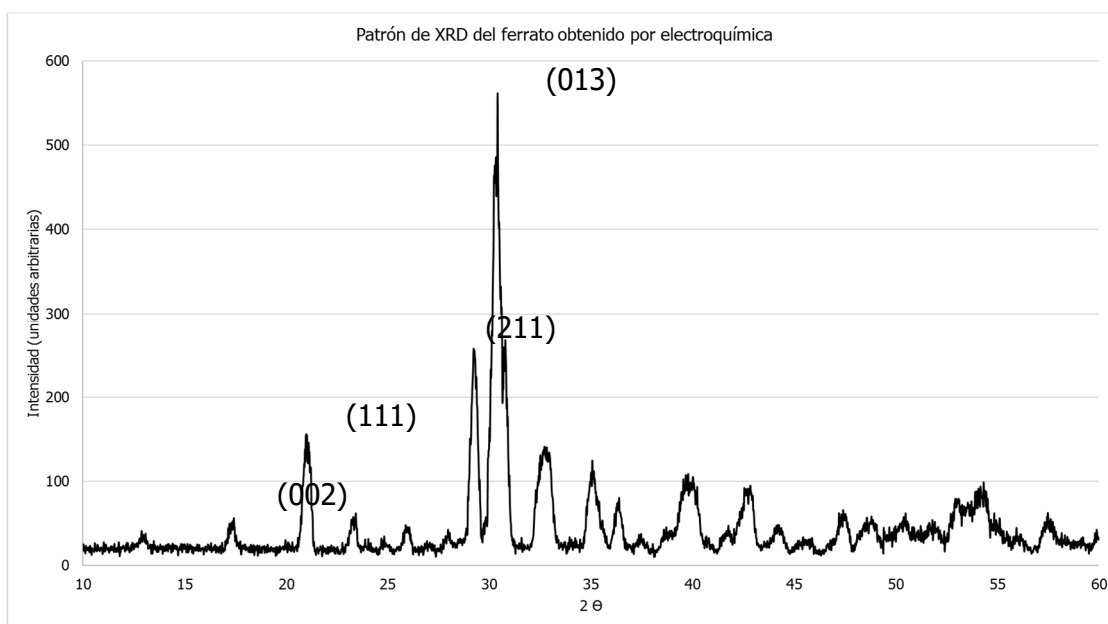


Ilustración 27: Espectro XRD para la muestra ferrato generado por vía electroquímica.

Como se puede observar en las ilustraciones anteriores, las mismas coinciden con los espectros XRD obtenidos por Li et al. (85), por este motivo, se utilizó dicha información para los cálculos de pureza. De acuerdo a los cálculos realizados, la pureza obtenida para la muestra de ferrato de potasio obtenida por vía húmeda es del 31%, mientras que para la vía electroquímica este valor

asciende a 57%. Ambos valores son similares a los obtenidos por espectroscopia Mössbauer.

4.3 Cuantificación del ferrato generado - Rendimiento.

Los ferratos de Fe^{+5} (FeO_4^{-3}) y Fe^{+6} (FeO_4^{-2}) poseen espectros de absorbancia en la región visible totalmente diferentes. El FeO_4^{-2} en solución posee un espectro visible característico, con un máximo en la región del visible de 505 nm y dos mínimos a 390 nm y 675 nm, siendo la absorptividad molar a 505 nm de $1070 \pm 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (78, 88).

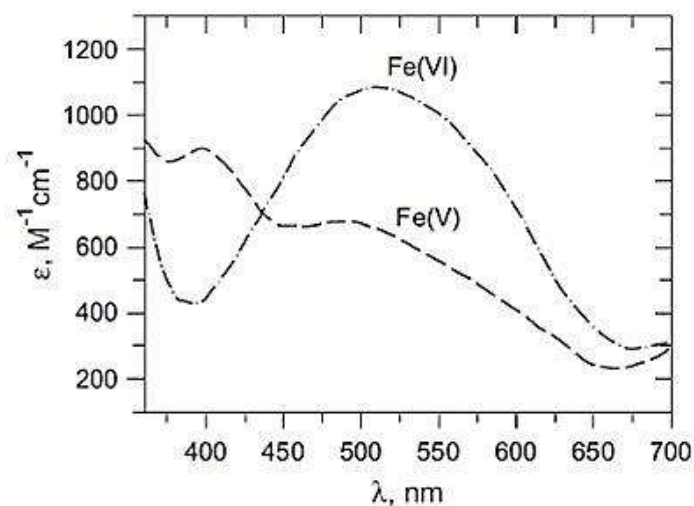
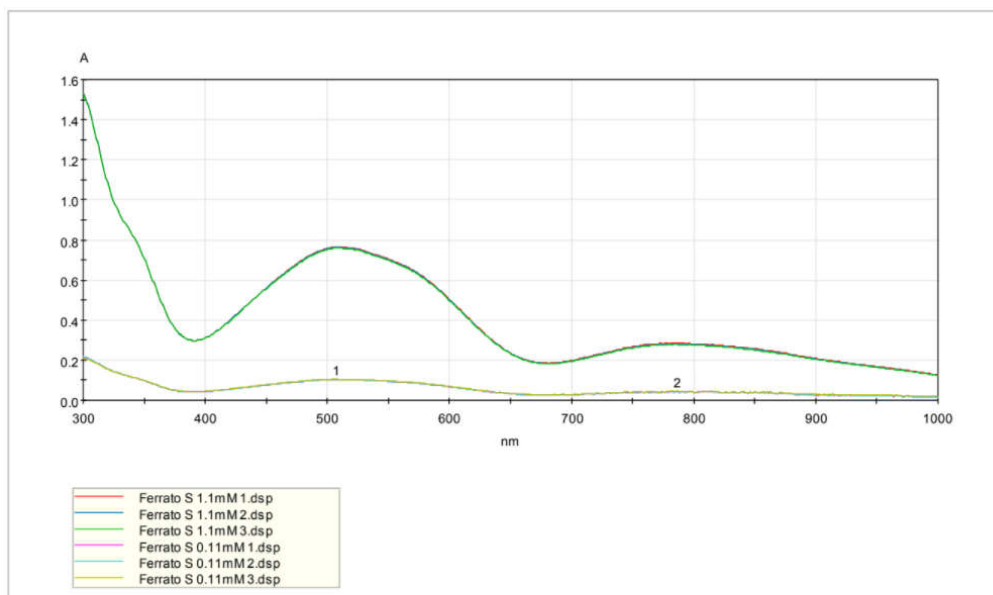


Ilustración 28: Espectro de absorción visible del FeO_4^{-2} y FeO_4^{-3} en solución acuosa 0,02 M de formiato de sodio, 40 μM de DTPA y a pH 9,5-10,5 a 24 ° C (87).

Este comportamiento del FeO_4^{-2} es muy útil en ISCO al poder inspeccionar visualmente la presencia del oxidante en los pozos de monitoreo de agua subterránea.

Para evaluar la concentración de ferrato de potasio producido se utilizó espectroscopia UV-Vis, utilizando un equipo marca Thermo Scientific, modelo Genesys para la lectura de las absorbancias. Inicialmente se llevó a cabo un barrido en el rango entre 385 y 800 nm de dos soluciones patrón de ferrato de potasio (0,11 Mm Y 1,1 Mm).



Ferrato S 1.1mM 1.dsp

Picos Umbral: 0,01 A
 1 508 nm; 0,766 A 2 784 nm; 0,286 A

Ilustración 29: Espectro de absorción entre 300-1000 nm del ferrato de potasio

Como se puede apreciar a simple vista, el espectro obtenido coincide con el reportado por otros autores, aunque el grado de detalle obtenido gracias a la mejora tecnológica permitió expandir hasta los 1000 nm el ensayo. Se observa un pico de mayor absorbancia a 508 nm y otro pico de menor intensidad a 784 nm, con dos mínimos a 390 y 680 nm. No se puede garantizar que el segundo pico se deba exclusivamente al ferrato y no a impurezas que el mismo pueda contener, siendo esta interrogante una oportunidad de futuras investigaciones.

Esta técnica fue empleada para cuantificar el ferrato de potasio generado en el transcurso de la reacción de síntesis electroquímica. La cuantificación se llevó a cabo mientras el reactor estaba en operación, tomando una alícuota de 1 ml de muestra (empleando para ello una pipeta de vidrio) y colocando la misma en una celda de cuarzo para analizar la absorbancia inmediatamente. Los valores de absorbancia del ferrato de potasio se obtuvieron con una longitud de onda de 508 nm y la concentración de ferrato fue calculada aplicando la Ley de Lambert-Beer considerando un coeficiente de extinción de $1070 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 12: Evolución de los parámetros de reacción por electrólisis

Tiempo	Concentración (mM)	Amperaje (A)	Voltaje (V)	Temperatura (°C)
0	0	4,24	2,71	22
15	0,9794	4,29	2,68	23
30	1,6944	4,23	2,65	26
45	2,9121	4,15	2,63	28
60	3,2037	4,18	2,64	29
75	3,4393	4,2	2,63	30
90	4,0748	4,19	2,62	32
105	4,7290	4,11	2,61	34
120	5,3121	4,15	2,61	36
135	5,7346	4,24	2,71	39
150	6,1944	4,29	2,68	39
165	7,0131	4,23	2,65	40
180	7,0654	4,15	2,63	40

Concentración de ferrato de potasio obtenida por electrólisis

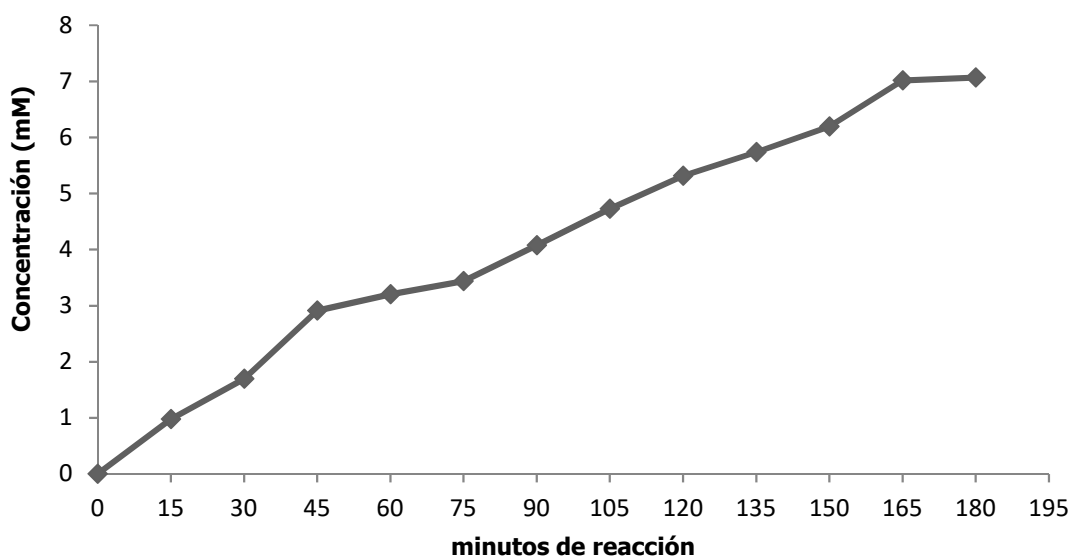


Ilustración 30: Concentración (en mM) del ferrato de potasio generado por electrólisis

Los resultados experimentales señalan que, bajo las condiciones de reacción ensayadas, es posible obtener 7,0654 mM de ferrato de potasio en solución al cabo de 3 horas. A su vez, se observa una tendencia a la estabilización de la concentración a partir de los 180 min de reacción. Por lo tanto, si partimos de un volumen de 500 ml de solución, encontramos que la cantidad de FeO_4^{-2} generado experimentalmente es:

$$[FeO_4^{-2}]_{exp} = PM_{FeO_4^{-2}} \cdot C_{FeO_4^{-2}} \cdot Vol \quad (1)$$

Donde PM es el peso molecular del ferrato (119,8 g/mol), C es la concentración final del ferrato y Vol es el volumen de la solución en el reactor electroquímico (500 ml).

$$[FeO_4^{-2}]_{exp} = 423,22 \text{ mg} \quad (2)$$

El consumo energético es uno de los factores más importantes para que un proceso electroquímico pueda ser considerado para procesos a escala industrial. Por lo tanto, se calculó dicho consumo por kg de ferrato producido (CE) empleando para ello la siguiente ecuación.

$$CE \text{ (kW.h/kg}_{FeO_4^{-2}}) = \frac{V \cdot I \cdot t}{[FeO_4^{-2}]_{exp}} \quad (3)$$

Donde V es el voltaje de la celda (V); I es la corriente aplicada (A); t es el tiempo de reacción (h).

$$CE = 78,89 \text{ kW.h/kg}_{FeO_4^{-2}} \quad (4)$$

Este valor es superior al reportado por otros autores (95, 98), pero hay que considerar que los parámetros de reacción y la pureza de los electrodos no fueron optimizados, y el reactor no emplea membranas específicas de separación. Desde el punto de vista económico, el valor de la energía en la Provincia de Córdoba a octubre de 2019 es de \$ 5,370810 por cada kWh consumido, lo que resulta en un costo energético para producir un kg de FeO_4^{-2} de **\$ 423,70**.

El rendimiento de la reacción, el cual también puede expresarse como Eficiencia de Faraday (FE), se calculó en base a la relación entre la cantidad de ferrato sintetizado experimentalmente $[FeO_4^{-2}]_{exp}$ y la cantidad teórica de ferrato $[FeO_4^{-2}]_t$ calculada de acuerdo con la Ley de Faraday:

$$[FeO_4^{-2}]_t = \frac{PM_{FeO_4^{-2}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (5)$$

Donde t es el tiempo de electrólisis (en segundos); z es el número de electrones involucrados en la reacción (6) y F es la constante de la Ley de Faraday (96485 Coulomb/mol). Por lo tanto, la cantidad teórica es:

$$[FeO_4^{-2}]_t = 9,386 \text{ g} \quad (6)$$

Entonces, la FE de la reacción es:

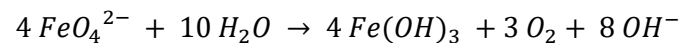
$$FE = \frac{[FeO_4^{2-}]_{exp}}{[FeO_4^{2-}]_t} \times 100\% \quad (7)$$

$$FE = 4,5\% \quad (8)$$

La eficiencia de Faraday de la reacción es baja, indicando que el reactor posee pérdidas importantes de energía, dentro de las cuales podemos mencionar el aumento de la temperatura observado durante la reacción.

4.4 Análisis experimental de la estabilidad del Ferrato de potasio en solución acuosa

El FeO_4^{2-} es inestable a pH ácido y levemente alcalinos debido a su capacidad de oxidar al agua de acuerdo a la siguiente reacción (78):



Como se puede observar en la ecuación anterior, cuando el FeO_4^{2-} se añade al agua, se desprende oxígeno, el óxido férrico hidratado precipita y la solución resultante es fuertemente alcalina. Esta reacción se ha visto que es dependiente del pH de la solución. El color de la solución evoluciona de un violeta oscuro a un pardo claro debido a la formación de $Fe(OH)_3$ hasta que este último precipita; tal como se puede apreciar en las ilustraciones a continuación:



Ilustración 31: Descomposición del K_2FeO_4 en agua con precipitación de $Fe(OH)_3$

En lo que respecta a la liberación de oxígeno, esto puede ser aprovechado para estimular una posible biodegradación de los BTEX y MtBE al liberar oxígeno en el agua subterránea.



Ilustración 32: Generación de O₂ durante la descomposición del FeO₄⁻² con explosión del vial para liberar presión al final.

La estabilidad del ferrato en solución acuosa a RT ha sido estudiada por varios investigadores empleando diferentes métodos para la determinación de FeO₄⁻² en solución. Yang and Doong (99) investigaron la estabilidad de una solución acuosa 0,2 mM de ferrato de potasio en buffer de fosfato (pH 7 y 8) y fosfato/borato (pH 9,2, 10 and 11) empleando el método ABTS (100) y reportaron una concentración remanente de FeO₄⁻² de 22%, 49%, 93%, 63% y 75 % para pH de 7, 8, 9, 10 y 11 respectivamente, al cabo de 9 minutos, lo que indicaría una mayor estabilidad del ion FeO₄⁻² a pH 9,2. Sin embargo, Graham et al. (80) señala que la máxima estabilidad del FeO₄⁻² se da a pH 10 para una solución 0,25 mM al cabo de 10 minutos ensayada a pH 5,8; 7; 8; 9,2; 10; 11 y 12. Estos resultados son similares a los obtenidos por Lee and Gai (101).

Más recientemente, Barişci et al. (98) mostraron gráficamente las constantes de decaimiento de una solución 1,65 mM de ferrato calculadas para pH 5, 6, 7, 8, 9,2, 10 and 11. De acuerdo con esto, las constantes cinéticas de decaimiento indican que el FeO₄⁻² es más estable en el rango de pH 9,2~10.

Schreyer et al. (102) reportaron que la concentración inicial de ferrato de potasio en solución acuosa ejerce un marcado efecto sobre la descomposición del mismo

al observar que las soluciones más diluidas son más estables. También establecieron que la adición de KCl, KNO₃, NaCl y FeOOH, actuando como impurezas en solución, aceleran la descomposición inicial, pero tienen un efecto estabilizante a cantidades pequeñas del ion ferrato en solución. Para soluciones de ferrato preparadas con buffers de fosfato, ellos observaron que dichas soluciones a pH 8 son más estables que a pH 7. Por su parte, Wagner et al. (103) confirmaron que las soluciones más diluidas de ferrato son más estables y observaron además que la disminución de la temperatura y el aumento de la alcalinidad favorecen la estabilidad del ferrato de potasio en solución acuosa mientras que no observaron efectos marcados debido a la exposición de la luz.

4.4.1 Efecto de la concentración inicial de ferrato de potasio y del pH en la estabilidad

Un grupo de tres concentraciones diferentes de K₂FeO₄ en solución fueron analizadas para evaluar su estabilidad en un período de tiempo de 120 minutos. Esta prueba se realizó para cada uno de los valores de pH utilizados en el ensayo de oxidación química de BTEX y MtBE utilizando la misma concentración de K₂FeO₄ (1,1 mM) y concentraciones 0,1X y 10X.

Para el estudio de la estabilidad de las soluciones buffer de ferrato se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific y cubetas de plástico desechables de 1 cm de paso marca Brand GmbH. Se realizaron 9 mediciones (reportadas como C/C₀) en un período total de 120 minutos a 508 nm considerando un coeficiente molar de extinción (ϵ) de 1070 M⁻¹ cm⁻¹ (78, 88); donde C₀ es la concentración inicial de FeO₄⁻² y C la concentración de FeO₄⁻² al tiempo t.

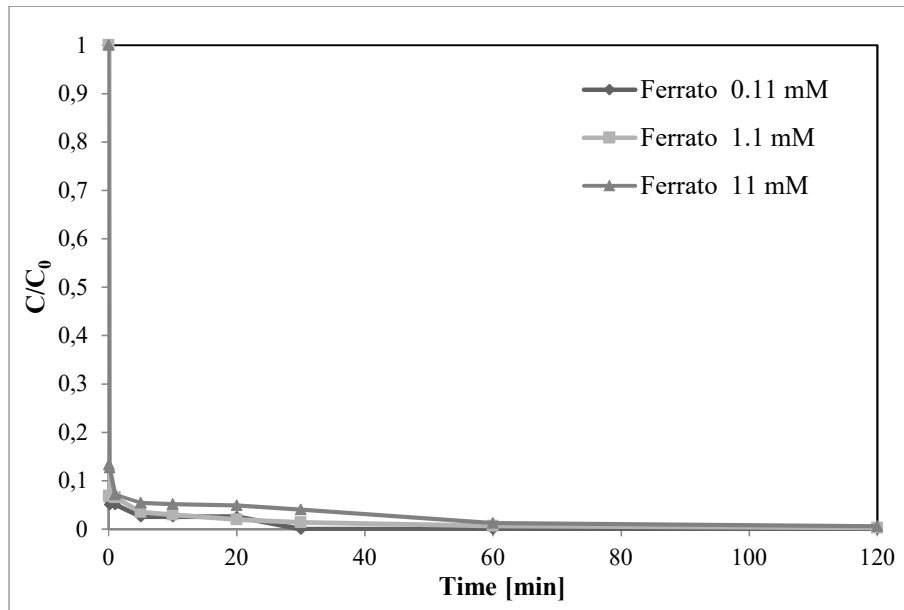


Ilustración 33: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=5,8.

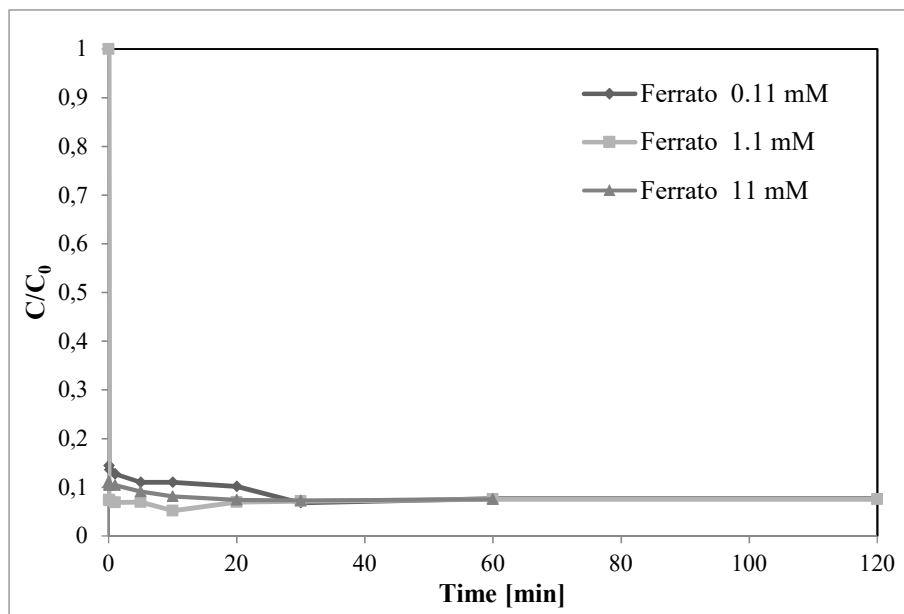


Ilustración 34: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=7.

Las gráficas anteriores muestran que para pH 5,8 y 7, la concentración de hidroxilos es tan baja que cualquiera de las tres concentraciones ensayadas se descompondrá casi en su totalidad para liberar hidroxilos, intentando llegar al equilibrio de las dos especies.

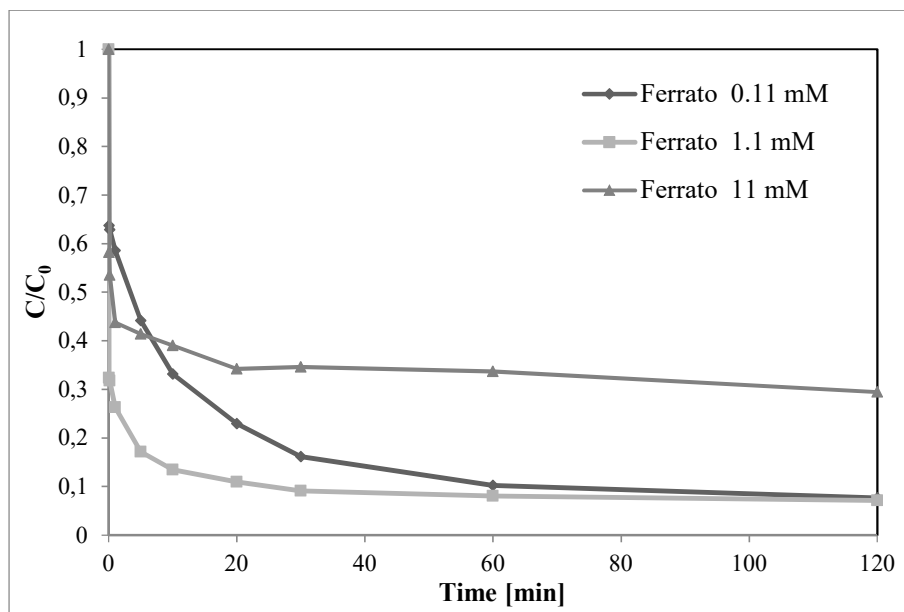


Ilustración 35: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=8.

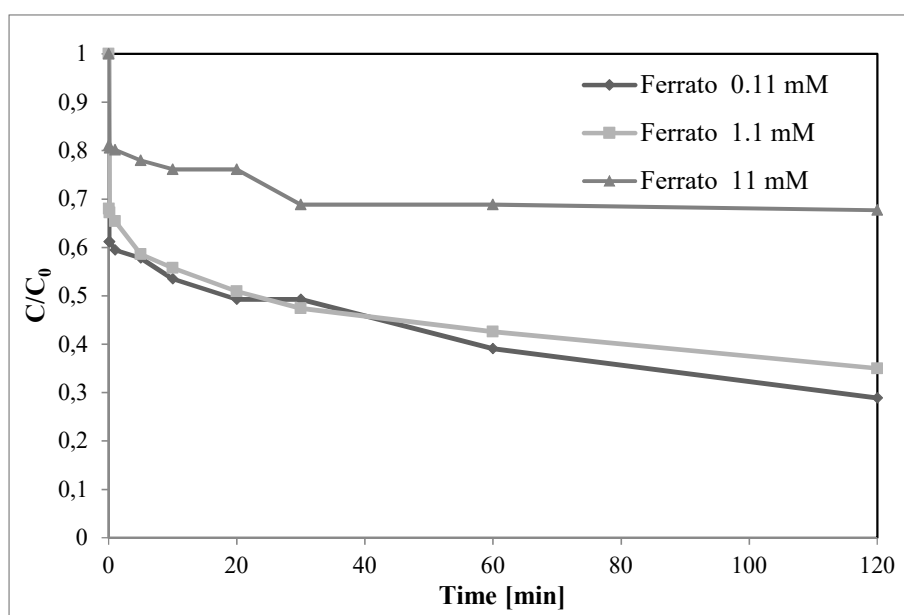


Ilustración 36: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=9.

Para pH 8 y 9 se ven mayores cantidades de ferrato que no se descompuso, principalmente en la más concentrada, ya que aunque se descompongan en parte para llegar a un equilibrio con la cantidad de hidroxilos, al tener mayor concentración llegará a este punto sin descomponerse relativamente en gran cantidad. Por tal razón es que a esos pH la curva más concentrada está más separada de las demás.

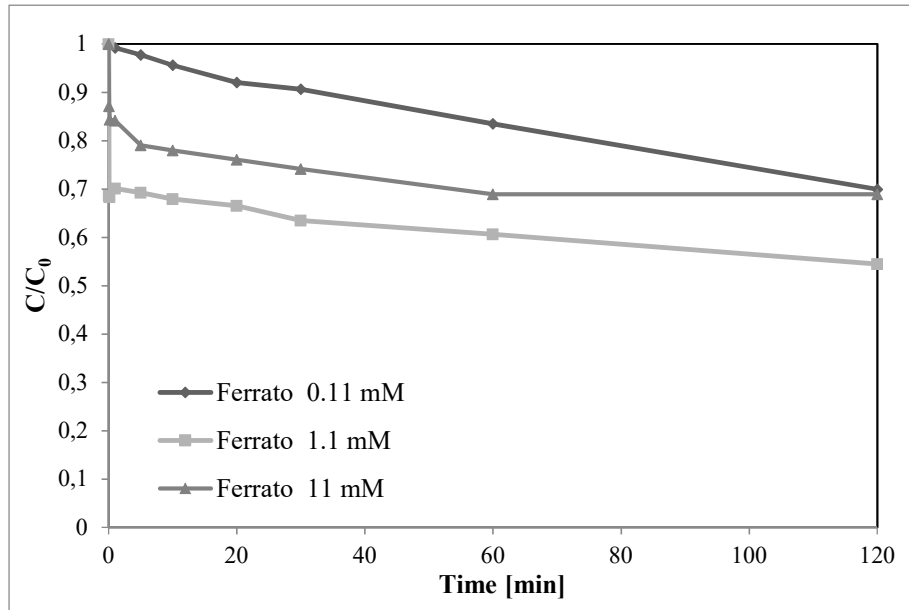


Ilustración 37: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=10.

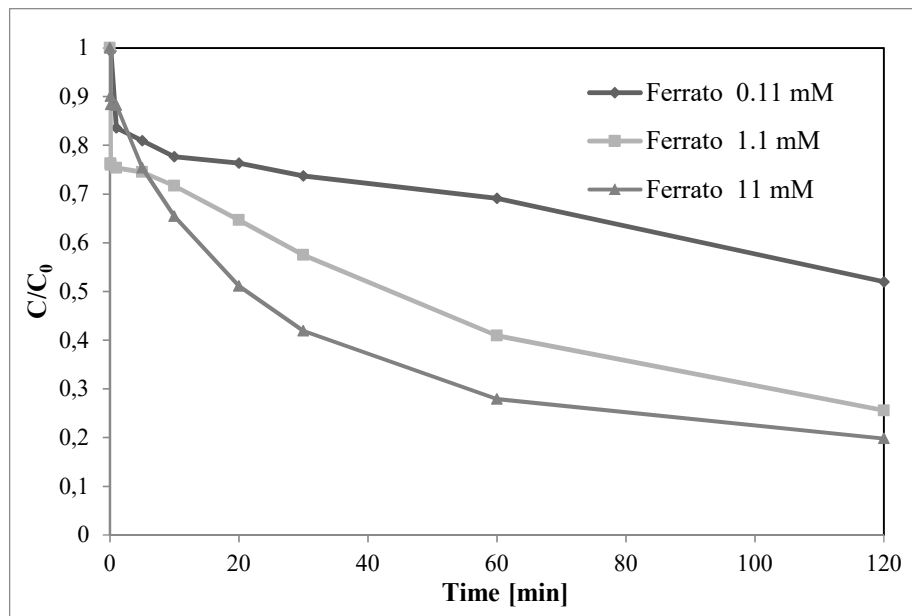


Ilustración 38: Influencia de la concentración de Ferrato a pH=11.

Para pH 10 y 11 se observa que la curva de mayor concentración (11mM) se estabiliza en el mismo valor de C/C_0 para el par de pH anteriores, pero con la diferencia de que las curvas de menor concentración son las que presentan mayor estabilidad debido a que esas concentraciones iniciales menores están más cerca del equilibrio con hidroxilos que las soluciones de mayor concentración.

La influencia del pH en la estabilidad de soluciones empleadas al cabo de 120 minutos puede resumirse de la siguiente manera:

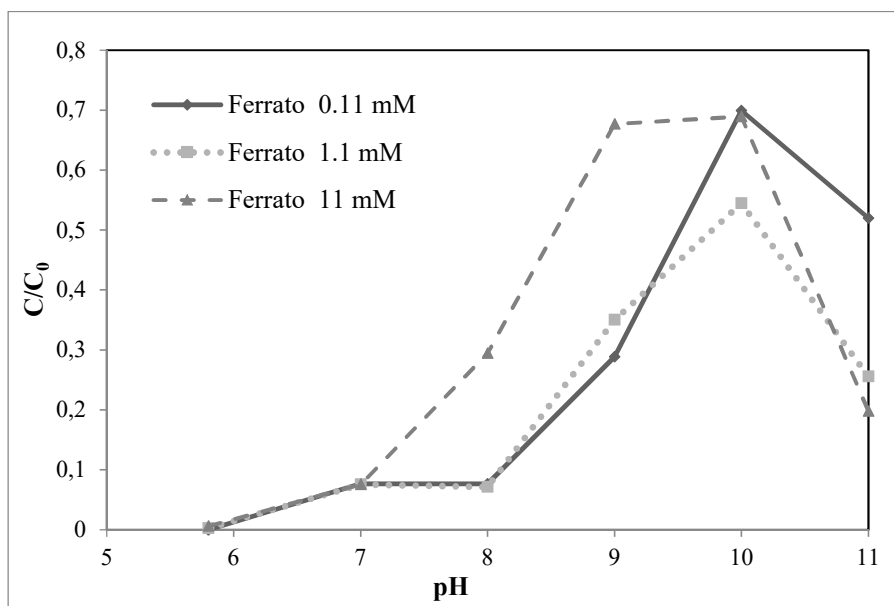


Ilustración 39: Concentración de ferrato vs pH (al cabo de 120 minutos) a 3 concentraciones iniciales.

La gráfica anterior muestra que más allá de la concentración del ferrato que exista, el rango pH que disminuye la reducción de éste es de 9~10 ya que a pH menores el equilibrio tenderá a querer estabilizarlo liberando hidroxilos. Sin embargo, la disminución de la estabilidad a pH mayores a 10 no es un proceso cuyas causas estén claramente definidas aún.

4.4.2 Desarrollo del modelo cinético de la descomposición del ferrato de potasio en medio acuoso

Como se mencionó anteriormente, el FeO_4^{2-} se descompone en agua a una forma más reducida de Fe como lo es el hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. En este ensayo, las concentraciones de OH^- están relacionadas con el pH a través de una solución buffer y por consiguiente son constantes durante toda la experiencia, suponiendo pseudo orden 0 en el pH (pOH).

Para desarrollar el estudio cinético de descomposición, se partió de la hipótesis de que la reacción es reversible y para llevar a cabo el estudio se utilizó una concentración inicial de ferrato de potasio 11 mM en una solución buffer con el fin de mantener el pH constante. Se midió la concentración de ferrato con

respecto al tiempo a partir de la absorción a 508 nm de la solución aplicando una absorptividad molar de $1070 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El modelo propuesto es el siguiente:

$$r_A = -k_d(\text{pH}) \cdot C_A^N + k_i(\text{pH}) \cdot C_B^M \quad (9)$$

Donde C_A es la concentración de FeO_4^{2-} y C_B la concentración de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, k_d es la constante de descomposición y k_i es la constante de reacción inversa. Los valores de N y M hallados se especifican a continuación:

$$N = 2,5366 \quad M = 0 \quad (10)$$

El ajuste demostró que la reacción es independiente de la concentración del producto de descomposición [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] y es sólo dependiente de la variación de concentración del ferrato. Tomando como referencia el comportamiento del ferrato para el mayor pH (pH 11) ensayado, se realizó la simulación de la reacción de descomposición del mismo para comprobar el ajuste de la cinética con los datos experimentales obtenidos. Se eligió el de mayor pH debido a que se buscaba explicar la razón por la cual el ferrato no es más estable en las condiciones más básicas como se esperaría teóricamente.

El ajuste de los datos experimentales para pH 11, mediante el modelo cinético propuesto se muestra en el siguiente gráfico:

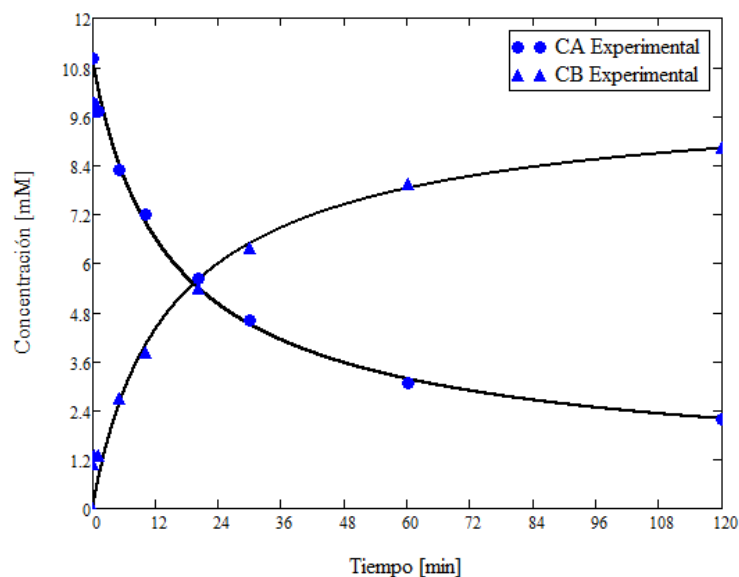


Ilustración 40: Modelo cinético propuesto para el Ferrato a pH 11

Los valores de k_d y k_i ajustados para cada pH se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 13: Valores de ajuste de las constantes de reacción directa e inversa a diferentes pH

pH	8	9	10	11
Factor				
k_d	0,26928	0,17141	0,097804	0,0016297
k_i	9,6886	35,4320	21,39600	0,0023877
R^2	0,938	0,806	0,790	0,966

Para obtener una función de las constantes de la velocidad de reacción con la variación del pH se propuso un ajuste polinómico de tercer grado para las mismas. Los resultados del ajuste propuesto se muestran a continuación:

$$k_i = 5,404 \cdot pH^3 - 165,788 \cdot pH^2 + 1672 \cdot pH - 5519 \quad (11)$$

$$k_d = -7,805 \cdot 10^{-3} \cdot pH^3 + 0,223 \cdot pH^2 - 2,193 \cdot pH + 7,546 \quad (12)$$

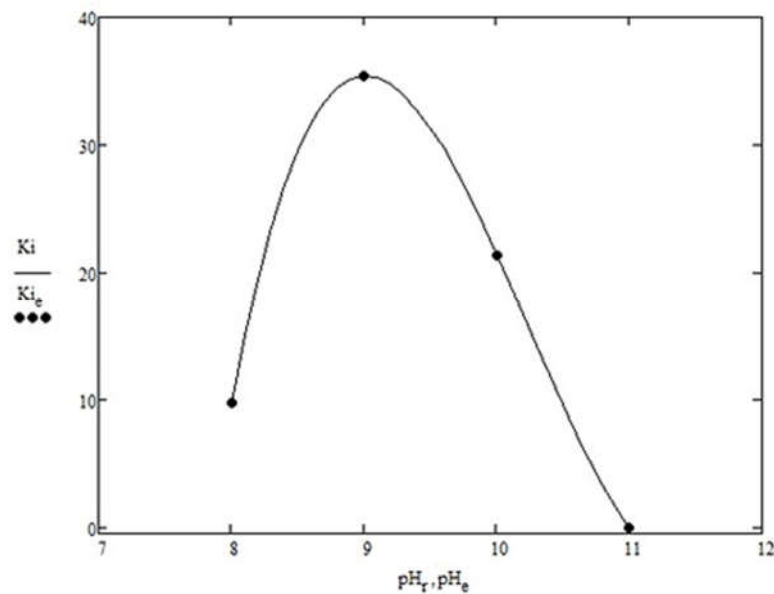


Ilustración 41: Ajuste de la curva de la constante de reacción inversa.

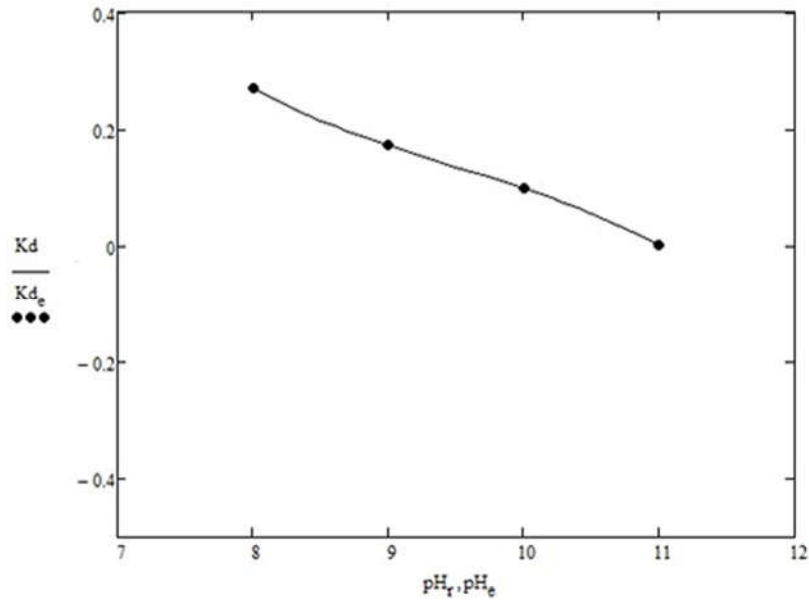


Ilustración 42: Ajuste de la curva de la constante de reacción directa.

Donde k_d significa constante de descomposición ajustada, k_{de} son puntos obtenidos experimentalmente, k_i es la constante de reacción inversa ajustada y k_{ie} sus puntos experimentales correspondientes. El ajuste de tercer orden se debe principalmente al comportamiento observado de k_i a pH de 10 y 11.

La mayor estabilidad del ión ferrato se corresponde con los mayores valores de k_i de la ecuación planteada.

Se sabe por la bibliografía consultada de diversos autores, que la velocidad de descomposición del ferrato disminuye con respecto al aumento de pH. Sin embargo, se ve en el desarrollo empírico, que la estabilidad del ferrato tiene un determinado rango de pH, y ese comportamiento no pudo ser explicado con anterioridad. La gráfica anterior evidencia que si bien la velocidad de descomposición (determinada por la k_d) disminuye con el aumento del pH, la velocidad de la reacción inversa presenta un comportamiento variable con respecto al pH con un pico de máxima estabilidad entre 8,5 y 10. Por tal razón, la mayor estabilidad del ferrato en ese rango de pH no se da por una menor velocidad de descomposición, sino que es debido a la influencia de la reacción reversible.

4.5 Conclusiones

- El ión ferrato posee un intenso color violeta cuando se encuentra en solución acuosa. El espectro visible obtenido experimentalmente señala que el pico de mayor absorbancia se encuentra a 508 nm y existe otro pico de menor intensidad a 784 nm, con dos mínimos a 390 y 680 nm. Este comportamiento es muy útil en ISCO al poder inspeccionar visualmente la presencia del oxidante en los pozos de monitoreo de agua subterránea en la zona de tratamiento.
- El ferrato de potasio no es un producto comercial, por lo que los métodos de síntesis de dicha sal que se ensayaron en laboratorio son relativamente simples, siendo la etapa de separación y secado del ferrato generado en solución la etapa más dificultosa y la que mayor impacto sobre la calidad del ferrato produce, ya que el mismo se descompone en presencia de humedad.
- La síntesis por vía seca no arrojó resultados favorables al no presentar absorción a 508 nm la solución acuosa del sólido generado. La síntesis húmeda provee menor concentración de ferrato que el método electroquímico, el cual posee parámetros de reacción (voltaje de la celda, la corriente aplicada, la pureza de los electros y no emplearse membranas específicas de separación) que podrían ser optimizados para aumentar el rendimiento obtenido. La cantidad de FeO_4^{2-} generada al cabo de 180 minutos fue 423,22 mg consumiendo para ello 78,89 kWh por kg de FeO_4^{2-} .
- La técnica de espectroscopia Mössbauer reportó una pureza del 29% y 49% para el ferrato de potasio generado por vía húmeda y electrólisis, respectivamente. Estos porcentajes son similares a los obtenidos por la técnica de difracción de rayos X (31% y 57% de ferrato de potasio).
- Se observó que independientemente de la concentración inicial y el pH de las soluciones acuosas del K_2FeO_4 , la descomposición se reduce en el rango de pH 9~10. A pH menores, la descomposición se acelera a medida que la búsqueda del equilibrio de la solución tenderá estabilizarlo liberando hidroxilos. Sin embargo, este comportamiento no se observa a pH mayores a 10.
- El modelo de descomposición desarrollado a partir de los datos experimentales indica que si bien la velocidad de descomposición disminuye con el aumento del pH, la velocidad de la reacción inversa presenta un comportamiento variable con respecto al pH con un pico de máxima estabilidad entre 8,5 y 10. Por tal razón, es razonable suponer que la mayor estabilidad del ferrato en ese rango de pH no

se da por una menor velocidad de descomposición, sino que es debido a la influencia de la reacción reversible. Además, es en este intervalo de pH donde la concentración inicial de hierro en solución comienza a tener un marcado impacto en la estabilidad. A pH alto (pH 11 y 10) las soluciones más diluidas son más estables, y este comportamiento se revierte a medida que el pH disminuye a 9 y 8.

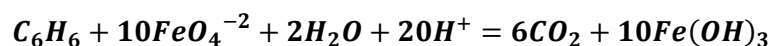
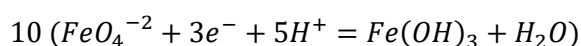
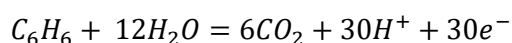
- Finalmente, la gran inestabilidad del ferrato a pH ácidos no permite diferenciar su comportamiento en función de su concentración.

Capítulo 5. Estudio experimental de la degradación de BTEX y MtBE en agua

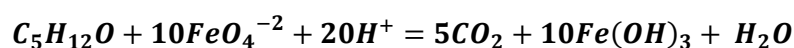
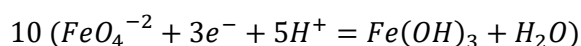
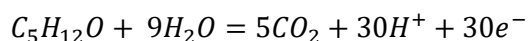
5.1 Influencia del pH en la oxidación química de BTEX y MtBE con ferrato de potasio

Se estudió la influencia del pH en la oxidación química de MtBE y BTEX en solución acuosa por ferrato de potasio. A continuación, se presentan las ecuaciones de oxidación de los BTEX y el MtBE de las cuales resulta la relación estequiométrica necesaria para lograr la degradación completa de cada especie.

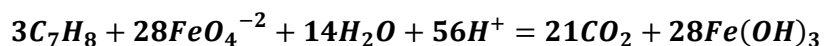
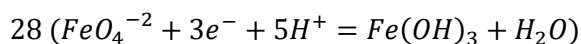
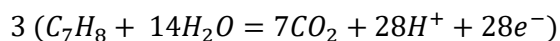
Benceno



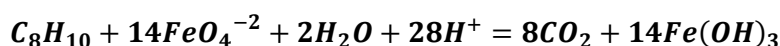
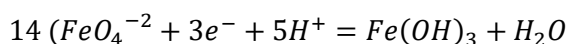
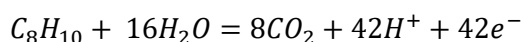
MtBE



Tolueno



Etil benceno y Xilenos



De acuerdo a las ecuaciones anteriores, las relaciones estequiométricas de reacción del benceno y del MtBE con ferrato indican una relación de $(FeO_4^{-2})/(B+MtBE) = 10:1$ mientras que el etil benceno y los xilenos tienen una relación estequiométrica de 14:1. En el caso del tolueno, la relación es aún menor; por lo tanto, se decidió utilizar una relación de 100:1 en orden de garantizar que el FeO_4^{-2} no sea el reactivo limitante y de prevenir problemas asociados con la inestabilidad del ferrato.

5.1.1 Experimental

Los ensayos se realizaron a pH controlado (5,8; 7; 8; 9; 10; 11) mediante soluciones buffers. Para la preparación de las seis soluciones buffers se utilizó fosfato dibásico de sodio (pH: 7, 8, 9, 10 y 11) y fosfato monobásico de potasio (pH 5,8) de Cicarelli y agua destilada preparada en el laboratorio. Los pH inicial y final de los buffers fueron determinados con un pHmetro marca ThermoOrion, modelo Orion 4 Star.

Las soluciones de trabajo, con una concentración inicial de 0,011 mM de MtBE y BTEX en los diferentes buffers, fueron preparadas en frascos de 300 ml de color ámbar, libres de cámaras de aire y se agitaron durante 24 horas para asegurar la disolución de los compuestos orgánicos. Se ensayó una relación 100:1 de $(FeO_4^{-2})/(BTEX+MtBE)$. Debido que el ferrato al descomponerse libera oxígeno, se decidió utilizar recipientes de volúmenes variables para llevar adelante los ensayos de manera tal de evitar que la presión generada dañe los recipientes y se pueda evacuar rápida y fácilmente el gas generado dentro de dichos reactores. Para ello se utilizaron jeringas de vidrio de 50 ml con válvulas de 3 vías para permitir el ingreso de los reactivos, la liberación de los gases producidos durante las diferentes reacciones y la toma de muestra a diferentes tiempos para su posterior análisis. Todos los ensayos se realizaron a RT y protegidos de la luz solar.



Ilustración 43: Preparación de las soluciones de trabajo.



Ilustración 44: Reactores de volumen variable.

Para la cuantificación de MtBE y BTEX en agua se utilizó headspace (HS) como técnica de preparación de muestra según método 5021a perteneciente al compendio SW-846 de la US-EPA (104) y posterior análisis de 100 μ l de fase gaseosa en un cromatógrafo gaseoso con detector de fotoionización (GC-PID)

según US-EPA Método 8021b (105). Para HS se emplearon frascos crimpados de 10 ml y un horno isotérmico con controlador automático de temperatura. El cromatógrafo utilizado fue un cromatógrafo gaseoso marca Perkin Elmer Photovac con detector de fotoionización (GC-PID) con columna capilar 100% Polietilenglicol (PEG), fase entrecruzada y ligada, de 20 m longitud y 0,32 mm de diámetro interior, horno isotérmico a 60 °C, 25 minutos de duración de la corrida cromatográfica y nitrógeno como gas portador. Un cromatógrafo gaseoso con un espectrómetro de masas en tándem como detector (GCMSMS marca Thermo Scientific modelo TSQ8000) fue utilizado para estudiar los productos de descomposición de la oxidación de BTEX y MtBE (según US-EPA Método 8260 (106)).

5.1.2 Resultados obtenidos y discusión

Los pH finales de cada una de las soluciones demuestran una buena capacidad buffer de cada una de las soluciones ensayadas.

Tabla 14: pH finales de las soluciones de trabajo

Solución	pH final (40 días)
Solución buffer pH 5.8 blanco	5,77
Solución buffer pH 5.8 con ferrato	5,87
Solución buffer pH 7 blanco	6,98
Solución buffer pH 7 con ferrato	7,03
Solución buffer pH 8 blanco	8,00
Solución buffer pH 8 con ferrato	8,16
Solución buffer pH 9 blanco	9,01
Solución buffer pH 9 con ferrato	9,46
Solución buffer pH 10 blanco	9,90
Solución buffer pH 10 con ferrato	10,55
Solución buffer pH 11 blanco	11,24
Solución buffer pH 11 con ferrato	11,34

En lo que respecta a la oxidación de cada compuesto orgánico con ferrato de potasio, podemos decir que:

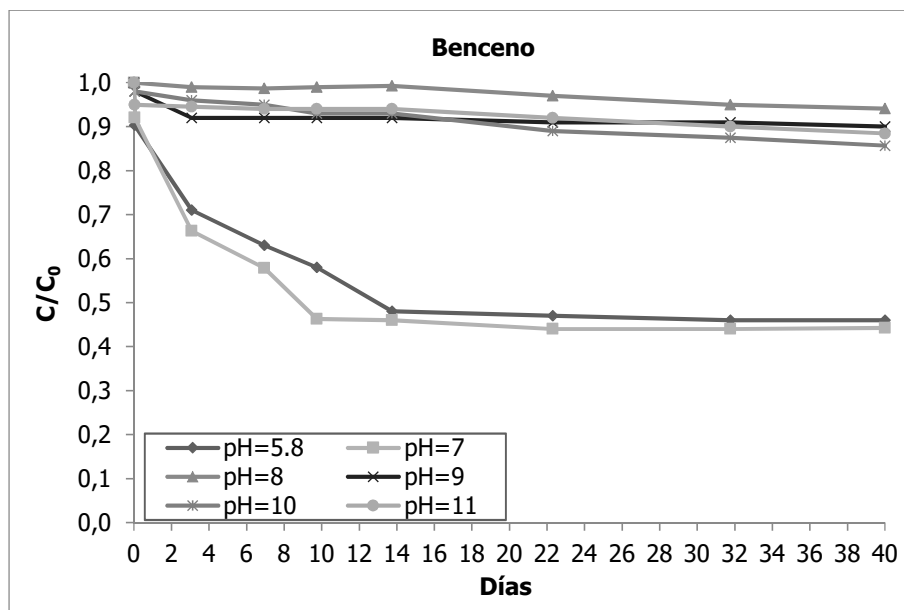


Ilustración 45: Degradación de benceno (0,011mM) con relación molar 100:1 de $(\text{FeO}_4^{-2}) / (\text{BTEX} + \text{MtBE})$.

La degradación de benceno ocurre de manera más eficiente a pH menores a 8, lo cual coincide con lo observado por Waite and Gilbert (107). En estas condiciones se lograron reducciones del 50 % al cabo de 14 días.

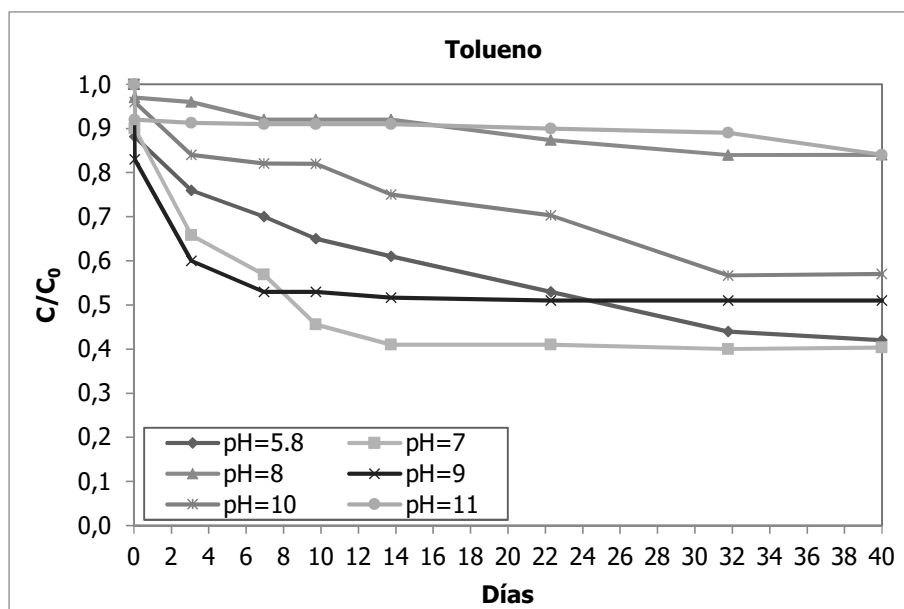


Ilustración 46: Degradación de tolueno (0,011mM) con relación molar 100:1 de $(\text{FeO}_4^{-2}) / (\text{BTEX} + \text{MtBE})$.

La ilustración anterior muestra que el comportamiento del tolueno fue similar al comportamiento del benceno sufriendo una mayor degradación a pH menores a

8 (de casi el 60 %). Sin embargo, comienza a ser importante la oxidación a pH levemente alcalinos (pH 9-10) que es la zona de mayor estabilidad del FeO_4^{2-} en donde se obtuvieron reducciones de entre el 40 a 45 % en la concentración.

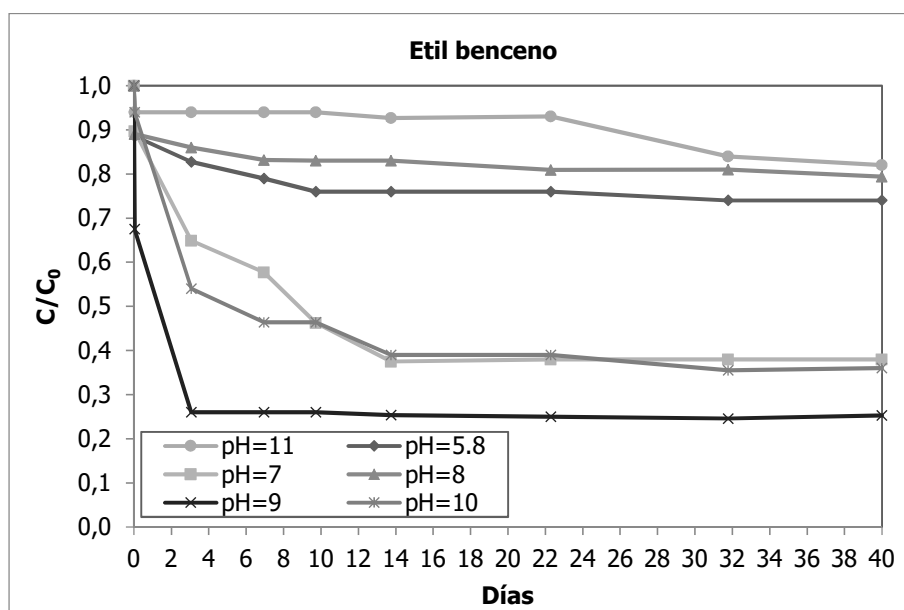


Ilustración 47: Degradación de etil benceno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).

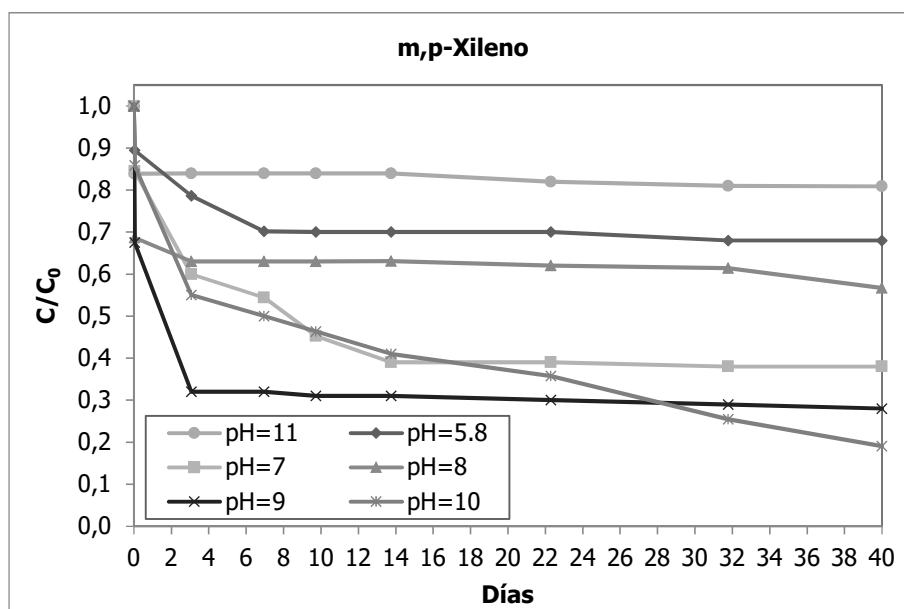


Ilustración 48: Degradación de m,p-xileno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).

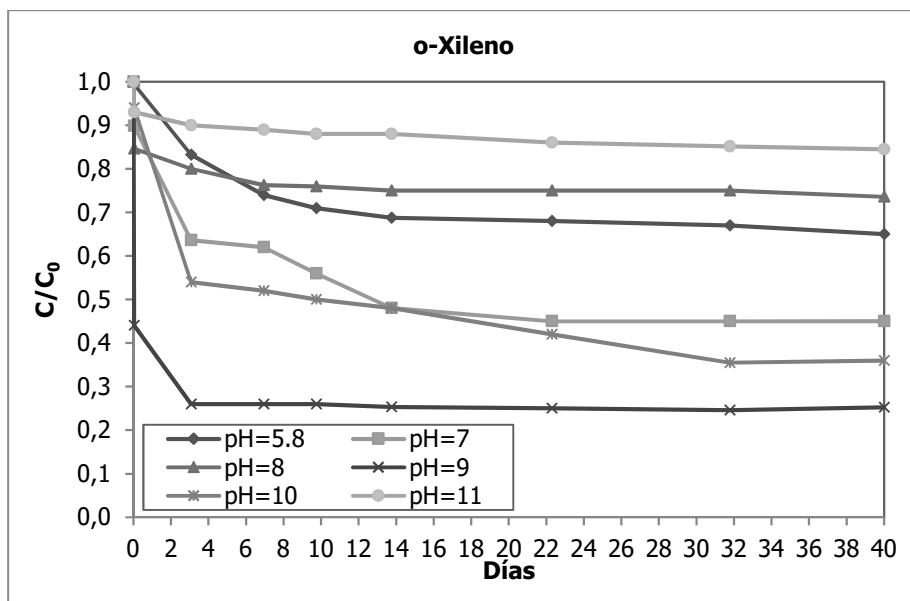


Ilustración 49: Degradación de o-xileno (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).

El etil benceno y los xilenos presentaron una degradación rápida de entre el 68 al 74 % en un corto período de tiempo (3 días) a pH 9. El etil benceno y los m,p-xilenos tuvieron un comportamiento similar a pH 7 y 10 en donde se produjo una disminución del 60 % al cabo de 14 días, con la diferencia de que los m,p-xilenos sufrieron una reducción máxima al cabo de 40 días del 80 % a pH 10.

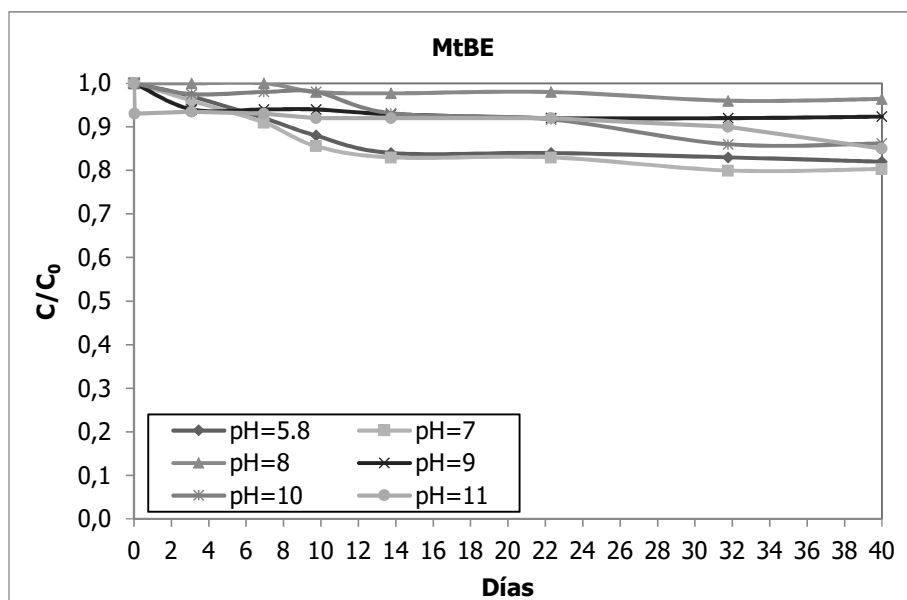


Ilustración 50: Degradación de MtBE (0,011mM) con relación molar 100:1 de (FeO_4^{2-}) / (BTEX + MtBE).

En el caso del MtBE el grado de degradación no excedió el 20 % en los rangos de pH y en los tiempos ensayados, lo cual indicaría una mayor selectividad del FeO_4^{-2} por los compuestos aromáticos frente a los oxigenados.

5.1.2.1 Productos de descomposición

No se observaron productos de descomposición durante el ensayo de oxidación de MtBE y BTEX por GC-PID. Sin embargo, debido que la respuesta del detector PID (lámpara de 10,6 eV) a los compuestos orgánicos volátiles es limitada, se decidió analizar por GC-MSMS un grupo de 3 muestras a pH 7 reproducidas en las mismas condiciones del ensayo anterior. En dicho ensayo no se observaron productos de descomposición en el rango de 30 a 350 u.m.a. Estas observaciones permiten suponer que el exceso de oxidante podría mineralizar cualquier producto intermedio de reacción.

5.2 Oxidación química empleando la cupla Ferrato de potasio – Persulfato de sodio

Debido a que el MtBE se mostró refractario a la degradación por ferrato de potasio, se planteó la utilización conjunta de dicho oxidante con persulfato de sodio. Este último, ha mostrado ser un oxidante efectivo tanto para el MtBE, como para los productos de descomposición generados (TBF, TBA, acetona y acetato de metilo) de acuerdo a lo analizado en el Capítulo 3.

La hipótesis planteada para llevar a cabo el siguiente estudio se basa en el hecho de que el anión FeO_4^{-2} genera OH^- al descomponerse en agua, los cuales elevan el pH de la solución pudiendo llevar a cabo la activación alcalina del $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$, el cual al activarse reaccionaría rápidamente con los compuestos orgánicos produciendo la disminución de pH del medio debido a la producción de ácido. Esta disminución del pH de la solución ubicaría al ferrato remanente en su condición de mayor potencial de oxidación.

5.2.1 Experimental

El procedimiento experimental llevado a cabo fue similar al empleado en los ensayos de oxidación de los BTEX y MtBE con ferrato, utilizando los mismos reactores de vidrio de 50 ml de volumen variable con válvulas de 3 vías para la toma de muestra y liberación del oxígeno generado por descomposición del FeO_4^{-2} en agua. Se prepararon las mismas soluciones de trabajo que en el caso

anterior (0,011 mM de MtBE y BTEX), aunque en esta oportunidad, se ensayaron distintas relaciones de $S_2O_8^{2-}$ y FeO_4^{2-} (manteniendo la relación ensayada anteriormente de $FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$ de 100:1) de manera tal de que el pH final de la solución no fuese demasiado ácido. Se tomaron muestras a 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos, las cuales fueron analizadas por cromatografía para determinar las respectivas concentraciones de los compuestos orgánicos y se les determinó el pH de la solución correspondiente a cada tiempo de progreso de la reacción. El cromatógrafo utilizado en esta oportunidad fue un cromatógrafo gaseoso marca Varian®, modelo 430GC con detector de ionización de llama (FID), columna capilar 100% de Polietilenglicol (PEG), de 30 m longitud y 0,32 mm de diámetro interior, horno isobárico con rampa de temperatura, 30 minutos de duración de la corrida cromatográfica y helio como gas portador. El GC contó con un autosampler HTA, con horno y agitador y jeringa de gases para preparación de muestras por headspace.

5.2.2 Determinación de la variación del pH de la solución acuosa

Debido a que la hipótesis anterior se fundamentó en una serie de reacciones que dependieron del pH del medio acuoso, se llevó a cabo el estudio de la variación del pH con el tiempo para distintas relaciones de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$. Esto es muy importante debido a que, si el pH final del medio acuoso desciende a valores muy ácidos, podría movilizar metales pesados del medio poroso contaminando el agua subterránea.

Se ensayaron soluciones con relaciones molares de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$: 10:100:1; 50:100:1 y 100:100:1.

A continuación, se presenta una fotografía de las tres soluciones ensayadas al cabo de 3 horas de su preparación (se perforó la tapa de goma de los viales para que se produzca la liberación del oxígeno generado en la descomposición del ferrato de potasio).



Ilustración 51: Soluciones de trabajo para el análisis de la cupla $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ al cabo de 3 hs

En la fotografía anterior se puede observar el cambio de color violeta a rojizo debido a la descomposición del hierro hexavalente (Fe^{+6}) a hierro trivalente (Fe^{+3}); sin embargo, no se observa precipitación de $Fe(OH)_3$ en las soluciones 10:100 y 50:100. En el caso de la solución 100:100, sí se observa la precipitación del hidróxido férrico lo cual estaría sugiriendo que el pH de la solución se ha tornado más ácido. Esta precipitación se hace bien notoria al cabo de 24 horas, tal como se puede observar en la imagen a continuación.

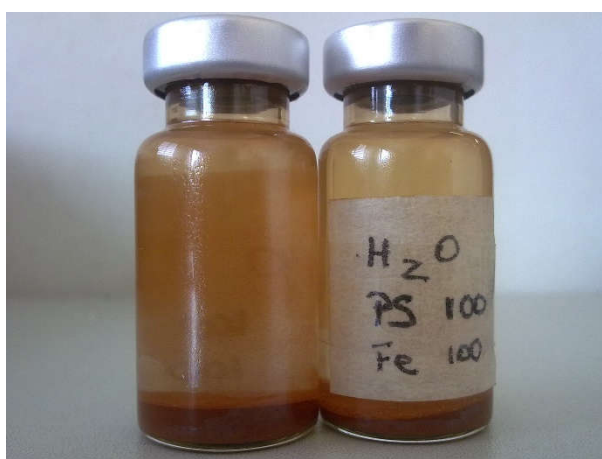


Ilustración 52: Solución de trabajo de la cupla $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ al cabo de 24 hs

5.2.2.1 Resultados obtenidos

A continuación se presenta, de manera gráfica, el comportamiento del pH de las soluciones acuosas de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ ensayadas en función del tiempo.

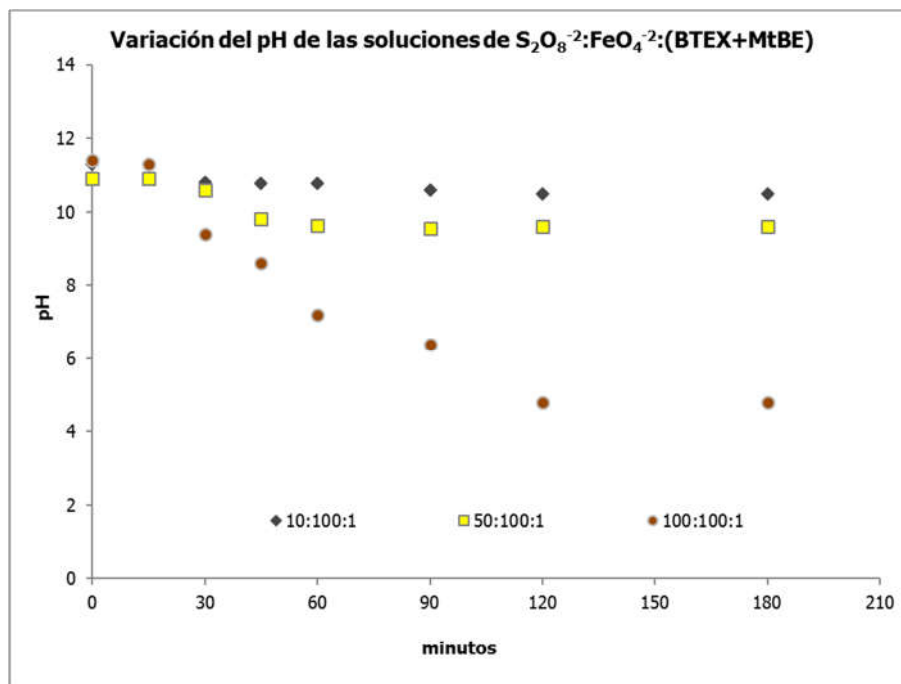


Ilustración 53: Variación del pH de las soluciones de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ (BTEX+MtBE).

En el gráfico anterior se observa que el comportamiento de la solución con relación molar 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ (BTEX+MtBE) muestra un marcado descenso del pH, lo cual podría estar ligado a la activación alcalina del PS con una importante generación de especies ácidas como producto de descomposición que se sostiene hasta por dos horas. Este planteo se confirma con el estudio de degradación de los BTEX y MtBE presentado a continuación.

5.2.3 Determinación de la cinética de degradación

Sabemos que el orden de reacción surge del comportamiento observado de la velocidad de reacción en función de la concentración de reactivos. Es decir, si la velocidad es independiente de las concentraciones de reactivos, el orden de reacción es cero. De manera similar, si la velocidad de reacción es proporcional a la primera potencia de la concentración del reactivo, entonces el orden de reacción es uno. Pero a veces el orden de una reacción puede modificarse cambiando la concentración de los reactivos, es decir, aumentando o disminuyendo la concentración de uno u otro reactivo. Se destaca entonces que todos los ensayos cinéticos llevados a cabo en el presente trabajo de tesis se realizaron utilizando a los oxidantes químicos en exceso.

Los resultados obtenidos de los análisis de la concentración de BTEX y MtBE para la relación molar 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$, siendo la concentración inicial de compuestos orgánicos 0,011 mM, se presentan de manera gráfica a continuación.

5.2.3.1 Resultados obtenidos y discusión

Como se puede observar, todos los compuestos fueron oxidados a mayor velocidad por la mezcla $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ que lo observado cuando se emplea únicamente FeO_4^{2-} .

La degradación completa de los mismos se obtiene en menos de 2 horas de reacción (aproximadamente 105 minutos), tal como se puede observar en la siguiente ilustración.

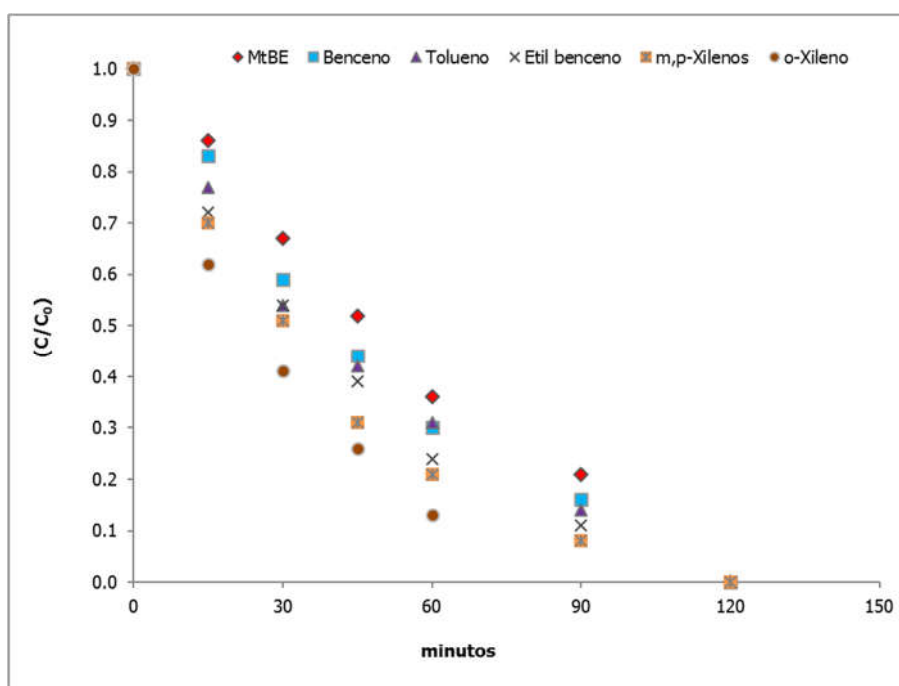


Ilustración 54: Degradación de BTEX y MtBE (0,011mM) con relación molar 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$.

De acuerdo al ajuste de los datos de concentraciones en función del tiempo (Ilustración 55), se puede plantear la siguiente ecuación cinética de primer orden para cada compuesto orgánico, y pseudo orden 0 para las especies oxidantes:

$$\frac{d(BTEX + MtBE)}{dt} = k_{observada} \cdot (BTEX + MtBE) \quad (13)$$

Reordenando la ecuación anterior,

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{observada} \cdot t \quad (14)$$

Siendo C_0 y C las concentraciones iniciales y al tiempo t de cada compuesto orgánico. Esto se representa gráficamente en la siguiente ilustración, siendo la pendiente de cada ajuste lineal el valor de la $k_{observada}$ en minutos⁻¹.

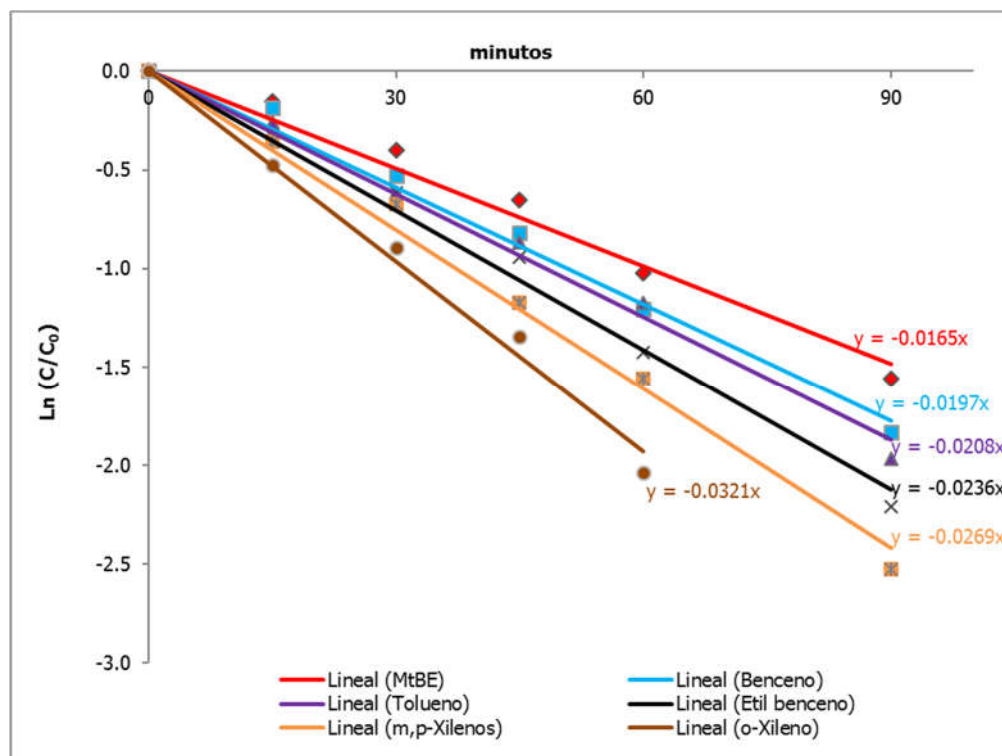


Ilustración 55: Cinética de degradación de BTEX y MtBE debido a la cupla $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$

En la tabla a continuación se presentan las constantes de primer orden que representan la degradación combinada de cada compuesto orgánico por todas las especies oxidantes ($S_2O_8^{2-}$, $SO_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet} , HSO_5^- , H_2O_2 , SO_4^{2-} , FeO_4^{2-} , $HFeO_4^-$, H_2FeO_4 , $H_3FeO_4^+$) que puedan formarse durante el proceso según Tratnyek et al. (61) y Carr et al. (84).

Tabla 15: Parámetros cinéticos de la reacción 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(0,011 \text{ mM BTEX+MtBE})$.

Compuesto	$k_{observada}$ en min ⁻¹
MtBE	0,0165
Benceno	0,0197
Tolueno	0,0208
Etil benceno	0,0236
m,p-Xilenos	0,0269
o-Xileno	0,0321

5.3 Conclusiones

- Las reacciones de oxidación entre el ferrato y los BTEX y MtBE indican una relación estequiométrica máxima de 14:1; mientras que para otros oxidantes químicos empleados tradicionalmente como el peróxido de hidrógeno o persulfato, los cuales ceden 1 electrón en la hemireacción, dicha relación ascendería a 42:1. Esto significa un consumo de aproximadamente 3 veces menos ferrato en la oxidación química comparado con el resto de los oxidantes.
- Al igual que otros productos químicos oxidantes utilizados para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas subterráneas, el comportamiento del ferrato depende del pH del medio.
- Los resultados experimentales muestran que la tasa de degradación más alta para el benceno se alcanza a pH neutro o ligeramente ácido (pH 5,8 ~ 7) con una eliminación de aproximadamente 50%, similar al patrón de degradación del tolueno; sin embargo, en el último caso, las degradaciones producidas a pH ligeramente alcalino se vuelven importantes. Para el etil benceno y los xilenos, el comportamiento mostrado fue similar, observándose una eliminación de más del 70% a pH 9. En general, las curvas de degradación se estabilizan en aproximadamente 15 días.
- A su vez, puede observarse que, a medida que el anillo aromático comienza a desestabilizarse debido a la adición de uno o más grupos metilo o etilo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de etil benceno y xilenos en comparación con el benceno.
- Aunque el anillo aromático es bien conocido por su alta estabilidad, el ferrato ha demostrado ser un oxidante con una aceptable capacidad de degradación de BTEX a pH neutro o ligeramente ácido, lo que indica que la especie HFeO_4^- tiene un alto potencial de oxidación. Esta tendencia se invierte y se obtienen tasas de degradación más altas para estos compuestos sustituidos a un pH ligeramente alcalino (pH 9), donde predominan especies de ferrato no protonadas.
- Una gran desventaja de la oxidación química in situ como tecnología de remediación de aguas subterráneas contaminadas es la posible movilización de metales que puede producirse debido a cambios en la

especiación de los mismos como resultado de la modificación del pH o el ORP en el medio [47-49]. Sin embargo, el ferrato de potasio ha mostrado que el rango de pH con mejores resultados en la degradación de BTEX no es muy diferente al pH natural del medio, y por lo tanto no movilizaría metales como otros oxidantes.

- Por otro lado, el MtBE resultó recalcitrante a la degradación por ferrato de potasio en todos los rangos de pH ensayados, lo que indicaría que el ferrato es un agente oxidante selectivo.
- No se observaron productos intermedios de descomposición durante el ensayo de oxidación de MtBE y BTEX por ferrato de potasio. Estas observaciones permiten suponer que el exceso de oxidante podría mineralizar cualquier producto intermedio de reacción.
- En el caso de emplear conjuntamente ferrato de potasio y persulfato de sodio como dupla oxidante se observó que el aumento del pH del agua producido por la descomposición rápida de ferrato de potasio actúa como mecanismo de activación alcalina del persulfato de sodio generando posteriormente una disminución del pH debido a la producción de ácido. Empleando una relación molar de 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$ se obtuvo un pH final de 4,6.
- Las especies fuertemente oxidantes que se producen (radicales hidroxilos y sulfatos, persulfato, ferrato y sus especies protonadas) permitieron una degradación completa de los BTEX y el MtBE en menos de 2 horas, superando ampliamente el comportamiento mostrado por el persulfato reportado por Liang y colaboradores (ver Capítulo 3.5.1.4).
- La variedad de intermedios oxidantes generados en el sistema $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ complica el estudio de la cinética de oxidación de los contaminantes evaluados. En principio, la desaparición de cada contaminante se debe describir con una constante de velocidad de primer orden en los compuestos orgánicos y pseudo orden 0 en los oxidantes químicos.

Parte II: Barreras Reactivas Permeables como técnica de remediación de BTEX y MtBE en agua subterránea.

La primera parte de este trabajo de tesis se enfocó en el desarrollo y selección de oxidantes químicos innovadores que pudiesen ser empleados en la degradación de benceno, tolueno, etil benceno, xilenos y metil terc-butil éter disueltos en agua. Se identificó y ensayó el comportamiento del ferrato de potasio y el persulfato de sodio como una cupla de oxidantes adecuada para lograr la descomposición por oxidación química de dichos compuestos orgánicos.

Esta segunda parte del trabajo de tesis contiene los estudios llevados a cabo con el objeto de desarrollar un material sólido para ser empleado como relleno de barreras reactivas permeables y se identificarán los fenómenos más importantes que suceden dentro de la zona reactiva y las ecuaciones que los describen.

En el capítulo 6 se desarrollarán los conceptos claves de la tecnología adoptada como técnica de tratamiento, indicando las principales ventajas y desventajas de la misma, los procesos de remoción que en ella pueden ocurrir y la alternativa de diseño seleccionada considerando la importancia del agua subterránea como recurso natural y la sustentabilidad del sistema de remediación planteado.

Los capítulos 7, 8 y 9 abarcan los resultados obtenidos de los estudios sobre selección de materiales a utilizar, las proporciones en que se logran las características deseadas, las propiedades que le confieren; como así también, qué fenómenos e interacciones ocurren entre el medio contaminado y las partículas de sólido que conforman el relleno.

En el capítulo 10, se plantea un ajuste matemático para el diseño de barreras reactivas permeables como reactores químicos para remediación de aguas subterráneas impactadas con BTEX y MtBE.

Capítulo 6: Barreras Reactivas Permeables

6.1 Introducción

El principio de funcionamiento de una PRB es la transformación por reacción química de los contaminantes en sustancias inocuas o de menor riesgo a la salud de las personas y el ambiente. Una PRB consiste en una zona de material reactivo, interpuesta en el camino del flujo del agua subterránea a tratar, que reduce la concentración de los contaminantes hasta valores permitidos (26). La pluma de los contaminantes disueltos atraviesa la barrera y entra en contacto con el material reactivo, se produce la degradación de los mismos en compuestos de menor toxicidad (108). Se puede considerar entonces que las PRB son verdaderos reactores químicos que actúan a lo largo del tiempo en el medio poroso saturado llevando a cabo la degradación de los contaminantes de interés.

Una vez instalada, la PRB comienza a actuar pasivamente, sin embargo, este sistema ha estado limitado a la aplicación a acuíferos de poca profundidad debido a las restricciones técnicas de los sistemas de perforación (109).

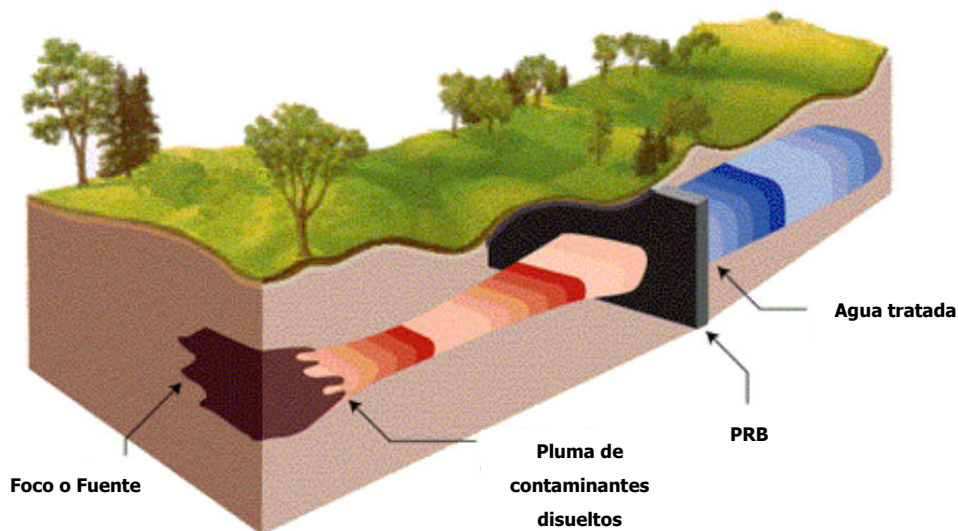


Ilustración 56: Sistema de PRB (adaptado de (109))

Para la construcción de la barrera se puede utilizar la técnica de perforación de pozos solapados o barreras construidas con zanjadoras o palas excavadoras empleando lodos de perforación o placas metálicas para evitar el desmoronamiento (110).



Ilustración 57: Zanjadora continua utilizada para instalar una PRB de 0,6 m de espesor y 7,3 m de profundidad (111)

La mayoría de las PRB instaladas se han limitado a profundidades menores a 20 metros aproximadamente para no incurrir en costos excesivos de excavación, ya que a partir de este punto de inflexión, los costos comienzan a aumentar exponencialmente a medida que se incrementa la profundidad del acuitardo sobre el cual estará asentado el material reactivo (112). Para acuíferos más profundos se han desarrollado Herramientas de Remediación de Acuíferos Profundos (DARTs, por sus siglas en inglés). El sistema consiste en una fractura hidráulica vertical la cual permite la colocación de barreras más profundas de lo que es posible mediante métodos de construcción convencionales de apertura de zanjas. Utilizando este sistema, se pueden inyectar barreras continuas con una profundidad de más de 100 m y de hasta 22 cm de espesor en el subsuelo. Este método de instalación es mínimamente invasivo (comparado con la excavación de zanjas) y sólo requiere la perforación de pozos de aproximadamente 15 cm de diámetro cada 4 o 5 m en la línea de colocación planificada de la PRB.

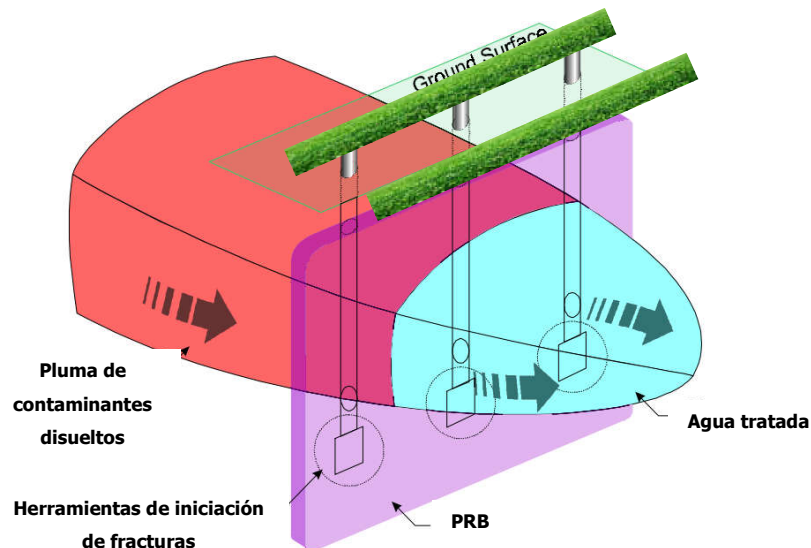


Ilustración 58: PRB construida mediante fractura hidráulica (113)

Debido a la mínima interrupción del sitio y la capacidad de lograr mayores profundidades, la fractura hidráulica vertical es ideal para instalar barreras en entornos urbanos donde las estructuras superficiales y los servicios subterráneos pueden hacer que la excavación de zanjas sea poco práctica. El intervalo vertical, para la fractura y la inyección, está aislado en el pozo por “empacadores” y la PRB se construye de abajo hacia arriba. Los materiales reactivos se mezclan con gel biodegradable (como ser hidroxipropil guar) inmediatamente antes de la inyección, y se le agrega una enzima especial y un reticulante para formar un gel altamente viscoso. Luego, el gel se inyecta a presión creando una fractura en el subsuelo. La enzima descompone el gel en unas pocas horas, reduciéndolo a agua y azúcares, dejando una pared permeable de material reactivo (30).

En la tabla a continuación se resumen las principales ventajas y limitaciones de las PRB (26).

Tabla 16: Ventajas y limitaciones de la tecnología PRB.

Ventajas	Limitaciones
<p>(a) Tecnología pasiva relativamente barata, es decir: pueden emplearse materiales reactivos baratos pero efectivos; bajo costo de energía; poco o ningún costo de eliminación para los desechos tratados y; costos de mantenimiento y monitoreo relativamente bajos con la excepción del costo inicial de instalación</p> <p>(b) Permite el tratamiento de múltiples plumas de contaminación ya que se puede usar más de un relleno reactivo dentro de la barrera</p>	<p>(a) Sólo los contaminantes que fluyen en la dirección de la barrera se pueden tratar</p> <p>(b) Requiere una caracterización adecuada del sitio, el acuífero, las condiciones hidrogeológicas y la delineación precisa de la pluma contaminante antes de la instalación de la barrera</p>
<p>(c) Capacidad para tratar una amplia gama de contaminantes</p> <p>(d) El terreno del sitio contaminado puede ser utilizado de manera rentable mientras el tratamiento está en curso</p>	<p>(c) Restringido a plumas que se extienden a menos de 20 m debajo de la superficie del suelo (salvo que se emplee fractura hidráulica para su instalación)</p> <p>(d) Datos de campo limitados relativos a la longevidad de las barreras</p>
<p>(e) No hay contaminación cruzada ya que los contaminantes no se llevan a la superficie</p> <p>(f) Requiere monitoreo poco frecuente para asegurar que las barreras funcionen adecuadamente</p>	<p>(e) Estructuras subterráneas (por ejemplo, servicios, fundaciones) pueden presentar problemas en la construcción y el rendimiento</p> <p>(f) Los medios reactivos pueden tener que ser eliminados o reemplazados durante la operación</p>
<p>(g) Evita el manejo y la pérdida de grandes volúmenes de aguas subterráneas</p>	<p>(g) Puede requerir un monitoreo a largo plazo, particularmente en el caso de contaminantes persistentes o flujo de agua subterránea muy lento</p>

6.2 Alternativas de diseño de PRBs

Las PRB pueden configurarse de distintas maneras para el tratamiento del GW. Dentro de las configuraciones más utilizadas encontramos las siguientes (109, 112):

- **Pared continua:** la PRB abarca todo el ancho de la pluma. El material reactivo posee una conductividad hidráulica mayor que el propio acuífero y no altera así la trayectoria natural del flujo de GW.

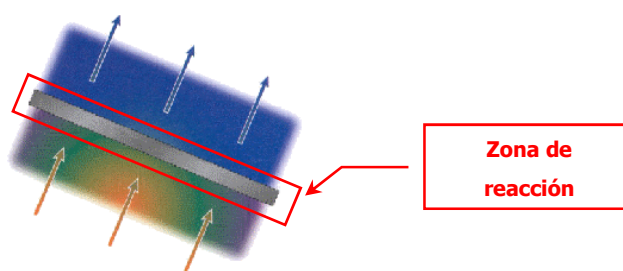


Ilustración 59: PRB de pared continua

- **Embudo y compuerta:** se utiliza materiales de baja permeabilidad para la construcción del embudo de manera tal de dirigir el flujo de GW hacia la compuerta, en donde se ubica la zona de tratamiento de mayor permeabilidad. Debido al confinamiento que produce el embudo, se puede producir un aumento de la velocidad natural del GW en la compuerta. Se pueden utilizar varias compuertas para realizar el tratamiento. De esta manera se reduce la cantidad de material reactivo con respecto a las PRB de pared continua.

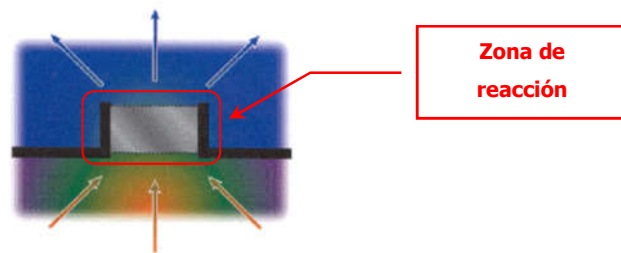


Ilustración 60: PRB tipo embudo y compuerta

- **Recipientes reactivos "in situ":** se aplican materiales de baja permeabilidad para contener la pluma de contaminantes y se colocan recipientes con materiales reactivos de mayor permeabilidad por donde escapará el GW, previo tratamiento. Esto genera un confinamiento de la pluma de contaminantes.

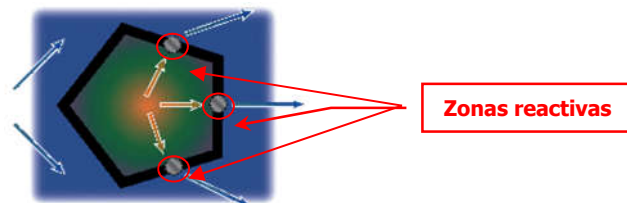


Ilustración 61: PRB tipo recipientes reactivos in situ

La elección entre las configuraciones depende de las características hidrogeológicas del sitio, la aplicabilidad técnica de la colocación de la barrera y el costo del material reactivo. Por ejemplo, si se puede usar un material barato, es más rentable evitar la construcción de las paredes laterales impermeables mediante el empleo de una barrera continua.

En el caso de esta tesis, se considera que debido al costo que podría tener el relleno a desarrollar para el tratamiento de BTEX y MtBE disueltos en GW en una aplicación de escala real, la configuración de "embudo y compuerta" es la alternativa de diseño más adecuada ya que la zona reactiva requerirá menos material.

6.3 Materiales utilizados como rellenos de PRBs

Sweeny y Fischer patentaron en 1972 en Estados Unidos (US Patent N° 3.640.821) el uso de Zn metálico para la degradación de pesticidas orgánicos halogenados como DDT, Clordano y Lindano en corrientes acuosas residuales. Aunque esto ya fuese un uso ambiental, la aplicación en el medio saturado del suelo no se había pensado. Diez años más tarde, Gould investigó la utilización de hierro metálico como agente reductor de cromo hexavalente en aguas residuales a $\text{pH} < 5$ y propuso mecanismos para dichas reacciones. En 1987, Hagenmaier et al. observaron los efectos catalíticos del Cu sobre la descomposición de las policloro-p-dibenzo dioxinas (PCDD) y de los policloro-p-dibenzofuranos (PCDF) y sobre otros compuestos aromáticos policlorados; sin embargo, utilizaron una temperatura experimental de 120 °C para el tratamiento de los residuos líquidos de un laboratorio de análisis de dioxinas y furanos.

La reciente idea de que el hierro cero valente (ZVI, por sus siglas en inglés) se pueda utilizar para remediación in situ de aguas subterráneas contaminadas ha sido consecuencia sobre todo del trabajo realizado en la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá. Glenn Reynolds, estudiante de Maestría en dicha Universidad, mientras llevaba a cabo su investigación sobre la absorción de contaminantes orgánicos en diferentes materiales utilizados para encamisados de pozos de petróleo, observó que la concentración de bromoformo disminuía cuando el material del encamisado era acero y aluminio. Los resultados de esta investigación estuvieron disponibles en 1984 y se planteó la hipótesis de que se estaba produciendo una deshalogenación reductora, pero sus resultados completos no fueron observados hasta algunos años más tarde cuando los datos fueron nuevamente evaluados. Fue en ese momento en donde se observó las posibilidades de aplicación de este descubrimiento a temas ambientales. Una publicación previa a la revisión de la investigación de Reynolds ocurrió en 1990, posteriormente, sobrevino una importante actividad de investigación sobre este

tema, particularmente en la Universidad de Waterloo, y sobre todo enfocado al uso del hierro granular debido a su bajo costo y reactividad.

Para principios de 1992, ya se habían desarrollado un importante número de conferencias sobre el uso del ZVI para la remediación de GW contaminadas. Ese mismo año se desarrolló en Dallas (Texas, EE.UU) la Tercera Conferencia Internacional sobre la Investigación de la Calidad del Agua Subterránea, patrocinada de manera conjunta por el Laboratorio de Investigación Ambiental "Robert S. Kerr", la Universidad de Waterloo y la Universidad de Rice, bajo el auspicio del Centro Nacional para la Investigación del Agua Subterránea de EE.UU. Los investigadores de la Universidad de Waterloo presentaron dos posters en esta conferencia, uno sobre deshalogenación reductiva abiótica presentado por Robert Gillham (compañero de Reynolds, posterior fundador de EnviroMetal Technologies Inc. y designado actualmente como Profesor Emérito de la Universidad de Waterloo) y David Burris, y el otro estaba enfocado a la utilización de hierro granular para reducción de Cr^{+6} y fue presentado por los Doctores David Blowes y Carol Ptacek, actuales directores del grupo Remediación y Geoquímica del Agua Subterránea de la mencionada universidad. Estos posters promovieron también el concepto de utilizar el ZVI en barreras reactivas permeables.

El 30 de noviembre de 1993, Robert Gillham obtiene en Estados Unidos la Patente Nº 5.266.213: "Cleaning Halogenated Contaminants from Groundwater" que presentaba un proceso para tratar compuestos orgánicos clorados o halogenados como ser solventes, PCB y pesticidas en agua subterránea.

Finalmente, en abril de 1995 se llevó a cabo el "Simposio sobre la Remediación de la Contaminación con Metales Cero Valentes", dando lugar posteriormente a numerosas investigaciones y publicaciones, siendo las más comunes aquellas que involucraban la aplicación de ZVI para la remediación de GW contaminada con compuestos orgánicos clorados y ciertos metales pesados. Una revisión completa de las tecnologías que utilizan hierro como material reactivo se ha llevado a cabo por Cundy et al., 2008.

Los primeros estudios de campo de PRB se realizaron en la Base de las Fuerzas Canadienses de Borden, cuyos resultados fueron reportados por Gillham y O'Hannesin en 1994. Esto fue sucedido por una serie de investigaciones. **Una búsqueda rápida en Scopus en diciembre de 2019 de "permeable" +**

“reactive” + “barrier” arrojó más de 1.600 trabajos publicados, siendo el mencionado Dr. Blowes de la Universidad de Waterloo quien mayor cantidad de trabajos al respecto posee, contabilizando un total de 36.

Además de materiales reactivos a base de ZVI, también se han evaluado otros tipos de materiales (112, 114), como ser:

- Materiales orgánicos: carbón activado, hojas, turba, lodos de plantas de tratamiento, aserrín, etc.
- agentes complejantes alcalinotérreos: cal hidratada, sulfato ferroso, entre otros;
- fosfato mineral: apatita o hidroxiapatita biogénica (por ejemplo, hueso de peces);
- zeolitas
- arcillas
- óxidos metálicos
- microorganismos
- polímeros
- membranas poliméricas que contienen hierro

La selección final del medio reactivo a utilizar en una PRB se basa en las siguientes características (34):

- Reactividad
- Estabilidad
- Disponibilidad y Costo
- Performance Hidráulica
- Compatibilidad ambiental
- Método de construcción de la PRB

Actualmente hay varios documentos publicados y reseñas sobre PRB (26, 27, 30, 110, 112, 114-116); sin embargo, la mayoría de ellos se han enfocado en problemas específicos relacionados con las barreras con ZVI como material reactivo.

Tabla 17: Resumen de materiales reactivos aplicados a diferentes contaminantes (26, 116).

Contaminantes	Material Reactivo	Referencia
BTEX	Carbón Activado Granular, Compuestos liberadores de O₂, Compost, turba, aserrín, caucho molido, cáscara y ciclofanos.	Aivalioti et al. (2008), Chen et al. (2011b), Guerin et al. (2002), Kershaw et al. (1997), Kwon et al. (2011), NTUA (2000), Powell et al. (1998), Ranck et al. (2005), Simantiraki et al. (2012), USEPA (2002), Vidic y Pohland (1996), Yeh et al. (2010)
PCE, TCE, DCE, TCA, VC	ZVI, Carbón Activado Granular, H ₂ /Paladio, Zeolitas modificada con surfactante, Zn ⁰ , paja, arena/virutas de madera y neumáticos de goma.	AFCEE (2008), Benner et al. (2002), Chen et al. (2011b), Fennelly y Roberts (1998), Gavaskar et al. (2000), Henry et al. (2003), Lee et al. (2007), Li et al. (1999), NTUA (2000), Öztürk et al. (2012), Tobiszewski y Namieśnik (2012), Vogan et al. (1999)
Fenol	GAC, Zeolita modificada con surfactante	USEPA (2002), Vidic and Pohland (1996)
Nitrobenceno	ZVI	USEPA (1995, 2002), Vidic y Pohland (1996)
PCB, PAHs, DDE, DDT, DDD	Carbón Activado Granular, ZVI	Katz et al. (2006), NTUA (2000), Sayles et al. (1997), USEPA (2002), Yang et al. (2010a)
Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, As, Cr, Hg, etc.	Piedra Caliza, zeolitas, ZVI, carbonilla, apatita, bauxita, alúmina activada, cenizas, escoria, turba, compost, ditionito de sodio, bentonita, oxihidróxidos férricos y quitosano.	Benner et al. (1999, 2002), Cappai et al. (2012), Cheng et al. (1997), Chung et al. (2007), Conca et al. (2002), Gavaskar et al. (2000), Genç-Fuhrman et al. (2005), Kriegman-King y Reinhard (1992), Ludwig et al. (2009), Manios et al. (2003), NTUA (2000), Perić et al. (2004), Seelsaen et al. (2006), USEPA (1995, 2002), Vidic y Pohland (1996), Wilkin y McNeil (2003)
U, Mo, Se, Cs¹³⁷, Sr⁹⁰, Pu, Am	ZVI, Fosfato de huesos carbonizados, hidroxiapatita, caliza, zeolitas, apatita, cascara de nuez, lignito, carbón, óxido de titanio, cloruro férrico y nitrato férrico.	Arey et al. (1999), Chung et al. (2007), Farrell et al. (1999), Gavaskar et al. (2000), ITRC (2005), Misaelides et al. (1995), Morrison y Spangler (1992), Naftz et al. (2002), NTUA (2000), Skinner y Schutte (2006), USEPA (2002), Vidic y Pohland (1996)
Carga orgánica, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	ZVI, aserrín, cascara de nuez, O ₂ /clinoptilolita, astillas de madera, apatita, compost, poliestireno, paja de trigo, madera blanda y arena, marlo de maíz y zeolitas.	Cameron y Schipper (2010), Cheng et al. (1997), Choe et al. (2004), Chung et al. (2007), Gavaskar et al. (2000), Gibert et al. (2008), ITRC (2005), Liao et al. (2003), Nguyen y Tanner (1998), Phillips y Love (1998), Robertson et al. (2000), Skinner y Schutte (2006), USEPA (2002), Vidic y Pohland (1996), Westerhoff y James (2003)
PO₄⁻³	Compuestos liberadores de O₂, ZVI, óxido de hierro, turba/arena y piedra caliza.	Fenton et al. (2009), Gavaskar et al. (2000), James et al. (1992), NTUA (2000), Van-Nooten et al. (2010), Vidic y Pohland (1996)
SO ₄ ⁻²	Piedra Caliza, zeolitas modificadas por surfactantes, Compuestos liberadores de O ₂ , compost y ZVI.	Benner et al. (1999, 2002), Cappai et al. (2012), Conca et al. (2002), Gavaskar et al. (2000), Lapointe et al. (2006), NTUA (2000), Perić et al. (2004), Skinner y Schutte (2006), USEPA (2002), Vidic y Pohland (1996)
Cl⁻	Yeso, ZVI, zeolitas y carbón activado.	Fronczyk et al. (2010)

6.4 Procesos de remoción de contaminantes dentro de la PRB

Una PRB puede actuar a nivel general mediante los siguientes mecanismos de tratamiento (34, 110):

- **Degradación:** a través de reacciones químicas o biológicas se producirá la descomposición o degradación de contaminantes en compuestos menos peligrosos. Las reacciones químicas en su mayoría son del tipo de óxido-reducción y pueden estar involucrados tanto contaminantes inorgánicos como orgánicos, mientras que estos últimos pueden actuar además en reacciones de biodegradación.
- **Precipitación:** inmovilización de los contaminantes dentro de la zona de reacción debido a la formación de especies insolubles. Aplica solamente para contaminantes inorgánicos.
- **Ad/absorción:** inmovilización de contaminantes dentro de la zona de reacción por adsorción o formación de complejos. Puede aplicarse para ambos tipos de contaminantes.

Con frecuencia, el tratamiento del agua subterránea puede involucrar una combinación de estos procesos que no se pueden distinguir individualmente.

Actualmente, los enfoques más utilizados para PRB se pueden agrupar en dos categorías: **barreras reductivas y las barreras de adsorción**. Las barreras reductivas emplean mecanismos que conducen a la reducción del compuesto objetivo, o partes del mismo, para lograr la descomposición o la inmovilización de ese compuesto. Las barreras que utilizan reacciones superficiales que conducen a la inmovilización de los contaminantes objetivo por adsorción, intercambio iónico, coprecipitación, etc., sin alterar el estado del contaminante se denominan habitualmente como barreras de adsorción (114).

Debido a las características de los contaminantes a tratar y al comportamiento de los oxidantes químicos evaluados en la primera parte del trabajo de tesis, se consideró conveniente aplicar una "**barrera permeable de adsorción y reacción**" (PAOB, por sus siglas en inglés) para lograr los objetivos planteados.

6.5 Aplicación de barreras reactivas permeables tipo embudo y compuerta

El esquema seleccionado de construcción de PRB considerado en el presente trabajo de tesis ha sido el de barreras permeables de adsorción y reacción tipo embudo y compuerta (FG-PAOB, por sus siglas en inglés), tal como se puede apreciar en la ilustración presentada a continuación.

El embudo puede ser construido colocando placas (generalmente metálicas) o paredes de lodo (mezcla de suelo y bentonita) de baja permeabilidad. La función del embudo es interceptar el agua subterránea contaminada y conducirla a la zona de tratamiento. La parte inferior del embudo y la zona reactiva deben extenderse como mínimo 0,30 m debajo de la capa de suelo menos permeable sobre la que se apoya la barrera, mientras que la parte superior debe extenderse al menos 0,60 m sobre el nivel freático. El material reactivo, encargado de reducir la concentración de los contaminantes disueltos por debajo de los niveles objetivos de remediación, se coloca dentro de la compuerta (117).

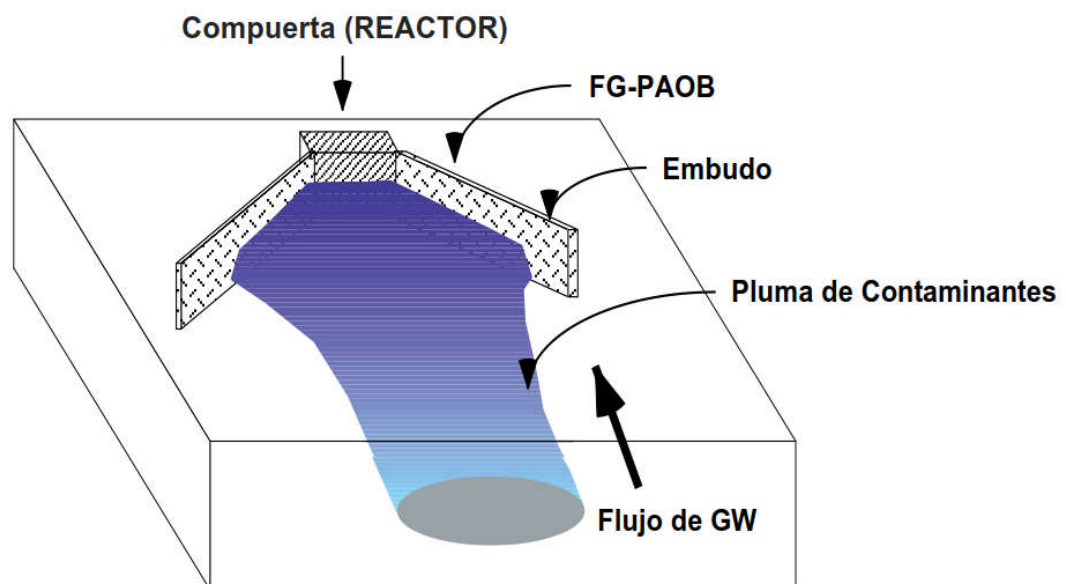


Ilustración 62: Modelo conceptual de una FG-PAOB

Inicialmente es necesario caracterizar el emplazamiento en donde se instalará la FG-PAOB y realizar un **modelado hidrológico** para determinar las propiedades hidrológicas de la zona saturada que influirán en el **volumen del reactor**. Este

modelado permitirá seleccionar la mejor ubicación para la zona reactiva y optimizar la configuración y la orientación que proveerá suficiente captura de GW contaminada. Además se debe realizar una **evaluación geoquímica** para analizar las interacciones que se producirán entre el material reactivo y los constituyentes autóctonos del GW como ser oxígeno disuelto, calcio, especies carbonatadas, entre otros, los que podrían precipitar en la superficie del medio afectando su reactividad (34).

Desde el punto de vista del modelado hidrológico, el desarrollo de la **zona de captura hidráulica** generada por el embudo de la FG-PAOB es un factor importante en el diseño ya que permitirá identificar si existe un riesgo potencial de flujo de contaminantes por debajo o alrededor de la barrera. A su vez, dicho modelado permite definir el tamaño de la sección transversal de la compuerta (área del reactor) y determinar la velocidad de flujo del agua subterránea (v) esperada al ingreso de la compuerta o reactor (118).

En el documento de la US-EPA titulado "Recopilación de modelos de aguas subterráneas" se puede encontrar una descripción completa de los principales modelos de flujo y transporte patentados y no patentados (119). De acuerdo a una revisión realizada por Ijoor (120), los modelos cuyos códigos cumplen con los requerimientos para simulaciones de PRB son los siguientes:

- MODFLOW
- FLOWPATH
- FRAC3DVS
- GROWFLOW
- FUNNEL AND GATE MODEL (FGM)
- FLONET

Siendo MODFLOW el modelo más comúnmente utilizado para simular PRB en combinación con modelos de seguimiento de contaminantes como MODPATH. Con la utilización de estos modelos de agua subterránea podemos (118):

- determinar la ubicación más adecuada para la PRB con respecto a la distribución de la pluma, la hidrogeología del sitio y las características específicas del sitio, como los límites de propiedades y servicios subterráneos;

- evaluar el efecto de las diferencias en las conductividades hidráulicas de la compuerta y el medio saturado de manera tal de no generar un impacto local significativo sobre el nivel freático;
- incorporar los efectos de las fluctuaciones en la velocidad del flujo del agua subterránea y su dirección en el diseño;
- ayudar en la selección de medios y la evaluación del desempeño a largo plazo al especificar el tamaño de partícula requerido y la conductividad hidráulica del medio reactivo con respecto a la conductividad hidráulica del acuífero;
- ensayar escenarios para futuras derivaciones de flujo debido a la reducción de la porosidad resultante de la formación de precipitados. Esto da una indicación de los factores de seguridad necesarios en el diseño;
- ayudar en la planificación de ubicaciones adecuadas de pozos de monitoreo y frecuencias de monitoreo.

Considerando trabajos de campo, **dentro de la compuerta** se pueden utilizar varios enfoques para evaluar el comportamiento hidráulico, incluidas las mediciones de gradientes hidráulicos combinados con datos de conductividad hidráulica, mediciones de flujo in situ, pruebas con trazadores y cambios geoquímicos medidos gradiente arriba y debajo de la PRB; todo ello de manera conjunta con los cálculos del **balance de masa**.

La compuerta deberá tener alta conductividad hidráulica para promover el flujo de agua subterránea a través de ella misma bajo un gradiente hidráulico natural, es por ese motivo, que las barreras se construyen comúnmente con materiales reactivos que tienen una mayor conductividad hidráulica que el suelo de los alrededores (121).

Si bien el enfoque tradicional empleado en la Ingeniería Ambiental actual para la determinación de campo de propiedades hidráulicas es el slug test, en el caso de PRB debe replantearse este enfoque ya que en ocasiones estos métodos varían en sus conclusiones o tienen limitantes relacionadas a su precisión. Por ejemplo, generalmente en el campo es difícil medir las diferencias de nivel de agua a través del escaso espesor de una PRB, que se complica aún más por los bajos gradientes en la PRB debido a que el medio suele ser altamente permeable. Por lo tanto, las pruebas con trazadores son las más aconsejadas para evaluar las características

hidráulicas de las PRB, especialmente cuando el material reactivo no contiene hierro cero valente (122). Schipper et al. emplearon un trazador de bromuro para mostrar la desviación del flujo por debajo de una PRB reductora de nitrato ya que la conductividad hidráulica en el seno de la PRB era más de 100 veces menor que el material circundante (123). Wanner et al. realizaron mediciones de isótopos de Cr y experimentos con múltiples trazadores para confirmar que la mayor parte de una pluma de cromo hexavalente pasaba por una sección de la PRB debido a una permeabilidad irregular de la misma, lo que resultó en una eficacia de tratamiento que varió entre 0 a 23% (124). Las pruebas de trazadores también son útiles para capturar los cambios en el rendimiento hidráulico que pueden ser el resultado de la precipitación mineral o la formación de biopelículas durante toda la escala de tiempo de remediación. Johnson et al. descubrieron, mediante el uso de un trazador de bromuro, que una porción de agua contaminada con sustancias utilizadas para fabricación de explosivos se desviaba cada vez más por debajo de la "compuerta reactiva" con ZVI como relleno. Esto se atribuyó a la precipitación de minerales secundarios como sulfatos, carbonatos, calcio, etc. que reducían la permeabilidad de la puerta y promovían el by-pass de flujo. Es importante destacar que la PRB no había sido introducida en un acuitardo subyacente en este caso (125).

Análogamente, fenómenos similares a los descritos en el párrafo anterior pueden presentarse en un reactor químico. Cuando un reactor se empaqueta con catalizador, el fluido que reacciona casi nunca fluye de manera uniforme a través del reactor. Más bien, suele haber secciones del lecho empacado que ofrecen poca resistencia al flujo, y una porción importante del fluido podría tomar ese camino. Por lo tanto, las moléculas que sigan ese camino no pasarán el mismo tiempo dentro del reactor como aquellas que fluyan a través de las regiones que ofrecen más resistencia al flujo. Es por ello que se dice que existe una **distribución de tiempos de residencia (DTR)** de las moléculas que pasan por el reactor. Sin embargo; la DTR no es una descripción completa de la estructura de un reactor ya que la DTR es única para un reactor dado (32).

Por lo dicho anteriormente, dentro de la PAOB el objetivo más importante del diseño hidráulico es **garantizar que el tiempo de residencia (t_r) dentro del reactor sea suficiente para los procesos físico-químicos requeridos** (118), de modo tal de lograr la reducción de la concentración de los

contaminantes por debajo de los niveles objetivos, tal como se puede observar en la Ilustración 63: Modelo conceptual de FG-PAOB como reactor.

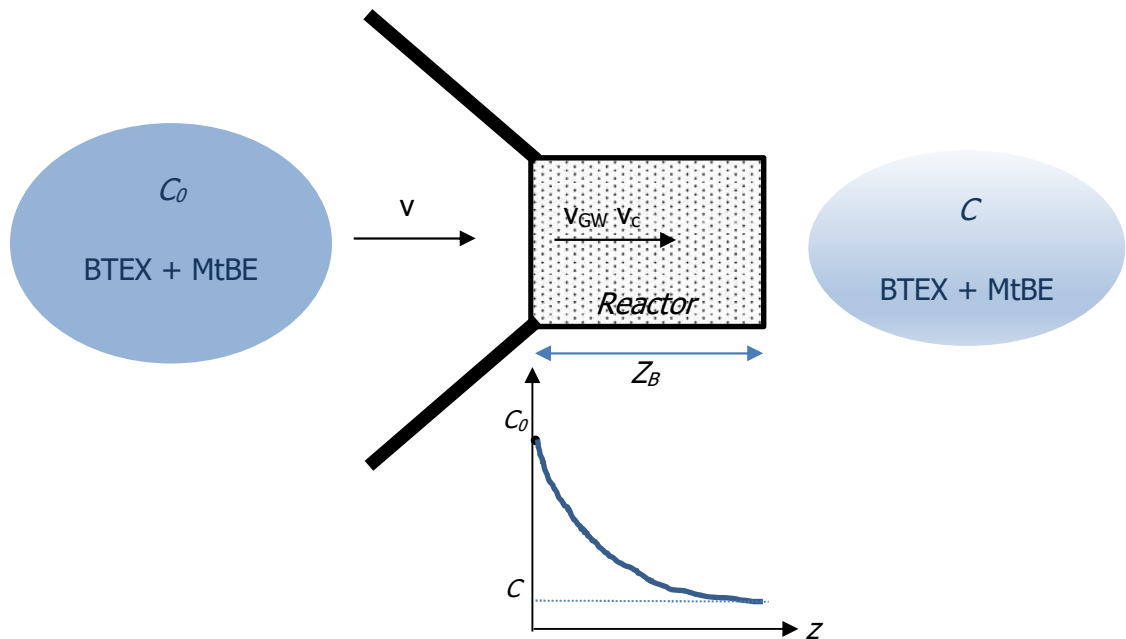


Ilustración 63: Modelo conceptual de FG-PAOB como reactor.

Para un contaminante y material reactivo dado, el tiempo de residencia requerido dentro de la PAOB será una función de las velocidades de adsorción y reacción y sus constantes de equilibrio. Como una barrera es básicamente una celda de flujo continuo, hay un continuo restablecimiento del equilibrio (o al menos la tendencia a restablecer el equilibrio) a medida que el agua subterránea pasa a través de la barrera. Por ejemplo, un material reactivo dado podría alcanzar el equilibrio muy rápidamente con un contaminante, pero si la concentración inicial es alta y la constante de equilibrio es baja, entonces se puede requerir una ruta de flujo larga (lo que se traduce en un espesor de barrera importante) para reducir la concentración de contaminantes a un nivel aceptable. Alternativamente, un material de reacción lenta con un alta constante de equilibrio puede alcanzar una concentración de salida aceptable en un tiempo de residencia relativamente corto, sin alcanzar nunca el equilibrio. Los parámetros físicos del medio reactivo, como ser su conductividad hidráulica, porosidad, entre otros, se podrán variar sistemáticamente para obtener valores de diseño que aseguren concentraciones de contaminantes a la salida de la compuerta por debajo de los niveles regulatorios, para cualquier caso particular.

Como son varios los factores que afectan la velocidad de reacción, el tiempo de retención requerido para tratar el agua subterránea en un sitio particular con un material reactivo específico siempre suele determinarse en un estudio de factibilidad previo (por ejemplo, mediante experimentos en columna).

El enfoque actual para el diseño de barreras reactivas consiste en calcular el espesor mínimo de la PRB a partir de la velocidad de flujo del contaminante dentro de la barrera y el tiempo de residencia requerido (34, 126):

$$Z_B = v_c \cdot t_r \cdot FS \quad (15)$$

donde Z_B es el espesor de la barrera (m), t_r es el tiempo de residencia requerido para que se produzca la adsorción y degradación de los contaminantes, v_c es la velocidad de flujo de los contaminantes dentro de la barrera (m/s) y FS es un factor de seguridad asociado a las heterogeneidades del medio y de la barrera. Si no existiera interacción de los contaminantes con el relleno de la PRB, la v_c será igual a la velocidad del agua subterránea (v_{GW}) dentro de la barrera, la cual se puede expresar a través de la Ley de Darcy corregida para flujo a través de poros (127, 128):

$$v_{GW} = \frac{K \cdot i}{\eta_B} \quad (16)$$

Siendo K la conductividad hidráulica del medio reactivo, i es el gradiente hidráulico en la PRB; y η_B es la porosidad eficaz del medio reactivo. Inicialmente, podríamos plantear una ecuación para determinar el Z_B sin tener en cuenta las interacciones que sufrirán los contaminantes con el relleno.

$$Z_B = \frac{K \cdot i}{\eta_B} \cdot t_r \cdot FS \quad (17)$$

En los capítulos posteriores, se propone profundizar el enfoque tradicional de esta tecnología, concibiendo el diseño de la compuerta como un reactor químico que opera en el medio saturado. Esto se llevará a cabo a través del análisis de un conjunto de ecuaciones que representan los fenómenos físico-químicos que ocurren dentro del reactor. De esta forma, se podrá llevar a cabo el planteo de diversos escenarios que permitan el tratamiento de GW contaminadas con BTEX y MtBE hasta alcanzar los valores legales pertinentes.

Capítulo 7: Desarrollo del relleno de la PRB para BTEX y MtBE

7.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, los BTEX y MtBE son los compuestos orgánicos de mayor solubilidad comparados con el resto de los compuestos que constituyen una nafta o un gasoil. Es por ello que suelen migrar en agua subterránea con mayor velocidad y generar plumas de fase disuelta de tamaños importantes. Por este motivo que resulta altamente favorable dotar a la barrera reactiva permeable de la capacidad de adsorber a los contaminantes para evitar que un mayor volumen del recurso hídrico sea afectado desde que se generó el impacto al GW o durante la tarea de remediación. Esto cumple con el nuevo paradigma de sistemas sustentables de remediación de aguas subterráneas mencionado en el Capítulo 1.

Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas y efluentes líquidos, siendo una de las mejores técnicas disponibles en base al conocimiento científico actual (129).

Las barreras de adsorción utilizan mecanismos de retención que conducen a la fijación de los contaminantes objetivos a la matriz del material reactivo. En este contexto, el término barrera de adsorción generalmente describe cualquier tipo de barrera donde el proceso de eliminación no destruye al contaminante. Los procesos pueden incluir adsorción de superficie, intercambio iónico, complejación superficial, precipitación y coprecipitación. La manera y la fuerza con que se fijan los contaminantes es de gran importancia con respecto a la posibilidad de liberación de los mismos, y está fuertemente influenciada por parámetros geoquímicos como la concentración, solubilidad, especiación de los contaminantes y las condiciones de pH y Eh del medio. El grado de adsorción se rige principalmente por la cantidad de área de superficie específica del adsorbente. El intercambio de iones se rige por la capacidad de intercambio catiónico o la capacidad de intercambio aniónico del adsorbente, según corresponda. Los procesos de precipitación se pueden usar para inmovilizar metales pesados en forma de carbonatos, fosfatos, hidróxidos o sulfuros (114).

Una vez seleccionado el material adsorbente y su medio de soporte, se verifica que tanto la concentración máxima que puede adsorberse, así como el tiempo en que se saturará la barrera, garanticen que la concentración de los contaminantes a la salida de la misma se reduzca a los niveles deseados, el cual suele estar definido por los valores permitidos por la legislación. Por este motivo, un parámetro clave para caracterizar el relleno que conforma una barrera de este tipo es la capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos, ya que definirá la cantidad de adsorbente necesaria para la construcción de la barrera.

Otro parámetro importante es la estabilidad estructural del relleno de la PRB de manera tal que la compresión ejercida por la columna de material y de agua, no modifique su forma y, por consiguiente, el comportamiento hidráulico de la PRB que pueda traer aparejado alguno de los problemas observados en ensayos de campo mencionados en el Capítulo 6.

Como punto de partida, se llevaron a cabo una serie de ensayos para analizar el comportamiento de cada uno de los compuestos necesarios para construir la barrera, como así también los materiales que serán necesarios para conferirle estabilidad estructural a la misma.

La adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos desde la fase acuosa generalmente se incrementa a medida que disminuye la solubilidad de dichos compuestos o aumenta el contenido de carbono orgánico en los sólidos del acuífero (2, 130). Los procesos de adsorción que conducen a la inmovilización de contaminantes pueden resumirse mediante el **coeficiente de retardo (R)** el cual se deduce de la relación entre las concentración adsorbida y disuelta del contaminante (2, 114).

$$R = \frac{v_{GW}}{v_c} = 1 + \frac{\rho_B}{\eta_B} \frac{\partial f(c)}{\partial c} \quad (18)$$

donde v_c es la velocidad del contaminante, v_{GW} es la velocidad del agua subterránea, ρ_B es densidad aparente y η_B es la porosidad eficaz del medio reactivo, c es la concentración del contaminante en solución y $f(c)$ es una función que expresa la relación (lineal o no) entre las concentraciones adsorbida y disuelta del contaminante (es decir, que $\frac{\partial f(c)}{\partial c}$ puede ser la pendiente de una isoterma de adsorción).

Para aquellos casos en que la cantidad de soluto adsorbido no dependa de la concentración y, por lo tanto, su remoción se encuentra representada mediante un modelo de isoterma lineal, Doménico et al. (128) definieron el retardo en la velocidad de migración de los contaminantes en función del coeficiente de distribución K_d de la siguiente manera:

$$R = 1 + \frac{\rho_B}{\eta_B} \cdot K_d \quad (19)$$

Siendo K_d la relación entre la concentración de los contaminantes en la fase sólida (C_s) y la fase líquida (C_l), es decir, la constante de equilibrio del sistema sólido-líquido:

$$K_d = \left(\frac{C_s}{C_l} \right)_{eq} \quad (20)$$

Por lo tanto, si existe interacción entre los contaminantes y el relleno de la barrera, la ecuación (17) del espesor de la barrera corregido por retardo (Z_B^{Ret}) puede describirse empleando la siguiente expresión:

$$Z_B^{Ret} = \frac{K \cdot i}{R} \cdot t_r \cdot FS \quad (21)$$

Reemplazando R por la expresión de la ecuación (19):

$$Z_B^{Ret} = \frac{\frac{K \cdot i}{\eta_B}}{\left(1 + \frac{\rho_B}{\eta_B} \cdot K_d \right)} \cdot t_r \cdot FS \quad (22)$$

Multiplicando y dividiendo ambos miembros por η_B , resulta:

$$Z_B^{Ret} = \frac{K \cdot i}{(\eta_B + \rho_B \cdot K_d)} \cdot t_r \cdot FS \quad (23)$$

La ecuación 22, utilizada en la mayoría de la bibliografía consultada, parte del supuesto de que los equilibrios de adsorción pueden ajustarse mediante un modelo de isoterma lineal, por lo que será necesario desarrollar posteriormente un completo estudio del comportamiento del relleno de la barrera de manera tal de ajustar el coeficiente de retardo según corresponda. Dicho estudio se presenta en el Capítulo 9.

Si bien existen muchos materiales que pueden adsorber contaminantes disueltos, y por lo tanto retardar su movimiento con respecto al del agua subterránea, la eficacia de los mecanismos de inmovilización en términos de su capacidad de adsorción, selectividad, cinética de reacción y fuerza de unión es de gran importancia. Los contaminantes objetivos deben ser fijados al material reactivo de manera tal que no sean liberados al agua subterránea nuevamente. Los materiales reactivos también deben estar disponibles en una forma que garanticen una permeabilidad hidráulica suficientemente alta y que muestren un comportamiento amigable con el medio ambiente.

Se decidió entonces que el relleno a ser empleado en la PRB fuera en forma de pellets de manera tal de poder manipular las propiedades del mismo según fuera necesario. Para la conformación de los pellets se llevaron cabo varios ensayos para determinar el tipo y cantidad de:

- material adsorbente,
- ligante,
- material inerte o agregado (que permita que se genere una mezcla uniforme al agregar agua a todos estos componentes, y que fragüe posteriormente. A su vez puede actuar como regulador de la porosidad del pellet)

Además de la composición de todos ellos en la mezcla final, se tuvo en cuenta también:

- el precio y la disponibilidad comercial,
- la estabilidad estructural del pellet, y
- la facilidad en la producción de pellets por extrusión.

Estos pellets contendrán a los oxidantes estudiados de manera tal de lograr la regeneración química del adsorbente y aumentar el tiempo de vida y capacidad de tratamiento de la PRB.

7.2 Selección del adsorbente

Tres tipos de adsorbentes disponibles comercialmente merecen consideración en el tratamiento de agua contaminada: zeolitas, adsorbentes poliméricos sintéticos y carbón activado. La mayoría de los carbones activados tienen una amplia gama

de tamaños de poros y pueden alojar moléculas orgánicas grandes como la materia orgánica natural y compuestos orgánicos sintéticos como pesticidas, solventes y combustibles. Los adsorbentes poliméricos sintéticos generalmente tienen sólo microporos, lo que les impide adsorber la NOM. Las zeolitas (aluminosilicatos con proporciones variables de Al y Si) tienden a tener poros muy pequeños, lo que excluirá algunos compuestos orgánicos. Las resinas poliméricas sintéticas, las zeolitas y la alúmina activada se han utilizado en aplicaciones de tratamiento de agua, pero el carbón activado es el adsorbente más comúnmente usado porque es menos costoso que las demás alternativas (131).

En estudios realizados por distintos autores se ha encontrado que la adsorción en carbón activado (AC, por sus siglas en inglés) es un proceso eficiente para remover de solución acuosa numerosos compuestos orgánicos resistentes a la biodegradación. El carbón activado es actualmente el adsorbente empleado con mayor frecuencia en el tratamiento de aguas debido principalmente a que es poco específico (132). La US-EPA citó la adsorción en carbón activado como una de las mejores tecnologías de control ambiental disponibles (133).

La estructura del carbón activado consiste en pequeños cristales con una estructura de grafito fuertemente perturbada. En el grafito, los átomos de carbono están ubicados en capas y están conectados por enlaces covalentes (hibridación sp^2). El grafito posee un sistema de electrones π deslocalizados que es capaz de interactuar con estructuras aromáticas de las moléculas de adsorbato. Estos pequeños cristales de grafito están aleatoriamente orientados e interconectados por enlaces cruzados de carbono y los huecos generados producen microporos de forma irregular dentro del AC (134).

A continuación, se enumeran algunas tendencias generales en la adsorción con carbón activado (134):

- La adsorción aumenta al aumentar la superficie interna (aumentando el volumen de microporos) del adsorbente.
- La adsorción aumenta al aumentar el tamaño de la molécula de los adsorbatos, siempre que ninguna exclusión de tamaño impida que las moléculas de adsorbato entren en el sistema de poros.

- La adsorción disminuye al aumentar la temperatura porque la adsorción (física) es un proceso exotérmico.
- La capacidad de las sustancias orgánicas de adsorberse sobre el carbón activado aumenta con la disminución de la polaridad (solubilidad, hidrofiliidad) del adsorbato.
- Los compuestos aromáticos son mejor adsorbidos que los compuestos alifáticos de tamaño comparable.
- En los sistemas con múltiples compuestos, tiene lugar la adsorción competitiva de los mismos, dando como resultado una menor adsorción de un determinado compuesto en comparación con la que se produciría en una solución en que dicho compuesto es el único soluto.

Factores tales como la naturaleza de las materias primas, el método de activación, el agente activador y las condiciones del proceso de activación afectan las características texturales y químicas del AC (135).

A continuación, se presentan valores típicos de las características físicas de los AC (136):

Tabla 18: Características físicas típicas del carbón activado

Porosidad	Área Superficial (m ² /g)	Densidad de partícula (g/cm ³)	Densidad aparente seca (g/cm ³)		Diámetro de partícula promedio (mm)	
			AC granular	AC en polvo	AC granular	AC en polvo
0,5-0,8	500-1200	0,60-0,85	0,30-0,65	0,20-0,75	0,6-3	0,01-0,03

Los AC generalmente se producen por dos métodos: activación física y química. La activación física incluye la carbonización del precursor en una atmósfera inerte y la activación del carbón resultante por un agente de activación como vapor, CO₂ o aire. La etapa de carbonización consiste en un procedimiento de pirólisis, en el que se liberan compuestos volátiles debido a varias reacciones complejas, rivales y consecutivas que conducen al logro de carbono fijo en una atmósfera inerte y en un rango de temperaturas de 400-500 °C. En el segundo paso del proceso de activación física, el precursor se coloca bajo un tratamiento térmico a altas temperaturas de 700 a 1100 °C en presencia de agentes oxidantes, como CO₂, vapor de agua, aire o una mezcla de ellos.

En la activación química, el precursor se mezcla con una cierta cantidad de agentes activos como KOH y NaOH, H₃PO₄ y ZnCl₂, que conducen al desarrollo de estructuras porosas en el material. Entre los diversos agentes deshidratantes utilizados para la activación química, el ácido fosfórico se prefiere debido a un menor impacto ambiental y por cuestiones económicas (137).

Dicho de otra manera, son dos las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias orgánicas y baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien la porosidad y distribución de tamaño de poros también juegan un papel importante.

Una vez que el AC está saturado con el contaminante, se puede regenerar y volver a poner en servicio, o se lo reemplaza con AC nuevo y se desecha como un residuo sólido. Recordemos que los mayores costos de tratamiento de GW por PRB se deben a la instalación de la misma, por este motivo se evita la opción de tener que reemplazar el AC (138). De esta manera se persigue como objetivo “transformar los contaminantes adsorbidos en subproductos menos tóxicos, restablecer la capacidad de adsorción del AC para los BTEX y MtBE, aumentar la vida útil del AC y reducir los costos de la regeneración de AC utilizado en la PRB”.

Optimizar la capacidad de adsorción es otro objetivo importante para la economía de todo proceso (133). Si bien existe AC comercial específico para la utilización en el tratamiento de aguas se decidió escoger un carbón activado de origen local que se encuentre disponible en el mercado y a costos accesibles. La intención inicial fue utilizar un AC obtenido de fuentes renovables y de origen local, como el que producía Cotagro Cooperativa Agropecuaria Limitada de General Cabrera, provincia de Córdoba. Dicha empresa producía AC denominado ECOT a partir de cáscara de maní; sin embargo, debido al aumento de los costos de los insumos, dicha planta dejó de producir en el año 2013. Si bien inicialmente se hicieron ensayos con este AC, luego tuvo que ser descartado. Por este motivo, se decidió emplear AC de fuentes no renovables adquirido a un proveedor de insumos químicos mayorista de Córdoba.

Para los ensayos se utilizó un carbón activado de origen nacional cuyas escasas especificaciones del proveedor fueron:

1. Materia prima: vegetal, de maderas duras, como por ejemplo *Schinopsis balansae* (quebracho colorado).
2. Humedad: no mayor a 4%
3. Índice de Yodo: entre 650 y 700 (parámetro relacionado con el área superficial)
4. Densidad aparente: 0,35 a 0,40
5. Adsorción de melazas: 4 %
6. Tamaño de partícula: entre mallas 180 y 325
7. Área superficial: máximo 600 m²

Se ensayó este AC en polvo y granular, siendo el primero el más adecuado para la conformación de los pellets debido que en el segundo caso se producía desgranamiento.

7.3 Selección del ligante

Una vez definido el material adsorbente a ser empleado, se llevaron cabo ensayos para determinar el tipo de ligante (orgánico o cementicio), el uso de un inerte que puede influir en la porosidad (caolín o arena) y la proporción de todos ellos en la mezcla final.

Inicialmente, se ensayó el AC y un ligante orgánico como lo es la Goma Guar (GG). Se realizaron 8 combinaciones volumétricas (tomando como referencia el volumen de una cuchara dosificadora) de AC y GG teniendo en cuenta la cantidad de agua empleada para la mezcla:

1. Muestra I: se agregaron 2 cucharadas de AC, 1 cucharada de GG y 5 ml de agua destilada.
2. Muestra II: se agregaron 1 cucharada de AC, 2 cucharadas de GG y 10 ml de agua destilada.
3. Muestra III: se agregaron 1 cucharada de cada uno (AC y GG) y 10 ml de agua destilada.
4. Muestra IV: se agregaron 2 cucharada de AC, 1 cucharada de GG y 10 ml de agua destilada.
5. Muestra V: se agregaron 1 cucharada de AC, 2 cucharada de GG y 5 ml de agua destilada.

6. Muestra VI: se agregaron 2 cucharada de AC, 1/4 de cuchara de GG y 5 ml de agua destilada (estas proporciones no lograron mantener la estructura de la mezcla).
7. Muestra VII: se agregaron 2 cucharadas de AC, 1/4 de cuchara de GG y 10 ml de agua destilada.
8. Muestra VIII: se agregaron 2 cucharadas de AC, 1/2 cucharada de GG y 10 ml de agua destilada.

De todas las muestras generadas, se encontró que la Muestra VIII produjo un sólido más compacto que el resto, el cual permitía un fácil manejo en el extrusor.



Ilustración 64: Muestras de CA y GG como ligante

Luego, se colocaron las 7 muestras en agua para evaluar la estabilidad estructural de las mismas en función del tiempo.



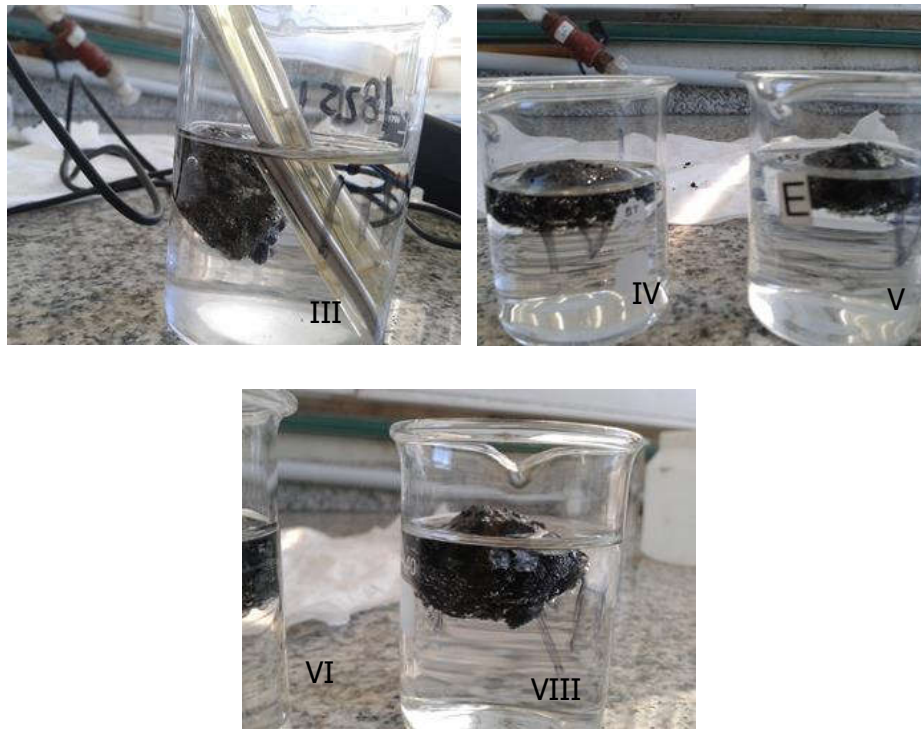


Ilustración 65: Ensayo de estabilidad en agua de CA y GG al cabo de 1 día.

Ninguna de las muestras generadas con el sistema AC-GG mostró estabilidad estructural al ser colocadas en agua. A su vez, si se empleaba algún tipo de inerte para aumentar la porosidad del pellet (como ser arena), la resistencia estructural del sólido se reducía cuando era sumergido en agua.

La siguiente alternativa analizada fue el empleo de un ligante cementicio (LC) en reemplazo de GG, junto a la utilización de caolín (arcilla) o arena gruesa (de entre 0,5 a 1,5 mm de tamaño de grano) como material regulador de la porosidad o inerte. Un trabajo similar a este fue realizado por Liang y colaboradores (139).

Se llevaron a cabo 4 ensayos para evaluar las proporciones de cada uno de los ingredientes de la mezcla (AC:LC:Caolín o Arena). Los pellets a base de caolín mostraron un mejor comportamiento en cuanto a su resistencia a la compresión manual, dureza, estabilidad estructural durante el contacto con agua y compactación cuando se empleó una relación volumétrica 5:5:2 (relación en peso 1:2:1). Para las relaciones ensayadas, los pellets con arena no lograron mantener su integridad en agua al cabo de 72 horas tal como se puede apreciar en las siguientes fotografías:

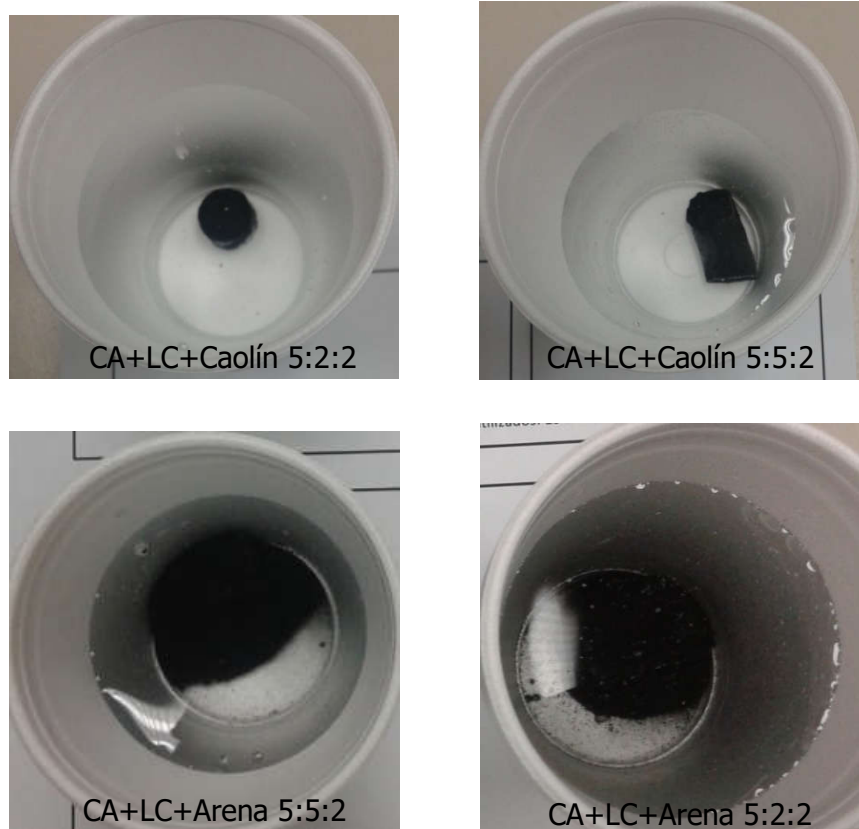


Ilustración 66: Ensayo de estabilidad en agua de CA y LC al cabo de 14 días.

En todos los casos, la cantidad de agua empleada en la mezcla fue la mínima necesaria para una correcta cohesión de los materiales sólidos. Esto se realizó con el objetivo de evitar la descomposición de los oxidantes químicos que se emplearán en la fabricación del relleno.

Por último, se detectó que si los pellets generados por extrusión se secaban en estufa (secado rápido), los mismos se fragilizaban al quedar atrapada humedad en su interior. Este fenómeno no se presentó cuando los pellets se dejaron secar dentro de un desecador en presencia de sílica gel durante 24 horas a temperatura ambiente (secado lento).

7.3 Conformación de pellets y liberación de oxidantes

Los pellets se fabricaron empleando un extrusor manual (como se puede observar en la Ilustración 67) del cual no se tiene registro de la energía impartida durante la operación. Se obtuvieron pellets de dos formas geométricas diferentes: tetrahedro y cilindro (Ilustración 68). En ambos casos, el tamaño aproximado fue de 0,6-0,8 cm de lado o diámetro, según corresponda. Por lo

tanto, desde el punto de vista granulométrico, el relleno desarrollado se asemeja a una grava fina (0,4 a 0,8 cm) según el tamaño de partícula. Según Morris et al. (1967) la conductividad hidráulica de este tipo de material puede encontrarse en el rango de 0,003 a 3 cm/s (140).



Ilustración 67: Extrusor manual utilizado.



Ilustración 68: Pellets 5:5:2 AC:LC:Caolín.

Al momento de llevar a cabo el agregado de los oxidantes sólidos a la mezcla definida en el punto anterior, se observó que si los oxidantes se ponían en contacto inicialmente con el AC se producía un aumento de temperatura que se percibía al tacto. Por este motivo, la adición de oxidantes se realizó a la mezcla del Caolín con el ligante cementicio con el menor agregado de agua posible; posteriormente se agregó el AC y se llevó la mezcla al extrusor manual.

Las cantidades de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}$ a agregar en los pellets dependerán de dos factores: la masa total de BTEX y MtBE que quedará retenida en la barrera, y

la tasa de liberación de oxidantes desde los pellets. El primer factor resultará de la caracterización de la pluma de contaminantes que se quiera tratar, a partir de la cual se podrá calcular la masa total de cada compuesto que será necesario degradar. Recordemos que los ensayos de oxidación presentados en el Capítulo 5 se llevaron a cabo empleando una relación molar 100:100:1 de $S_2O_8^{2-}$: FeO_4^{2-} :(BTEX+MtBE); sin embargo, esto no quiere decir que no pueda emplearse una relación molar menor con un esperado aumento de los tiempos de tratamiento. Por lo tanto, si ante un cierto escenario de contaminación las cantidades demandadas de cada oxidante resultan elevadas considerando la relación molar anterior, podrá llevarse a cabo ensayos similares al del Capítulo 5 que permitan optimizar las cantidades de cada oxidante en función de los tiempos de degradación requeridos.

En lo que respecta a la tasa de liberación de oxidantes, la misma será función de la cantidad de persulfato y ferrato presente en los pellets, que a su vez dependerá de la masa de compuestos orgánicos a tratar. Esto quiere decir, que este ensayo se debería realizar ad hoc una vez definido el escenario de contaminación en los cuales se quiere implementar el sistema de remediación. Para evaluar dicha tasa de liberación, se definió un escenario probable de contaminación con el cual se estimó la carga de oxidantes en los pellets. Experimentalmente, este ensayo consistió en colocar un pellet dentro de cada uno de 6 viales de 12 ml que contenían agua destilada. Este ensayo se realizó por triplicado, analizando la concentración en agua a diferentes tiempos de: $S_2O_8^{2-}$ mediante el método iodométrico presentado en el Capítulo 3.5.1.5.; FeO_4^{2-} por espectroscopia visible (absorción a 505 nm de longitud de onda), hierro (Fe) por Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrómetro de Emisión Óptica (IPC-OES), y sulfatos por cromatografía iónica con detector de conductividad (IC). Los pellets utilizados se fabricaron empleando una cantidad de cada oxidante equivalente al 10% en peso de la masa total.

En el caso de la concentración de sulfatos en agua, no fue posible discernir entre el aporte proveniente de la descomposición del persulfato de sodio y del ligante cementicio. Por este motivo, dichos resultados fueron descartados.

El análisis por ICP-OES se llevó a cabo sobre muestras de agua filtrada con filtro de jeringa de nylon de 0,45 μm de tamaño de poro; por lo tanto, la

concentración de hierro determinada se infiere que pertenece solamente a la fracción que se encuentra disuelta. Al finalizar el ensayo no se observó precipitado de alguna especie de Fe en los viales.

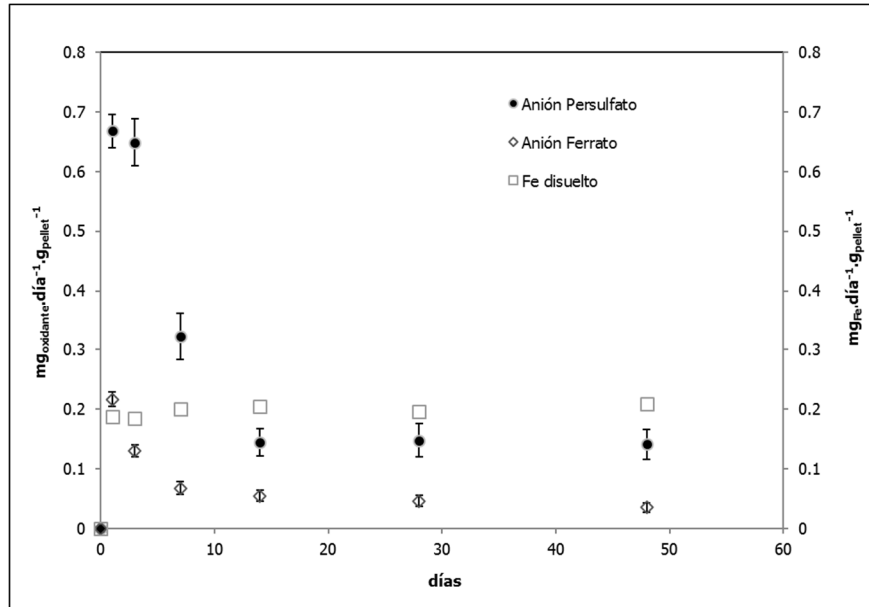


Ilustración 69: Tasa de liberación de oxidantes al agua.

Los resultados obtenidos señalan un aumento significativo en la tasa de liberación de cada oxidante a partir del primer día de ensayo que luego cae rápidamente a partir del segundo día en el caso del ferrato, mientras que un comportamiento similar del persulfato fue observado luego de 7 días de iniciado el ensayo. Este descenso se mantuvo hasta que, a partir de los 14 días, la tasa de liberación se estabilizó y se mantuvo relativamente constante hasta finalizar el ensayo (48 días).

7.4 Conclusiones

En el capítulo anterior se estableció que la tecnología de remediación adoptada para el tratamiento de agua subterránea contaminada con BTEX y MtBE fue la de una barrera permeable de adsorción y reacción, con un diseño de embudo y compuerta (FG-PAOB). Por lo tanto, en este capítulo se definieron los criterios a considerar en el desarrollo del relleno de la misma. A saber:

- Alta reactividad (adsorción y reacción): para que el tiempo de residencia del GW dentro de la PRB requerido sea bajo y mantener así el espesor de la barrera dentro de límites aceptables.
- Estabilidad química: se espera que el material permanezca activo durante largos períodos de tiempo debido a los costos asociados a su reemplazo.
- Disponibilidad y costo: la cantidad de material de relleno requerido para la construcción de la barrera puede ser grande y, por lo tanto, es esencial que los materiales seleccionados se encuentren fácilmente en el mercado y a precios accesibles.
- Estabilidad estructural y forma: la conductividad hidráulica del relleno depende de su distribución de tamaño de partícula, y debe ser mayor o igual a la del suelo circundante, por lo que debe determinarse un tamaño de partícula y forma óptima que proporcione la permeabilidad adecuada que permanezca inalterada durante la vida útil de la barrera.
- Compatibilidad ambiental: es importante que los medios reactivos no formen subproductos indeseados con el contaminante y no se disuelvan ni liberen ninguna sustancia indeseable y, por lo tanto, se conviertan en una nueva fuente de contaminación.
- Seguridad: el manejo del material no debe generar ningún riesgo significativo para la salud de los trabajadores durante la instalación y seguimiento de la PRB.

Por todo lo mencionado, se decidió que el material de relleno fuera en forma de pellets con capacidad de adsorber a los contaminantes y degradarlos sin necesidad de reemplazar el relleno durante la vida útil de la barrera. Para la conformación de los pellets se llevaron cabo varios ensayos para identificar y establecer la cantidad del material adsorbente, el tipo de ligante (orgánico o

cementicio), el regulador de porosidad (arena o caolín) y la composición de todos ellos en la mezcla final, concluyendo que:

- El material adsorbente elegido fue un AC de origen vegetal (quebracho colorado) producido en el país. Se decidió utilizar AC por ser el adsorbente más empleado en la actualidad para el tratamiento de aguas y porque los compuestos aromáticos se adsorben mejor que los compuestos alifáticos de tamaño comparable.
- En el caso del ligante, se ensayó Goma Guar y una mezcla adhesiva plástica a base de cemento, siendo la segunda la seleccionada finalmente por mostrar mejor comportamiento estructural en el medio acuoso.
- La cantidad de agua a utilizar debe ser la mínima necesaria para permitir la cohesión de los materiales.

Por último, los ensayos de preparación de pellets por extrusión permitieron establecer que:

- los mismos logran las propiedades deseadas cuando se los fabrica empleando una relación volumétrica 5:5:2 (relación en peso 1:2:1) de AC, cemento y caolín; respectivamente.
- el tipo de secado influye en la resistencia física de los pellets. En este caso se comparó secado en estufa (secado rápido) vs secado por 24 horas a RT dentro de un desecador (secado lento); observándose que en el segundo caso se consigue la disminución de humedad deseada disminuyendo la fragilidad del pellet.
- la carga de oxidantes dependerá de dos factores: la masa de BTEX y MtBE que quedará retenida en la barrera y la tasa de liberación de oxidantes desde los pellets que permita la degradación de los compuestos orgánicos adsorbidos. Sin embargo, ambos factores son dependientes, por lo que deberán llevarse a cabo ensayos ad hoc para definir estas variables de acuerdo al sitio que se quiera remediar. Ensayos iniciales con una concentración del 10% en peso de cada oxidante con respecto a la masa total del pellet señalaron que la tasa de liberación de los mismos en el medio acuoso se mantiene por al menos 48 días, presentando un máximo al primer día de operación.

Capítulo 8: Caracterización física del medio reactivo o pellet

8.1 Determinación del área superficial interna y distribución de poros

En el capítulo 7 se explicaron las razones por la que se seleccionó AC como adsorbente de los BTEX y MtBE, siendo la porosidad y sus propiedades relacionadas, como el área superficial, el volumen y la distribución de tamaños de poros y la presencia de grupos funcionales en las superficies de los mismos, las que desempeñan un papel importante en las capacidades de adsorción de los carbones activados (137). También se mencionó que la capacidad de adsorción aumenta al aumentar la relación superficie/volumen (aumentando el volumen total de poros) del adsorbente.

De acuerdo a la clasificación de la Unión internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC), los poros de los adsorbentes se clasifican en tres tipos teniendo en cuenta el proceso que tiene lugar en cada uno de ellos y el tamaño del poro. De esta manera, los distintos tamaños de poro se clasifican según los mecanismos de absorción en (131):

- Microporos: son los poros con tamaños menores a 2 nm. A su vez se los puede clasificar en súper microporos (cuando el tamaño abarca entre 0,7 y 2 nm) y ultra microporos (cuando el tamaño es inferior a 0,7 nanómetros). Su llenado se produce por absorción debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción de las paredes del poro,
- Mesoporos: su diámetro se encuentra entre los 2 y 50 nm y su llenado tiene lugar por condensación capilar,
- Macroporos: tienen un diámetro superior a los 50 nm y su llenado se asocia a la condensación líquida de los vapores.

Los macroporos y los mesoporos son principalmente relevantes para la transferencia de masa en el interior de las partículas adsorbentes, mientras que el volumen de microporos determina principalmente el tamaño de la superficie interna y, por lo tanto, la capacidad adsorbente (134).

Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será la capacidad de retención del adsorbato. Por ello, los sólidos que se emplean mayoritariamente son sólidos porosos (carbón activado, zeolitas, etc.) y el cálculo de la superficie específica de los materiales adsorbentes es una de las características texturales más importantes a determinar.

En este sentido, se llevó a cabo la determinación de las características texturales como área superficial y volumen de poros de los pellets utilizados como relleno de la barrera, mediante el ensayo de cantidad de gas de N_2 adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas, lo cual se conoce como isoterma de adsorción de gases.

Brunauer et al. (141, 142) planteó en 1940 que la forma de la curva de adsorción de gases obtenida podría describir los fenómenos que pueden estar involucrados en la adsorción física de gases: adsorción monomolecular, adsorción multimolecular y condensación en poros o capilares. Para facilitar la comparación de las isotermas, es preferible graficarlas en términos de presiones relativas (P/P_0), donde P_0 es la presión de vapor de saturación. Esto también tiene la ventaja de dar una escala de 0 a 1 para todos los gases. Brunauer, Deming, Deming y Teller han citado y discutido distintos tipos de isotermas de fisisorción, las cuales se muestran a continuación, siendo los tipos I y II los más comunes, mientras que las demás se obtienen en circunstancias especiales (143).

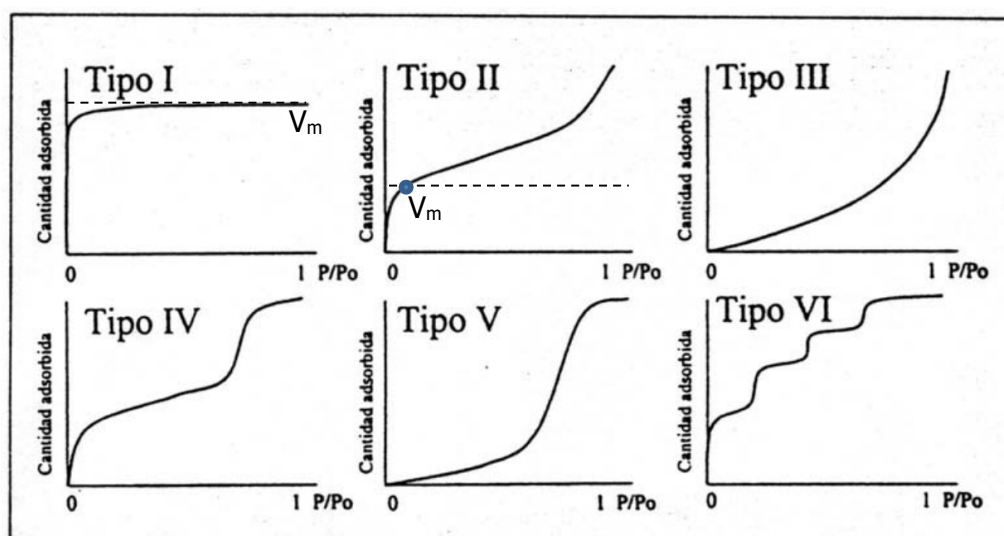


Ilustración 70: Tipos de isotermas de adsorción – desorción de gases

- La isoterma **tipo I** se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de los sólidos microporosos. En ella la cantidad de moléculas adsorbidas aumenta a medida que lo hace la presión hasta llegar a un máximo en donde se mantiene constante. El adsorbato forma una monocapa siendo V_m el volumen de la monocapa.
- La isoterma **tipo II** es característica de sólidos macroporosos. Aquí, inicialmente las moléculas son adsorbidas hasta llegar a una saturación momentánea (formación de la monocapa, V_m) y luego continúa el proceso de adsorción a medida que aumenta la presión (formación de multicapas).
- La isoterma **tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja y el proceso se asemeja a la isoterma tipo II.
- La isoterma **tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma **tipo V**, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma **tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

El área superficial (S_{BET}) de los pellets preparados se estimó mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). La idea central del método BET es que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. En el Anexo I se encuentra una descripción completa de la técnica analítica.

El volumen de microporos (V_{UP}) se obtuvo utilizando el método de Dubinin-Radushkevich y el volumen total de poros (V_{TP}) por el método de la Regla de Gurvich.

Los ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Sólidos Porosos (LabSoP), a cargo del Dr. Karim Sapag, perteneciente a la Universidad Nacional de San Luis. El equipo utilizado fue un sistema de determinación de porosimetría y área superficial acelerada marca Micromeritics, modelo ASAP 2000.

Previo al análisis, las muestras se desgasificaron a una temperatura de 150 °C, durante 12 horas. El análisis se realizó por duplicado mostrando una excelente homogeneidad de las mismas.

En las figuras que se presentan a continuación, se observan las isothermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K (la cantidad adsorbida está expresada en mmol/g y en cm³ (STP)/g).

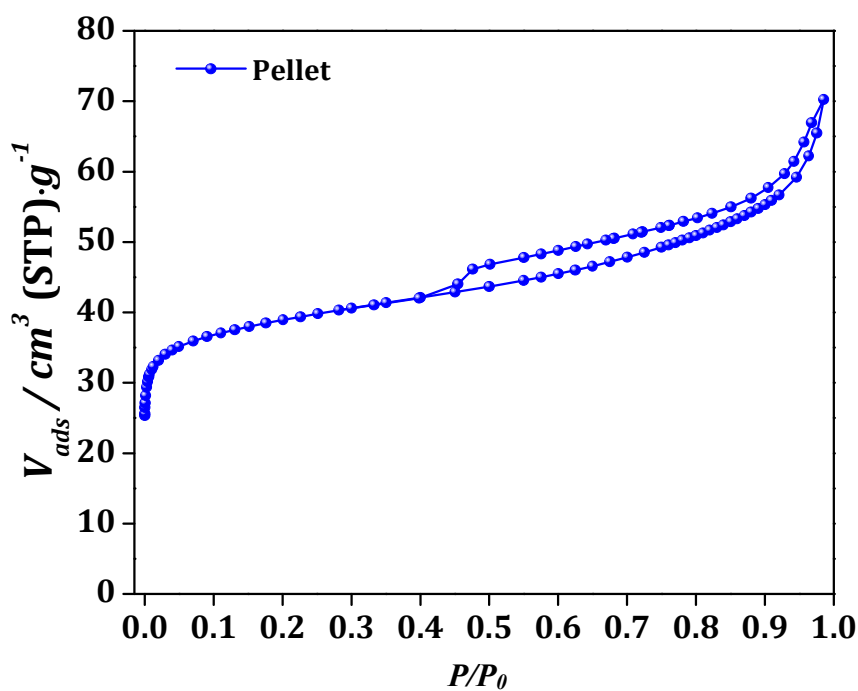
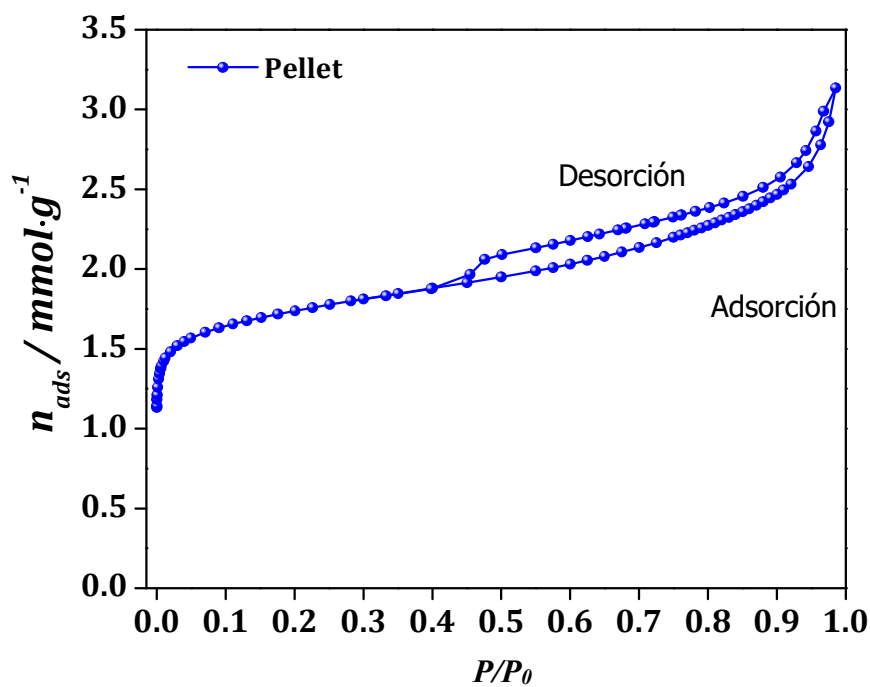


Ilustración 71: Isothermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K del pellet

En la Ilustración 71 se observa una isoterma con bucle de histéresis indicando la presencia de mesoporos (poros entre 2 y 50 nm). De acuerdo a los cálculos realizados y mostrados en la Tabla 19, se puede decir que el material analizado también tiene una contribución de microporos (poros menores a 2 nm). Por otro lado, en la distribución de tamaño de poros (PSD, por sus siglas en inglés) mostrada en la Ilustración 72, se observa también la presencia de mesoporos, tanto de mesoporos pequeños como de mesoporos grandes.

La PSD se obtuvo mediante el método microscópico QSDFT (Quenched Solid State Functional Theory), usando la rama de adsorción, mediante el kernel: N₂ at 77 K on carbon, slit-cylindrical pores, adsorption branch.

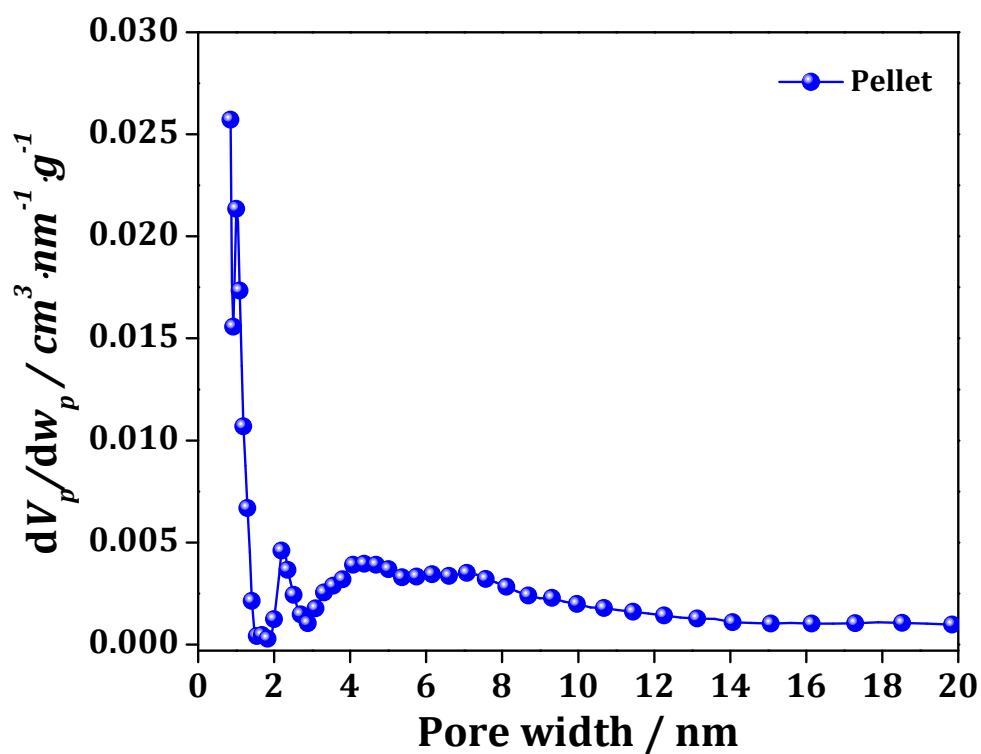


Ilustración 72: Distribuciones de tamaño de poro obtenidas a partir de datos de adsorción de N₂ a 77 K

En la tabla siguiente se muestran las propiedades texturales del material, obtenidas a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K.

Tabla 19: Área superficial interna y distribución de poros del pellet obtenidas mediante BET

Material	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\mu P}$ (cm ³ /g)	V_{TP} (cm ³ /g)
<i>Pellet</i>	150	0.06 (0.05)	0.11

S_{BET} : Superficie específica
 $V_{\mu P}$: Volumen de microporos obtenido con Dubinin Radushkevich y (DFT)
 V_{TP} : Volumen total de poros obtenido con la Regla de Gurvich a $P/P_0 = 0.98$

Por último, Carberry señala que en la mayoría de los catalizadores sólidos porosos en forma de pellets o extrudidos, las áreas BET típicas varían entre 100 y 200 m²/g (143).

8.2 Determinación de la densidad y porosidad del pellet y del lecho

Dado que el relleno desarrollado para la barrera es un sólido poroso, se pueden definir diferentes densidades dependiendo del volumen utilizado como referencia. Se puede hacer una distinción entre la densidad del material y la densidad de la partícula o densidad aparente. Por su parte, la porosidad específica la fracción de espacios vacíos en el volumen total. Dependiendo del volumen total considerado, se puede distinguir entre la porosidad de las partículas, ϵ_p , y la porosidad del lecho, ϵ_b . Ambas porosidades se pueden derivar de las densidades (134). Todas estas propiedades serán útiles posteriormente para los cálculos hidráulicos de la FG-PAOB.

8.2.1 Densidad del material sólido y densidad aparente de partícula

La densidad del material, ρ_M , es la verdadera densidad del material sólido (densidad esquelética). Se define como el cociente entre la masa del pellet (M_p) y volumen del material sólido sin poros (V_{mat}).

$$\rho_M = \frac{M_p}{V_{mat}} \quad (24)$$

El volumen del material se puede medir con la ayuda de un picnómetro. Un picnómetro es un recipiente con un volumen conocido con precisión que permite determinar el volumen de un gas o líquido que se desplaza después de introducir un sólido.

La densidad aparente de partículas, ρ_p , se define como la relación de masa del pellet y el volumen del material sólido (V_p), incluidos los poros.

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p} = \frac{M_p}{V_{mat} + V_{poros}} \quad (25)$$

donde V_{poros} es el volumen de poros.

8.2.2 Densidad aparente del lecho

La densidad aparente del lecho, ρ_B , es un parámetro importante para caracterizar la relación masa/volumen del relleno de la barrera. Se define como la relación de la masa de adsorbente (M) y el volumen total del reactor, V_R . El V_R incluye el volumen del adsorbente, V_A , y el volumen de líquido que llena los espacios entre los pellets, V_L .

$$\rho_B = \frac{M}{V_R} = \frac{M}{V_L + V_A} = \frac{M}{V_L + V_{poros} + V_{mat}} \quad (26)$$

8.2.3 Porosidad del pellet

La porosidad del pellet, η_p , señala la fracción de volumen vacío de la partícula adsorbente. Por lo tanto, se define como la proporción del volumen de poro y el volumen del pellet:

$$\eta_p = \frac{V_{poros}}{V_p} = \frac{V_{poros}}{V_{mat} + V_{poros}} \quad (27)$$

Por lo tanto, la porosidad del pellet está relacionada con la densidad del pellet y la densidad del material sólido por:

$$\eta_p = \frac{V_{poros}}{V_p} = \frac{V_p - V_{mat}}{V_p} = 1 - \frac{V_{mat}}{V_p} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_M} \quad (28)$$

8.2.4 Porosidad del lecho

La porosidad del lecho, η_B , se define como la relación del volumen de líquido que ocupa los espacios vacíos entre las partículas adsorbentes, V_L , y el V_R .

$$\eta_B = \frac{V_L}{V_R} = \frac{V_L}{V_A + V_L} \quad (29)$$

Tabla 20: Relaciones que caracterizan al reactor de lecho empacado o barrera

Relación	Ecuación
$\frac{\text{Volumen de líquido}}{\text{Volumen total del reactor}}$	$\eta_B = \frac{V_L}{V_R}$
$\frac{\text{Volumen de pellets}}{\text{Volumen total del reactor}}$	$1 - \eta_B = \frac{V_A}{V_R}$
$\frac{\text{Volumen de pellets}}{\text{Volumen de líquido}}$	$\frac{1 - \eta_B}{\eta_B} = \frac{V_A}{V_L}$
$\frac{\text{Masa de pellets}}{\text{Volumen de líquido}}$	$\frac{M}{V_L} = \rho_p \frac{1 - \eta_B}{\eta_B}$
<i>Densidad aparente del lecho en función de su porosidad y la densidad del pellet</i>	$\rho_B = \rho_p \cdot (1 - \eta_B)$

8.2.5 Experimental

Sontheimer, Crittenden y Summers han descrito un método simple para determinar ρ_M y ρ_P para el carbón activado utilizando un picnómetro y agua (144). Una muestra representativa de pellet se pesa (M_p), y luego los poros se llenan con agua. Esto se puede hacer colocando una muestra de pellet en un recipiente con agua en un sistema de vacío. Después de esto, el agua se retira cuidadosamente de la superficie exterior del pellet húmedo haciéndolo rodar sobre una toalla de papel. El pellet húmedo se coloca luego en un picnómetro vacío de volumen (V_{pic}) y masa (m_{pic}) conocida. El picnómetro con el pellet húmedo se pesa (m_1), se llena totalmente con agua y se pesa nuevamente (m_2). La masa del pellet húmedo (m_{ph}) estará dada por:

$$m_{ph} = m_1 - m_{pic} \quad (30)$$

y el volumen del pellet húmedo (V_{ph}) quedará definido por:

$$V_{ph} = V_{pic} - \frac{m_2 - m_1}{\rho_{agua}} \quad (31)$$

Donde ρ_{agua} es la densidad del agua utilizada en el ensayo. Para la determinación de la ρ_{agua} en función de la temperatura del ensayo, se utilizó la siguiente ecuación (145):

$$\rho_{agua} = 0,3471 \cdot 0,274 - \left(1 - \frac{T+273,15}{647,13}\right)^{0,28571} \quad (32)$$

Dado que el volumen del pellet húmedo es igual a la suma del volumen del material sólido y el volumen de los poros, la densidad de las partículas se puede encontrar mediante:

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p} = \frac{M_p}{V_{mat} + V_{poros}} = \frac{M_p}{V_{ph}} \quad (33)$$

Para el experimento, se pesaron primeramente en paralelo los tres picnómetros vacíos, luego con pellets húmedos; y por último enrasados con agua destilada. En ese momento se registró la temperatura del agua destilada con la que se trabajó.

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 21: Densidad y porosidad del pellet y del lecho

Pellet	Densidad aparente del pellet ρ_p (g/cm ³)	Porosidad del pellet η_p	Densidad aparente del lecho ρ_B (g/cm ³)	Porosidad del lecho η_B
Pellet 1	1,354	0,537	0,63	0,533
Pellet 2	1,349	0,470		
Pellet 3	1,351	0,486		
Promedio	1,351±0,002	0,498±0,035		

8.3 Análisis de la resistencia estructural del pellet

Dentro de las características físicas más importantes que debe poseer el relleno de una PRB es el de la resistencia a la deformación, debido que puede modificar las propiedades hidrogeológicas de la barrera y de esta manera, generar una modificación del comportamiento del flujo subterráneo dentro del reactor y de la zona de influencia. Además, al ser el relleno un material conformado, se debe garantizar que el mismo no colapse por la compresión ejercida por la columna de material y de agua transformando a la barrera en una barrera de baja permeabilidad.

Es por este motivo, que se decidió llevar a cabo un ensayo de Compresión Confinada mediante un proceso de carga y descarga.

Este ensayo se llevó a cabo en el Centro de Investigación y Transferencia en Geotecnia, Estructuras y Fundaciones (CIGEF) de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.

Para llevar a cabo el ensayo, se preparó una muestra con los pellets desarrollados de 65,8 mm de diámetro y una altura de 25,4 mm, los cuales fueron ordenados manualmente sin comprimir los elementos.

A continuación, se presentan dos ilustraciones en la cual se puede apreciar el equipamiento utilizado y la muestra al finalizar el ensayo.



Ilustración 73: Inicio de Ensayo de Compresión Confinada

El resultado del ensayo de compresión es presentado a continuación:

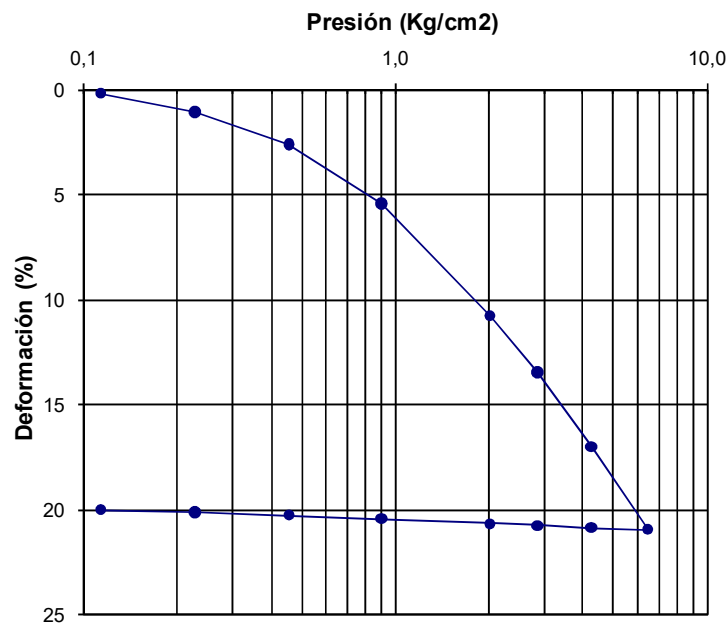


Ilustración 74: Relación entre tensión y deformación relativa en muestra de pellets

Si bien se observó que los elementos individuales "pellets" sufrieron rotura al finalizar el ensayo, el módulo de rigidez a baja deformación (<3%) fue de 17,5 Kg/cm², el cual es un valor aceptable para las tensiones a la cual puede estar sometido el relleno de la PRB, considerando la poca profundidad a la que se suele instalar las misma dentro del acuífero. Tal como se mencionó en el Capítulo 6, la mayoría de las PRB instaladas hasta la actualidad se han limitado a profundidades menores a 20 metros aproximadamente.

Otro resultado observado, fue el del comportamiento elástico, en cuyo caso se observó una deformación <1%, lo que hace suponer que el relleno no modificará las propiedades hidrogeológicas de la PRB.

De acuerdo a los resultados obtenidos, es de esperar que el relleno de la PRB no colapse y mantenga sus propiedades durante la vida útil de la misma.

8.4 Observación de la superficie del pellet por Microscopía óptica

De manera conjunta con el ensayo de compresión confinada realizada en el Centro CIGEF, se tomaron imágenes con microscopio óptico con cámara incorporada de la superficie de los pellets con aumento 100X con el objetivo de observar si la mezcla de material adsorbente, ligante cementicio y caolín producía una mezcla homogénea y sin fisuras superficiales.

Las imágenes obtenidas se presentan a continuación. Como se puede observar, superficialmente se obtiene una distribución homogénea del carbón activado con el resto de los materiales y una superficie continua sin fisuras ni gránulos importantes.

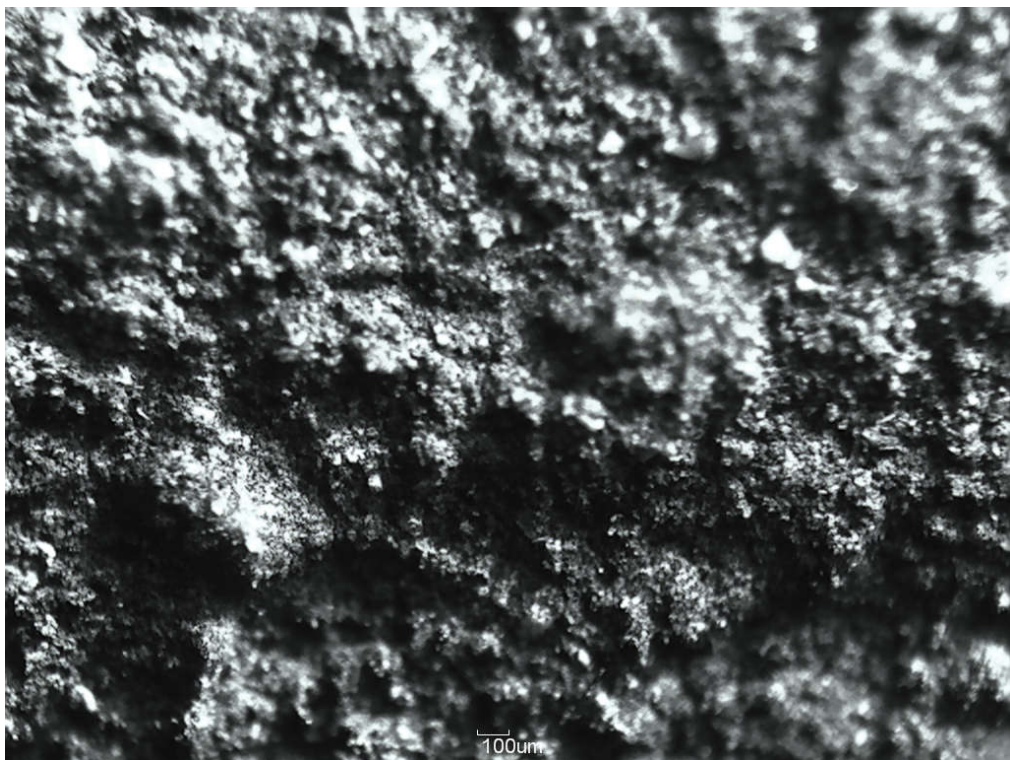


Ilustración 75: Imagen de la superficie del pellet (aumento 100X)

8.5 Conclusiones

- Los pellets desarrollados presentaron una isoterma de fisisorción del tipo II de acuerdo a la clasificación realizada por Brunauer et al. En dicha curva se observa la formación de múltiples capas de adsorción. Este tipo de curva de adsorción-desorción de N_2 a 77 K es típica de un sólido macroporoso (Ilustración 71) y la histéresis que aparece en el rango de la multicapa se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos, siendo el tipo de histéresis característica de poros formados por dos láminas paralelas.
- El análisis de distribución de tamaños de poros mediante el método microscópico QSDFT (Quenched Solid State Functional Theory) mostrado en la Ilustración 72, señaló también la presencia de mesoporos en la que se puede observar una distribución homogénea de mesoporos pequeños y grandes.
- El área superficial interna de los pellets se estimó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller y se obtuvo un valor de $150 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir del modelo de Dubinin Radushkevich se consiguió un volumen de microporos de $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen total de poros se calculó mediante la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.98 y reveló un valor de $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estos valores son típicos para catalizadores porosos en forma de pellets o extrudidos (143).
- Los ensayos de fisisorción se realizaron a dos muestras de diferentes lotes de producción. Se observó una excelente homogeneidad de resultados entre las muestras, infiriendo que el proceso de extrusión manual no afecta el área superficial interna de los pellets.
- Los valores de densidad aparente y porosidad de los pellets que fueron obtenidas experimentalmente se encuentran dentro de los valores típicos correspondientes al carbón activado reportado por la literatura (ver Tabla 18: Características físicas típicas del carbón activado).
- La observación visual mediante microscopio óptico con aumento 100X infiere una mezcla homogénea de los materiales que conforman los pellets.
- Los pellets desarrollados presentaron un módulo de rigidez a baja deformación ($< 3\%$) durante el ensayo de compresión confinada de 17,5

Kg/cm², el cual es un valor aceptable para las tensiones a la cual puede estar sometido el relleno de la zona reactiva. A su vez, el comportamiento elástico que presentan dichos pellets fue bueno debido que se observó una deformación menor al 1% durante el ensayo. Estas observaciones experimentales son especialmente importantes debido que, como se mencionó en el Capítulo 7, uno de los objetivos que debe cumplir un relleno para ser empleado en barreras reactivas permeables es el de garantizar la estabilidad estructural durante la vida útil de la misma para evitar modificar las propiedades hidrogeológicas dentro de la PRB.

Capítulo 9: Procesos de microescala dentro de la PBR

9.1 Cinética de adsorción de BTEX y MtBE en pellet

La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases conocida como interfase o superficie interfacial. Sin embargo, los equilibrios de adsorción no se establecen instantáneamente y esto es particularmente cierto para los adsorbentes porosos.

El constituyente que sufre adsorción sobre una superficie se denomina adsorbato, y el sólido sobre el cual se adsorbe el constituyente se denomina adsorbente.

La transferencia de masa desde la solución a los sitios de adsorción dentro de las partículas adsorbentes está limitada por resistencias de transferencias de masas que determinan el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio. El progreso en el tiempo del proceso de adsorción se denomina **cinética de adsorción**. La velocidad de adsorción está usualmente limitada por procesos de difusión hacia la superficie adsorbente externa y dentro de las partículas adsorbentes porosas. Las investigaciones sobre la cinética de adsorción son necesarias para aclarar los mecanismos de transferencia de masa que limitan la velocidad y para evaluar los parámetros característicos de transferencia de masa (134).

La adsorción global de un compuesto en un pellet con carbón activado puede describirse como un proceso de tres etapas: una etapa de transferencia de masa externa (EMT), una etapa de transferencia de masa interna (IMT) y la adsorción propiamente dicha. El primer paso es la EMT del compuesto desde el seno de la fase líquida a través de la capa límite hidrodinámica que rodea el pellet con carbón activado. La transferencia de masa externa, o difusión de película, puede ser importante y controlar la cinética general de la adsorción de adsorbato cuando el flujo a través del medio poroso es muy bajo como sucede con el agua subterránea. Después de que la transferencia de masa externa libera el adsorbato a la superficie externa del pellet, la IMT transporta el adsorbato a un sitio de adsorción en la superficie del carbón activado donde se produce la adsorción definitiva (135). Estas etapas se pueden apreciar en la siguiente ilustración:

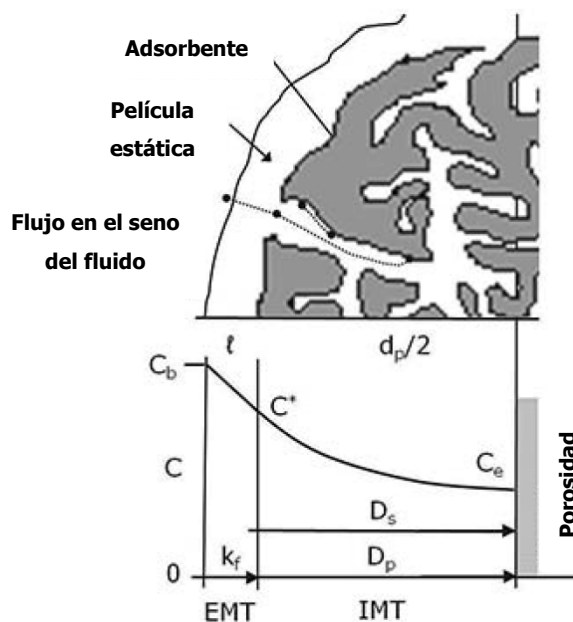


Ilustración 76: Procesos de transferencia de masas y adsorción (adaptado de (136))

La etapa final de adsorción del compuesto en la superficie del carbón activado es muy rápida y no se considera limitante de la velocidad. Por lo tanto, se considera que la absorción global es un proceso de transferencia de masa de dos pasos: transferencia de masa externa e interna. Debido a que la difusión externa y la difusión interna ocurren en serie, el paso más lento será la etapa limitante de la velocidad. Las IMT y EMT son fenómenos basados en la difusión donde la fuerza motriz es el gradiente de concentración del adsorbato, es decir, la diferencia entre la concentración en la solución, C_b , y la concentración interna en equilibrio, C_e . La IMT suele ser la etapa más lenta y, por lo tanto, controla la absorción global de un adsorbato. La transferencia de masa interna puede ocurrir a través del fluido dentro del poro o a lo largo de la pared de los poros en procesos paralelos. Tanto la difusión dentro de los poros como la difusión en la superficie están controladas por la estructura del poro de carbón activado y por las propiedades del adsorbato. Debido a que los procesos ocurren en paralelo, el paso más rápido, que es típicamente la difusión dentro de los poros en la mayoría de las condiciones relevantes para el tratamiento de agua, controla la absorción global de un adsorbato (135).

La cinética de la adsorción global de adsorbato puede ilustrarse utilizando un reactor discontinuo de mezcla completa tal como se muestra en la figura a

continuación, donde V es el volumen del reactor, M es la masa de pellet agregado, y C_0 es la concentración inicial de un adsorbato en fase líquida.

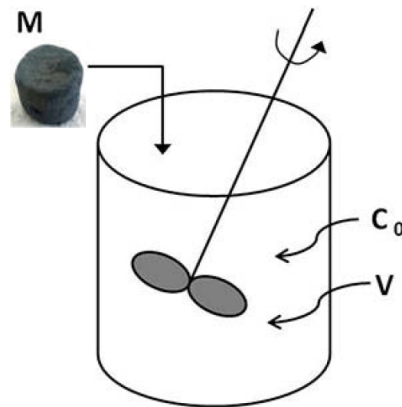


Ilustración 77: Reactor batch para ensayo de adsorción en pellets con AC

La mezcla en el reactor es importante ya que la resistencia a la transferencia de masa externa puede reducirse aumentando lo suficiente la velocidad de agitación para reducir el espesor de la película estancada que rodea al pellet.

Después de la adición del pellet, la concentración del adsorbato en fase líquida del reactor disminuirá en función del tiempo. Cuando el par adsorbato-adsorbente logra el equilibrio, la concentración en la fase líquida en este punto se denomina concentración de equilibrio, C_{eq} , y el tiempo se denomina tiempo para el equilibrio, t_{eq} .

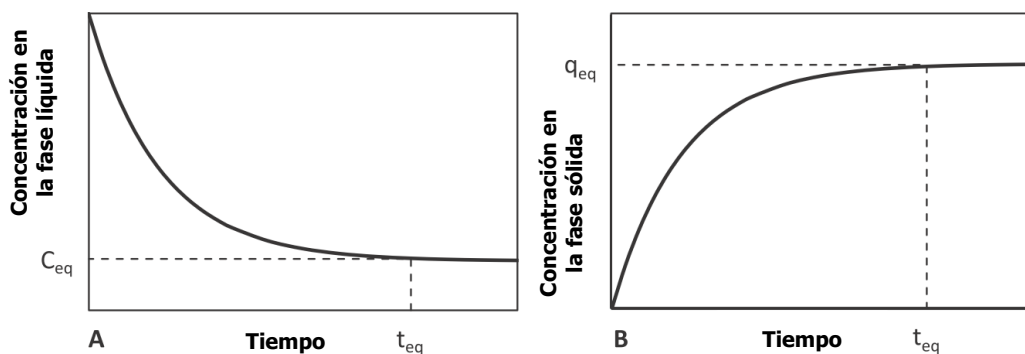


Ilustración 78: Cinética del adsorbato en un ensayo batch. A) Fase líquida B) Fase sólida

La concentración en la fase sólida en el equilibrio o densidad de adsorción, q_{eq} , se alcanza al mismo tiempo que C_{eq} . A medida que aumenta la dosis de adsorbente, la C_{eq} disminuye, como se muestra en la Ilustración 79. Además de

que C_{eq} se ve afectada por el aumento de la dosis de adsorbente, el tiempo para el equilibrio también se ve afectado. Otros factores que afectan la cinética o el tiempo hasta el equilibrio, pero no las concentraciones en equilibrio de la fase líquida incluyen: el tamaño del adsorbente, expresado aquí como el diámetro (d_{ads}); coeficiente de difusión del adsorbato (D^*); concentración inicial de la fase líquida; y cantidad de cizallamiento o mezcla impartida sobre la superficie externa del adsorbente. El tamaño del adsorbente afecta la IMT debido que a medida que el tamaño del pellet se reduce, la longitud de la trayectoria de difusión interna que el adsorbato debe viajar a un sitio de adsorción disminuye, y los sitios de adsorción pueden alcanzarse más rápidamente.

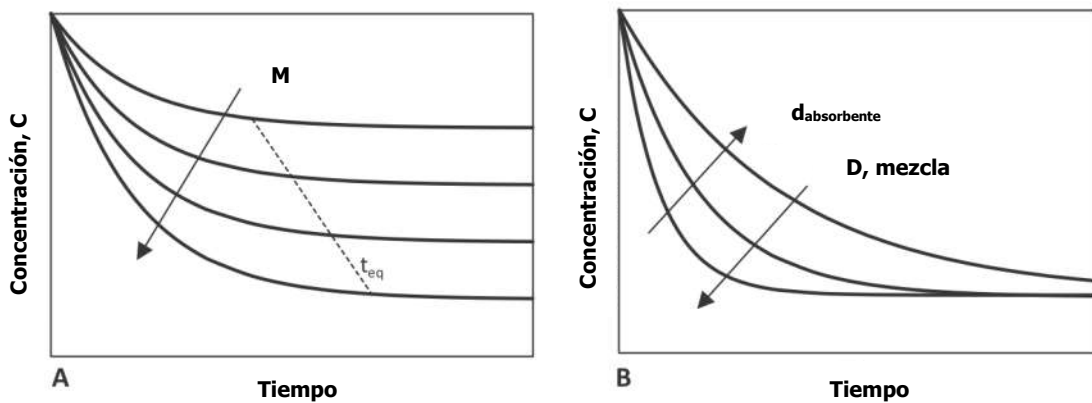


Ilustración 79: Efecto de diferentes variables sobre la cinética de adsorción.

La misma masa de partículas adsorbentes, pero más pequeñas, alcanzará el estado de equilibrio más rápidamente, dando un t_{eq} más bajo comparado con el obtenido para partículas adsorbentes grandes. A medida que aumenta el coeficiente de difusión y la concentración del adsorbato, el flujo en el adsorbente aumenta y los sitios de adsorción pueden alcanzarse más rápidamente, disminuyendo también el tiempo hasta el equilibrio. Del análisis realizado anteriormente, podemos decir que los factores que afectan el tiempo hasta el equilibrio para un determinado caso se pueden resumir en la ecuación siguiente:

$$t_{eq} = f(d_{ads}^2, D^{*-1}, C_0^{-1}) \quad (34)$$

Por último, cuando la transferencia de masa externa es un factor importante, el aumento de la mezcla en el reactor o de la velocidad del fluido en el medio poroso disminuye la capa límite alrededor de la partícula, lo que aumenta la cinética de adsorción general.

En el presente trabajo de tesis, la influencia de estos factores no ha sido evaluada experimentalmente, considerando que no impedirán alcanzar los objetivos planteados. Sin embargo, han sido planteados para investigaciones futuras.

Como se muestra en la Ilustración 79 (parte A), aumentar la masa de carbón activado agregado a un reactor discontinuo disminuirá la C_{eq} , mientras que la q_{eq} aumentará como se muestra en la ecuación siguiente:

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \cdot \frac{V}{M} \quad (35)$$

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{dosis} \quad (36)$$

Las ecuaciones anteriores no son más que el resultado del balance de masa del reactor discontinuo de la Ilustración 77.

Si se realiza un experimento que varíe la dosis de adsorbente y/o la concentración inicial de adsorbato, se puede calcular la concentración en equilibrio de la fase sólida y se puede establecer una relación con la concentración en la fase líquida en equilibrio. Esta relación de equilibrio de adsorción, denominada **isoterma**, permite calcular la capacidad de adsorción del adsorbente para cualquier concentración de fase líquida dada (136). McCabe, Smith y Harriott presentaron de manera gráfica algunas formas de isoterma típicas, asociándolas al tipo de adsorción correspondiente, tal como se puede observar a continuación:

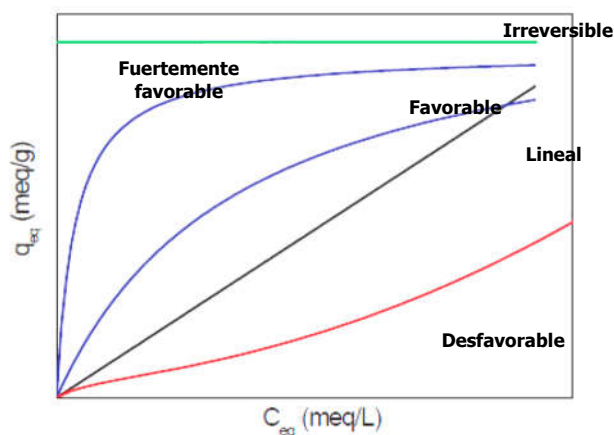


Ilustración 80: Tipos de isoterma de adsorción (adaptado de (146)).

Factores como la solubilidad de los compuestos a adsorber, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en el proceso de adsorción.

En general, a medida que aumenta la solubilidad del soluto, disminuye el grado de adsorción. Esto se conoce como la "Regla de Lundelius" (147). La unión superficial adsorbato-sólido compite con la atracción soluto-solvente. Los factores que afectan la solubilidad incluyen el tamaño molecular (alto peso molecular = baja solubilidad), la ionización (la solubilidad es mínima cuando los compuestos no están cargados) y la polaridad (a medida que aumenta la polaridad se obtiene mayor solubilidad porque el agua es un disolvente polar).

La presencia de grupos funcionales también es de importancia ya que pueden interactuar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a una adsorción específica. Por otro lado, la carga superficial asociada a algunos adsorbentes (i.e., carbones activados, zeolitas) puede asimismo determinar la capacidad de retención en función del grado de ionización del adsorbato. Además, la adsorción es un fenómeno exotérmico, por lo que un aumento en la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Sin embargo, la entalpía de adsorción suele ser muy baja, con lo que las variaciones con la temperatura no son muy significativas. Pese a que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, algunos autores han observado que en algunos casos (adsorción de fenoles sobre tipos específicos de carbón activado) se produce el fenómeno contrario.

En la práctica se suele trabajar con fases líquidas multicomponentes, donde la competencia entre los distintos adsorbatos adquiere gran importancia. Esta competencia no sólo puede afectar a la capacidad de adsorción, sino también a la velocidad del proceso global de adsorción. La existencia de soluciones de múltiples compuestos puede generar la posibilidad de un comportamiento no ideal de cada compuesto, en donde un componente puede influir en el comportamiento de los demás. Cuando múltiples compuestos están presentes en una solución, es importante saber si existen interacciones antagónicas o sinérgicas entre los componentes, o entre los componentes y la fase líquida y sólida. La presencia de varios compuestos puede afectar el comportamiento de los contaminantes de varias formas resultando en alguno de los siguientes tres fenómenos:

1. interacciones competitivas con la fase sólida
2. interacciones cooperativas con la fase sólida y

3. modificar la solubilización de cada compuesto

El primer y tercer fenómeno reducen la absorción del componente y por lo tanto, favorecen el transporte del soluto mientras que las interacciones competitivas tienen el efecto opuesto (148).

9.1.1 Modelos cinéticos de compuestos orgánicos en soluciones acuosas

En la bibliografía existen numerosos modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de adsorción, algunos de los cuales se destacan por su sencillez en la aplicación y su fácil interpretación. En la mayoría de los estudios, la velocidad de adsorción de compuestos orgánicos en soluciones acuosas se modela utilizando varias expresiones matemáticas simplistas que incluyen el modelo de pseudo primer orden, el pseudo segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula (134, 136, 149).

9.1.1.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (37)$$

En la cual:

- k_1 (min^{-1}) es la constante de pseudo primer orden
- q_e y q_t (mg/g) son las densidades de adsorción y representan la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente.

Realizando la integración de la ecuación anterior entre las condiciones iniciales $q_t = 0$ cuando $t = 0$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (38)$$

De esta forma, representando los valores experimentales de $\ln (q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente.

9.1.1.2 Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden supone que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (39)$$

Donde k_2 [g/(mg.min)] es la constante de velocidad de pseudo segundo orden. Integrando la ecuación anterior, se obtiene la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (40)$$

Si se representa $\frac{t}{q_t}$ frente a t se puede obtener los valores de q_e y k_2 a partir de la pendiente de la curva y la ordenada en el origen, respectivamente.

9.1.1.3 Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular puede ser utilizado como una primera aproximación para describir el proceso de adsorción en carbones activados granulares. Esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$q_t = k_p \cdot t^{\frac{1}{2}} + B \quad (41)$$

En la cual:

- k_p expresada en mg/(g.min^{1/2}) es la constante de velocidad de difusión intraparticular
- B (mg/g) es una constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida que rodea al adsorbente.

9.1.2 Isotermas de Adsorción de compuestos orgánicos en soluciones acuosas

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución. Debido a este hecho, la velocidad de adsorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por tanto, un momento en que ambas velocidades se

iguales y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. En ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata pues de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema adsorbente, adsorbato y disolvente. El equilibrio de adsorción suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q), en función de la concentración de soluto en la disolución (C) (133). Las representaciones gráficas de estas distribuciones cuando son realizadas a temperatura constante reciben el nombre de isothermas de adsorción. La forma de las isothermas son la primera herramienta de diagnóstico para describir la naturaleza de un fenómeno de adsorción específico (150).

Las relaciones de equilibrio a una misma temperatura (representadas en isothermas) pueden ajustarse a ecuaciones de **modelos**. Con este objetivo, diferentes modelos de adsorción se consideraron entre los comúnmente adoptados en la literatura asociada a sistemas ambientales para la descripción de los fenómenos de adsorción sobre carbón activado (151):

- el modelo **lineal** o de **Henry**, que plantea la hipótesis de una tendencia lineal entre la capacidad de adsorción y la concentración de líquido en equilibrio. La simplicidad y facilidad de uso de este modelo es al mismo tiempo su limitación, ya que no considera un límite de soluto que puede ser adsorbido.
- el modelo de **Langmuir**, supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato, no pudiendo migrar las moléculas adsorbidas a través de la superficie del adsorbente. Asimismo, supone que las moléculas se adsorben en lugares definidos en la superficie y que la energía de adsorción es constante (superficie homogénea). La expresión que adopta es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (42)$$

Aquí, q_m es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma la monocapa y que por lo tanto es independiente de la temperatura; y K_L es una constante de equilibrio que varía con la temperatura según la ecuación de van't Hoff.

- el modelo de **Freundlich**, originalmente propuesto como una ecuación empírica, se utiliza para describir los datos de adsorbentes heterogéneos

como el carbón activado (131). Supone que la energía libre de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato.

El modelo de Freundlich puede derivarse teóricamente del modelo de Langmuir suponiendo una distribución de las energías del sitio de adsorción. La expresión que adopta este modelo es la siguiente:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (43)$$

Donde:

K_F = constante de Freundlich o coeficiente de adsorción ((mg/g)/(mg/l)^{1/n}).

$1/n$ = exponente de Freundlich (en la literatura, la isoterma de Freundlich se define de dos maneras diferentes, ya sea como se muestra en la ecuación anterior, o con el exponente mostrado como n , en lugar de $1/n$. Debido a que los valores de n se informan con frecuencia sin mostrar explícitamente la ecuación isotérmica, es fundamental establecer qué convención está utilizando un autor para que el valor se pueda interpretar correctamente).

Para ajustar los parámetros de Freundlich a los datos, la ecuación de Freundlich puede linealizarse de la siguiente manera:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (44)$$

Cuando los datos de la isoterma se trazan en una escala logarítmica, la pendiente de la línea es el valor $1/n$, y K_F se evalúa en el eje y a una concentración de 1 mg/l.

En la isoterma de Freundlich, el coeficiente de adsorción K_F , caracteriza la fuerza de adsorción. Cuanto mayor es el valor de K_F , mayor es la carga de adsorbente que se puede lograr. En principio, el exponente $1/n$ puede tomar cualquier valor; sin embargo, en la práctica es común encontrar valores de $1/n$ inferiores a 1. Con $n = 1$, la isoterma se vuelve lineal. Las isotermas de Freundlich con $1/n < 1$ muestran cargas relativamente altas de adsorbente en bajas concentraciones. Por lo tanto, se les conoce como

isotermas favorables, mientras que las isotermas con $1/n > 1$ se caracterizan como desfavorables. Tal como se indicó en la Ilustración 80.

En la Ilustración 81, se puede observar la forma gráfica de las isotermas de adsorción mencionadas anteriormente:

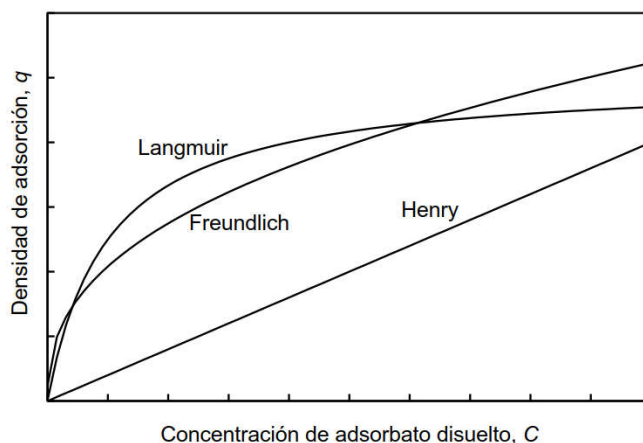


Ilustración 81: Modelos de adsorción de Henry, Langmuir y Freundlich (151)

De acuerdo a lo reportado por la literatura, la adsorción de compuestos orgánicos cuando se emplea carbón activado como adsorbente a partir de soluciones acuosas diluidas ($< 500 \mu\text{g/l}$) a veces se caracteriza por una isoterma de Langmuir, pero más a menudo por una isoterma de Freundlich con un exponente en el rango de $0,2 < 1/n < 0,7$ (151).

A continuación, se presenta una revisión bibliográfica sobre experiencias en la adsorción de soluciones acuosas de BTEX y MtBE en carbón activado. Si bien son varios los trabajos asociados a la adsorción de BTEX y MtBE con carbón activado, se han seleccionado aquellos realizados a temperatura ambiente y sin ajustar el pH de la solución.

Speth y Miltner ensayaron la adsorción individual en carbón activado granular comercial de 73 compuestos orgánicos en agua destilada, entre los cuales se encontraba el benceno, tolueno, etil benceno, m,p,o-xileno y MtBE. Obtuvieron valores promedio de $K_F = 1,26$ (benceno), 5,01 (tolueno), 9,27 (etil benceno), 4,93 (m-xileno), 9,76 (o-xileno), 12,6 (p-xileno) y 0,218 (MtBE); mientras que el exponente $1/n$ fue: 0,533 (benceno), 0,429 (tolueno), 0,415 (etil benceno), 0,614 (m-xileno), 0,474 (o-xileno), 0,418 (p-xileno) y 0,479 (MtBE) (152, 153).

Sudibandriyo y Gozan ensayaron soluciones acuosas individuales de benceno y tolueno en el rango de 100-1000 ppm y 100-500 ppm, respectivamente. Los ensayos fueron realizados utilizando 250 mg de AC cuya S_{BET} era de 1065 m²/g. Las concentraciones en la fase sólida en equilibrio (q_e) obtenidas fueron de 210 mg/g para el benceno y 153 mg/g para el tolueno; mientras que la concentración en la fase líquida en equilibrio (C_e) fue de 175 mg/l y 52 mg/l respectivamente. El modelo de isoterma adoptado fue el de Freundlich obteniendo $K_F = 17,87$ (benceno) y 25,88 (tolueno), y $1/n = 0,46$ (benceno) y 0,45 (tolueno) (154).

Un trabajo similar fue realizado por Hindarso y colaboradores quienes ensayaron la adsorción de benceno y tolueno en solución acuosa sobre AC granular comercial (0,2 a 0,8 g, con $S_{\text{BET}} = 800-900$ m²/g). Emplearon soluciones de 100-550 mg/l de benceno y 50-450 mg/l de tolueno, logrando adsorciones de 221 y 284 mg/g a 30 °C, respectivamente. Estudiaron además el efecto de la temperatura en la adsorción. Realizaron ajustes de Langmuir ($q_m = 215,71$ mg/g para benceno y 275,74 mg/g para tolueno; $K_L = 0,1216$ l/mg para benceno y 0,3743 l/mg para tolueno) y Freundlich (obteniendo $K_F = 86,98$ (benceno) y 132,91 (tolueno), y $1/n = 0,1682$ (benceno) y 0,1594 (tolueno)) (155).

Por su parte, Asenjo y colaboradores señalan en su revisión bibliográfica que las capacidades de adsorción típicas del carbón activado en fase acuosa bajo diferentes condiciones están en el rango de 12–230 mg/g para benceno (para soluciones de 60-1580 mg/l) y 0,5–265 mg/g para tolueno (para soluciones de 90-350 mg/l). Trabajaron con soluciones acuosas separadas de benceno y tolueno en el rango de 190-210 ppm y de 175-225 ppm, respectivamente. También ensayaron una mezcla benceno-tolueno en el rango de 175-225 ppm de cada compuesto. El AC utilizado en su ensayo poseía una S_{BET} elevada de 3216 m²/g y lograron valores importantes de q_e de 400 mg/g para benceno y 700 mg/g para tolueno en la mezcla; y para los ensayos individuales los valores de q_e fueron 860 mg/g para benceno y 1200 mg/g para tolueno (133).

Leyva Ramos y colaboradores determinaron experimentalmente las isothermas de adsorción para benceno, tolueno y otros compuestos orgánicos en AC en medio acuoso. De su estudio comparativo entre el modelo de Langmuir y Freundlich resulta que el segundo es el que mejor ajusta los datos experimentales,

obteniendo $K_F = 1,3211$ (benceno) y $2,5561$ (tolueno), y $1/n = 0,544$ (benceno) y $0,596$ (tolueno) (132).

Canzano y colaboradores evaluaron el comportamiento individual de tolueno, o-xileno y etil benceno (más naftaleno) y de una mezcla de o-xileno y etil benceno. Emplearon una cantidad variable (3-50 mg) de AC comercial con S_{BET} de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. De la comparación entre los diferentes modelos de adsorción analizados (Henry, Langmuir y Freundlich) resulta que los modelos de Langmuir y Freundlich son los que mejor ajustan los datos experimentales, obteniendo $K_F = 67$ (tolueno), $27,7$ (etil benceno) y $45,8$ (o-xileno), y $1/n = 0,675$ (tolueno), $0,719$ (etil benceno) y $0,5$ (o-xileno). Para la mezcla, los autores reportan que el comportamiento se ve fuertemente influenciado por la concentración inicial de los analitos (156).

Chen y colaboradores determinaron experimentalmente las isothermas de adsorción para el MtBE en AC granular (dosis empleada = 1000 mg/l) en medio acuoso. Emplearon soluciones de $57,2$ - $235,4 \text{ mg/l}$ de MtBE. De su estudio comparativo entre el modelo de Langmuir y Freundlich resulta que el primero es el que mejor ajusta los datos experimentales, obteniendo $q_m = 204,1 \text{ mg/g}$; $K_L = 4,39 \text{ l/mg}$; $K_F = 1,39$ y $1/n = 1,33$ (157).

Por su parte, Huling y colaboradores determinó una capacidad de adsorción de $44,9 \text{ mg MtBE}$ por kilogramo de AC granular comercial en solución acuosa (138).

Por último, se presenta un resumen de varios ensayos de adsorción de MtBE empleando AC granulares comerciales realizados por el California MtBE Research Partnership:

Tabla 22: Resumen de datos de isothermas de MtBE para carbones activados comerciales (158)

Vendedor	Nombre del producto	Fuente del carbón	Parámetros de Freundlich		Condiciones del ensayo	Rango de Concentraciones de MtBE (mg/l)
			K_F	n		
Barneby & Sutcliffe Corporation	207A	Hulla	12,9	0,26	Agua destilada y $25 \text{ }^\circ\text{C}$	6 – 100
	PC	Cáscara de coco	13,2	0,29		
	FS 300	Hulla	5,6	0,61		
Calgon Carbon Corporation	PCB	Cáscara de coco	10	0,58	Agua pura y $25 \text{ }^\circ\text{C}$	0,01 – 1000
	React	Hulla reactivada	3,5	0,63		

	FS 600	Hulla	7,8	0,54		0,01 – 0,1
Carbtrol	CSL	Cáscara de coco	7,5	0,68	Agua destilada y 25 °C	0,001 – 10
U.S.Filter/Westates	CC-602	Cáscara de coco	13,9	0,46	Agua destilada	0,001 – 1000
Speth and Miltner (1990)	FS 400 (Calgon)	Hulla	6	0,48	Agua destilada y 24 °C	0,102 – 0,628

9.1.3 Experimental

Para los ensayos de adsorción de BTEX y MtBE en pellets se utilizaron dos soluciones de idéntica concentración. Cada una de ellas se preparó en botellas de vidrio color caramelo empleando 1 litro de agua destilada. Con jeringa de vidrio de 100 μL , se agregó a cada botella, un volumen de 600 μL de MtBE, 450 μL de benceno, 530 μL de tolueno, 125 μL de etil benceno y 125 μL de xilenos de modo de obtener una concentración 5 mM para los tres primeros compuestos y 1mM para los dos restantes. Ambas soluciones se agitaron por 24 horas para asegurar la homogeneidad de la mezcla.

Se utilizaron los pellets desarrollados en el Capítulo 7 (sin carga de oxidantes), de relación largo-diámetro 1:1. Previo a su uso, los pellets se lavaron con agua destilada para eliminar las partículas finas. Posteriormente, el adsorbente se secó a 110°C porque, por definición, la cantidad adsorbida está relacionada con la masa seca del adsorbente. Por último, el adsorbente seco se almacenó en un recipiente cerrado para evitar la absorción de humedad.

Todos los ensayos se realizaron manteniendo las muestras a temperatura de laboratorio (aproximadamente 22°C) y pH = 6,5.

Para los estudios cinéticos, se tomó una de las soluciones patrón y se introdujeron en ella 24 pellets seleccionados por tamaño y forma similar, se agregó una barra magnética y se dejó agitando constantemente. Se tomó una muestra de esa solución al inicio del ensayo ($t = 0$) y en los tiempos de contacto 0,5; 1; 1,5; 2, 3, 6; 12 y 24 horas. Dichas muestras se colocaron en viales de 12 ml llenándolos sin dejar burbujas de aire y a continuación, se taparon y se conservaron en frío protegidos de la luz.

Se aplicó la técnica de micro-extracción con solvente y posterior análisis del extracto por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID)

según US-EPA método 3511 (159). El procedimiento de extracción fue el siguiente:

- se parte de una muestra acuosa de BTEX y MtBE en un vial de 12 ml completamente lleno.
- en un segundo paso se extraen, con jeringa de vidrio, 10 ml de solución y se colocan en vial de 15 ml de volumen, para luego agregar 40 μ L de Tricloroetileno (utilizado como surrogate), 1 g de NaCl y 2mL de Diclorometano (solvente).
- se agita mecánicamente el vial durante 5 minutos hasta que la sal añadida se disuelva y se deja reposar unos minutos hasta observarse la separación de la fase acuosa y la fase orgánica.
- en el paso siguiente, se extrae del vial con jeringa de vidrio, los 2 ml de fase orgánica y se coloca en un vial de cromatografía de 2 ml que contiene 50 mg de Na₂SO₄ anhidro para secar las trazas de agua que hayan quedado en el extracto. El vial se lleva a un agitador vortex por dos minutos.
- el último paso consiste en extraer, de ese vial de 2 ml, exactamente 1,5 ml con jeringa y colocar en un nuevo vial de cromatografía de 2 ml agregando 40 μ L de iso-octano (estándar interno), luego se rotula y se mantiene refrigerado hasta su posterior análisis.
- El análisis se realizó mediante inyección líquida utilizando un cromatógrafo gaseoso marca Varian, modelo 430-GC, con detector de ionización de llama (FID) según método US-EPA 8015b de modo de poder obtener la concentración de equilibrio de BTEX y MtBE a los diferentes tiempos de muestreo.

Una vez determinado el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se inició el ensayo de determinación de la isoterma de adsorción. Para la determinación de las isotermas de adsorción y con el objetivo de reducir los errores experimentales, se respetaron las siguientes recomendaciones:

- teniendo en cuenta el error analítico inevitable en la medición de la concentración, la dosis de adsorbente se eligió de tal forma que la diferencia entre las concentraciones iniciales y de equilibrio no sea

demasiado pequeña; de lo contrario, el error en la cantidad adsorbida calculada podría llegar a ser muy alta.

- la masa adsorbente aplicada no debe ser demasiado pequeña para reducir los errores resultantes de la pérdida de partículas o de las heterogeneidades en la composición adsorbente.
- Después de alcanzar el equilibrio, las partículas adsorbentes se eliminaron de la solución por filtración.

Para este ensayo se utilizó la segunda solución de trabajo preparada, de la cual se tomaron alícuotas de 20 mL con pipeta automática y se colocaron en 18 frascos VOA de color caramelo (uno por cada uno de los seis pellets de masa conocidas y por triplicado). Los frascos VOA poseen 40 ml de volumen y tapa plástica a rosca con septum de silicona con film de PTFE interno.

A cada uno de ellos los diferentes frascos se le agregaron pellets previamente pesados y se agitaron constantemente durante el ensayo. Los pellets empleados pesaron aproximadamente 0,5; 1; 2; 3; 4 y 5 g. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, los pellets fueron retirados y se sometieron a extracción con diclorometano y posterior análisis por GC-FID. Para la cuantificación de BTEX y MtBE en la solución líquida, se utilizó HS como técnica de preparación de muestra y posterior análisis de 100 µL de fase gaseosa en un GC-FID según método US-EPA 5021a y 8015c (160). Para HS se emplearon frascos con tapa a rosca de 20 mL de volumen en los cuales se colocó 10 mL de la solución de cada frasco VOA, los cuales son ubicados en un calentador isotérmico a 60°C durante 28 min. Además, se tomaron 10 mL de la solución patrón original para verificar la concentración inicial. Estos análisis se realizaron empleando un cromatógrafo gaseoso marca Thermo Scientific modelo 1310 con autosampler para inyección líquida, headspace y microextracción de fase sólida modelo Triplus RSH (ver Anexo I para mayor detalle del equipamiento y método empleado). Este equipo posee columna capilar de fenilpolisilfenilene-siloxano al 5% y de bajo sangrado, de 60 m longitud y 0,25 mm de diámetro interior, horno con rampa de temperatura (para inyecciones líquidas) o isotérmico (para HS), 28 minutos de duración de la corrida cromatográfica y helio como gas portador.

Para garantizar la precisión, confiabilidad y reproducibilidad de los datos recopilados, todos los ensayos se realizaron por triplicado y se consideraron los

valores promedio. Se observaron variaciones máximas de concentración del 7,6% de los compuestos en solución, mientras que las variaciones de la capacidad de adsorción alcanzaron valores del 9,2%.

La masa de cada compuesto orgánico que se adsorbió al tiempo t , q_t (mg/g), como así también la concentración de compuestos en la solución antes de comenzar los ensayos y en la solución obtenida a cada tiempo t contabilizado luego del agregado de los pellets, se determinó por medio del balance de masa descrito al comienzo de este capítulo, en el cual:

$$\begin{matrix} \text{masa presente} \\ \text{inicialmente en la solución} \end{matrix} = \text{masa adsorbida} + \begin{matrix} \text{masa remanente} \\ \text{en la solución después de la adsorción} \end{matrix} \quad (45)$$

$$V \cdot C_0 = M \cdot q_t + V \cdot C_t \quad (46)$$

Siendo C_0 la concentración inicial de compuestos orgánicos en la solución de trabajo (mg/l), C_t la cantidad remanente en la solución luego de retirar los pellets al tiempo t (mg/l); mientras que M y V representan la masa de pellet (mg) y el volumen de solución (l), respectivamente. El error en la determinación del balance de masa fue menor al 10% en todos los casos.

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/M \quad (47)$$

9.1.3.1 Ajuste cinético de los datos experimentales

Los BTEX y MtBE suelen coexistir en un sitio contaminado debido a derrames de nafta, por este motivo, se decidió llevar a cabo el análisis de la adsorción simultánea de estos compuestos en el material adsorbente desarrollado en forma de pellets.

En la Ilustración 82 se presentan los datos experimentales obtenidos de la cinética de adsorción para cada uno de los BTEX y MtBE de la mezcla ensayada a temperatura de laboratorio (22°C). A simple vista se puede observar un perfil de gráfica exponencial. Posteriormente, se llevó a cabo el ajuste de dichos datos aplicando los modelos de difusión de pseudo primer orden, pseudo segundo orden e intrapartícula para cada uno de los compuestos. Los mismos se pueden apreciar en las Ilustración 83 a Ilustración 88 sobre las cuales se indicaron las correspondientes ecuaciones de ajuste lineal.

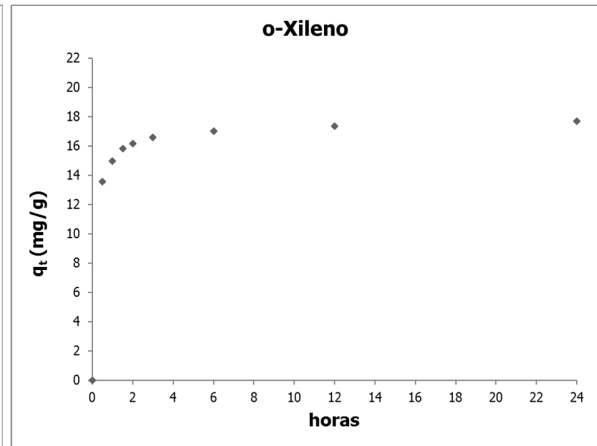
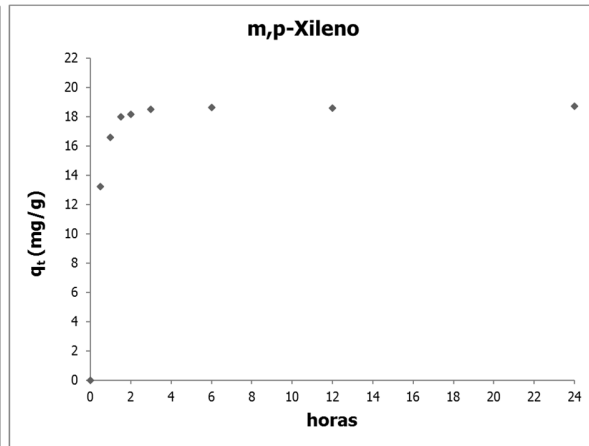
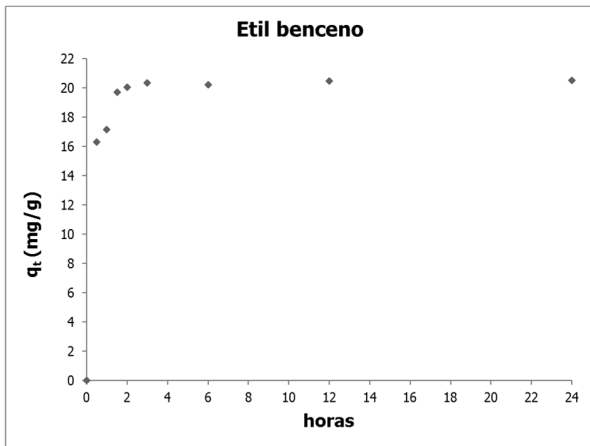
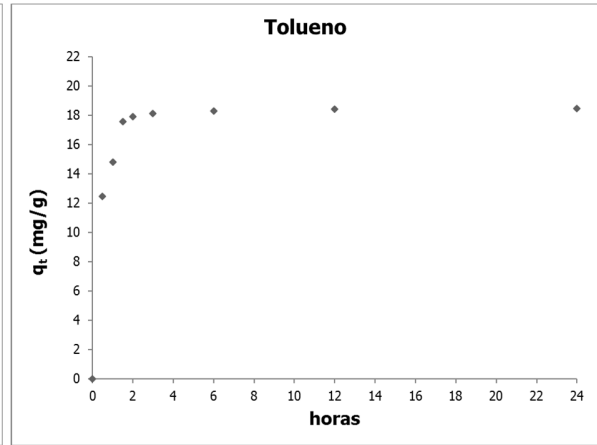
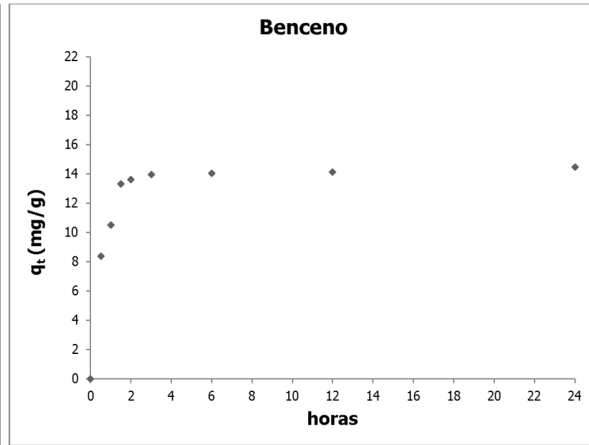
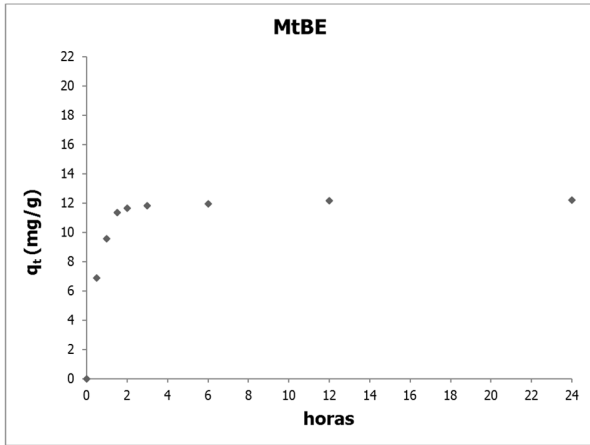
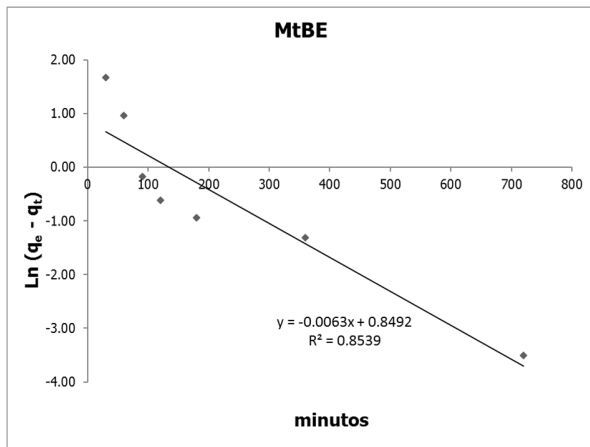
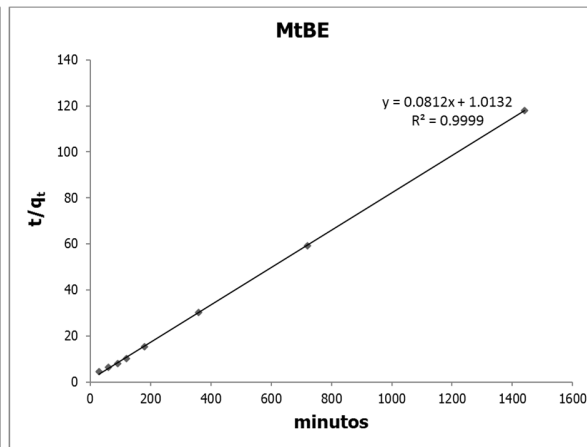


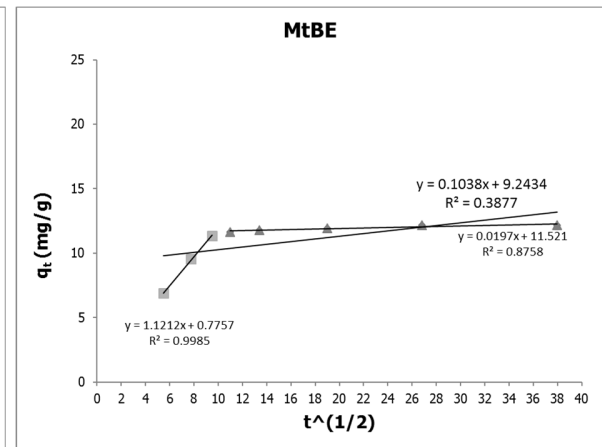
Ilustración 82: Resultados experimentales de cinética de adsorción.



a)

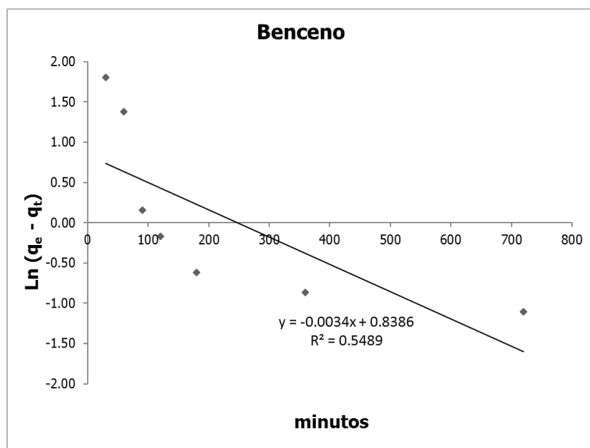


b)

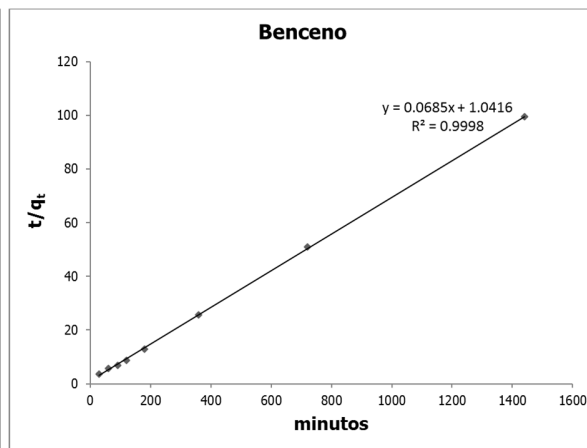


c)

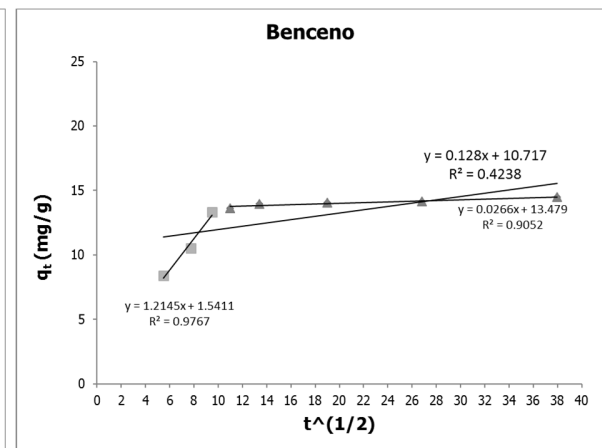
Ilustración 83: Ajuste modelo cinético de adsorción para MtBE: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular



a)

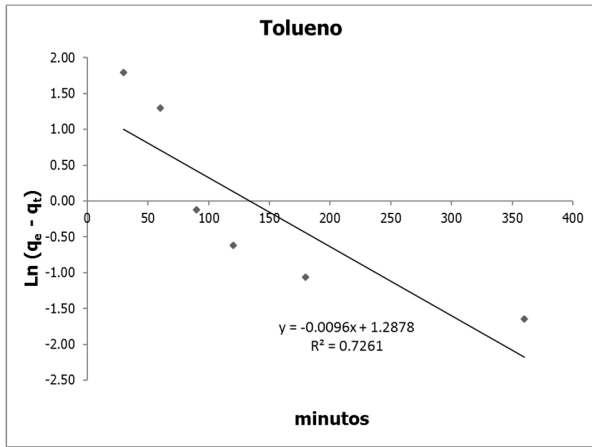


b)

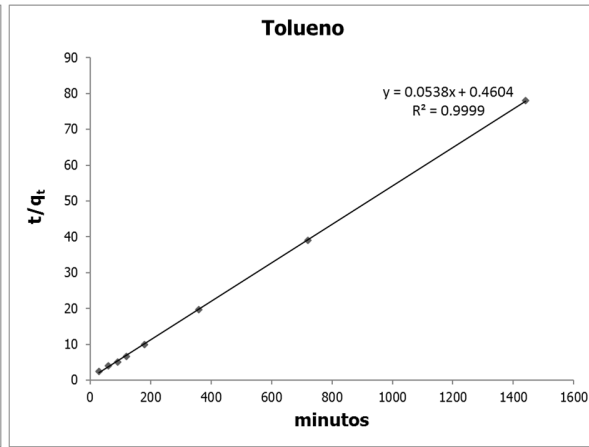


c)

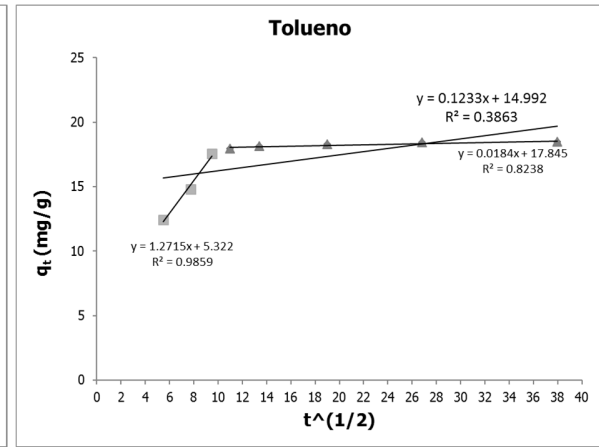
Ilustración 84: Ajuste modelo cinético de adsorción para benceno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular



a)

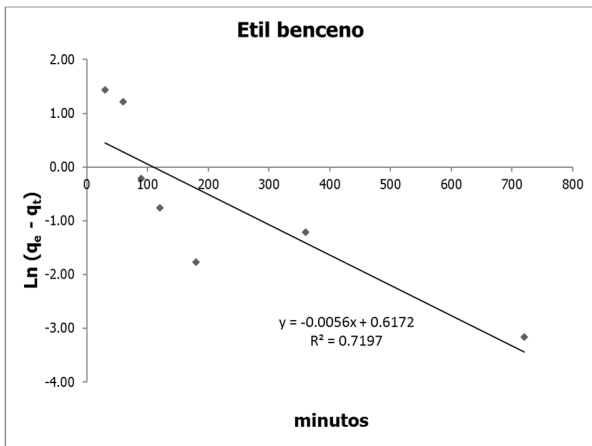


b)

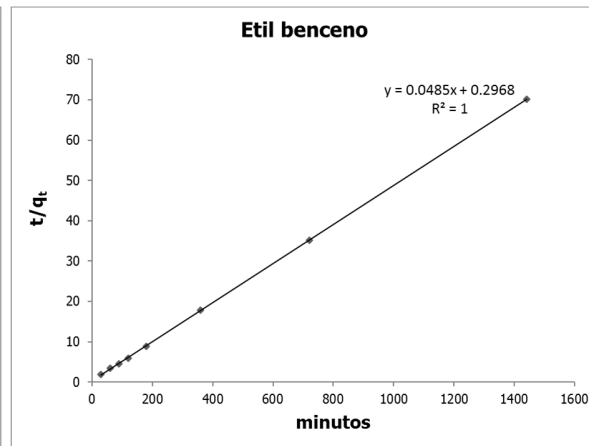


c)

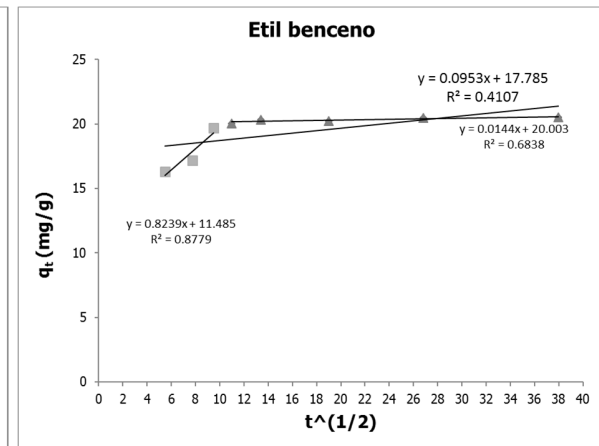
Ilustración 85: Ajuste modelo cinético de adsorción para tolueno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular



a)

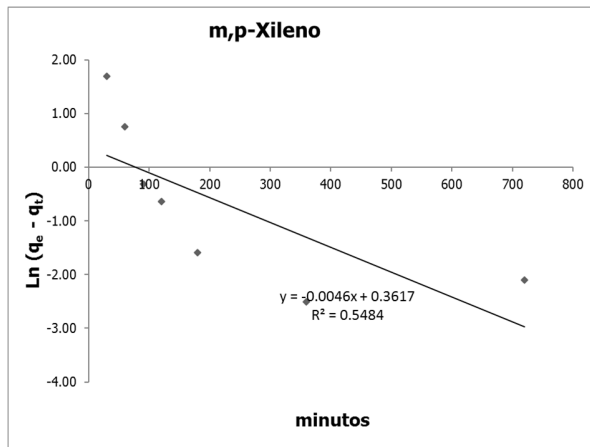


b)

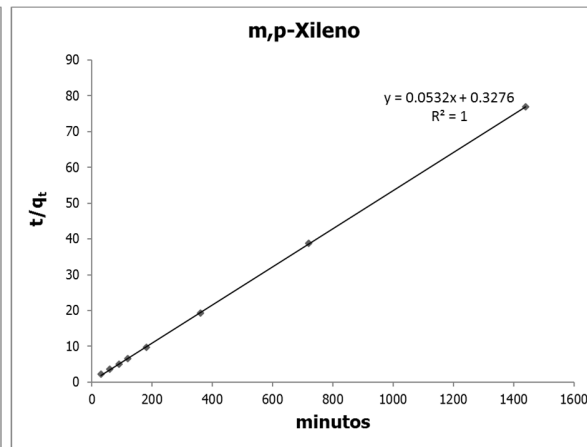


c)

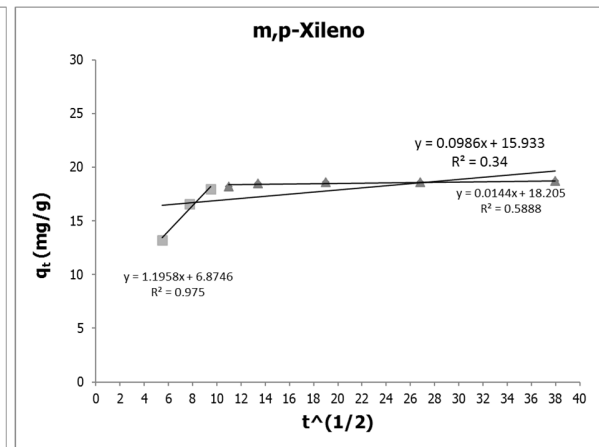
Ilustración 86: Ajuste modelo cinético de adsorción para etil benceno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular



a)

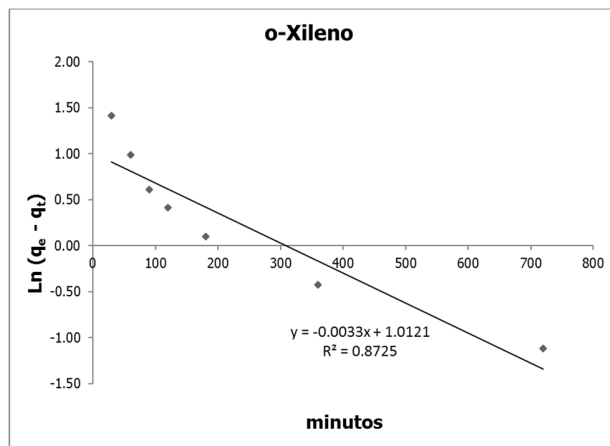


b)

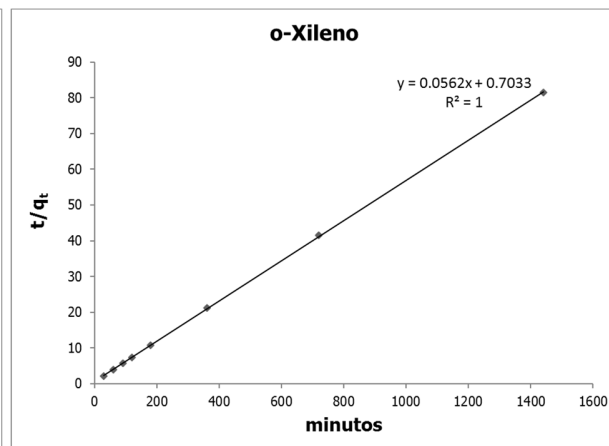


c)

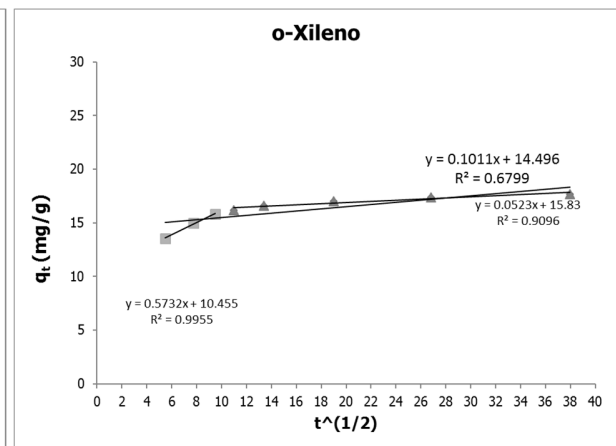
Ilustración 87: Ajuste modelo cinético de adsorción para m,p-xileno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular



a)



b)



c)

Ilustración 88: Ajuste modelo cinético de adsorción para o-xileno: a) de pseudo primer orden, b) de pseudo segundo orden y c) de difusión intraparticular

Para cada adsorbato, se calcularon las constantes de velocidad y la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio resultante de aplicar cada modelo. Resulta evidente de las ilustraciones anteriores que la adaptación de los datos experimentales se ajusta adecuadamente aplicando el modelo de cinética de pseudo segundo orden. A continuación, se presenta una tabla con los parámetros de ajuste.

Tabla 23: Parámetros de ajuste del modelo de pseudo segundo orden.

Adsorbato	k_2 [g/(mg.min)]	q_{eq} (mg/g)	R^2
MtBE	0,0065	12,315	0,9999
Benceno	0,0046	14,599	0,9998
Tolueno	0,0063	18,587	0,9999
Etil benceno	0,0079	20,619	1
m,p-Xileno	0,0092	18,797	1
o-Xileno	0,0045	17,794	1

En Ilustración 89 se compara gráficamente los datos experimentales y los estimados aplicando el modelo de pseudo segundo orden para cada adsorbato ensayado.

Como se puede observar, sólo en el caso del MtBE la estimación de la capacidad de adsorción por el modelo de pseudo segundo orden es superior a los valores experimentales, en el resto de los compuestos el ajuste es excelente.

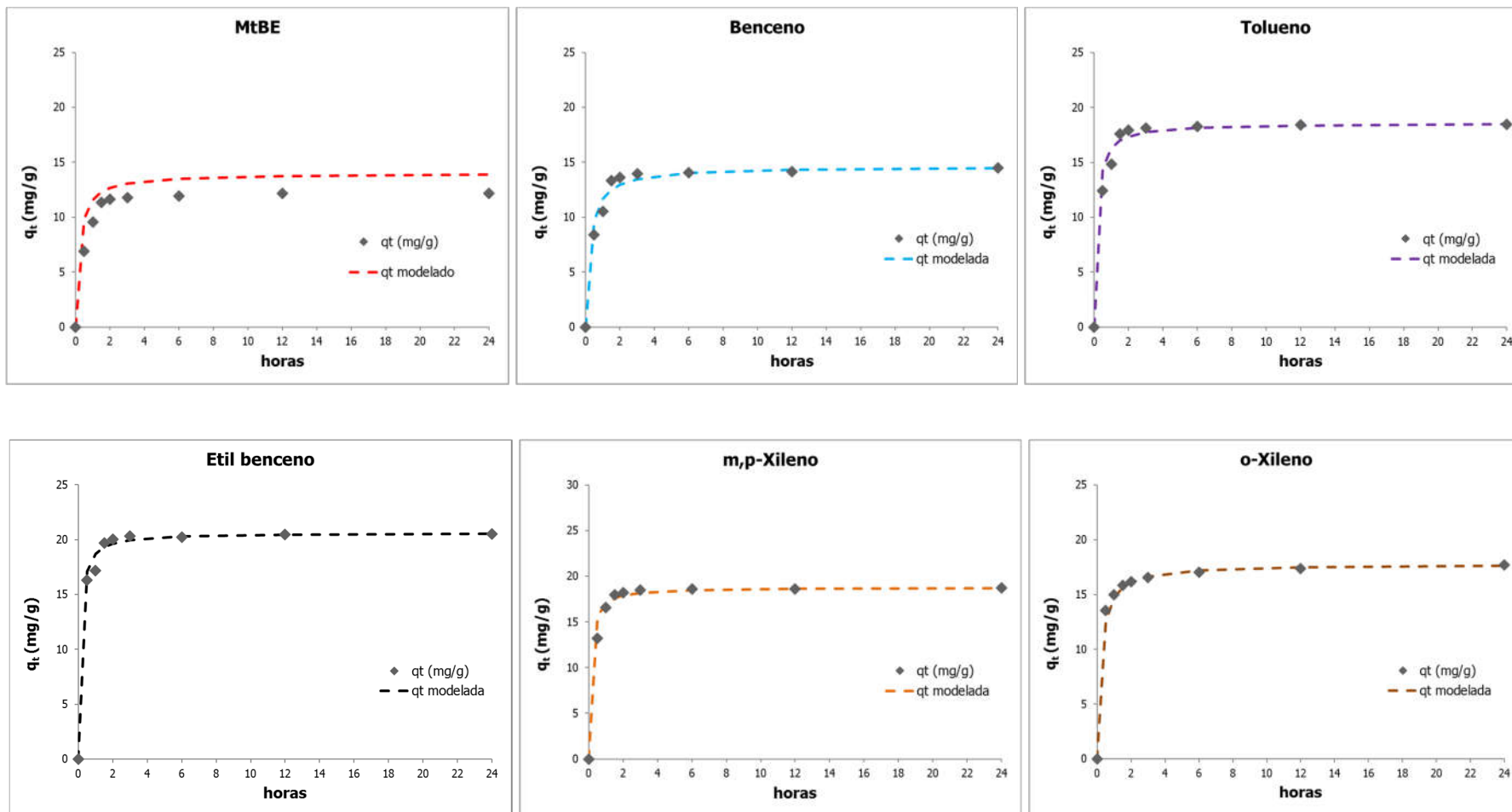


Ilustración 89: Comparación datos experimentales y modelados de adsorción para MtBE, benceno, tolueno, etil benceno, m,p-xileno y o-xileno.

9.1.3.2 Isotermas de adsorción de BTEX y MtBE en el pellet desarrollado

Si bien existen diferentes modelos de adsorción, la literatura relacionada con adsorción de compuestos aromáticos y oxigenados señala que el modelo de Langmuir y Freundlich son los más comunes, por este motivo, se ha considerado como un buen punto de partida analizar el comportamiento de estos modelos para la adsorción para el relleno de barrera desarrollado.

En la Ilustración 97 se presentan los resultados obtenidos de densidad de adsorción en función de la concentración de equilibrio para cada compuesto de la mezcla ensayada. Como se puede observar en dicha gráfica, la q_e se incrementa con el aumento de la concentración de equilibrio sin alcanzar valores asintóticos en el rango de concentraciones investigadas.

El modelo de adsorción que mejor ajusta los resultados experimentales es el modelo de Freundlich. El coeficiente de adsorción (K_F) y el exponente de Freundlich ($1/n$) que resultaron de la linealización de la ecuación del modelo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 24: Parámetros de ajuste del modelo de Freundlich para BTEX y MtBE.

Adsorbato	K_F ((mg/g)/(mg/l)^{1/n})	1/n	R²
MtBE	0,012	1,317	0,8727
Benceno	0,916	0,479	0,9872
Tolueno	3,177	0,268	0,9788
Etil benceno	3,277	0,447	0,9841
m,p-Xileno	2,095	0,527	0,9709
o-Xileno	1,767	0,870	0,9238

En la Ilustración 97 se compara gráficamente los datos experimentales y los estimados aplicando el modelo de Freundlich para cada adsorbato ensayado.

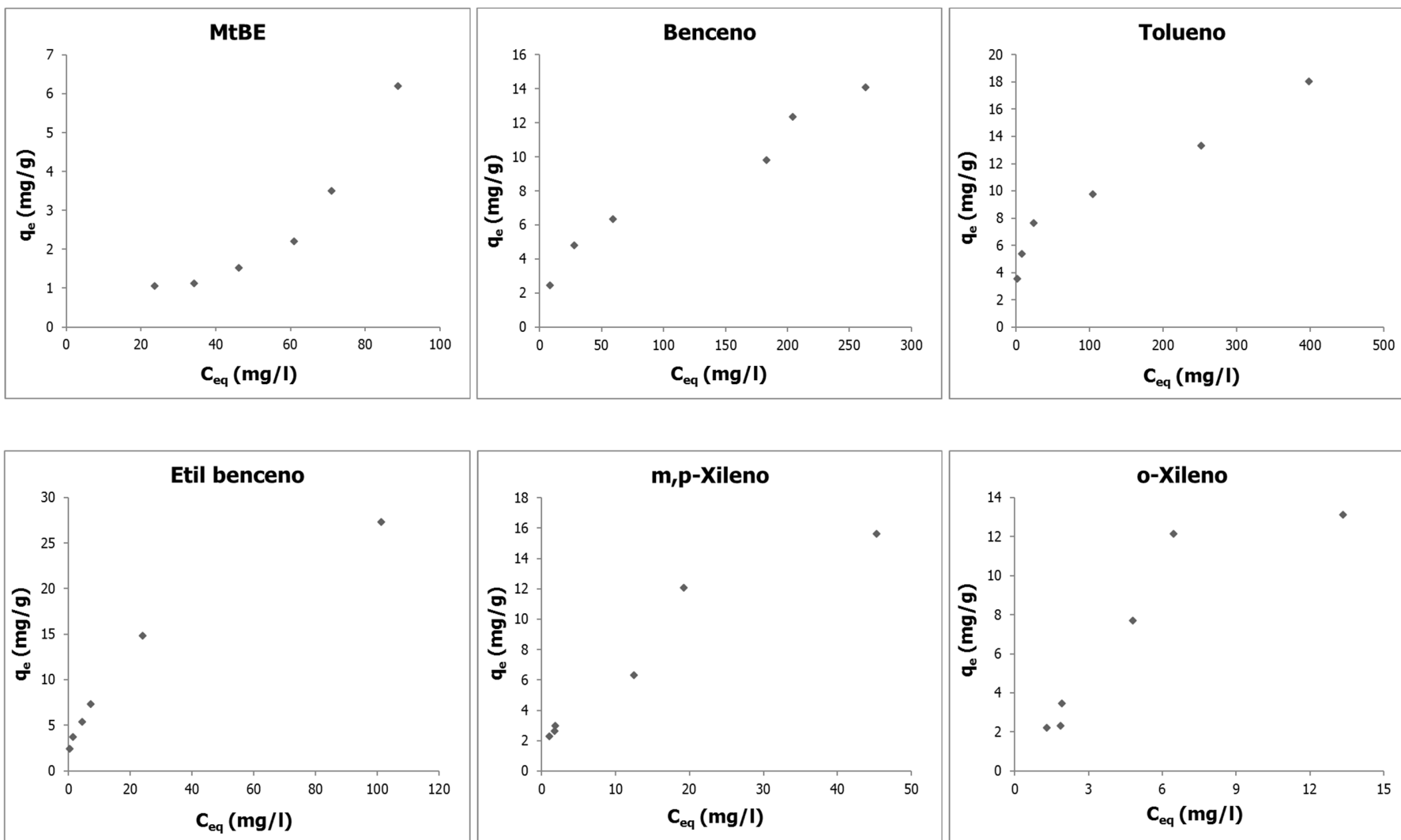
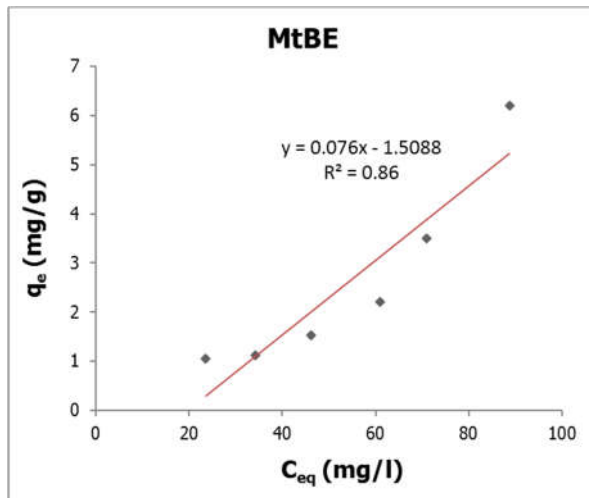
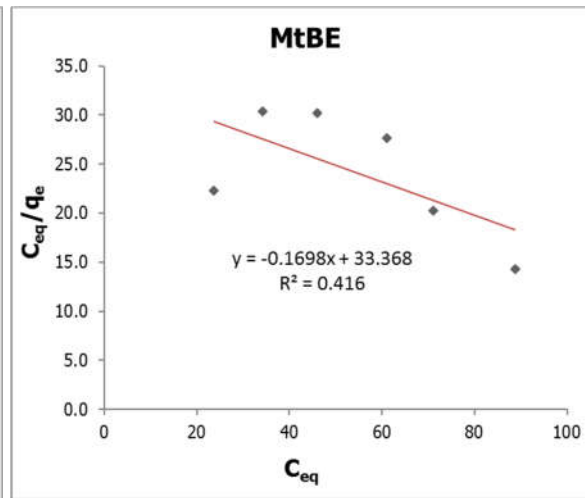


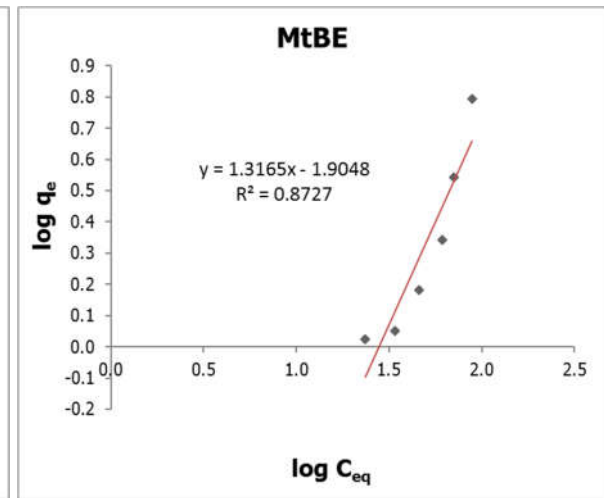
Ilustración 90: Resultados experimentales de isothermas de adsorción.



a)

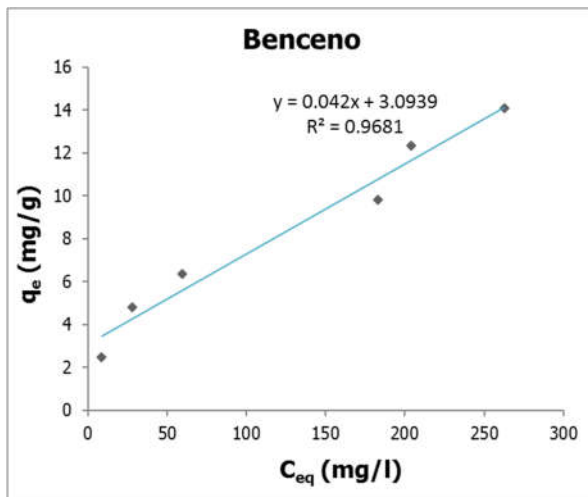


b)

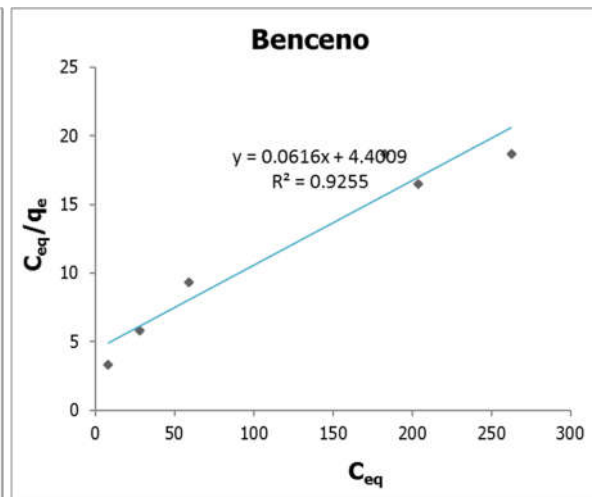


c)

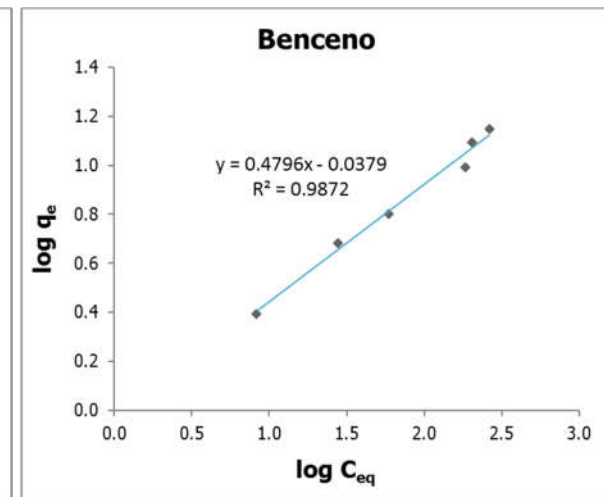
Ilustración 91: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para MtBE: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich



a)

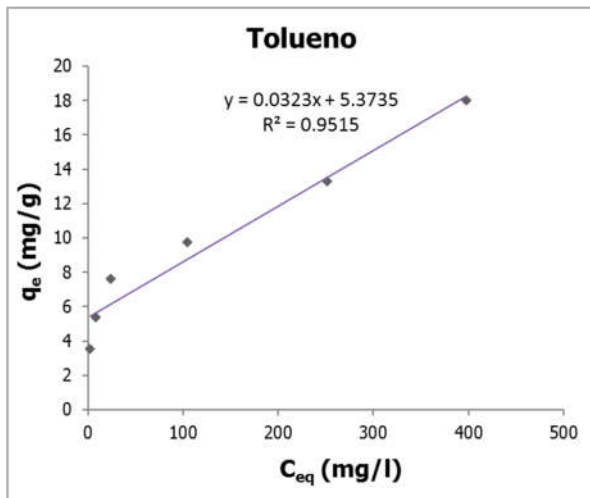


b)

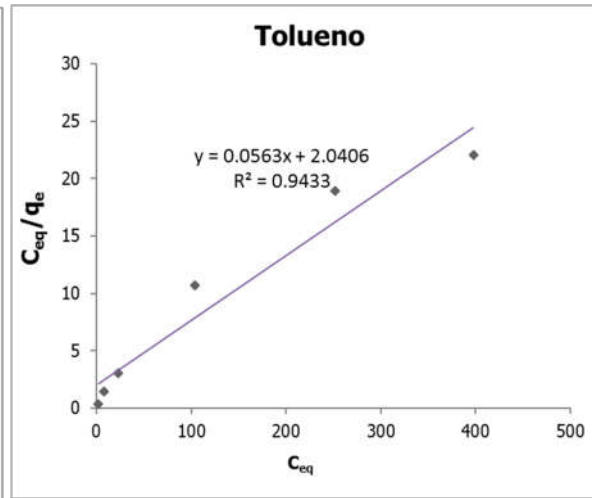


c)

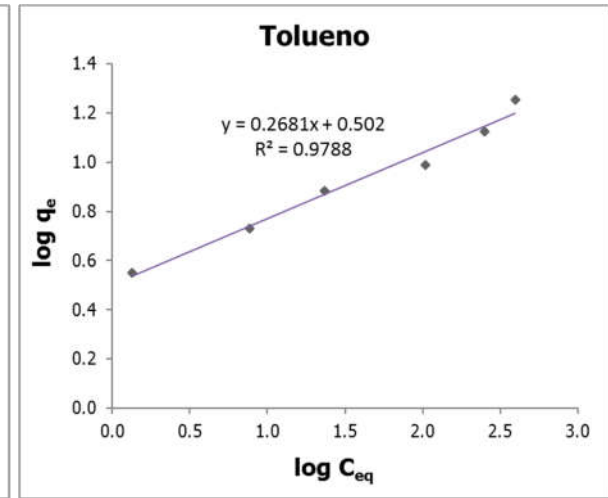
Ilustración 92: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para benceno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich



a)

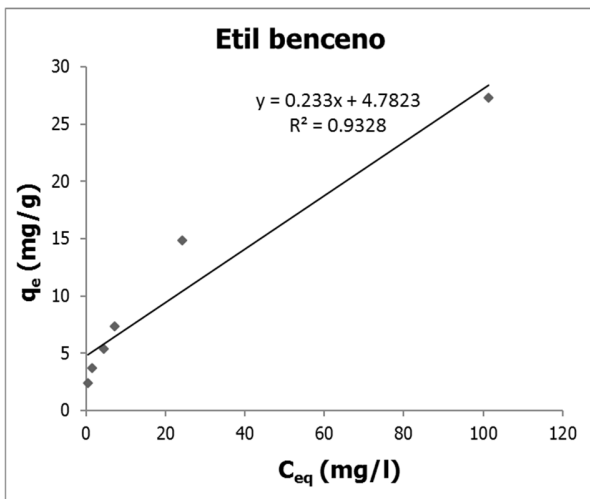


b)

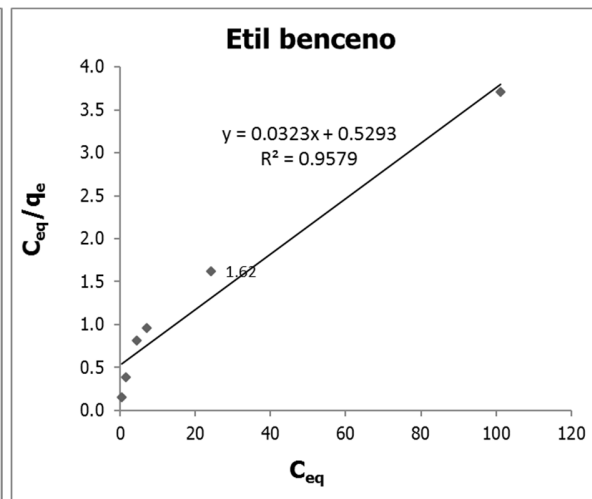


c)

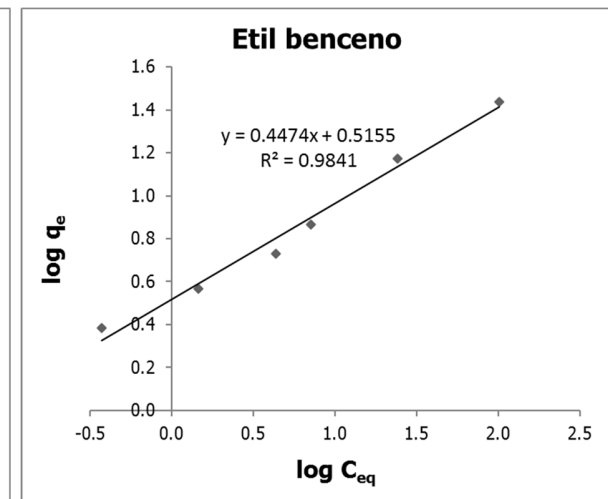
Ilustración 93: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para tolueno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich



a)

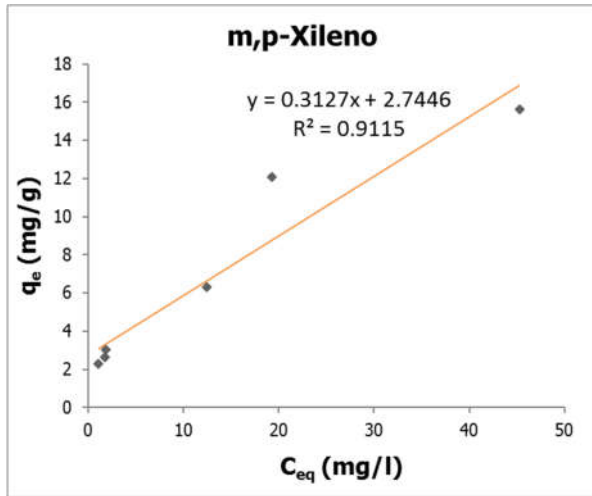


b)

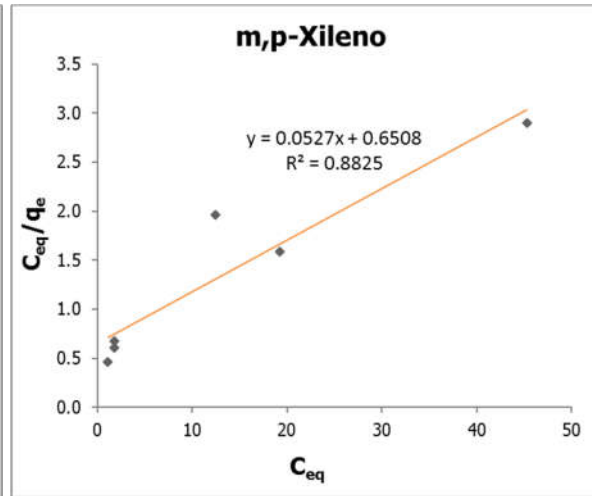


c)

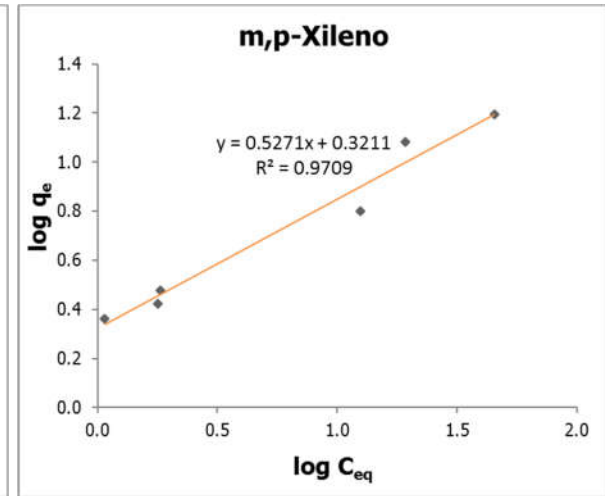
Ilustración 94: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para etil benceno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich



a)

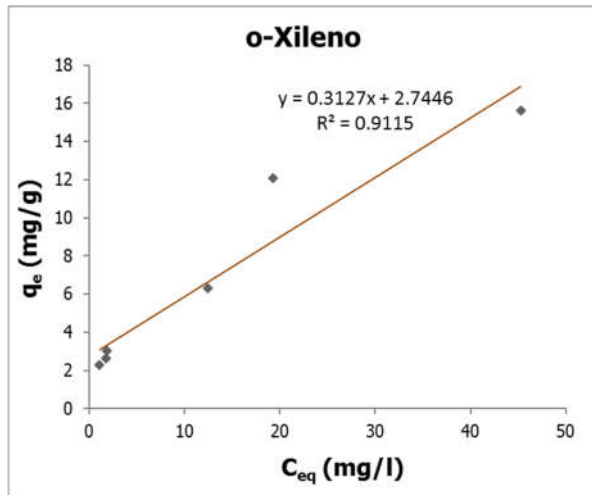


b)

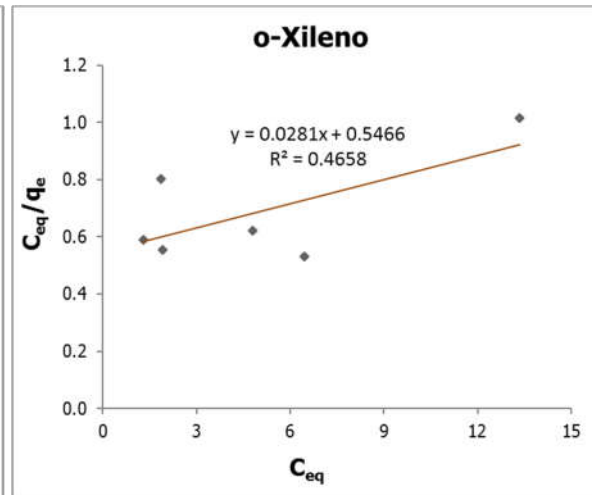


c)

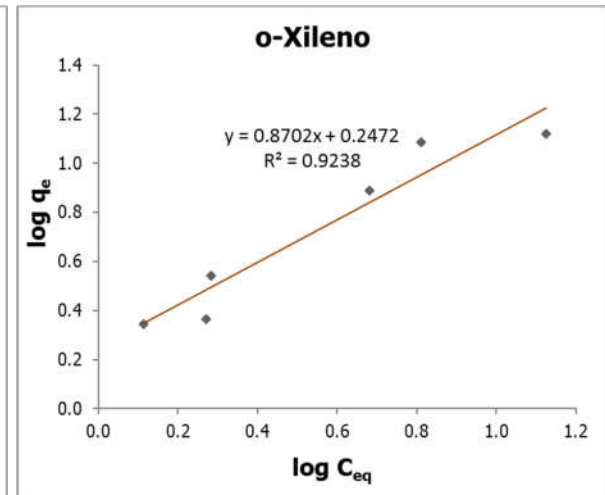
Ilustración 95: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para m,p-xileno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich



a)



b)



c)

Ilustración 96: Ajuste de los modelos de isothermas de adsorción para o-xileno: a) Henry, b) Langmuir y c) Freundlich

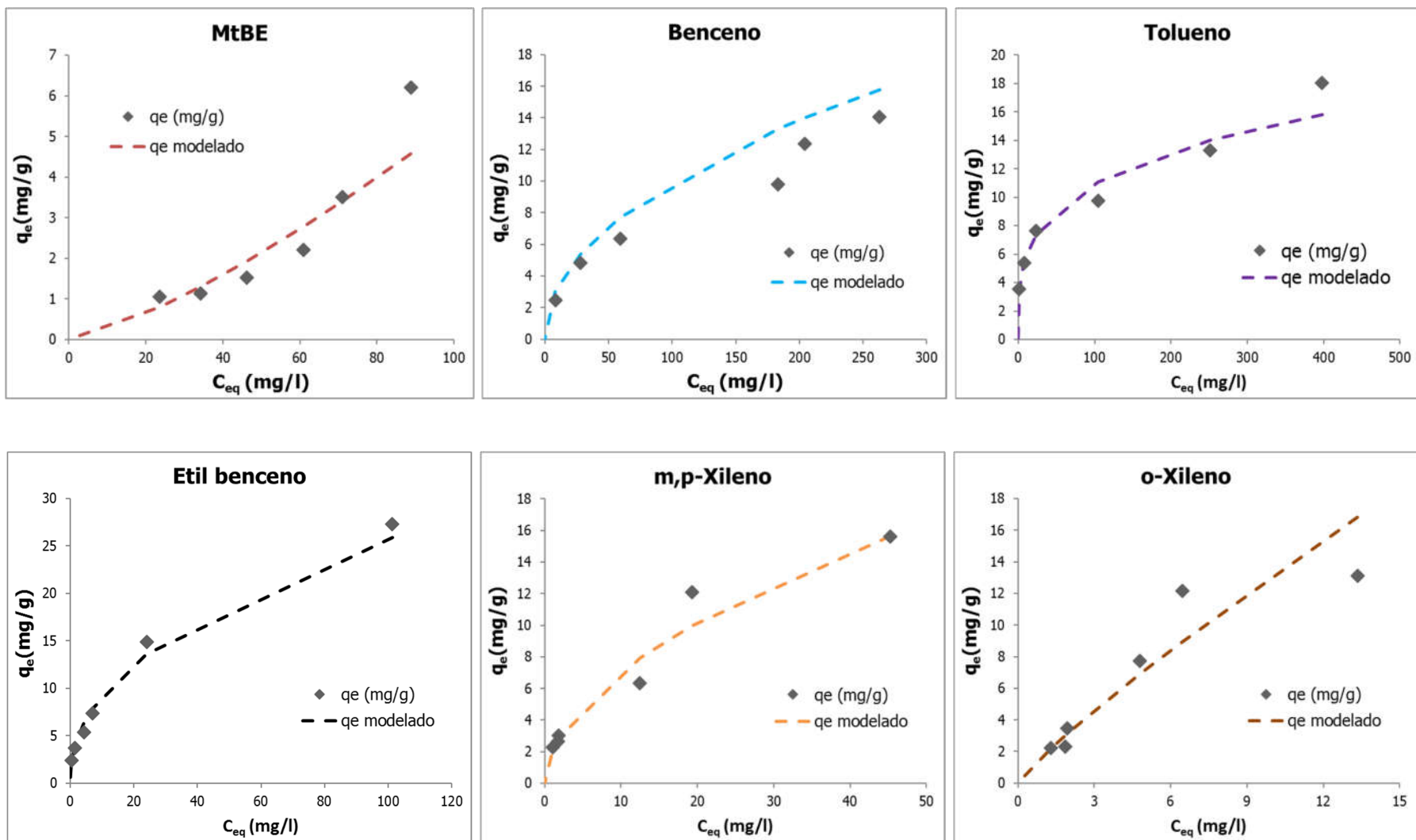


Ilustración 97: Comparación de los datos experimentales con el modelo de Freundlich para el rango de concentraciones ensayadas.

9.1.3.3 Estimación de los coeficientes de retardo de los BTEX y MtBE.

Si consideramos a la barrera como una barrera de adsorción solamente (PAB, por sus siglas en inglés), podríamos definir el espesor de la misma en base a los datos obtenidos en el presente capítulo de tesis.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el modelo que mejor se ajusta a los valores experimentales es el de la isoterma de adsorción de Freundlich, por lo tanto, si derivamos la ecuación 43 con respecto a la concentración obtenemos:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial C}\right)_{eq} = \frac{1}{n} K_F \cdot C^{\frac{1}{n}-1} \quad (48)$$

Quedando el Coeficiente de retardo (ecuación 18 planteada en el capítulo 7) definido por:

$$R = \frac{v_{GW}}{v_c} = 1 + \frac{\rho_B}{\eta_B} \frac{1}{n} K_F \cdot C^{\frac{1}{n}-1} \quad (49)$$

El factor de retardo "R" indicará qué tan importante es el retardo en el transporte en agua subterránea de cualquier soluto debido a los procesos de adsorción.

Por último, la ecuación 22 utilizada para el cálculo del espesor de la barrera quedará representada por:

$$Z_B^{Ret} = \frac{\frac{K \cdot i}{n_B}}{\left(1 + \frac{\rho_B}{n_B} \cdot \frac{1}{n} K_F \cdot C^{\frac{1}{n}-1}\right)} \cdot t_r \cdot FS \quad (50)$$

Considerando las propiedades del medio reactivo (Capítulo 8) expresadas en la ecuación 49 (densidad aparente y porosidad del lecho), podemos entonces determinar R para cada analito en función de la concentración de equilibrio. Esto puede observarse en la **iError! No se encuentra el origen de la referencia.** en cuyo caso han sido consideradas como concentraciones máximas del analito en la fase disuelta a las correspondientes solubilidades en agua presentadas en la Tabla 1 y Tabla 2.

Como se puede observar, el MtBE muestra un comportamiento bien diferenciado con respecto a los compuestos aromáticos, de los cuales el benceno es el que menor retardo presenta para el rango de concentraciones planteadas. Por este motivo, es de esperar que sean el MtBE y el benceno, quienes mayor avance logren dentro de la barrera y, por lo tanto, serán los compuestos clave en el monitoreo del funcionamiento de la misma.

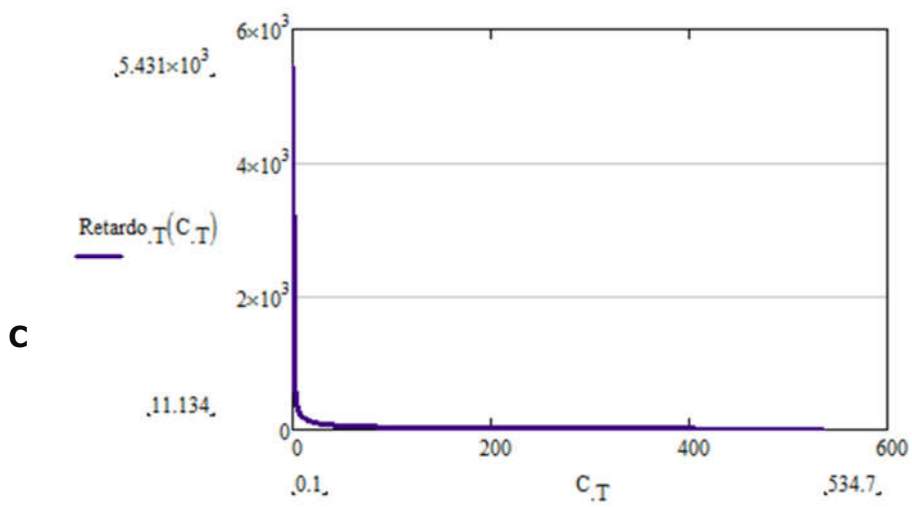
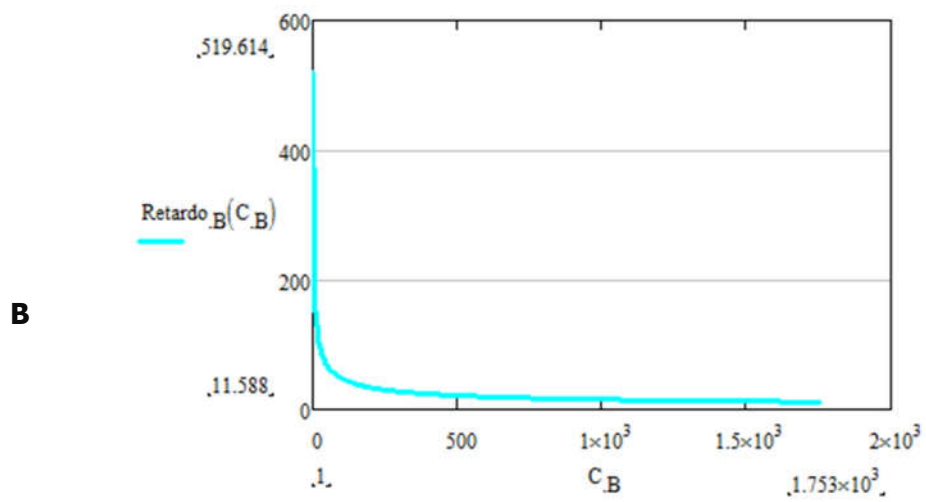
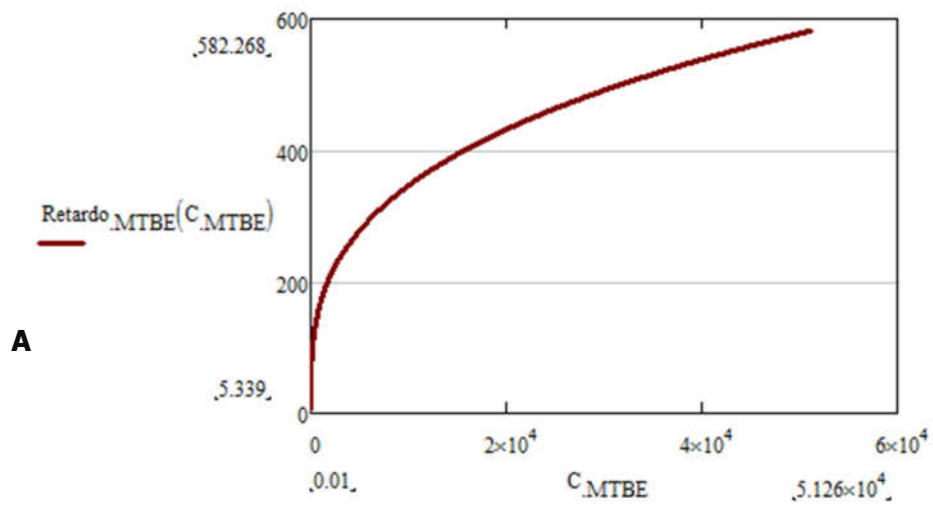


Ilustración 98: Comportamiento del retardo de A) MtBE B) Benceno C) Tolueno dentro de la barrera

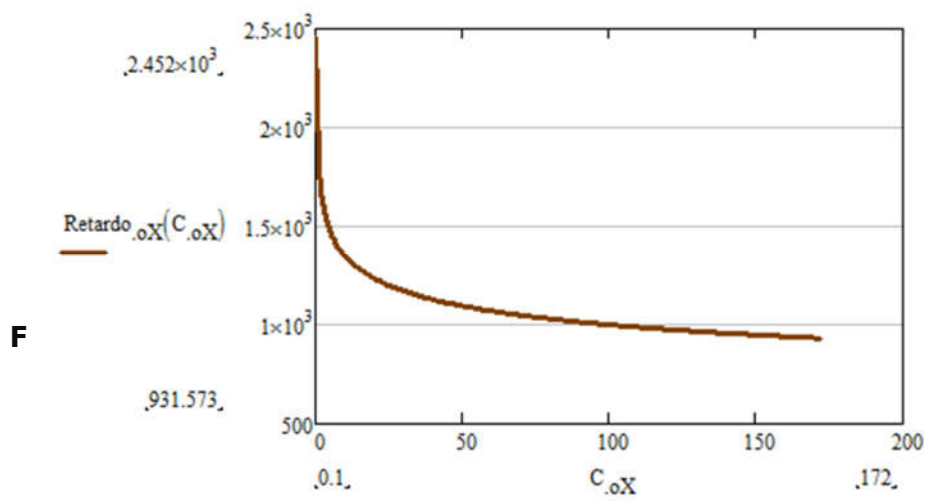
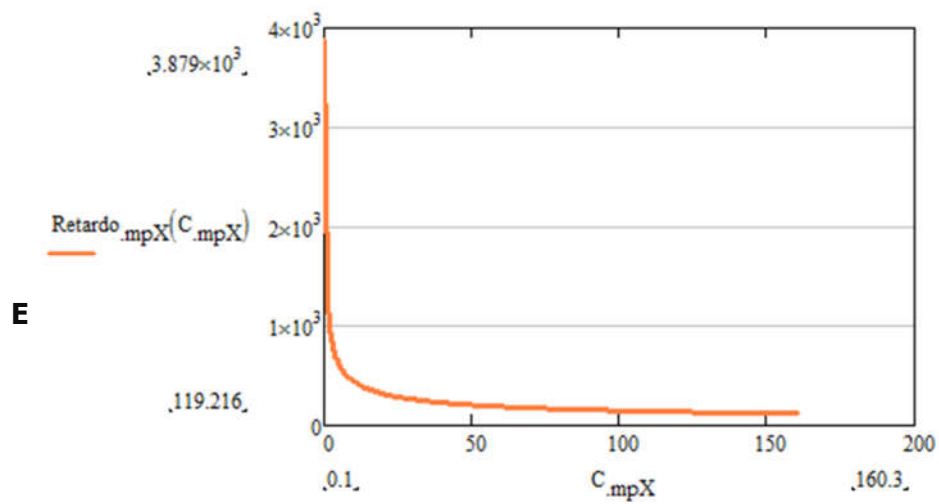
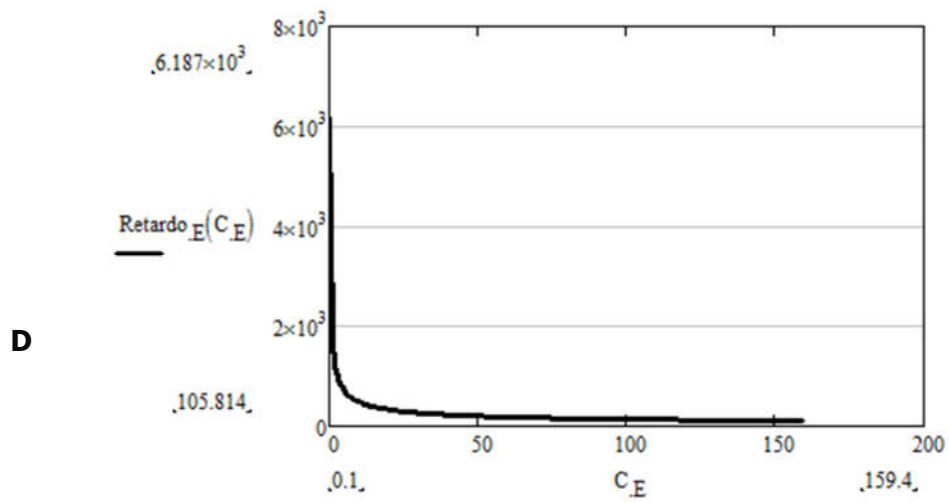


Ilustración 99: Comportamiento del retardo de D) Etil benceno E) mp-Xilenos F) o-Xileno dentro de la barrera

9.2 Estimación de la cantidad de relleno a emplear en la barrera.

Conociendo el comportamiento del relleno de la barrera restaría definir la cantidad necesaria a emplear dentro de la compuerta, la cual dependerá del escenario evaluado.

A continuación, se presenta una caracterización de un sitio perteneciente a una Estación de Servicios de la Ciudad de Córdoba que ha sufrido derrames importantes de nafta y gasoil presentando fase líquida no acuosa liviana (LNAPL), por lo que es de esperar que las concentraciones de BTEX y MtBE en la fase disuelta sean elevadas.

El monitoreo de BTEX y MtBE en agua subterránea arrojó los siguientes resultados:

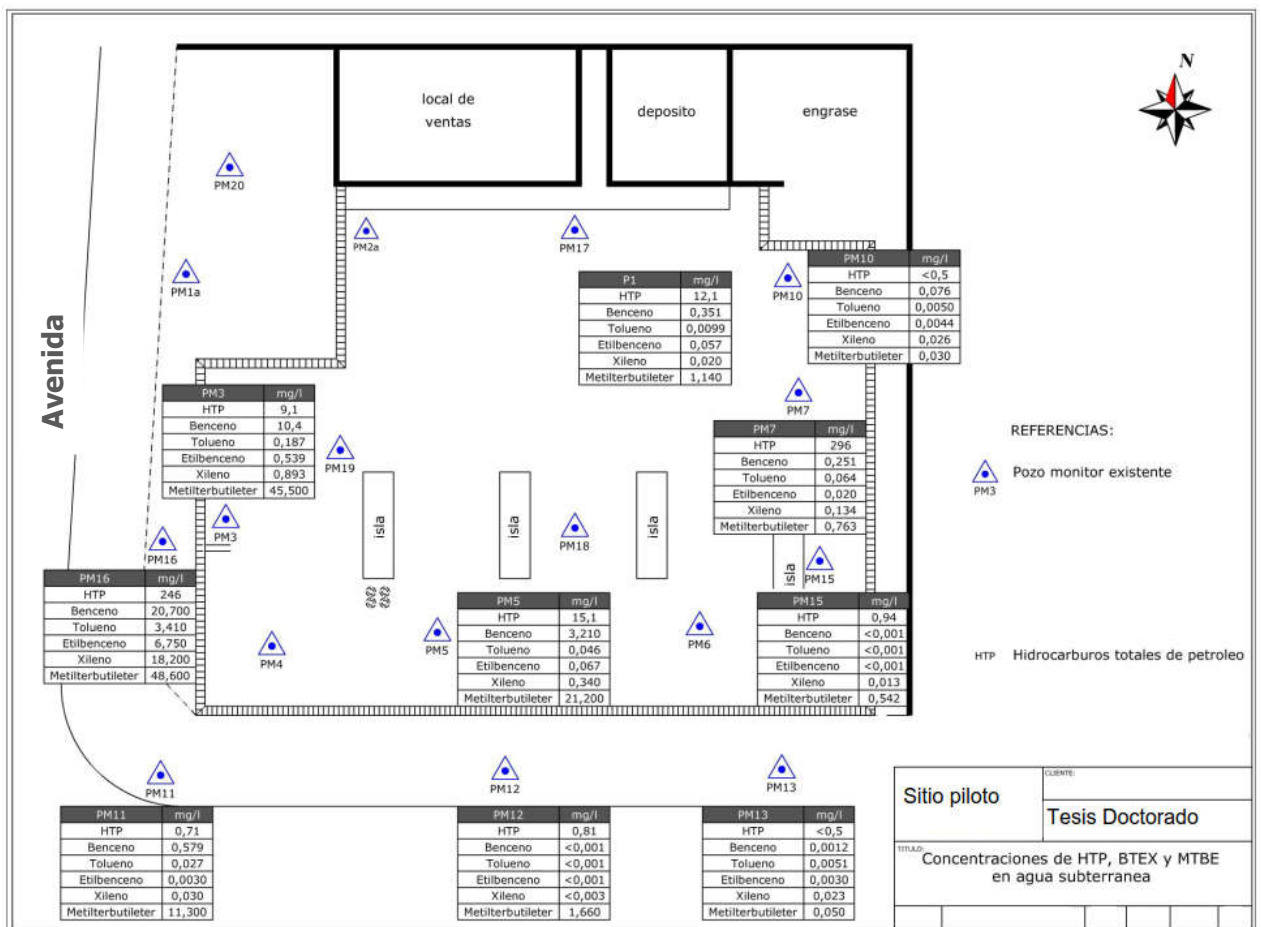


Ilustración 100: Caracterización de un sitio contaminado con BTEX y MtBE en Córdoba.

Si consideramos que la concentración de cada BTEX y MtBE en la pluma de fase disuelta se encuentra compuesta por la concentración máxima detectada en el sitio (pozo de monitoreo PM16), el escenario a evaluar quedará definido por:

Tabla 25: Concentraciones en GW y Coeficientes de retardo de BTEX y MtBE.

Adsorbato	Concentración máxima encontrada en el sitio (mg/l)	Retardo "R"
MtBE	48,6	64,98
Benceno	20,7	107,96
Tolueno	3,41	411,01
Etil benceno	6,75	603,27
m,p-Xileno	10,1	438,08
o-Xileno	8,1	1.379

En la tabla anterior podemos apreciar el Coeficiente de retardo asociado a las concentraciones encontradas en el sitio.

Para calcular la cantidad de relleno necesaria para una PAB que logre adsorber los contaminantes sería necesario contar con la delimitación de la pluma de GW contaminada. Lamentablemente no se ha realizado dicha delimitación para el caso planteado en la Ilustración 100, por lo cual se decidió completar dicha información en base a estudios históricos registrados y presentados en la Ilustración 2. Finalmente, el escenario a evaluar se completa planteando que previo al desarrollo del sistema de tratamiento, se eliminarán los puntos de fuga de hidrocarburos y se llevará a cabo la extracción de la LNAPL, limitando el tratamiento a la pluma de contaminantes disueltos en GW.

Si abordamos este tema, el sistema de adsorción más simple para analizar es un sistema por lotes en el cual el adsorbato no se genera ni destruye por reacciones químicas, tal como se planteó en la Ilustración 77. En dicho sistema, la masa total de cada adsorbato es igual a la masa que ingresó al sistema inicialmente. Por lo tanto, el balance de masa total del adsorbato en el sistema en cualquier momento se puede escribir como una relación entre los cambios en la masa en los dos medios

del sistema (solución y adsorbente) desde el inicio hasta el tiempo t , de la siguiente manera:

$$0 = V_L (C_0 - C_t) + M (q_0 - q_t) \quad (51)$$

donde V_L es el volumen de solución a tratar por el reactor (barrera); M es la masa de adsorbente en el reactor; C es la concentración disuelta de adsorbato; y q es la densidad de adsorción (masa de adsorbato/masa de adsorbente).

Si restringimos nuestra consideración a los sistemas que alcanzan el equilibrio, C_t y q_t deben ser uniformes en todo el sistema y deben estar relacionados por la isoterma de adsorción; es decir:

$$V_L (C_{inic} - C_{final}) = - M (q_{inic} - q_{final}) \quad (52)$$

donde los subíndices *inic* y *final* se refieren a las condiciones iniciales (no equilibrio) y finales (equilibrio), respectivamente.

$$V_L (C_{inic} - C_{final}) = - M (q_{inic} - q_{e|final}) \quad (53)$$

y $q_{e|final}$ es la densidad de adsorción asociada con la concentración final. Si el equilibrio de adsorción es caracterizado por la isoterma de Freundlich como se mencionó en el capítulo previo, la ecuación anterior quedaría definida por:

$$V_L (C_{inic} - C_{final}) = - M (q_{inic} - K_F \cdot C_{final}^{1/n}) \quad (54)$$

Ahora bien, **en la evaluación de la instalación de una FG-PAOB para un determinado sitio contaminado**, podríamos plantear que:

1. la concentración inicial de cada adsorbato disuelto (C_{inic}) es la concentración máxima del contaminante en la fase disuelta antes de ser tratado,
2. la concentración final después del tratamiento (C_{final}) va a estar asociada a los estándares legales de cada contaminante en agua subterránea,
3. la barrera se construye empleando adsorbente nuevo, por lo tanto, el q_{inic} sería cero.
4. el volumen de solución a tratar (V_L) es el volumen de la pluma de contaminantes de la fase disuelta en agua subterránea (recordar que GW

ocupa los poros del medio saturado, por lo tanto, hay que afectar dicho volumen por la porosidad del medio):

$$V_L = (\text{Ancho} \cdot \text{Largo} \cdot \text{Profundidad})_{\text{pluma}} \cdot \eta_{\text{medio}} \quad (55)$$

Considerando entonces una pluma con las siguientes características (obtenidas de la Ilustración 2):

$$V_L = (46\text{m} \cdot 65\text{m} \cdot 2,5\text{m})_{\text{pluma}} \cdot 0,25 = 1.869 \text{ m}^3 \quad (56)$$

Con los datos de V_L , C_{inicial} y C_{final} previamente determinados (con datos surgidos de la caracterización del sitio); y conociendo las isotermas de adsorción de MtBE y BTEX en el adsorbente utilizado como relleno, se podría calcular la cantidad de pellets adsorbentes (M) necesarios para la construcción de la barrera empleando la siguiente ecuación:

$$M = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})}{(K_F \cdot C_{\text{final}}^{1/n})} \cdot V_L \quad (57)$$

Esto gráficamente se puede expresar de la siguiente manera:

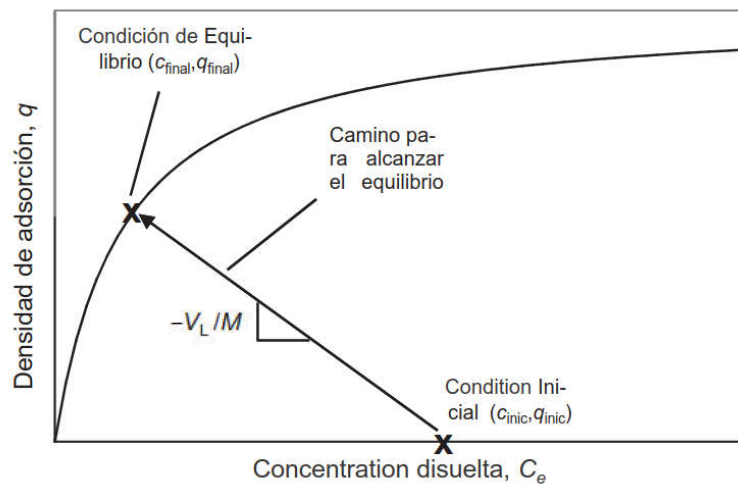


Ilustración 101: Representación gráfica de la isoterma de adsorción y el balance de masa para un sistema en el que el adsorbato debe unirse al adsorbente para acercarse al equilibrio.

En el caso planteado, estas variables quedarían definidas por:

Tabla 26: Cálculo de la cantidad de pellets necesarios.

Adsorbato	C_{inic} (mg/l)	C_{final} (*) (mg/l)	K_F ((mg/g)/(mg/l) ^{1/n})	$1/n$	$\frac{(C_{inic} - C_{final})}{\left(K_F \cdot C_{final}^{\frac{1}{n}}\right)}$ (mg/l)/(mg/g)
MtBE	48,6	0,013 (**)	0,012	1,317	24,271
Benceno	20,7	0,01	0,916	0,479	5,292
Tolueno	3,41	1	3,177	0,268	0,546
Etil benceno	6,75	0,7	3,277	0,447	0,789
m,p-Xileno	10,1	10 (***)	2,095	0,527	0,456
o-Xileno	8,1		1,767	0,870	

(*) Ley Nacional 24.051, Decreto Reglamentario 831/93, Tabla 1: Niveles guía de calidad de agua como fuente de bebida

(**) Nivel máximo de concentración (MCL primario) establecido por el Departamento de Salud Pública de California

(***) reglamentados como Xilenos totales

Lo que resulta en una cantidad de pellets adsorbentes necesarios para la construcción de la barrera de:

$$M = 64,582 Tn \quad (58)$$

Considerando las propiedades físicas del pellet presentadas en la Tabla 21, el volumen de la barrera sería de:

$$V_{PAB} = 44,55 m^3 \quad (59)$$

Como se mencionó anteriormente, del estudio hidrológico resultará el diseño de la zona de captura y la sección transversal de la barrera, lo cual definirá el largo de la misma (por ejemplo, considerando un ancho de 5 m y una altura de 3 m como consecuencia de la dimensión vertical de la pluma planteada, el espesor de la barrera sería de 2,97 m).

La última condición que deberá cumplir la barrera es que su espesor (Z_B^{Ret}) sea tal que el tiempo de residencia de los contaminantes en ella sea mayor que el tiempo que va a tardar la pluma de contaminantes en ingresar completamente dentro de la barrera.

9.3 Conclusiones

- El estudio de cinética de adsorción de los BTEX y MtBE en solución acuosa indica que el equilibrio de adsorción para el pellet desarrollado se logra en aproximadamente 3 hs. A su vez, los datos experimentales obtenidos en dicho ensayo logran un mejor ajuste empleando un modelo de pseudo segundo orden proporcionando valores de coeficiente de correlación (R^2) que van desde 0,9998 (para el benceno) hasta 1 (para el etil benceno y los xilenos); obteniéndose valores de la constante de pseudo segundo orden, k_2 (expresado en $\text{g/mg}\cdot\text{min}$), en el rango de 0,0046 para el benceno a 0,0092 para el m,p-xileno, quien a su vez presentó la mayor q_e (expresado en mg/g).
- Las cantidades de solutos adsorbidos en el equilibrio (expresada en mg/g) se ubicaron en el rango de 12,315 (MtBE) a 20,619 (etil benceno) para la mezcla de BTEX y MtBE.
- Las isotermas de adsorción desarrolladas para cada compuesto orgánico en la mezcla ensayada muestran a nivel general que la q_e se incrementa con el aumento de la concentración de equilibrio sin alcanzar valores asintóticos en el rango de concentraciones investigadas. Estos resultados sugieren que el pellet desarrollado tiene buena capacidad de adsorción para remover compuestos aromáticos del agua subterránea simulada.
- Los BTEX se retuvieron preferentemente en comparación con el MtBE según lo esperado en función de la solubilidad relativa en agua (regla de Lundelius) y los valores de K_{ow} . Sin embargo, comparando el comportamiento del tolueno frente a los xilenos, no basta con la solubilidad y el K_{ow} para explicar la adsorción relativa de los mismos, lo que hace pensar que pueden existir además otros fenómenos como ser el efecto de los grupos sustituyentes, el tamaño de molécula, entre otros.
- El orden de preferencia de adsorción es (en orden decreciente): etil benceno, tolueno, m,p-xileno, o-xileno, benceno y MtBE. Esto podría implicar que los BTEX tiendan a ser retenidos en la parte inicial de la barrera y que el MtBE tenga un avance mayor en la dirección de flujo.
- El modelo que mejor se ajusta a los valores experimentales es el de la isoterma de Freundlich, mostrando coeficientes de adsorción, K_F , en el rango

de 0,916 (benceno) a 3,277 (etil benceno). Por su parte, el MtBE presentó un $K_F = 0,012$ el cual resultó considerablemente menor que el resto. Debemos recordar que en la isoterma de Freundlich, el coeficiente de adsorción K_F , caracteriza la fuerza de adsorción.

- Los BTEX presentaron exponentes de Freundlich ($1/n$) menores a 1, en rango similares a los reportados en la literatura. Las isotermas de Freundlich con $1/n < 1$ muestran cargas relativamente altas de adsorbente en bajas concentraciones. Por lo tanto, se les conoce como isotermas favorables.
- En el caso del MtBE, el valor obtenido de K_F resultó muy inferior con respecto a los BTEX y a los reportados en la literatura (Tabla 22), mientras que el valor de K_F fue mayor a 1 indicando una curva del tipo desfavorable.
- El orden de preferencia de adsorbente mencionada anteriormente proporciona información importante sobre los posibles fenómenos de competencia que pueden aparecer en el sistema BTEX-MtBE-pellets en agua subterránea simulada. Los BTEX son claramente preferidos por el adsorbente utilizado en este estudio, contra el MtBE que es el contaminante con la tendencia de adsorción más baja. Esto se atribuye no solo a las propiedades fisicoquímicas del MTBE, sino también a la presencia de BTEX, que cubre rápidamente la superficie disponible de los pellets. Hay que tener en cuenta que en sistemas reales, la presencia de materia orgánica natural que está presente en el acuífero competirá por los sitios de adsorción disponibles reduciendo la capacidad de adsorción de los pellets.
- A nivel general, en comparación con los datos bibliográficos de adsorción individual de cada BTEX y MtBE sobre carbón activado, los pellets ensayados presentan menores capacidades de adsorción y un tiempo de equilibrio mayor. En lo que respecta a capacidades de adsorción, los valores obtenidos son similares al ensayo realizado por Leyva Ramos y colaboradores, quienes ensayaron mezclas. Por otro lado, un tiempo de equilibrio de 3 horas no es un problema en el caso de acuíferos contaminados debido a las bajas velocidades que presenta el agua subterránea en el medio poroso.
- De acuerdo a los ensayos de adsorción, el MtBE muestra un comportamiento bien diferenciado con respecto a los compuestos aromáticos, siendo el

compuesto que menos interaccione con el relleno de la barrera según lo muestra la variación de su coeficiente de retardo. De los BTEX, el benceno es el que menor coeficiente de retardo presenta para el rango de concentraciones planteadas, tal como se puede apreciar en la Ilustración 98 e Ilustración 99. Por este motivo, es de esperar que sean el MtBE y el benceno quienes mayor avance logren dentro de la barrera. Otra observación importante a realizar es que los BTEX presentan coeficientes de retardo elevados para concentraciones bajas, ya que a medida que las concentraciones superan los 10 mg/l dichos coeficientes disminuyen abruptamente. Caso contrario lo presenta el MtBE, cuyo R aumenta a medida que aumenta la concentración debido que su exponente de Freundlich es mayor a 1.

- Una práctica recomendable sería entonces la de colocar pozos de observación en la compuerta de manera tal de monitorear el comportamiento de la barrera analizando la concentración de MtBE y benceno principalmente.
- La estimación de cantidad de relleno a emplear para un escenario de derrame real arrojó como resultado valores coherentes de cantidad de relleno y dimensiones de la PAB.

Capítulo 10: Diseño de barreras de adsorción y reacción como reactores químicos

10.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es mostrar los avances logrados en el planteo de directivas de diseño y en el desarrollo de un modelo matemático que permita describir el comportamiento de la zona reactiva de barreras permeables de adsorción y oxidación del tipo embudo y compuerta (FG-PAOB). La función de dicha zona reactiva será la de retener dentro de la misma la masa total de BTEX y MtBE disueltos en agua subterránea y asegurar la regeneración química del carbón activado mediante ferrato de potasio y persulfato de sodio. Esto permitirá garantizar que la barrera se mantenga activa durante un período de tiempo suficiente hasta que se produzca el tratamiento completo de la pluma de contaminación y evitar el reemplazo del relleno de manera tal de no incurrir en elevados costos asociados a las obras civiles necesarias para ello.

Eventualmente, como la concentración de contaminantes en la entrada de la barrera puede variar durante su período de trabajo, también se debe tener en cuenta la aparición de fenómenos de desorción dentro de la misma. Si la concentración de los contaminantes a la entrada disminuye, el contaminante adsorbido puede ser liberado de la barrera para alcanzar una nueva condición de equilibrio químico, dando lugar a una pluma de contaminantes a la salida de la PRB. Por lo tanto, la barrera debe diseñarse para desempeños a largo plazo, considerando también la aparición de cualquier fenómeno de desorción (161). Es por ello que se decidió dotar a la barrera de un mecanismo de degradación de contaminantes empleando los oxidantes químicos estudiados en la primera parte de este trabajo de tesis.

El proceso de diseño de la FG-PAOB para un acuífero contaminado consiste en la definición de la ubicación, orientación y dimensiones del embudo y la compuerta. Un buen diseño es esencialmente invariante en el tiempo porque, una vez que se dimensiona y posiciona la barrera, la estrategia es inalterable durante todo el proceso de remediación. Las opciones de diseño son muy importantes y se debe encontrar un buen compromiso entre los aspectos técnicos y económicos (162).

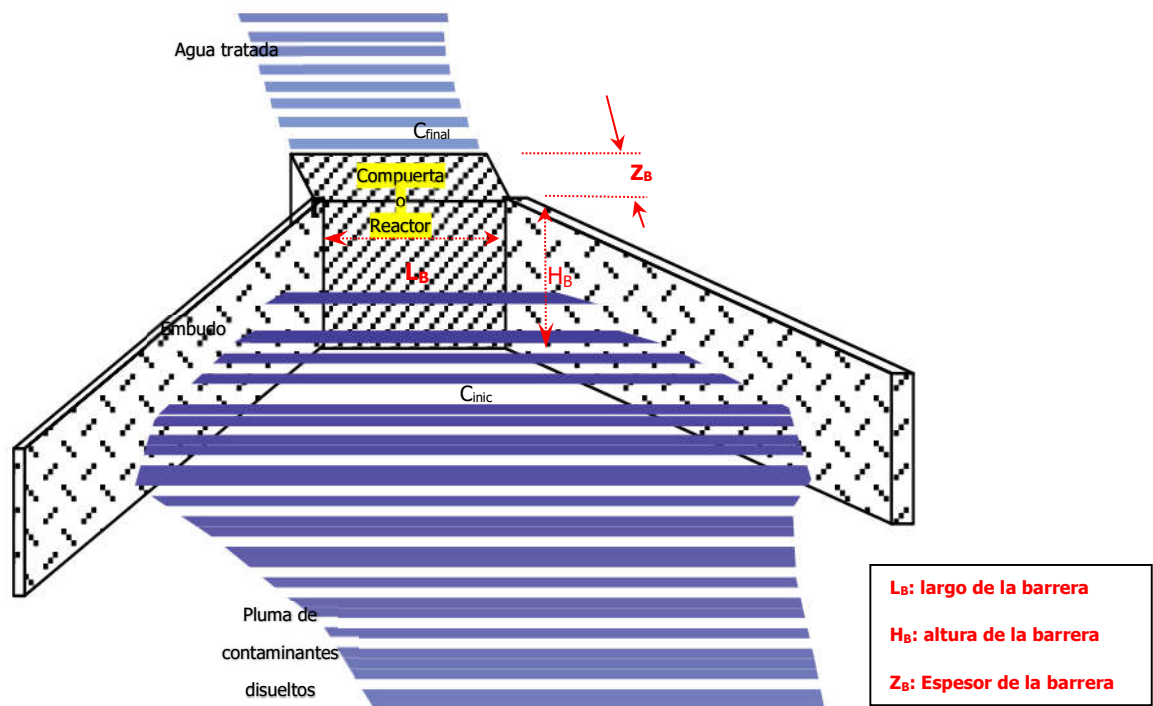


Ilustración 102: Modelo Conceptual de FG-PAOB y sus dimensiones (adaptado de (163))

Como se mencionó en los Capítulos 6 y 7, una vez que las **características hidrogeológicas** de un sitio contaminado han sido establecidas, se pueden determinar las dimensiones y la ubicación de una PRB. Dentro de estas características podemos mencionar: geología, hidrogeología, variaciones estacionales del nivel freático, existencia de acuitardo o capas de confinamiento, dimensión de la pluma de contaminantes disueltos, entre otros. La etapa siguiente consistirá en llevar a cabo un modelado hidrogeológico para el correcto dimensionamiento y posicionamiento de la FG-PAOB al determinar la zona de captura del embudo y el tamaño de la compuerta (Ilustración 102). Los presupuestos mínimos para esta etapa de modelado serán los siguientes (164):

- **Posición:** la barrera debe estar lo más cerca posible de la pluma de contaminantes, esto evitará que un volumen mayor de GW sea comprometida durante el tratamiento;
- **Orientación:** la barrera tiene que ubicarse perpendicularmente a las líneas de flujo de agua subterránea, para tener un tiempo de residencia de fluido

dentro de la barrera similar y para asegurar las dimensiones mínimas de la barrera en sí misma;

- **Altura (H_B):** dependerá de las dimensiones verticales de la pluma de contaminantes a tratar, parámetro que surgirá de la caracterización del sitio contaminado. Otro condicionante será la posición de alguna zona de baja permeabilidad sobre las cuales se asentará la barrera;
- **Longitud (L_B):** la longitud no quedará definida por la dispersión horizontal de la pluma de contaminantes debido a la presencia del embudo quien modificará dicha propiedad, por lo tanto, estará limitada por el tamaño de la compuerta y en este caso, como el relleno posee una conductividad hidráulica que le es propia, la velocidad del agua subterránea también afectará dicha longitud;
- **Espesor (Z_B^{Ret}):** teniendo en cuenta que el tiempo de los contaminantes (en base a su velocidad) dentro de la barrera debe ser suficientemente para que tenga lugar el proceso de adsorción y reacción, el espesor de la barrera debe satisfacer la siguiente condición en base a lo planteado en la ecuación 15 y 50:

$$\frac{Z_B^{Ret}}{v_c} > t_r \times FS \quad (60)$$

Enfocándonos en el material reactivo a emplazar dentro de la compuerta, hay dos consideraciones principales que se deben satisfacer:

- Los materiales reactivos deben permanecer en su sitio y estar activos durante el ciclo de vida previsto de la barrera, y
- Se debe satisfacer el tiempo de residencia requerido para la eliminación de contaminantes y colocar suficiente cantidad de material dentro de la barrera para adsorber la masa total de contaminantes disueltos que conforman la pluma.

En los Capítulos 8 y 9 se desarrolló y estudió el comportamiento de un relleno para ser empleado dentro de la compuerta, por este motivo, en este capítulo se planteó el balance de masa de la compuerta como si tratase de un reactor químico, de

manera tal de identificar las variables que permitan describir el comportamiento de dicho reactor.

La compuerta puede ser considerada como un **reactor de lecho empacado**; sin embargo, hidráulicamente no puede ser considerado como un reactor ideal de flujo pistón debido que el movimiento del agua subterránea en el medio poroso se desarrolla en régimen laminar existiendo una alta probabilidad de que los procesos de dispersión o difusión ejerzan una marcada influencia en el comportamiento de los contaminantes. Recordemos que el término flujo pistón se deriva de la suposición de que existe uniformidad de temperatura, de concentración y de velocidad en la dirección axial (143).

En base a datos experimentales, Bear (127) concluyó que si el número de Reynolds (Re) en el medio poroso es menor que $1 < Re < 10$ el régimen es laminar y la Ley de Darcy aplica. A diferencia de lo que ocurre en una tubería, en la cual el flujo laminar genera una distribución parabólica de las velocidades haciendo que la velocidad sea una función de la distancia a la pared, el flujo laminar en medios porosos hace que diferentes partes del fluido pasen a través de algunos poros rápidamente y en otros más lentamente, haciendo que el perfil de velocidad no guarde ninguna relación con la ubicación en el patrón de flujo. Por lo dicho anteriormente, será necesario desarrollar un modelo cuyo patrón de flujo posea las características más importantes del que existe en el reactor real (32).

En este sentido, los dos modelos que suelen emplearse como modelos de flujo no ideal para mostrar pequeñas desviaciones con el modelo de flujo pistón son: el modelo de dispersión y el modelo de tanques en serie (165).

Analizando la Ilustración 102 que representa el modelo conceptual del sistema de FG-PAOB, notaremos que la compuerta tendrá un flujo unidireccional en el cual la dirección y la velocidad del GW gobernará la dirección y el movimiento de los contaminantes (a este mecanismo de transporte de contaminantes se lo denomina advección o convección). Los fenómenos de dispersión y difusión extenderán la concentración de los contaminantes longitudinal y transversalmente en la dirección de flujo. La adsorción (y desorción) de los compuestos orgánicos sobre el carbón

activado retardarán el movimiento de los contaminantes, mientras que la oxidación química determinará la persistencia de los mismos (166) dentro de la compuerta. En otras palabras, todos estos fenómenos deberán ser considerados al momento de plantear el balance de masa del sistema. A continuación, se profundizarán estos conceptos.

10.2 Balance de masa de la zona reactiva

Como se mencionó en el Capítulo 9, aunque algunas etapas en los procesos de adsorción son bastante lentas (como puede ser la difusión del adsorbato en el interior del adsorbente poroso), el diseño y la operación de los procesos de tratamiento que involucran la adsorción de contaminantes en GW suelen estar más condicionados por las limitaciones de equilibrio que por la cinética. Esta situación se debe, en parte, a que el tiempo de retención hidráulica en el medio poroso saturado suele ser mayor que el tiempo característico para el transporte y la unión de las moléculas de adsorbato al exterior de las partículas adsorbentes. Después de completar ese paso, aunque la difusión posterior del adsorbato en el interior de la partícula puede tener un tiempo característico largo, el tiempo disponible para que avance ese paso (el tiempo de residencia del adsorbente en el sistema) a menudo es incluso más prolongado. Como resultado, los cálculos basados en el logro del equilibrio de adsorción suelen ser útiles para estimar factores de rendimiento tales como la capacidad de adsorción a largo plazo de los medios. Además, como cuestión práctica, el uso de ecuaciones basadas en el equilibrio para los cálculos de diseño a menudo es un reconocimiento tácito de las deficiencias en nuestra comprensión de la cinética de adsorción para una aplicación en particular (151).

El comportamiento de la barrera como reactor químico se describirá por medio de un modelo matemático basado en un balance de masa que considera la cantidad de cada compuesto orgánico en la fase móvil (es decir, disuelto en el GW), en la fase estacionaria (adsorbido en los pellets), y la transferencia de masa que existe entre ambas fases. El objetivo es el de analizar la concentración de cada compuesto orgánico disuelto, adsorbido y/o que haya reaccionado en función del tiempo y la ubicación dentro de la PAOB.

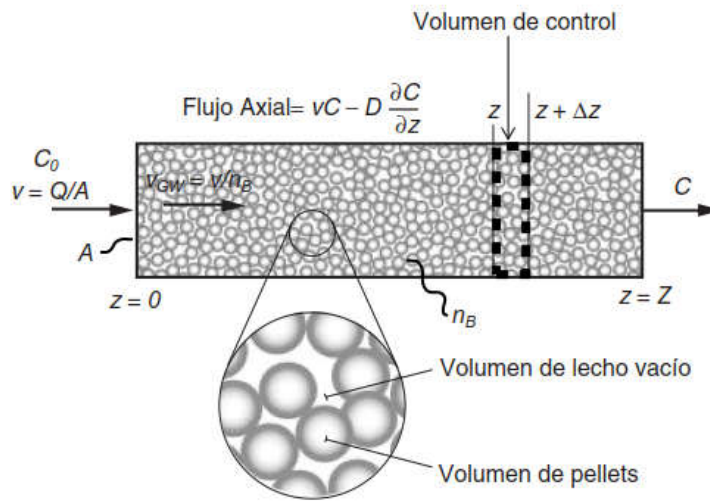


Ilustración 103: Modelo Conceptual de FG-PAOB como reactor (adaptado de (32, 131))

Si consideramos a la barrera como un reactor de lecho empacado con sección transversal A y longitud Z (espesor), tal como se puede observar en la Ilustración 103, es posible establecer un balance de masa considerando un volumen de control diferencial (dV) del reactor:

$$dV = A \cdot dz \quad (61)$$

La cantidad de cualquier MtBE+BTEX que haya reaccionado (r_i) o se encuentre acumulado dentro de este volumen de control (ya sea que se adsorbe en el relleno sólido de la barrera o se encuentre disuelto en el agua subterránea que ocupa los poros), debe ser igual a la diferencia entre la entrada y la salida del sistema. Si a su vez consideramos que la entrada y salida se produce por convección, difusión y dispersión axial, de acuerdo a las Leyes de Darcy y Ficks respectivamente, el balance de masa quedará definido por:

$$(Entrada por Adv. y Disp. en z) - (Salida por Adv. y Disp. en z + \Delta z) = \frac{Acumulado}{en\ la\ fase\ liq.} + \frac{Acumulado}{en\ la\ fase\ sól.} - reaccionó \quad (62)$$

Sin embargo, el proceso de difusión molecular no se puede separar de la dispersión mecánica en flujos de aguas subterráneas. Los dos procesos se combinan para definir un nuevo parámetro llamado **coeficiente de dispersión hidrodinámica**, D_L (130). Por este motivo, el balance de masa se puede representar mediante la siguiente fórmula:

$$\left(v_{GW} \cdot \eta_B \cdot A \cdot C|_z + D_L \cdot \eta_B \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_z \right) - \left(v_{GW} \cdot \eta_B \cdot A \cdot C|_{z+\Delta z} - D_L \cdot \eta_B \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} \right) = \eta_B \cdot A \cdot \Delta z \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + d M \cdot \frac{\partial q}{\partial t} - r_i \cdot \eta_B \cdot A \cdot \Delta z. \quad (63)$$

Donde v_{GW} es la velocidad media lineal del agua subterránea dentro de la barrera ($L \cdot T^{-1}$), η_B es la porosidad del lecho (adimensional), D_L es la suma de los coeficientes de dispersión y difusión ($L^2 \cdot T^{-1}$) y M es la masa de pellets dentro del volumen de control (diferencial). Si dividimos la ecuación anterior por Δz y calculamos el límite para cuando $\Delta z \rightarrow 0$:

$$\left(-v_{GW} \cdot \eta_B \cdot A \cdot \frac{C|_{z+\Delta z} - C|_z}{\Delta z} \right) + \left(D_L \cdot \eta_B \cdot A \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_z}{\Delta z} \right) = \eta_B \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{d M}{\Delta z} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} - r_i \cdot \eta_B \cdot A \quad (64)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(-v_{GW} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \left(D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \frac{d M}{\eta_B \cdot A \cdot \Delta z} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + r_i \quad (65)$$

Considerando los conceptos expresados en el capítulo 8.2 de densidad del lecho:

$$\frac{d M}{A \cdot \Delta z} = \rho_B \quad (66)$$

Otro arreglo que se puede plantear relacionado a la información desarrollada sobre los procesos de adsorción es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_{eq} * \frac{\partial C}{\partial t} \quad (67)$$

Reemplazando las ecuaciones 64, 65 y 48 en la ecuación 61:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(-v_{GW} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \left(D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \frac{\rho_B}{\eta_B} \cdot \frac{1}{n} K_F * C^{\frac{1}{n}-1} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} - k \cdot C \quad (68)$$

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_{GW} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - k \cdot C = \left(1 + \frac{\rho_B}{\eta_B} \cdot \frac{1}{n} K_F \cdot C^{\frac{1}{n}-1} \right) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (69)$$

La ecuación anterior suele encontrarse en la literatura de flujos en medios porosos con el nombre de Ecuación de Advección-Dispersión-Reacción (ADRE, por sus siglas en inglés). Aunque el retardo quedaría integrado dentro del término "reacción".

Esta ecuación debería plantearse para cada especie del sistema y reconociendo que v_{GW} y D_L tienen componentes en las direcciones x , y y z , podemos decir que la ADRE anterior pertenece a un medio poroso isotrópico, homogéneo y unidimensional.

De no considerar el efecto de los procesos de adsorción y planteando un sistema en estado estacionario, la ecuación anterior se reduce a la siguiente expresión, la cual coincide con el modelo planteado por Levenspiel (167) o Fogler (32) para reactores no ideales de flujo, reacción y dispersión:

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_{GW} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - k \cdot C = 0 \quad (70)$$

Para resolver las ecuaciones diferenciales planteadas anteriormente en el ámbito del flujo en medios porosos saturados y homogéneos, es común utilizar las soluciones propuestas por Ogata-Banks en 1961 (168) para aquellos casos en los que se consideran los procesos de advección y dispersión, o por Jacob Bear en 1972 ((169) quien logró incorporar el proceso de adsorción. En todos los casos, es necesario definir las condiciones iniciales y de borde necesarias para obtener una solución única a dichas ecuaciones diferenciales, las cuales fueron definidas de la siguiente manera:

$$\text{Condición inicial:} \quad C(x, 0) = 0 \quad x \geq 0 \quad (71)$$

$$\text{Condiciones de borde:} \quad C(0, t) = C_0 \quad t \geq 0 \quad (72)$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0$$

Las soluciones a la ecuación ADRE obtenidas empleando transformadas de Laplace fueron:

$$\text{Ogata-Banks (1961):} \quad C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_x t}{2 \sqrt{D_L t}} \right) + e^{\left(\frac{v_x x}{D_L} \right)} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v_x t}{2 \sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad (73)$$

$$\text{Bear (1972):} \quad C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R x - v_x t}{2 \sqrt{R D_L t}} \right) + e^{\left(\frac{v_x x}{D_L} \right)} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{R x - v_x t}{2 \sqrt{R D_L t}} \right) \right] \quad (74)$$

10.2.1 Dispersión hidrodinámica en el reactor

Debe aclararse que el término "dispersión" en ADRE se refiere no solamente a la perturbación de flujo debido a los gradientes hidráulicos generados en los poros del lecho del reactor, si no también incluye al fenómeno de "difusión" generada por los gradientes de concentración (130). Esto quiere decir que la dispersión hidrodinámica corresponde a la suma de los procesos de difusión molecular y dispersión mecánica.

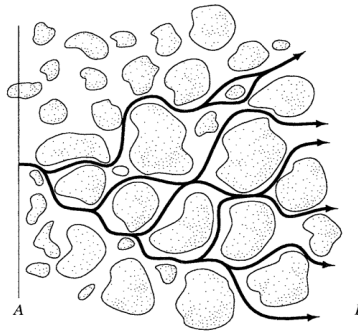


Ilustración 104: Flujo en el medio poroso saturado afectado por D_L ((170))

De acuerdo a lo planteado por Fetter (2017), el coeficiente de dispersión hidrodinámica " D_L " puede describirse como la suma de la dispersividad dinámica longitudinal o transversal (α), el cual es una función lineal de la velocidad promedio del agua en los poros, y la difusividad del compuesto orgánico en agua (D^*):

$$D_L = \alpha \cdot v + D^* \quad (75)$$

Ahora bien, según Fogler (32) en la mayoría de los casos que implican flujo en lecho empacado, la cantidad de material transportado por difusión y/o dispersión en la dirección axial es insignificante en comparación con el transporte por advección; sin embargo, se ha identificado que el proceso de difusión molecular puede ser relevante cuando la velocidad de flujo es muy baja como sucede en flujo de medios porosos ((127)). Estos cuestionamientos intentarán ser dilucidados en la etapa experimental.

Los coeficientes de difusión se pueden obtener a partir de:

1. Mediciones de laboratorio.
2. Libros de referencia o literatura publicada sobre mediciones de laboratorio.

3. Modelos y correlaciones empíricas.

Las difusividades de pequeñas moléculas no cargadas (como MtBE y BTEX) en el agua se suelen calcular utilizando la correlación de Hayduk-Laudie (171). Esta correlación es una ecuación empírica obtenida a partir de una regresión de datos experimentales (por lo tanto, deben respetarse las unidades especificadas para cada variable) dada por:

$$D^* = \frac{13.26 \times 10^{-9}}{\mu_l^{1.14} \cdot V_b^{0.589}} \quad (76)$$

El coeficiente de difusión en la fase líquida (D^*) obtenido estará expresado en m^2/s ; en el cual μ_l es la viscosidad del agua (en cP) y V_b es el volumen molar del soluto a la temperatura normal de ebullición (en cm^3/mol). El valor de V_b puede ser estimado empleando el Método de LeBas. Por ejemplo, el V_b para el caso del Benceno es de $96 \text{ cm}^3/\text{mol}$, con lo cual se obtiene un D^* a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de $0,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; mientras que el valor reportado por CRC Handbook of Chemistry and Physics (41) es $1,02 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, teniendo una diferencia del 11%. Según Crittenden et al. ((131)), la correlación Hayduk-Laudie a menudo se encuentra dentro del 10 por ciento de los valores medidos para muchos compuestos (debe observarse que los valores medidos por diferentes investigadores con diferentes métodos también varían). Como resultado de este nivel de precisión, es común estimar los coeficientes de difusión en fase líquida con la correlación de Hayduk-Laudie en lugar de obtener valores medidos para las especies de interés.

Algo similar sucede con la dispersividad dinámica. Si bien está claro que es un parámetro hidrodinámico que depende del medio y que caracteriza la dispersión de un soluto en un medio poroso, es frecuente utilizar la relación empírica desarrollada por Xu y Eckstein (172) a partir de la regresión de datos experimentales de campo para el cálculo de la dispersividad. Esta ecuación está dada por:

$$\alpha = 0.83 \cdot (\text{Log } z)^{2.414} \quad (77)$$

Se debe destacar que la ecuación anterior no es aplicable a ensayos en columna ya que valores de z menores a 1 m resulta en valores de α que contienen números imaginarios (por ejemplo: si $z = 0,5$ entonces $\alpha = 0,012 + 0,044i$).

En orden de establecer el grado de predominancia de la convección por sobre la dispersión hidrodinámica, se suele emplear números adimensionales. En este sentido, Levenspiel (165) señala que los investigadores a menudo confunden D_L con D^* , así como sus correspondientes grupos adimensionales. Estos grupos son los siguientes:

$$\frac{D_L}{v_{GW} * Z} = \text{número de Dispersión} \quad (78)$$

El cual caracteriza el esparcimiento de flujo causado por todos los factores que puedan estar actuando, ya sea mezcla turbulenta, perfil de velocidad laminar, difusión molecular, etc.; y

$$\frac{D^*}{v_{GW} * Z} = \text{número de Bodenstein (Bo)} = \frac{1}{\text{número de Peclet (Pe)}} \quad (79)$$

Representando el número de Bodenstein el esparcimiento de flujo causado por la difusión molecular solamente. Si bien los químicos suelen hacer uso del número de Bodenstein, los ingenieros suelen emplear el número de Peclet.

$$Pe = \frac{\text{velocidad de transporte por advección}}{\text{velocidad de transporte por difusión}} = \frac{v_{GW} * Z}{D^*} \quad (80)$$

Por lo tanto, desde el punto de vista hidráulico, si el número de Dispersión es bajo y el número de Peclet es alto, la advección controla el transporte de masa dentro del reactor.

A medida que el número de Dispersión se acerca a infinito, la dispersión se hace muy importante y se tiende a un flujo ideal de mezcla completa; mientras que si tiende a 0 podría decirse que no se produce dispersión axial y el comportamiento del reactor se aproxima al de un reactor de flujo pistón (167).

10.2.2 Reacciones dentro del reactor

Dentro del reactor se llevarán a cabo dos tipos de reacciones: adsorción y oxidación química. Ambos tipos de reacciones fueron planteadas de manera independiente en el Capítulo 9 y en el Capítulo 5, respectivamente.

Ahora bien, consideremos una pluma de un contaminante (adsorbato) disuelto en GW que ingresa al reactor a flujo constante hasta que finaliza dicho ingreso. En la Ilustración 101 se representó gráficamente la isoterma de adsorción y el balance de masa asociado a un sistema de tratamiento por lotes como un reactor único. Si planteamos dos reactores en serie, la salida de un reactor representará las condiciones de ingreso al segundo y el sistema de comportaría como lo indica el siguiente gráfico:

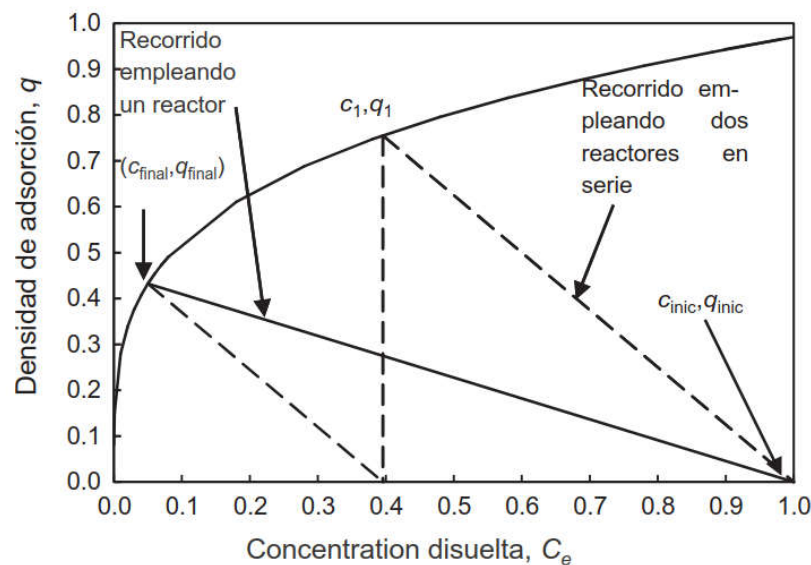


Ilustración 105: Representación gráfica de la isoterma de adsorción y el balance de masa para un sistema de dos reactores por lotes en serie.

Si el análisis de los reactores de adsorción por lotes en serie se extiende hasta el límite de un número infinito de reactores diferencialmente pequeños, se caracterizará por un reactor de lecho fijo de flujo pistón ideal.

Inicialmente, la mayor parte del contaminante se adsorberá en la parte inicial de la barrera, y el resto del relleno que se encuentra aguas abajo no estará expuesto al mismo. Dentro de la sección donde ocurre una cantidad significativa de adsorción, cada capa delgada del lecho contiene una concentración de adsorbato menor y una densidad de adsorción más baja que la capa inmediatamente aguas arriba, como es el caso en los reactores discontinuos secuenciales presentados anteriormente en la Ilustración 105. Con el tiempo, el adsorbente en la sección aguas arriba de la barrera

acumulará suficiente adsorbato para equilibrarse con la composición de la fase líquida, después de lo cual no retendrá adsorbato adicional. Es importante reconocer que esta condición se alcanza cuando la densidad de adsorción es el valor de " q " que está en equilibrio con C_{inici} , no el valor máximo de " q " que podría lograrse si el adsorbente se equilibrase con un valor arbitrariamente alto de concentración, tal como se llevó a cabo en los ensayos del Capítulo 9. Designaremos esta densidad máxima de adsorción alcanzable como q_{eq} .

Una vez que la fracción de adsorbente más cercana al ingreso de la barrera se ha equilibrado con los contaminantes de la pluma, la solución pasará inalterada a través de esa parte, y no ocurrirá adsorción hasta que alcance una ubicación en la que $q < q_{eq}$. Aguas abajo de ese punto, las condiciones son prácticamente idénticas a las que existían en la sección aguas arriba antes de saturarse con adsorbato. La porción del lecho en la que la concentración de adsorbato disuelto y la densidad de adsorción están cambiando drásticamente se denomina como "**zona activa del reactor o zona de transferencia de masa** (MTZ, por sus siglas en inglés)". La forma de la MTZ estará determinada por la ecuación de la isoterma, la dispersión en el reactor y, en los casos en que el equilibrio de adsorción no se alcanza instantáneamente, la cinética de la adsorción. En general, se predice que la MTZ será prácticamente una onda cuadrada si se alcanza rápidamente el equilibrio de adsorción, y se extiende y adquiere una curvatura creciente a medida que aumenta la resistencia de transferencia de masa (ya sea interna o externa).

Por ahora, el punto importante es que, a medida que avanza la carrera de la MTZ, la misma se mueve a través del lecho de la compuerta manteniendo una forma (una vez que está completamente desarrollada) que es aproximadamente invariante. Eventualmente, el borde de avance de la MTZ podría llegar a la salida y la concentración de adsorbato en el efluente comienza a aumentar notablemente. Si el proceso continúa, la concentración de efluente (C_{final}) eventualmente aumenta hasta el valor de ingreso (C_{inici}), en cuyo punto la barrera ya no logra ninguna remoción. El período en que la concentración de efluente está aumentando lo llamaremos **avance**, y una gráfica de la concentración de efluente versus el tiempo o el volumen de agua procesada se denomina **curva de avance**. El tiempo

necesario para que la curva de avance de un determinado contaminante logre alcanzar el final de la barrera se denominará **tiempo de ruptura** (151).

Para el caso de un sistema de múltiples adsorbatos es de esperar que aquellos compuestos que se adsorben preferentemente disminuyan, en mayor medida que los otros adsorbatos, cerca de la entrada conformando lo que llamaremos "**efecto cromatográfico**". Como resultado, la pluma se enriquece relativamente en especies que se unen débilmente a medida que se mueve a través de la barrera. Por lo determinado experimentalmente en el capítulo anterior, el mayor avance lo presentará el MtBE y el benceno debido que presentaron los menores coeficientes de retardo.

Una vez que ocurra el avance completo o se alcance el tiempo de ruptura, no se eliminará más adsorbato del GW que pasa a través del lecho de la barrera, y el adsorbente debería regenerarse o eliminarse, lo cual ocasionaría un elevado costo y una gran ingeniería asociada a dicha tarea. Es en esta situación cuando las reacciones de oxidación química de MtBE y BTEX mediante $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{-2}$ adquieren importancia.

Una aclaración que debe hacerse es que el presente trabajo de tesis no tiene por objetivo llevar a cabo la determinación del mecanismo de reacción de BTEX y MtBE con los oxidantes estudiados; sin embargo, las ecuaciones planteadas en los Capítulos 3, 4 y 5 permiten suponer que las especies químicas presentes dentro de la compuerta de la barrera (reactor) son: FeO_4^{-2} ; $S_2O_8^{2-}$; $Fe(OH)_3$; Fe^{+3} , SO_4^{-2} ; H_2O ; H^+ ; OH^- , $C_5H_{12}O$; C_6H_6 ; C_7H_8 ; C_8H_{10} ; CO_2 .

De las ecuaciones estequiométricas que se pueden escribir para relacionar a los participantes principales y subproductos, algunas pueden resultar ser combinaciones de otras, pero siempre se puede encontrar un cierto número mínimo para representar el sistema de reacción. Brinkley (1946) elaboró un método sistemático para encontrar un conjunto de reacciones independientes a partir de las cuales se pueden formar todos los participantes, comenzando con una mezcla postulada. El primer paso es formar una matriz con los compuestos químicos como filas y los elementos químicos como columnas. El número de componentes independientes es

igual al rango de la matriz, que es el mayor determinante distinto de cero que se puede formar a partir de la misma (173). Matemáticamente, el rango es el número máximo de filas y columnas linealmente independientes de la matriz. En color rojo se indican las especies que se sugieren como especies independientes. Con dichas especies se plantea la matriz de coeficientes y se calcula el determinante de dicha matriz:

Tabla 27: Especies químicas presentes

Especie	Elementos				
	Fe	O	S	H	C
FeO₄⁻²	1	4	0	0	0
S₂O₈⁻²	0	8	2	0	0
Fe(OH)₃	1	3	0	3	0
Fe⁺³	1	0	0	0	0
SO₄⁻²	0	4	1	0	0
H₂O	0	1	0	2	0
H⁺	0	0	0	1	0
OH⁻	0	1	0	1	0
C₅H₁₂O	0	1	0	12	5
C₆H₆	0	0	0	6	6
C₇H₈	0	0	0	8	7
CO₂	0	2	0	0	1

Calculamos el determinante de la matriz formada por las especies señaladas para evaluar si es mayor a 0:

$$A := \begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$|A| = 2$$

Por lo tanto, es de esperar que las especies FeO₄⁻²; S₂O₈⁻²; H⁺; OH⁻ y CO₂ sean las especies independientes presentes en el equilibrio de reacción.

10.3 Experimental

10.3.1 Determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica

La literatura de diseño de reactores químicos señala las dificultades al momento de definir qué modelo de flujo emplear. En este sentido, resulta importante determinar qué tan alejado del modelo ideal de flujo pistón se está comportando nuestro reactor real, para lo cual debemos determinar el Número de Dispersión (167).

Para identificar el régimen de flujo del reactor, Levenspiel propone emplear el siguiente diagrama considerando la geometría del reactor y el Número de Bodenstein (Bo), es decir, las propiedades del fluido que se está usando (número de Schmidt, Sc) y las condiciones de flujo (número de Reynolds, Re):

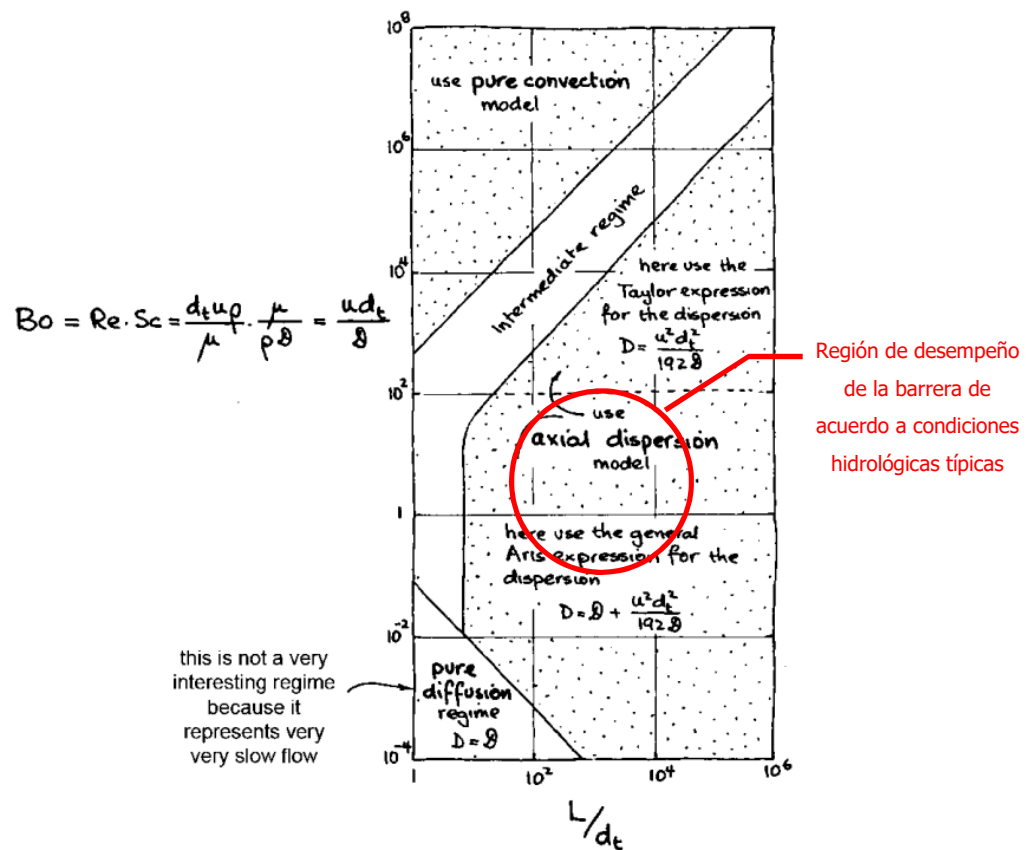


Ilustración 106: Cómo encontrar el régimen de flujo en el que se encuentra nuestro reactor (165)

La literatura de flujo en medios porosos señala que la aplicación de trazadores en ensayos en columnas ha sido la técnica más empleada para estudiar el transporte dispersivo. Por su parte, la bibliografía de diseño de reactores reales (32, 167) también recomienda el empleo de trazadores para determinar el número de Dispersión o directamente el coeficiente de dispersión analizando la forma de la curva que genera el trazador a la salida del reactor. Para ello es necesario determinar:

- Tiempo de residencia medio, es decir, el tiempo que tarda el trazador en pasar por un punto,
- Varianza, es decir, que tan amplia es la distribución de tiempos de residencia.

Levenspiel (165) señala básicamente dos escenarios en base al número de Dispersión:

1. Cuando $\frac{D_L}{v_{GW} * Z} < 0,01$ se presentarán pequeñas desviaciones al flujo pistón
2. Cuando $\frac{D_L}{v_{GW} * Z} > 0,01$ se presentarán grandes desviaciones del flujo pistón

Otra alternativa a lo expuesto anteriormente, se basa en emplear programas de computadora que estiman los parámetros hidráulicos ajustando resultados experimentales mediante el método de diferencias finitas o el método de elementos finitos (130).

10.3.1.1 Determinación de los Coeficientes de difusividad para BTEX y MtBE en agua.

Aplicando el método de LeBas podemos calcular los volúmenes molares (V_b) de cada soluto en agua considerando la contribución de cada átomo de C (14,8 cm³/mol) y de H (3,7 cm³/mol) y la influencia del anillo aromático (-15 cm³/mol). Considerando estos V_b y la viscosidad del agua a 20°C igual a 1×10⁻³ kg/m.s (1 cP) podemos calcular los coeficientes de difusividad de los BTEX y MtBE en agua a esa temperatura aplicando la correlación de Hayduk-Laudie:

Tabla 28: Coeficientes de difusividad de los BTEX y MtBE en agua subterránea a 20°C.

Adsorbato	V_b [cm³/mol]	D^* (m²/s)
MtBE	127,5	9 x 10 ⁻⁹ (*)
Benceno	96	0,9 x 10 ⁻⁹
Tolueno	118,2	0,8 x 10 ⁻⁹
Etil benceno	140,4	0,72 x 10 ⁻⁹
m,p-Xileno	140,4	0,72 x 10 ⁻⁹
o-Xileno	140,4	0,9 x 10 ⁻⁹

(*) Valor obtenido de <https://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/362-methyl-t-butyl-ether-MtBE.html>

10.3.1.2 Ensayos en columna empleando trazadores

Como se mencionó anteriormente, los estudios de trazadores se utilizan principalmente para dilucidar el comportamiento hidráulico de un reactor. El ensayo experimental se diagramó teniendo en cuenta algunas recomendaciones dada por la bibliografía de diseño de reactores experimentales. En particular, para garantizar un patrón de flujo pistón y el trabajo en condiciones isotérmicas, se deberían cumplir las siguientes condiciones (134, 174):

- El diámetro del reactor debe ser de al menos 10 veces el diámetro de partícula de catalizador. Para evitar efectos en la pared, que podrían influir en la forma de la curva de avance.
- Una forma de garantizar las condiciones isotérmicas del ensayo se logra mediante la disminución del diámetro del reactor, por lo tanto, el diámetro no debe ser grande.
- La dirección del flujo sea desde la parte inferior hasta la parte superior de la columna. Esto asegura una transmisión uniforme y evita la canalización.

Para los ensayos en columna se empleó una columna de vidrio de 5 cm de diámetro y 12 cm de largo. Dicha columna posee una doble pared (chaqueta) por donde se hizo circular agua a 20°C empleando una bomba peristáltica con el objetivo de mantener la temperatura constante durante el ensayo. En la parte inferior y superior de la columna se colocaron perlas de vidrio con el objetivo de homogeneizar

adecuadamente la alimentación y la salida de la misma. En ambos extremos de la columna, se instalaron dos válvulas de 3 vías para la toma de muestras de las concentraciones ingreso y de salida del trazador.

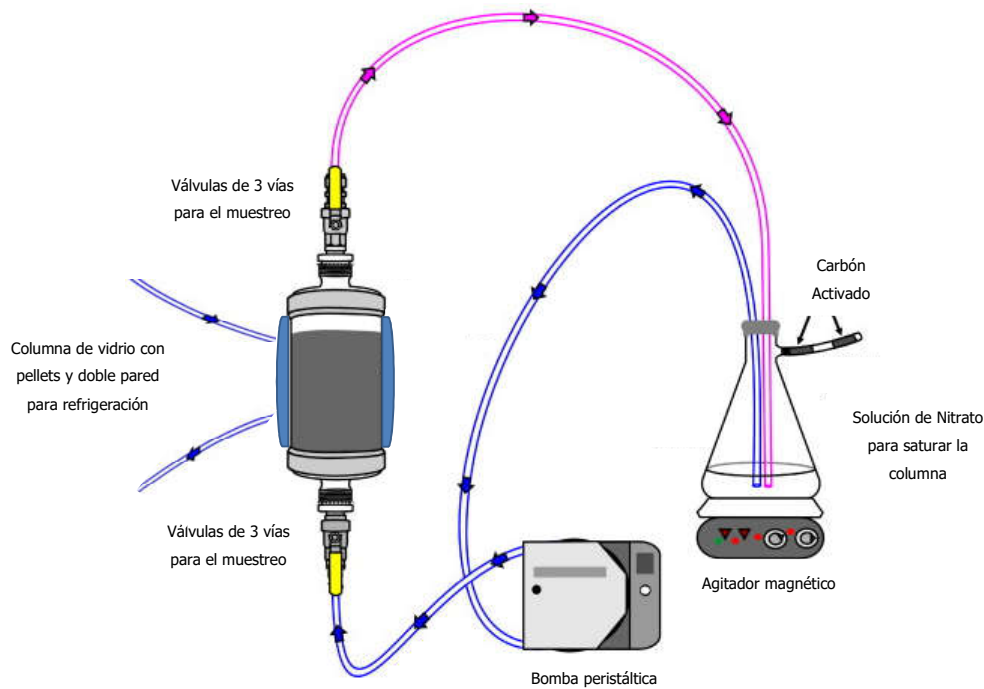


Ilustración 107: Esquema del ensayo en columna del trazador.

Como alternativa al uso de la concentración absoluta para caracterizar el avance, la concentración del efluente a menudo se expresa como la fracción C_{final}/C_{inic} . El volumen de agua que ha pasado por la columna también se expresa con frecuencia en términos adimensionales normalizándolo al volumen total del reactor o al volumen de espacios vacíos. El volumen total del reactor se conoce comúnmente como el nombre de **volumen del lecho** (V_B), y el volumen acumulado de agua que ha pasado por el reactor dividida por el V_B se conoce como el número de V_B tratados (N_{VB}). En algunos casos, el volumen acumulado de agua tratada se normaliza por el volumen de espacios vacíos del reactor, en lugar del V_B , en cuyo caso se hace referencia a esta relación como el número de volúmenes vacíos o el número de volúmenes de poro tratados (N_{VP}). Formalmente, para un flujo constante Q , estos términos se calculan como (131):

- Cantidad de volúmenes de lecho tratados o que pasaron por la columna (N_{VB}):

$$N_{VB} = \frac{Q \cdot t}{V_R} \quad (81)$$

- Número de volúmenes de poro tratados (N_{VP}):

$$N_{VP} = \frac{Q \cdot t}{V_R \cdot n_B} \quad (82)$$

Los ensayos se realizaron utilizando los pellets de carbón activado desarrollados y presentados en el Capítulo 7, sin el agregado de oxidantes químicos.

En lo que respecta al trazador a emplear, idealmente para este tipo de ensayo se deben cumplir cuatro criterios (151):

- que el comportamiento hidráulico del trazador debe ser idéntico al del agua (por ejemplo, no interaccionar con el relleno);
- que su adición no modifique apreciablemente las propiedades de la solución (por ejemplo, la viscosidad);
- que no sean reactivos;
- que su concentración en agua se pueda analizar bien, preferiblemente a bajas concentraciones.

Lograr que el trazador utilizado no interaccione con el carbón activado que contienen los pellets del relleno ha sido un desafío bastante frustrante. Los mejores resultados experimentales se obtuvieron siguiendo el diseño de experimento señalado por Arora et al. saturando la columna con una solución acuosa de 20 mg/l de nitratos con pH ajustado a 11,5. La elevación del pH se debió a que Hager y Fredrick señalaron que a $\text{pH} > 11$ los nitratos no son absorbidos por el CA (175). Para preparar la solución se utilizó agua ultrapura tipo I (conductividad menor a 0,55 μS) y nitrato de potasio. El ajuste del pH se hizo empleando hidróxido de sodio. Tanto el KNO_3 como el NaOH fueron calidad pro-análisis de marca Cicarelli. Luego de hacer circular por la columna 3 N_{VP} con el objetivo de lograr condiciones de equilibrio, se interrumpió la alimentación con la solución de nitrato y se reemplazó la misma con agua ultrapura tipo I, siendo este instante el $t = 0$ del ensayo. La concentración de nitratos a la

salida de la columna se analizó empleando un Cromatógrafo Iónico marca Metrohm, modelo 930 Compact IC Flex con columna de aniones marca Metrohm, modelo Metrosep A Supp 5 150/4.0. Se tomaron 10 muestras por ensayo el cual se extendió hasta aproximadamente 4 volúmenes de poro (N_{VP}). Este ensayo se repitió a dos v_{GW} diferentes, definidas en base a dos valores arbitrarios de Re (0,01 y 0,1) considerando la densidad del agua igual a 1 g/cm³ y su viscosidad dinámica igual a 0,01 g/(cm.s) (145).

Los resultados de C_{final}/C_{inic} vs N_{VP} se analizaron mediante modelado inverso utilizando el software libre "STANMOD" (STudio y ANalytical MODels) desarrollado por el Laboratorio de Salinidad de EE. UU. y la Universidad de California, el cual permite evaluar el transporte de solutos en suelos y aguas subterráneas utilizando soluciones analíticas de la ecuación de advección-dispersión (ADE) (176). Este software integra siete códigos separados, seleccionando para este caso CXTFIT debido que resuelve problemas tanto directos como inversos para tres modelos de transporte unidimensionales diferentes, siendo el de interés, la ecuación de advección-dispersión convencional (177). Para estimar el coeficiente de dispersión, CXTFIT emplea un método de optimización de parámetros de mínimos cuadrados no lineales (178). A su vez, se llevó a cabo una estimación similar empleando la función genfit de Mathcad (PTC Inc) la cual es una optimización del método de Levenberg-Marquardt. En este último caso, se empleó la ecuación 73 de Ogata-Banks para realizar dicho ajuste.

Los valores estimados para el coeficiente de dispersión hidrodinámica del ensayo en columna se presentan en la tabla a continuación:

Tabla 29: Ensayo para la determinación del coeficiente de dispersión a 20°C.

Temperatura	Caudal [N_{VP}/h]	D_L (m ² /s)	Re	Bo	Pe	Nº de Dispersión
20 °C	0,05	$5,128 \times 10^{-8}$	0,01	$8,5 \times 10^{-3}$	117,6	0,256
	0,5	$3,557 \times 10^{-7}$	0,1	$8,5 \times 10^{-4}$	1.176	0,178

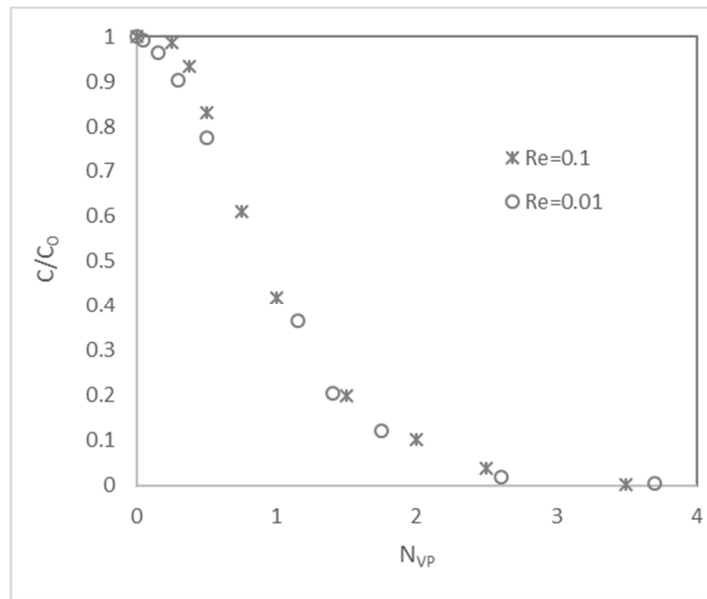


Ilustración 108: Efecto del Re sobre D_L a 20°C.

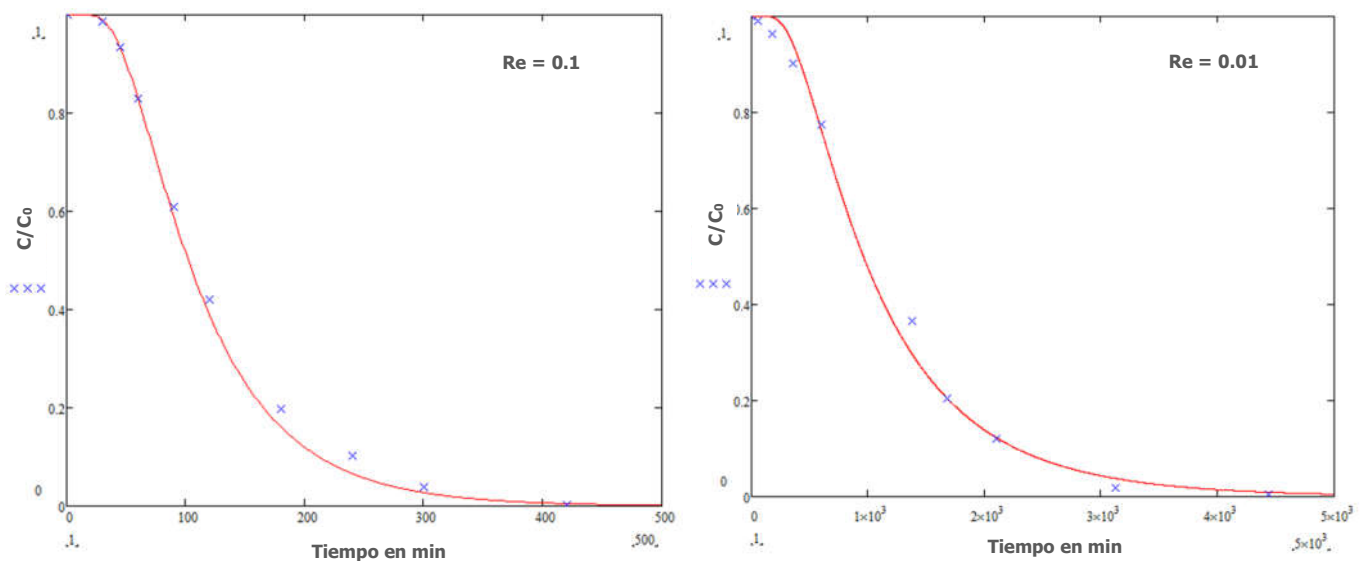


Ilustración 109: Ajuste por mínimos cuadrados del D_L empleando Mathcad®.

Considerando los resultados presentados anteriormente empleando nitrato como trazador, es posible determinar la dispersividad dinámica (α) considerando el coeficiente de difusión de dicho anión. En el caso del nitrato, el coeficiente de difusión en agua reportado por Picioreanu es de $1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (179), por lo tanto, la

dispersividad dinámica (α) en función del Re para el reactor ensayado varía desde aproximadamente 0,021 m (Re=0,1) a 0,03 m (Re=0,01).

A partir de los valores de dispersividad y D^* es posible estimar los coeficientes de dispersión hidrodinámica (D_L) para los BTEX y MtBE:

Tabla 30: Coeficientes de dispersión hidrodinámica de los BTEX y MtBE en agua subterránea a 20°C (Re=0,1 y 0,01).

Adsorbato	D_L (m ² /s) (Re=0,1)	D_L (m ² /s) (Re=0,01)
MtBE	3,63 x 10 ⁻⁷	5,858 x 10 ⁻⁸
Benceno	3,549 x 10 ⁻⁷	5,048 x 10 ⁻⁸
Tolueno	3,548 x 10 ⁻⁷	5,038 x 10 ⁻⁸
Etil benceno	3,547 x 10 ⁻⁷	5,03 x 10 ⁻⁸
m,p-Xileno	3,547 x 10 ⁻⁷	5,03 x 10 ⁻⁸
o-Xileno	3,549 x 10 ⁻⁷	5,048 x 10 ⁻⁸

Como se puede observar en la tabla anterior, los D_L son semejantes entre los compuestos para un mismo valor de Re. Si bien la dispersividad disminuye al aumentar el Re, la velocidad del fluido en el medio poroso aumenta un orden de magnitud, por lo tanto, los valores de D_L resultan en un orden de magnitud superiores para valores de Re de 0,1. A su vez, para estas condiciones de ensayo, podemos decir que la dispersión hidrodinámica estará gobernada por el fenómeno de dispersión hidráulica por sobre la difusión.

Comparando los valores estimados de los números adimensionales de Pe y el N° de Dispersión, podemos decir que el fenómeno de convección controlará principalmente el transporte de masa dentro del reactor para los valores de Re ensayados. Sin embargo, según Levenspiel (165) es factible que se presenten desviaciones importantes al comportamiento del flujo pistón de acuerdo a los valores del N° de Dispersión obtenidos en ambos casos. Este tema será abordado nuevamente a continuación.

10.3.2 Ensayo del modelo matemático para la FG-PAOB

Con los datos experimentales obtenidos previamente y el modelo matemático desarrollado en base a las soluciones propuestas por Ogata-Banks y Bear de las ecuaciones ADE y ADRE, podemos entonces evaluar el comportamiento de la barrera planteada en el Capítulo 9.2, de manera tal de analizar la influencia de cada fenómeno de transporte considerado en el balance de masa respetando las condiciones de borde.

Para el tratamiento del escenario planteado se propuso una barrera con las siguientes dimensiones: 5 m de ancho, 3 m de alto y 2,97 m de espesor. Recordemos que para el dimensionamiento final de la FG-PAOB es necesario contar con el estudio hidrológico considerando las características particulares del sitio.

A su vez, la barrera deberá cumplir con la condición de que las concentraciones de los BTEX y MtBE a la salida de la misma deberán ser inferiores a los valores legales. En la Tabla 26 se pueden observar las concentraciones iniciales y los niveles guía de cada compuesto. De acuerdo a las constantes de degradación de primer orden presentadas en la Tabla 15 y la relación de $S_2O_8^{2-}:FeO_4^{2-}:(BTEX+MtBE)$ a emplear, los objetivos de remediación se conseguirían en:

Tabla 31: Tiempo y masa de oxidantes necesarios para alcanzar los objetivos de remediación por ISCO

Compuesto	Tiempo (h)	Ferrato de Potasio (kg)	Persulfato de Sodio (kg)
MtBE	8,31		
Benceno	6,46		
Tolueno	0,983	8.071	9.685
Etil benceno	1,6		
Xilenos	0,371		

Inicialmente, considerando sólo el transporte de los solutos por advección dentro de la barrera, la MTZ alcanzaría el final de la barrera a los 2 días para un $Re=0,1$, y 20,6 días para un $Re=0,01$. Si consideramos además el fenómeno de dispersión hidrodinámica, el cual considera la difusión de cada especie de BTEX y MtBE, el tiempo de ruptura de la barrera se prolonga de 2→3,3 días para un $Re=0,1$, y 20→38 días para un $Re=0,01$. Esto quiere decir, que a partir de ese momento la concentración de cada uno de los compuestos orgánicos a la salida de la barrera se incrementará notablemente hasta alcanzar la concentración inicial.

El comportamiento de la MTZ en función del tiempo se puede observar en la Ilustración 110. En la misma, se destaca que el tiempo de ruptura es el mismo para todos los solutos como consecuencia del bajo impacto que tiene la difusión sobre el resto de los fenómenos considerados.

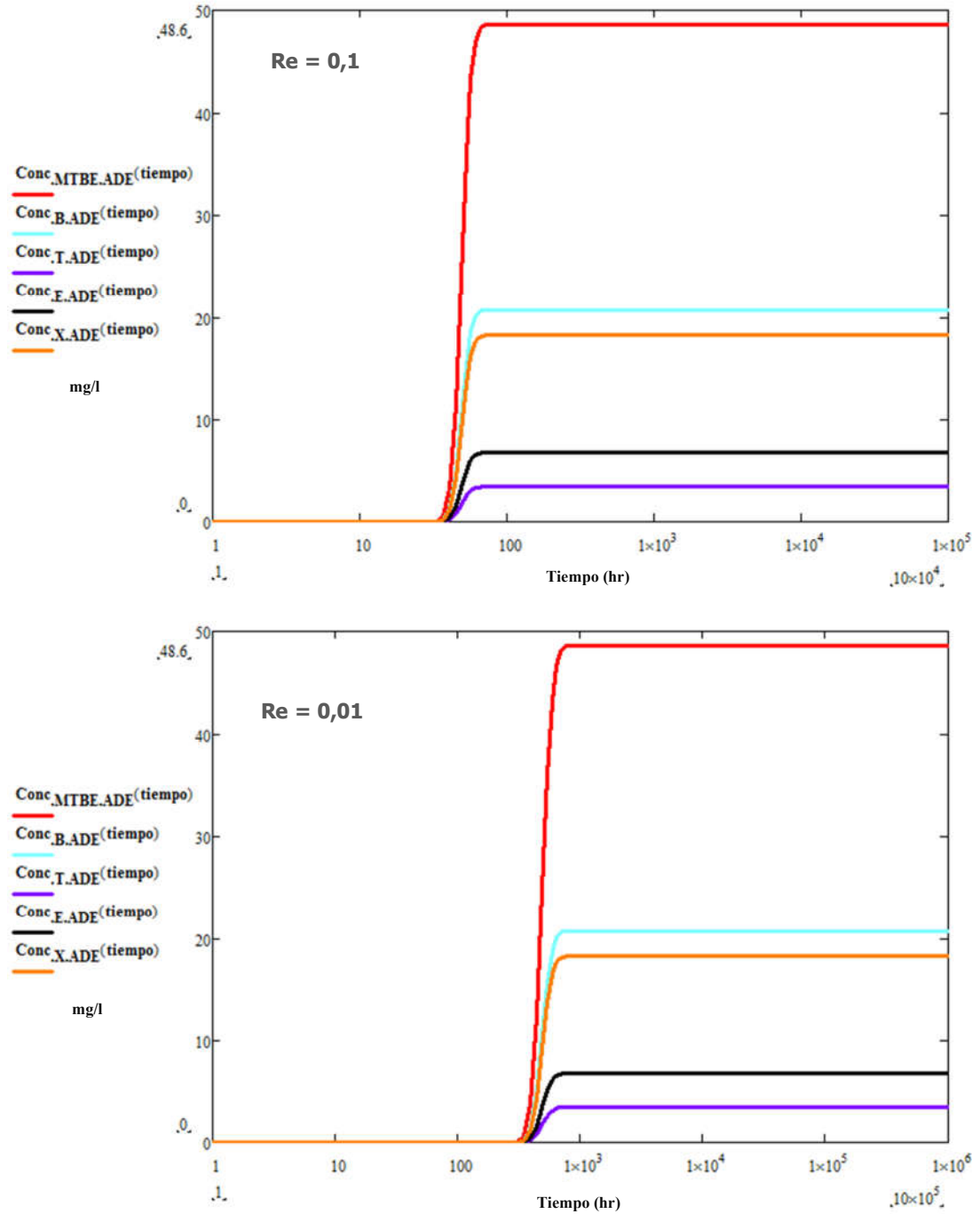


Ilustración 110: Evolución de la MTZ_{MTBE-BTEX} dentro de la barrera considerando advección, dispersión y difusión (ADE).

Una situación muy diferente se da cuando se considera el fenómeno de adsorción. Esto quiere decir, que se incorpora el "retardo" en el transporte que sufrirán los contaminantes al interactuar con el AC de los pellets frente al movimiento del GW a través del lecho. En la Ilustración 111 se puede observar el efecto global de los 4 mecanismos de transporte de contaminantes dentro de la barrera.

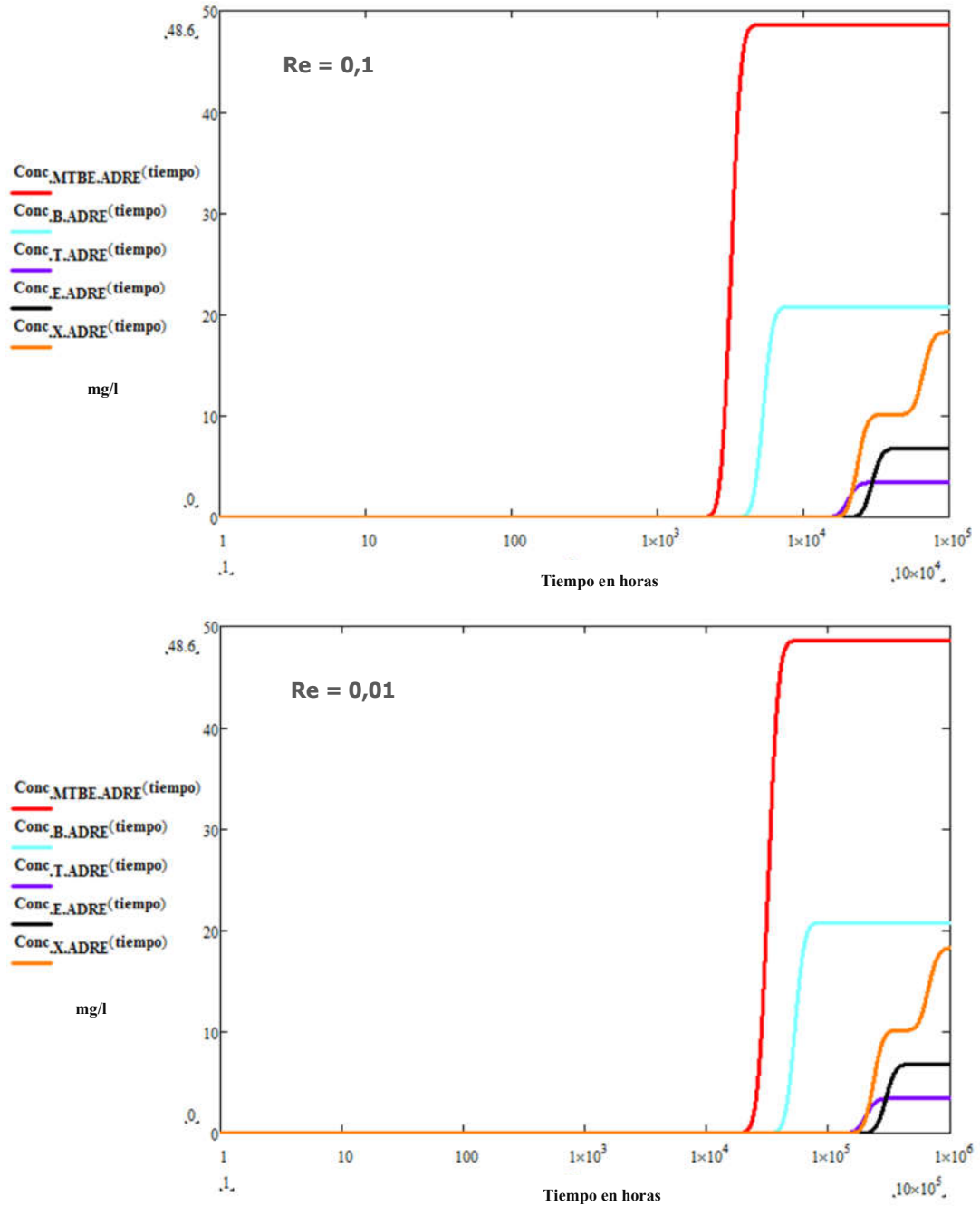


Ilustración 111: Evolución de la MTZ_{MTBE-BTEX} dentro de la barrera considerando advección, dispersión, difusión y adsorción (ADRE).

Ante esta situación, la diferencia entre los tiempos de ruptura para cada especie comienza a ser notoria debido principalmente a la isoterma de adsorción de cada compuesto orgánico en particular. En el caso del MtBE, el cual presenta el menor retardo de todos los analitos evaluados (ver Tabla 25) y que fue indicado en el Capítulo 9 como aquel que primeramente abandonará la barrera, su tiempo de ruptura dentro de la misma se prolonga de 2 días → 220 días para un $Re=0,1$, y 20 días → 6,5 años para un $Re=0,01$.

A modo de resumen, se presenta en la Ilustración 112 el efecto de todos los fenómenos de transportes y reacción de MtBE en GW considerados en el balance de masa:

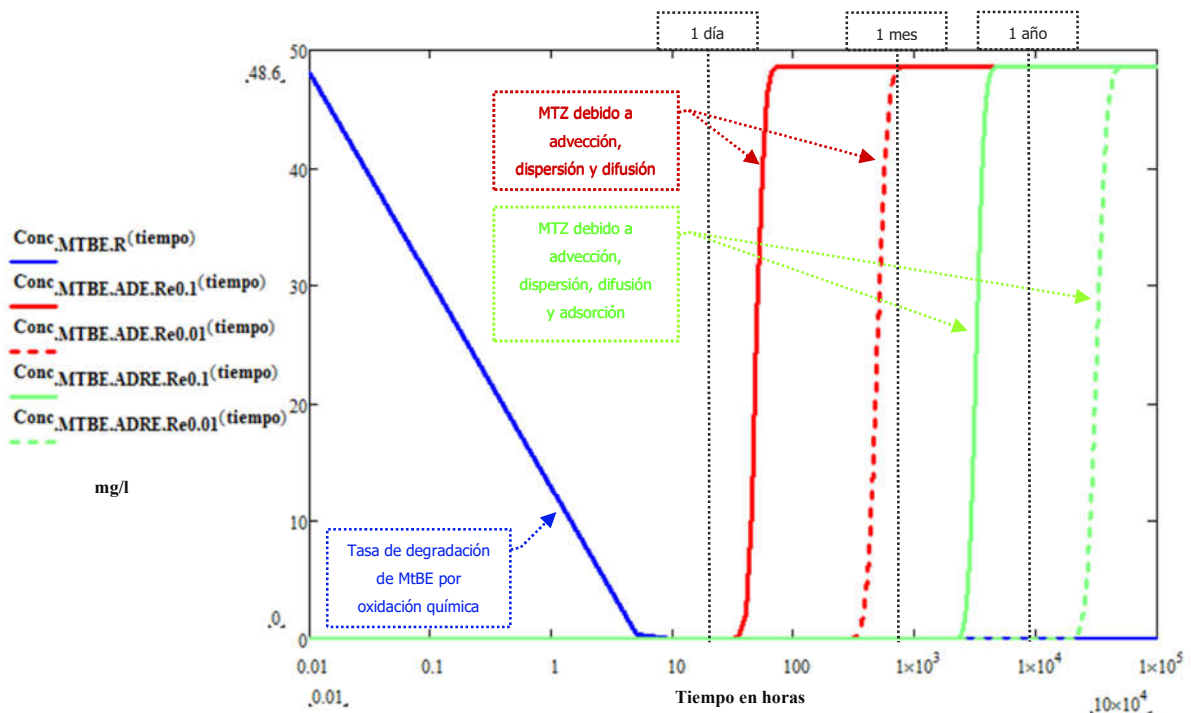


Ilustración 112: Fenómenos de transporte y reacción del MtBE dentro de la FG-PAOB

Los elevados tiempos de residencia dentro de la FG-PAOB generados por el fenómeno de adsorción resultarán sumamente importantes para garantizar que los procesos de degradación por oxidación regeneren el lecho garantizando la vida útil de la barrera y que se logren los objetivos de remediación.

10.5 Conclusiones

- La mayoría de la bibliografía de Ingeniería Química que trata el diseño de reactores no ideales sólo suelen incluir el análisis de reactores de flujo laminar en tuberías. En este último capítulo se desarrolló un modelo para una barrera reactiva como si la misma se tratase de un reactor no ideal de lecho empacado con flujo laminar.
- El ensayo con trazador permitió determinar que la dispersión hidrodinámica dentro del reactor se debe principalmente a la perturbación de flujo debido a los gradientes hidráulicos generados en los poros del lecho del reactor y no a la difusión debido a los gradientes de concentración.
- Comparando la Ilustración 110 con la Ilustración 111, se puede observar el efecto del retardo en el avance de la MTZ de cada contaminante a través de la barrera, aumentando en más de dos órdenes de magnitud los respectivos tiempos de ruptura. Esto permitirá que los procesos de oxidación química degraden a los contaminantes y se regenere el lecho sin necesidad de cambiar el mismo durante la vida útil de la barrera.
- De los tres fenómenos considerados en el transporte de contaminantes dentro de la barrera podemos decir que la advección y la adsorción son los procesos que gobiernan dicho proceso dentro de la barrera.
- Las reacciones de oxidación química de BTEX y MtBE son muy rápidas comparadas a la velocidad de avance de las respectivas MTZ dentro de la barrera.
- El MtBE y el Benceno son los compuestos que presentarán la mayor velocidad de avance de MTZ dentro de la FG-PAOB. Esto fue definido como efecto cromatográfico dentro de la barrera, por lo tanto, serán el MtBE y el Benceno los contaminantes claves que definirán el espesor de la misma independiente de las condiciones hidrológicas del sitio a tratar.
- Los compuestos mencionados en el punto anterior deberán ser considerados de manera obligatoria en los controles operativos de la barrera, así como también el pH que pudiese modificarse debido a las especies químicas que puedan generar los oxidantes químicos y que se esperan que estén presente en el equilibrio de reacción.

Capítulo 11: Conclusiones Generales y Recomendaciones para Futuros Estudios

11.1 Conclusiones Generales

En el presente trabajo de tesis se llevó a cabo el desarrollo de un material a ser empleado como relleno de barreras reactivas permeables utilizado como sistema de tratamiento in situ de agua subterránea contaminada con BTEX y MtBE. Se estudiaron los diferentes procesos fisicoquímicos que tienen lugar dentro de la PRB que permitieron el diseño y tratamiento de la misma como un reactor químico.

Durante el transcurso del mismo, se llevó a cabo un Proyecto de Investigación y Desarrollo de la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado de UTN denominado "Avances en oxidación química in situ de contaminantes recalcitrantes en agua subterránea", UTN 1640, dirigido por el tesista el cual permitió realizar un importante aporte a la formación de recursos humanos (7 becarios) en su inicio en la investigación. Otro aporte a destacar, se dio en el campo de la química básica a partir de los estudios de síntesis de ferrato de potasio en laboratorio y su posterior caracterización. Finalmente, se destaca el aporte al campo de la hidrogeología mediante el aporte de conceptos de ingeniería química como resultado de esta tesis.

A partir de los avances realizados y de los resultados obtenidos en la presente Tesis, es posible extraer las siguientes **conclusiones generales**:

Con respecto a sustancias oxidantes de BTEX y MtBE en medio acuoso:

- Se identificó al Ferrato de Potasio (K_2FeO_4) como oxidante químico de BTEX y MtBE en medio acuoso. Dicho compuesto químico no había sido empleado hasta el momento para este tipo de escenario ni para esta mezcla de compuestos.
- Debido que el K_2FeO_4 no es un compuesto químico comercial, se decidió sintetizarlo en laboratorio empleando los tres métodos publicados: por síntesis seca, húmeda y electroquímica (para esta última vía, se construyó un reactor electroquímico de geometría cilíndrica de 600 ml de volumen).

- Los métodos de síntesis de ferrato de potasio que se ensayaron en laboratorio son relativamente simples, siendo la etapa de separación y secado del ferrato generado en solución, la etapa más dificultosa y la que mayor impacto sobre la calidad del ferrato produce, ya que el mismo se descompone en presencia de humedad.
- La síntesis por vía seca no arrojó resultados favorables, mientras que la vía húmeda provee menor concentración de ferrato que el método electroquímico, el cual posee parámetros de reacción (voltaje de la celda, la corriente aplicada, la pureza de los electros y no emplearse membranas específicas de separación) que podrían ser optimizados para aumentar el rendimiento obtenido. La cantidad de FeO_4^{-2} generada al cabo de 180 minutos fue 423,22 mg consumiendo para ello 78,89 kWh por kg de FeO_4^{-2} .
- La generación electroquímica de FeO_4^{-2} en aguas madres alcalinas con cristalización continua de las sales es, en mi opinión, la mejor manera de obtener ferrato en grandes cantidades. Pero la producción a gran escala de esta manera tiene un elevado consumo de corriente eléctrica. Por lo tanto, la tecnología electroquímica necesita ser investigada en mayor detalle para lograr optimizar la misma.
- La técnica de espectroscopia Mössbauer reportó una pureza del 29% y 49% para el ferrato de potasio generado por vía húmeda y electrólisis, respectivamente. Estos porcentajes son similares a los obtenidos por la técnica de difracción de rayos X (31% y 57% de ferrato de potasio).
- El ión ferrato posee un color violeta cuando se encuentra en solución. El espectro visible obtenido experimentalmente señala que el pico de mayor absorbancia se encuentra a 508 nm y existe otro pico de menor intensidad a 784 nm, con dos mínimos a 390 y 680 nm, teniendo el primero de 2,67 veces mayor intensidad. Este comportamiento es muy útil en ISCO al poder inspeccionar visualmente la presencia del oxidante en los pozos de monitoreo de agua subterránea en la zona de tratamiento.
- Del estudio de la estabilidad del ferrato en agua, se observó que independientemente de la concentración inicial y el pH de las soluciones acuosas del K_2FeO_4 , la descomposición se reduce en el rango de pH 9~10. A

pH menores, la descomposición se acelera a medida que la búsqueda del equilibrio de la solución tenderá a querer estabilizarlo liberando hidroxilos. Sin embargo, este comportamiento no se observa a pH mayores a 10.

- El modelo de descomposición desarrollado a partir de los datos experimentales indica que, si bien la velocidad de descomposición disminuye linealmente con el aumento del pH, la velocidad de la reacción inversa presenta un comportamiento variable con respecto al pH con un pico de máxima estabilidad entre 8,5 y 10. Por tal razón, la mayor estabilidad del ferrato en ese rango de pH no se da por una menor velocidad de descomposición, sino que es debido a la influencia de la reacción reversible. A pH alto (pH 11 y 10), las soluciones más diluidas son más estables, y este comportamiento se revierte a medida que el pH disminuye a 9 y 8.
- Finalmente, la gran inestabilidad del ferrato a pH menores a 7 no permite diferenciar su comportamiento en función de su concentración.

Con respecto a la oxidación de BTEX y MtBE en medio acuoso experimental:

- Las reacciones de oxidación entre el ferrato y los BTEX y MtBE indican una relación estequiométrica máxima de 14:1; mientras que para otros oxidantes químicos empleados tradicionalmente como el peróxido de hidrógeno o persulfato, los cuales ceden 1 electrón en la hemireacción, dicha relación ascendería a 42:1. Esto significa un consumo 3 veces menor del ferrato en la oxidación química comparado con el resto de los oxidantes.
- Al igual que otros productos químicos oxidantes utilizados para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas subterráneas, el comportamiento del ferrato depende del pH del medio.
- Los resultados experimentales muestran que la tasa de degradación más alta para el benceno se alcanza a pH neutro o ligeramente ácido (pH 5,8 ~ 7) con una eliminación de aproximadamente 50%, similar al patrón de degradación del tolueno; sin embargo, en el último caso, las degradaciones producidas a pH ligeramente alcalino se vuelven importantes. Para el etil benceno y los xilenos, el comportamiento mostrado fue similar, observándose

una eliminación de más del 70% a pH 9. En general, las curvas de degradación se estabilizan en aproximadamente 15 días.

- A su vez, puede observarse que, a medida que el anillo aromático comienza a desestabilizarse debido a la adición de uno o más grupos metilo o etilo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de etil benceno y xilenos en comparación con el benceno.
- Aunque el anillo aromático es bien conocido por su alta estabilidad, el ferrato ha demostrado ser un oxidante con una aceptable capacidad de degradación de BTEX a pH neutro o ligeramente ácido, lo que indica que la especie HFeO_4^- tiene un alto potencial de oxidación. Esta tendencia se invierte y se obtienen tasas de degradación más altas para estos compuestos sustituidos a un pH ligeramente alcalino (pH 9), donde predominan especies de ferrato no protonadas.
- Si bien una gran desventaja es la movilización de metales que puede deberse a cambios en la especiación del metal como resultado del cambio en el pH o el ORP en el medio, una posible ventaja de la aplicación de ferrato en la remediación de aguas subterráneas por ISCO es que el rango de pH con mejores resultados en la degradación de BTEX no es diferente al pH natural del medio, y por lo tanto no movilizaría metales como otros oxidantes.
- Por otro lado, el MtBE resultó recalcitrante a la degradación por ferrato en todos los rangos de pH, lo que indicaría que el ferrato es un agente oxidante selectivo.
- El aumento del pH del agua producido por la descomposición rápida de ferrato actúa como mecanismo de activación alcalina del persulfato, el cual produce una disminución del pH y una degradación completa de los BTEX y el MtBE al cabo de 4 días, mostrando una cinética de reacción de segundo orden.
- No se observaron productos intermedios de descomposición durante el ensayo de oxidación de MtBE y BTEX por GC-PID en los ensayos realizados. Sin embargo, debido que la respuesta del detector PID a los compuestos orgánicos volátiles es limitada, se decidió analizar por GC-MSMS un grupo de 3 muestras a pH 7 reproducidas en las mismas condiciones del ensayo

anterior. En dicho ensayo tampoco se observaron productos de descomposición en el rango de masas de 30 a 500 uma. Estas observaciones permiten suponer que el exceso de oxidante podría mineralizar cualquier producto intermedio de reacción.

- Una de las desventajas principales que puede presentarse durante y después de emplear oxidación química en agua subterránea es la movilización de metales debido a cambios en la especiación del metal como resultado de la modificación del pH o de ORP del medio que requieren los oxidantes tradicionalmente empleados en ISCO; sin embargo, este trabajo demuestra que el FeO_4^{2-} posee la ventaja de que el rango de pH con mejores resultados de degradación de BTEX es semejante al pH natural del medio saturado por lo que no movilizaría metales como otros oxidantes.
- Cuando el ferrato se descompone en agua, se observó una importante liberación de oxígeno, lo cual puede ser aprovechado para estimular una posible biodegradación de los BTEX y MtBE dentro de la PRB.

Debido que el MtBE se mostró resistente a la degradación con ferrato, se decidió utilizar Persulfato de Sodio como oxidante químico (de demostrada efectividad en la degradación de compuestos oxigenados), conformando una cupla de oxidantes. Las conclusiones más importantes obtenidas al emplear $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ fueron:

- El anión $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en medio acuoso no presenta adsorción en el rango de 300 a 800 nm (visible). Debido a esto, se debió desarrollar en laboratorio un método iodométrico para la cuantificación, el cual consiste en analizar la absorbancia a 352 nm el color amarillo de la solución resultante de la reacción entre persulfato y yoduro en presencia de bicarbonato de sodio.
- Se ensayaron diferentes relaciones de $\text{FeO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{BTEX}$ y MtBE. Con una relación 100/100/1 se obtuvo una descomposición completa de los compuestos orgánicos al cabo de 4 días obteniendo una cinética de reacción de segundo orden.
- Se infiere que la descomposición inicial de ferrato en agua eleva el pH de la solución logrando la activación alcalina del persulfato el cual rápidamente comienza a disminuir debido a la descomposición en anión persulfúrico. En

esta primera etapa se logra la degradación completa del MtBE. Al descender el pH a valores inferiores de 7, el anión HFeO_4^- continúa con el proceso oxidativo logrando una completa degradación de los BTEX.

Con respecto a las barreras reactivas permeables (PBR):

- Se trabajó en el desarrollo de un soporte sólido a ser empleado como material de relleno de la PRB y que incorpore los oxidantes estudiados. El material de relleno debía cumplir con tres principios: presentar resistencia estructural, retardar el movimiento de los compuestos orgánicos y soportar a los oxidantes químicos.
- Se eligió trabajar con un carbón activado comercial (nacional) de quebracho colorado como material adsorbente por ser un producto de fácil acceso en el mercado local.
- Se ensayaron diferentes ligantes en el desarrollo de los pellets, obteniendo los mejores resultados globales con un ligante cementicio con agregado de caolín.
- El contenido de agua de la mezcla resultó ser una variable importante del proceso de fabricación de los pellets ya que impacta en el proceso de extrusión. Sin embargo, la cantidad empleada fue reducida al mínimo posible para evitar que los reactivos sólidos en exceso (K_2FeO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) agregados durante la preparación del pellet se descompongan.
- El proceso de secado de los pellets también resultó ser importante ya que modifica las propiedades físicas del soporte. Un secado rápido en horno o estufa genera fragilidad del pellet, siendo adecuado un secado a temperatura ambiente a humedad controlada.
- Se llevó a cabo un ensayo para evaluar si las especies oxidantes se liberan al medio una vez que el pellet se pone en contacto con agua. Se observó que la tasa de liberación de cada oxidante es máxima a partir del primer día y que luego cae rápidamente a partir del segundo día en el caso del ferrato, mientras que un comportamiento similar del persulfato fue observado luego de 7 días de iniciado el ensayo. Un hecho a recalcar es que dicha liberación se mantiene aún por 48 días.

- El área superficial promedio de los pellets, analizadas por el método de BET, fue de 150 m²/g. A partir del modelo de Dubinin Radushkevich se determinó un volumen de microporos de 0.06 cm³/g. El volumen total de poros se logró mediante la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.98 y reveló un valor de 0.11 cm³/g. La porosidad promedio de los pellets fue de 49,76% ± 3,489%. Estos valores son característicos de carbón activado en forma de pellets.
- El ensayo de compresión confinada de los pellets mostró que los mismos poseen un módulo de rigidez de 17,5 kg/cm² y una deformación elástica menor al 1%, lo cual lo hace propicio para su utilización como relleno de PRB dada su capacidad para mantener las propiedades hidrogeológicas dentro de la barrera.
- La isoterma de adsorción obtenida para cada uno de los compuestos orgánicos indica la formación de una monocapa de adsorbato en donde el fenómeno predominante es la quimisorción.
- La cinética de adsorción experimental fue ajustada empleando un modelo de pseudo segundo orden.
- En comparación con los datos bibliográficos del carbón activado en polvo o granular, el pellet ensayado presenta un tiempo de equilibrio mayor y menores capacidades de adsorción. El tiempo de equilibrio prolongado puede no ser un problema en el caso de acuíferos contaminados con bajas velocidades de GW.
- En cuanto a la preferencia del adsorbente en los adsorbatos disponibles, los datos experimentales señalan que disminuye en el siguiente orden: o-xileno → m,p-xileno → etil-benceno → tolueno → benceno → MtBE. Este orden puede relacionarse con el orden descendente de hidrofobicidad de los compuestos orgánicos (basado en sus valores de log K_{ow} (coeficiente de octanol-agua) y del peso molecular y aproximadamente en orden ascendente de solubilidad en agua. En general, se observa que las sustancias más solubles e hidrofílicas (benceno y MtBE) tienen menos tendencia a adsorberse sobre el relleno.

- Las isothermas de adsorción experimentales, se ajustaron al modelo de Freundlich adecuadamente y se obtuvieron los respectivos parámetros característicos.
- De los fenómenos de transporte de contaminantes dentro del reactor, la advección y la adsorción gobernarán el avance de la MTZ frente a la dispersión y la difusión. Además, se observa que las velocidades de reacción de oxidación química de BTEX y MtBE mediante K_2FeO_4 y $Na_2S_2O_8$ son muy rápidas comparadas los mecanismos de transporte de contaminantes.
- El MtBE y el Benceno son los compuestos que presentarán la mayor velocidad de avance de MTZ dentro de la FG-PAOB, y por lo tanto, definirán el espesor de la misma en base a las condiciones hidrológicas del sitio a tratar.
- Los compuestos mencionados en el punto anterior deberán ser considerados de manera obligatoria en los controles operativos de la barrera, así como también el pH que pudiese modificarse debido a las especies químicas que puedan generar los oxidantes químicos y que se esperan que estén presente en el equilibrio de reacción.
- Se evaluó la aplicabilidad del sistema propuesto a un caso de contaminación aguda de GW debido a fugas de nafta y gasoil en una Estación de Servicio ocurrido en la Ciudad de Córdoba. Ante este escenario extremo, los cálculos realizados indicaron que empleando 64,58 Tn de relleno con 8,07 Tn de ferrato de potasio y 9,68 Tn de persulfato de sodio se podría llevar a cabo el tratamiento completo del GW afectada.

11.2 Recomendaciones para Futuros Estudios

- Optimizar los parámetros de reacción electroquímica de síntesis de ferrato de potasio.
- Analizar el efecto de la forma/tamaño del pellet desarrollado en el proceso de adsorción.
- Determinar el papel de la química superficial del carbón activado en su actividad catalítica frente al proceso de oxidación química del Ferrato de potasio y Persulfato de sodio, de manera que permita optimizar la cantidad de relleno a emplear dentro de la barrera.
- Estudiar la degradación biológica de los compuestos orgánicos adsorbidos debido a la presencia de microorganismos indígenas que se puedan desarrollar dentro de la FG-PAOB y la estimulación que la producción de O₂ generado por la descomposición de K₂FeO₄ pueda producir.
- Analizar el efecto de la materia orgánica del suelo como consumidor de oxidantes químicos.
- Debido a la existencia del efecto cromatográfico dentro de la barrera, resultaría interesante optimizar el diseño de la misma analizando la adsorción competitiva empleando isotermas multicomponentes o modelos termodinámicos. En comparación con las ecuaciones de isotermas multicomponentes, los modelos termodinámicos poseen un carácter más general y permiten una aplicación más amplia. Bajo los modelos termodinámicos, la Teoría de la Solución Adsorbida Ideal (en inglés, Ideal Adsorbed Solution Theory o IAST) (180, 181) toma una posición dominante porque permite predecir la adsorción multicomponente a partir de parámetros de las isotermas de adsorción individuales. En la actualidad, se puede considerar el método estándar para describir y predecir la adsorción multicomponentes (134) siendo el enfoque más común utilizado para modelar la adsorción competitiva en equilibrio de solutos sobre carbón activado y otros adsorbentes hidrófobos (182).
- Acoplar en una única herramienta de cálculo para el diseño y optimización de FG-PAOB, un modelo hidrológico con las ecuaciones de transporte de contaminantes desarrolladas en el presente trabajo de tesis.

Esta hoja ha sido intencionalmente dejada en blanco

Referencias

1. OSN. El problema del agua potable en el interior del país. Ministerio Obras Públicas, editor 1942.
2. Bedient PB, Rifai HS, Newell CJ. Ground water contamination : transport and remediation. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR; 1999. xv, 604 p. p.
3. Pawlowski MH. Analytical and Field Test Methods for Measuring BTEX Metabolite Occurrence and Transport in Groundwater. 1998. Contract No.: 19980727 037.
4. US-EPA OoUST. Semiannual Report Of UST Performance Measures - End Of Fiscal Year 2015 (October 1, 2014 – September 30, 2015). Environmental Protection Agency; 2015.
5. Maravanki PS, Picco EG, Servetti GI. Riesgo de Contaminación Ambiental en SASH (Sistema de Almacenamiento Subterráneo de Hidrocarburos) asociado a la calidad de los controles en Argentina. 2º Simposio Argentino sobre Riesgo Ambiental; UTN, Córdoba, Argentina 2011.
6. Farhadian M, Vachelard C, Duchez D, Larroche C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. Bioresource Technology. 2008;99(13):5296-308.
7. Liang SH, Kao CM, Kuo YC, Chen KF, Yang BM. In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. Water Research. 2011;45(8):2496-506.
8. Farhadian M, Duchez D, Vachelard C, Larroche C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. Water Research. 2008;42(6):1325-41.
9. Newell CJ, Connor JA. Characteristics of Dissolved Petroleum Hydrocarbon Plumes: Results From Four Studies.; 1998.
10. (USEPA-IRIS) IRIS-USEPA. Summaries for Benzene 2000.
11. (WHO-IARC) IAfRoC-WHO. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7. 1987.
12. US-EPA National Primary Drinking Water Regulations, EPA 816-F-09-004 (2009).
13. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR) USDoHaHS. Toxicological Profile Information Sheet. 2008.
14. (ITRC) ITRC. Overview of Groundwater Remediation Technologies for MtBE and TBA. 2005.
15. Kao CM, Prosser J. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site. Journal of Hazardous Materials. 2001;82(3):275-89.
16. Davis LC, Erickson LE. A review of bioremediation and natural attenuation of MTBE. Environmental Progress. 2004;23(3):243-52.
17. Tsitonaki A, Bjerg PL, Smets BF, Mosbæk H. Treatment trains for the remediation of aquifers polluted with MTBE and other xenobiotic compounds.: Technical University of Denmark; 2008.
18. Grady SJ. A National Survey of Methyl tert-Butyl Ether and Other Volatile Organic Compounds in Drinking-Water Sources: Results of the Random Survey. U.S. Geological Survey; 2003.
19. (US-EPA) USEPA. Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MtBE). 1997. Contract No.: EPA-822-F-97-009.
20. (WHO-IARC) IAfRoC-WHO. Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances.; 1999.

21. Board CEPASWRC. MTBE: Regulations and Drinking Water Monitoring Results. http://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/MTBEshtml. 2014.
22. Residuos Peligrosos, Ley Nacional N° 24051 Decreto Reglamentario N° 831/93 (1993).
23. (US-EPA) USEPA. Evaluation of Groundwater Extraction Remedies: Phase II, vol. I, Summary Report. EPA Office of Emergency and Remedial Responses, Washington, DC; 1992. Contract No.: Publication 9355.4-05.
24. Connor JA, Paquette S, McHugh T, Gie E, Hemingway M, Bianchi G. Application of natural resource valuation concepts for development of sustainable remediation plans for groundwater. *Journal of environmental management*. 2017;204(Part 2):721-9.
25. (US-EPA) USEPA. Guía para el Ciudadano sobre Bombeo y Tratamiento. 2003. Contract No.: EPA 542-F-01-025S.
26. Obiri-Nyarko F, Grajales-Mesa SJ, Malina G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*. 2014;111(Supplement C):243-59.
27. Naftz DL, Morrison SJ, Fuller CC, Davis JA. Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers. San Diego: Academic Press; 2003.
28. (US-EPA) USEPA. Guía para el Ciudadano para las Barreras Reactivas Permeables. 2001. Contract No.: EPA 542-F-01-005S.
29. Glatstein DACP, Magalí.; Francisca, Franco M. Diseño de barreras "inteligentes" para la remediación de aguas subterráneas. XX Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica. 2010.
30. Puls RW. LONG-TERM PERFORMANCE OF PERMEABLE REACTIVE BARRIERS: LESSONS LEARNED ON DESIGN, CONTAMINANT TREATMENT, LONGEVITY, PERFORMANCE MONITORING AND COST - AN OVERVIEW. In: Twardowska I, Allen HE, Häggblom MM, Stefaniak S, editors. *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2006. p. 221-9.
31. Gusmão AD, de Campos TMP, Nobre MdMM, Vargas EdA. Laboratory tests for reactive barrier design. *Journal of hazardous materials*. 2004;110(1-3):105-12.
32. Fogler S. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. 4º edición ed: Pearson; 2008.
33. Mackay DM, Cherry JA. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology*. 1989;23(6):630-6.
34. Gavaskar A, Gupta N, Sass B, Janosy R, Hicks J. Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. In: Battelle, editor.: *Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC)*; 2000.
35. (N.R.C.) NRCUSCoGWCA. Alternatives for ground water cleanup. Washington, D.C.: National Academy Press; 1994. xvi, 315 p. p.
36. (US-EPA) USEPA. Treatment technologies for site cleanup - Annual status report (12th edition). 2007. Contract No.: EPA-542-R-07-012.
37. Siegrist RL, Crimi M, Simpkin TJ. In situ chemical oxidation for groundwater remediation 2013. xliii, 678 pages p.
38. Suthersan SS, Payne FC. In situ remediation engineering. Boca Raton, Fla.: CRC Press; 2005. 511 p. p.
39. Krembs FJ, Siegrist RL, Crimi ML, Furrer RF, Petri BG. ISCO for Groundwater Remediation: Analysis of Field Applications and Performance. *Ground Water Monitoring & Remediation*. 2010;30(4):42-53.

40. Team TITRC-ISCO. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater 2005.
41. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 99th ed: CRC Press 2018.
42. Watts RJ, Haller DR, Jones AP, Teel AL. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*. 2000;76(1):73-89.
43. Watts R, Teel A. Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. 2006;10(1):7.
44. Waldemer RH, Tratnyek PG. Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(3):1055-61.
45. Dey JC, Rosenwinkel P, Wheeler K. In situ remediation of MTBE utilizing ozone. *Remediation Journal*. 2002;13(1):77-85.
46. Garoma T, Gurol MD, Osibodu O, Thotakura L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*. 2008;73(5):825-31.
47. Kuo C-H, Chen S-M. Ozonation and Peroxone Oxidation of Toluene in Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996;35(11):3973-83.
48. Burbano AA, Dionysiou DD, Suidan MT, Richardson TL. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*. 2005;39(1):107-18.
49. Burbano Arturo A, Dionysiou Dionysios D, Richardson Teri L, Suidan Makram T. Degradation of MTBE Intermediates using Fenton's Reagent. *Journal of Environmental Engineering*. 2002;128(9):799-805.
50. Neppolian B, Jung H, Choi H, Lee JH, Kang J-W. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion. *Water Research*. 2002;36(19):4699-708.
51. Ray AB, Selvakumar A, Tafuri AN. Treatment of MTBE-Contaminated Waters with Fenton's Reagent. *Remediation Journal*. 2002;12(3):81-93.
52. Damm JH, Hardacre C, Kalin RM, Walsh KP. Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate. *Water Research*. 2002;36(14):3638-46.
53. Singh N, Lee DG. Permanganate: A Green and Versatile Industrial Oxidant. *Organic Process Research & Development*. 2001;5(6):599-603.
54. Mitani MM, Keller AA, Bunton CA, Rinker RG, Sandall OC. Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;89(2):197-212.
55. Kakarla PKC, Watts RJ. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. *Journal of Environmental Engineering*. 1997;11.
56. Siegrist RL, Urynowicz MA, West OR, Crimi ML, Lowe KS. Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate. Columbus; 2001.
57. Siegrist RL, Crimi M, Simpkin TJ. In situ chemical oxidation for groundwater remediation 2011. xliii, 678 pages p.
58. Block PA, Brown RA, Robinson D, editors. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate. In *Situ Chemical Oxidation Proceedings, Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*; 2004.
59. Crimi M, Taylor J. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil Sediment Contamination*. 2007;16:29-45.

60. Waldemer RH, Tratnyek PG, Johnson RL, Nurmi JT. Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products. *Environmental Science & Technology*. 2007;41(3):1010-5.
61. Tratnyek P, Powell J, Waldemer RH. Improved Understanding of In Situ Chemical Oxidation Contaminant Oxidation Kinetics 2007.
62. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbaek H, Siegrist R, Bjerg P. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Environmental Science & Technology*. 2010;40:55-91.
63. Neta P, Madhavan V, Zemel H, Fessenden R. Rate constants and mechanisms of reaction of $\text{SO}_4^{\cdot -}$ with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*. 1977;99:163-4.
64. Berlin AA. Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. *Kinet Catal*. 1986;27:339.
65. Matzek LW, Carter KE. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*. 2016;151:178-88.
66. Bennedsen LR, Krischker A, Jorgensen TH, Sogaard EG. Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents. *Journal of hazardous materials*. 2012;199-200:128-34.
67. Huang K-C, Couttenye RA, Hoag GE. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*. 2002;49(4):413-20.
68. Huang K-C, Zhao Z, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*. 2005;61(4):551-60.
69. Liang C, Huang C-F, Chen Y-J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research*. 2008;42(15):4091-100.
70. Sra KS. *Persulfate Persistence and Treatability of Gasoline Compounds*: University of Waterloo 2010.
71. Tsitonaki A. *Treatment trains for the remediation of aquifers polluted with MTBE and other xenobiotic compounds*: Technical University of Denmark 2008.
72. Liang C, Huang C-F, Mohanty N, Kurakalva RM. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*. 2008;73(9):1540-3.
73. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk H, Siegrist RL, Bjerg PL. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2010;40(1):55-91.
74. Sharma VK. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*. 2002;6(2):143-56.
75. Graham N, Jiang CC, Li XZ, Jiang JQ, Ma J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere*. 2004;56(10):949-56.
76. Ibanez JG, Tellez-Giron M, Alvarez D, Garcia-Pintor E. Laboratory Experiments on the Electrochemical Remediation of the Environment. Part 6: Microscale Production of Ferrate. *Journal of Chemical Education*. 2004;81(2):251.
77. Ninane L, Kanari N, Criado C, Jeannot C, Evrard O, Neveux N. New Processes for Alkali Ferrate Synthesis. *Ferrates*. ACS Symposium Series. 985: American Chemical Society; 2008. p. 102-11.
78. Wood RH. The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate(VI) Ion. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(9):2038-41.
79. Wulfsberg G. *Inorganic chemistry*. Sausalito, Calif.: University Science Books; 2000. xix, 978 p. p.

80. Graham N, Jiang C-c, Li X-Z, Jiang J-Q, Ma J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere*. 2004;56(10):949-56.
81. Moeser L. Zur Kenntniss der eisensauren Salze. *Journal für Praktische Chemie*. 1897;56(1):425-37.
82. Delaude L, Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI)(1). *The Journal of organic chemistry*. 1996;61(18):6360-70.
83. Hoppe ML, Schlemper EO, Murmann RK. Structure of dipotassium ferrate(VI). *Acta Crystallographica Section B*. 1982;38(8):2237-9.
84. Carr JD, Kelter PB, Tabatabai A, Splichal D, Erickson J, McLaughlin CW. Properties of ferrate(VI) in aqueous solution: an alternate oxidant in wastewater treatment. In: Jolley RL, editor. *Proceedings of Conference on Water Chlorination Chem Environment Impact Health Eff.*; Lewis Chelsew; 1985. p. 1285-98.
85. Li C, Li XZ, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere*. 2005;61(4):537-43.
86. Jiang JQ. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146(3):617-23.
87. Sharma VK. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013;257(2):495-510.
88. Licht S, Yu X. Recent Advances in Fe(VI) Synthesis. *Ferrates*. ACS Symposium Series. 985: American Chemical Society; 2008. p. 2-51.
89. Thompson GW, Ockerman LT, Schreyer JM. Preparation and Purification of Potassium Ferrate. VI. *Journal of the American Chemical Society*. 1951;73(3):1379-81.
90. Williams DH, Riley JT. Preparation and alcohol oxidation studies of the ferrate(VI) ion, FeO_4^{2-} . *Inorganica Chimica Acta*. 1974;8:177-83.
91. Mácová Z, Bouzeka K, Híves J, Sharmac V, Terrync RJ, Baumc C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI). *Electrochimica Acta*. 2009;54:2673-83.
92. Kiselev YM, Kopelev NS, Zavyalova NA, Perfiliev YD, Kazin PE. *Russ J Inorg Chem* 1989;34.
93. Híveš J, Gál M, Kerekeš K, Kubiňáková E, Mackul'ak T. Electrochemical Ferrates(VI) Preparation and Wastewater Treatment. *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*. ACS Symposium Series. 1238: American Chemical Society; 2016. p. 221-40.
94. Benová M, Híveš J, Bouzek K, Sharma VK. Electrochemical Ferrate(VI) Synthesis: A Molten Salt Approach. *Ferrates*. ACS Symposium Series. 985: American Chemical Society; 2008. p. 68-80.
95. López JR, Peñuelas DC, Mendez PF, Pérez S, Calderón I, Ortiz JR. Potassium Ferrate and/or Sodium Ferrate generatrion using a prototype of Electrochemical Reactor without Membrane. *ECS Transactions*. 2008;15(1):403-10.
96. Sharma VK, Zboril R, Varma RS. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies. *Accounts of Chemical Research*. 2015;48(2):10.
97. Brand RA. Normos Program. *Internat. Rep. Angewandte Physik: Univ. Duisburg*; 1987.
98. Barışçi S, Ulu F, Särkkä H, Dimoglo A, Sillanpää M. Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability *International Journal of electrochemical Science*. 2014;9(6):19.

99. Yang S-f, Doong R-a. Preparation of Potassium Ferrate for the Degradation of Tetracycline. Ferrates. ACS Symposium Series. 985: American Chemical Society; 2008. p. 404-19.
100. Lee Y, Yoon J, von Gunten U. Spectrophotometric determination of ferrate (Fe(VI)) in water by ABTS. Water research. 2005;39(10):1946-53.
101. Lee DG, Gai H. Kinetics and mechanism of the oxidation of alcohols by ferrate ion. Canadian Journal of Chemistry. 1993;71(9):1394-400.
102. Schreyer JM, Ockerman LT. Stability of Ferrate(VI) Ion in Aqueous Solution. Analytical Chemistry. 1951;23(9):1312-4.
103. Wagner WF, Gump JR, Hart EN. Factors Affecting Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions. Analytical Chemistry. 1952;24(9):1497-8.
104. (US-EPA) USEPA. SW-846 Method 5021a: Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods2014.
105. (US-EPA) USEPA. SW-846 Method 8021b: Aromatic and Halogenated Volatiles By Gas Chromatography Using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods2014 (rev. 3).
106. (US-EPA) USEPA. SW-846 Method 8260: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods2006.
107. Waite TD, Gilbert M. Oxidative Destruction of Phenol and Other Organic Water Residuals by Iron (VI) Ferrate. Journal (Water Pollution Control Federation). 1978;50(3):11.
108. Lee KJ, Lee Y, Yoon J, Kamala-Kannan S, Park SM, Oh BT. Assessment of zero-valent iron as a permeable reactive barrier for long-term removal of arsenic compounds from synthetic water. Environmental Technology. 2009;30(13):1425-34.
109. ETI ETI. 2009 [Available from: www.eti.ca].
110. Thiruvengatachari R, Vigneswaran S, Naidu R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2008;14(2):145-56.
111. US-EPA OoRaD. An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Design and Installation. 1999.
112. Meggyes T, Simon F-G. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers – Part 2. Engineering of permeable reactive barriers. Land Contamination & Reclamation. 2000;8(3):175-87.
113. Hocking G, Wells SL, Ospina RI. Deep Reactive Barriers for remediation of VOCs and heavy metals. 2nd Int Conf On Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds;; Monterey, CA: GeoSierra LLC, Atlanta, GA, USA; 2000.
114. Roehl KE, Meggyes T, Simon FG, Stewart DI. Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers. 2005;7:244.
115. Gavaskar AR. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. Journal of Hazardous Materials. 1999;68(1):41-71.
116. Naidu R, Birke V. Permeable Reactive Barrier: Sustainable Groundwater Remediation. Environment AiTEit, editor: CRC Press - Taylor & Francis Group; 2014.
117. Phillips DH. Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries. Desalination. 2009;248(1):352-9.
118. Gupta N, Fox TC. Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers. Journal of Hazardous Materials. 1999;68(1):19-39.

119. Heijde PKMvd, Elnawawy OA. Compilation of groundwater models. In: U.S. EPA RSKERL, Ada, OK, editor. 1993.
120. Ijoor GC. Modeling of a permeable reactive barrier: New Jersey Institute of Technology; 1999.
121. Craig JR, Rabideau AJ, Suribhatla R. Analytical expressions for the hydraulic design of continuous permeable reactive barriers. *Advances in Water Resources*. 2006;29(1):99-111.
122. Mumford KA, Rayner JL, Snape I, Stevens GW. Hydraulic performance of a permeable reactive barrier at Casey Station, Antarctica. *Chemosphere*. 2014;117(Supplement C):223-31.
123. Schipper LA, Barkle GF, Hadfield JC, Vojvodic-Vukovic M, Burgess CP. Hydraulic constraints on the performance of a groundwater denitrification wall for nitrate removal from shallow groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2004;69(3):263-79.
124. Wanner C, Zink S, Eggenberger U, Mäder U. Unraveling the partial failure of a permeable reactive barrier using a multi-tracer experiment and Cr isotope measurements. *Applied Geochemistry*. 2013;37(Supplement C):125-33.
125. Johnson RL, Thoms RB, O'Brien Johnson R, Krug T. Field Evidence for Flow Reduction through a Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier. *Ground Water Monitoring & Remediation*. 2008;28(3):47-55.
126. Reddi L, Inyang H. *Geoenvironmental Engineering: Principles and Applications*: Marcel Dekker, Inc; 2000.
127. Bear J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: Dover Publications, Inc.; 1988. 800 p.
128. Domenico PA, W. SF. *Physical and Chemical Hydrogeology*. 2nd edition ed: Wiley; 1997. 528 p.
129. Bureau EIPPC. Reference document on best available techniques in common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector 2003.
130. Fetter CW BT, Kreamer D. *Contaminant Hydrogeology*: Waveland Press, Inc.; 2017 24/10/2017.
131. John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, Kerry J. Howe, Tchobanoglous G. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. Third Edition ed: John Wiley & Sons, Inc.; 2012.
132. Leyva Ramos R, Mendoza Barrón J, Guerrero Coronado R. Adsorción de hidrocarburos aromáticos en solución acuosa en carbón activado. *Tecnología, Ciencia y Educación*. 1987:31-5.
133. Asenjo NG, Álvarez P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Menéndez R. High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1525-32.
134. Worch E. *Adsorption Technology in Water Treatment*: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; 2012. 345 p.
135. Yorgun S, Yildiz D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;53(Supplement C):122-31.
136. Chowdhury ZK, Summers RS, Westerhoff GP, Leto BJ, Nowack KO, Corwin CJ. *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*: American Water Works Association; 2013.

137. Kumar A, Jena HM. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*. 2016;6(Supplement C):651-8.
138. Huling SG, Ko S, Park S, Kan E. Persulfate oxidation of MTBE- and chloroform-spent granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1484-90.
139. Liang SH, Kao CM, Kuo YC, Chen KF. Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(2):1162-8.
140. Fitts CR. 3 - Principles of Flow. In: Fitts CR, editor. *Groundwater Science* (Second Edition). Boston: Academic Press; 2013. p. 47-96.
141. Tien C. 3 -Representation, correlation, and prediction of single-component adsorption equilibrium data. *Adsorption Calculations and Modelling*. Boston: Butterworth-Heinemann; 1994. p. 15-41.
142. Shaw DJ. 5 - The solid-gas interface. In: Shaw DJ, editor. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (Fourth Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann; 1992. p. 115-50.
143. Carberry JJ. *Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas*: Mc Graw Hill Inc.; 1976.
144. Sontheimer H, Crittenden JC, RS. S. *Activated carbon for water treatment*. Second edition ed. Karlsruhe, Germany Universitat Karlsruhe; 1988.
145. Yaws C. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals* 1999.
146. Warren L. McCabe, Julian Smith, Harriott P. *Unit Operations of Chemical Engineering*: McGraw-Hill; 2004.
147. Jørgensen SE. Chapter 6 Adsorption. *Studies in Environmental Science*. 5: Elsevier; 1979. p. 61-80.
148. Tarradellas J, Bitton G, Rossel D. *Soil Ecotoxicology*: CRC Press; 1996. p. 400.
149. Lesage G, Sperandio M, Tiruta-Barna L. Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model. *Chemical Engineering Journal*. 2010;160(2):457-65.
150. Lyklema H. Preface to Volume II: Solid-Liquid Interfaces. In: Lyklema J, editor. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. 2: Academic Press; 1995. p. vii-ix.
151. Benjamin MM, Lawler DF. *Water Quality Engineering*: John Wiley & Sons, Inc.; 2013.
152. Speth TF, Miltner RJ. Technical note: adsorption capacity of GAC for synthetic organics. *Journal - American Water Works Association*. 1998;90(4):171-4.
153. Speth TF, Miltner RJ. Technical Note: Adsorption Capacity of GAC for Synthetic Organics. *Journal - American Water Works Association*. 1990;82(2):72-5.
154. Sudibandriyo M, Gozan M. Study of Hydrocarbon Adsorption from Waste water using expanded bed Activated Carbon. *IEEE*. 2004.
155. Hindarso H, Ismadji S, Wicaksana F, Mudjijati, Indraswati N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2001;46(4):788-91.
156. Canzano S, Capasso S, Natale DM, Erto A, Iovino P, Musmarra D. Remediation of Groundwater Polluted by Aromatic Compounds by Means of Adsorption. *Sustainability*. 2014;6(8).
157. Chen DZ, Zhang JX, Chen JM. Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: Equilibrium and kinetic analysis. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2010;7(2):235-42.

158. California MRPO. Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water. ; 2000. Report No.: NWRI-99-06.
159. (US-EPA) USEPA. SW-846 Method 3511: Organic Compounds in Water by Microextraction. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods 2014 (rev. 3).
160. (US-EPA) USEPA. SW-846 Method 8015c: Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods 2007 (rev. 3).
161. Erto A, Lancia A, Bortone I, Di Nardo A, Di Natale M, Musmarra D. A procedure to design a Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation. *Journal of environmental management*. 2011;92(1):23-30.
162. I. Bortone, S. Chianese, A. Di Nardo, M. Di Natale, A. Erto, Musmarra D. Groundwater Protection by Permeable Adsorbing Barriers at solid waste landfills. G. B. C. Cabral, Botelho BAE, editors: Nova Science Publishers, Inc.; 2012.
163. Agency USEP. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. 1998.
164. Nardo AD, Bortone I, Natale MD, Erto A, Musmarra D. A Heuristic Procedure to Optimize the Design of a Permeable Reactive Barrier for In Situ Groundwater Remediation. *Adsorption Science & Technology*. 2014;32(2-3):125-40.
165. Levenspiel O. The Dispersion Model. In: Levenspiel O, editor. *Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids*. New York, NY: Springer New York; 2012. p. 47-70.
166. Crittenden JC, Hutzler NJ, Geyer DG, Oravitz JL, Friedman G. Transport of Organic Compounds With Saturated Groundwater Flow: Model Development and Parameter Sensitivity. *Water Resources Research*. 1986;22(3):271-84.
167. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1999;38(11):4140-3.
168. Ogata A, Banks RB. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.: Geological Survey; 1961.
169. Bear J. *Hydraulics of Groundwater*: McGraw-Hill; 1979.
170. Fetter CWJ. *Applied Hydrogeology*. 4th Edition ed: Pearson; 2000. 624 p.
171. Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal*. 1974;20(3):611-5.
172. Xu M, Eckstein Y. Use of Weighted Least-Squares Method in Evaluation of the Relationship Between Dispersivity and Field Scale. *Groundwater*. 1995;33(6):905-8.
173. Walas S. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*: Elsevier Science; 2013.
174. Perego C, Peratello S. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*. 1999;52(2):133-45.
175. Arora M, Snape I, Stevens GW. Toluene sorption by granular activated carbon and its use in cold regions permeable reactive barrier: Fixed bed studies. *Cold Regions Science and Technology*. 2011;69(1):59-63.
176. Šimůnek JM, van Genuchten MT, Šejna M, Toride N, Leij FJ. The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. In: 71 I-T-, editor.: *International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado*; 1999. p. 32.
177. Cushman JH, Tartakovsky DM. *The Handbook of Groundwater Engineering*: CRC Press; 2016.

178. Toride N, Leij FJ, van Genuchten MT. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Research Report No 137: Riverside, Cal.: USDA-ARS U.S. Salinity Laboratory; 1999.
179. Kreft JU PC, Wimpenny JW, van Loosdrecht MC. Individual-based modelling of biofilms. *Microbiology*. 2001;147(11):2897-912.
180. Myers AL, Prausnitz JM. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J*. 1965;11:121.
181. Crittenden JC, Luff P, Hand DW, Oravitz JL, Loper SW, Arl M. Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory. *Environ Sci Technol*. 1985;19:1037.
182. Benjamin MM. New Conceptualization and Solution Approach for the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST). *Environmental Science & Technology*. 2009;43(7):2530-6.
183. Cagliari S. 136 preguntas y ejercicios resueltos sobre Determinación de Estructuras de Compuestos orgánicos. Córdoba: Letras de Córdoba; 2000.
184. Hou X, Amais RS, Jones BT, Donati GL. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: John Wiley & Sons, Ltd*; 2006.
185. Orio O, López A, Herrero E, Perez C, Anunziata OA. *Cromatografía en fase gaseosa: Cuadernos GEMINIS*; 1985.
186. de Hoffmann E, Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3rd Edition ed: Wiley; 2007.
187. Pickering WF. *Química Analítica Moderna: Editorial Reverté*; 2010. 690 p.
188. Dedushenko SK, Perfiliev YD, Kulikov LA. Mössbauer spectroscopy and quality control in ferrate technology. *Hyperfine Interactions*. 2013;218(1):59-65.
189. Tsapin AI, Goldfeld MG, McDonald GD, Nealson KH, Moskovitz B, Solheid P, et al. Iron(VI): Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant. *Icarus*. 2000;147(1):68-78.
190. Ramos C. *Espectroscopía Mössbauer aplicada a la caracterización de ferratos*. 2015.
191. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938;60(2):309-19.

Anexo I: Métodos analíticos desarrollados en el trabajo de tesis

I.a Técnicas analíticas empleadas en el trabajo de tesis

Espectroscopia Ultravioleta - Visible

La espectroscopia estudia el comportamiento de un compuesto frente a la radiación electromagnética. Se basa en el hecho de que las moléculas son capaces de absorber energía radiante de diferentes regiones del espectro electromagnético y experimentar distintos tipos de excitaciones. En el caso de la región UV-Vis, la excitación es electrónica.

La región visible se extiende desde 350 a 800 nm, mientras que la región ultravioleta abarca de 100 a 350 nm y se divide en dos regiones diferentes, la región de "vacío o lejana" que se extiende desde 100 a 200 nm y la llamada "región de cuarzo" que va desde 200 a 350 nanómetros. Esta subdivisión es necesaria por razones experimentales debido que debajo de los 200 nm, tanto el aire como el cuarzo absorben radiación de esa longitud de onda, y por esto la muestra debe colocarse en un medio donde estos materiales estén ausentes porque pueden interferir en la absorción propia del compuesto a estudiar. La región de cuarzo se denomina así porque las cubetas que contienen la muestra están construidas por dicho material. Esto se debe a que el vidrio absorbe muy fuertemente por debajo de los 300 nm. La fuente de luz en esta región es generalmente una lámpara de hidrógeno o deuterio.

Para la región del visible se permite el uso de cubetas de vidrio para las muestras y como fuente de luz se utilizan lámparas de filamento de wolframio o tungsteno.

En la actualidad, las lámparas de xenón permiten trabajar en el espectro visible y ultravioleta, simplificando la configuración de los equipos.

El equipo utilizado para este tipo de aplicaciones se denomina "espectrofotómetro", los cuales son aparatos formados por un espectrómetro y un fotómetro. El espectrómetro produce radiación de longitud de onda deseada que va entre 300 y 1000 nm. El fotómetro es una célula fotoeléctrica que mide la intensidad de la

radiación producida por el espectrómetro. En general constan de una fuente de radiación (lámpara) cuyo haz se hace pasar por un monocromador a fin de obtener una separación y selección de sus longitudes de onda dentro de ciertos límites. La radiación monocromática es dividida en dos rayos de igual intensidad, uno pasa a través de la muestra y el otro se hace incidir en el detector de referencia. La intensidad de radiación absorbida por la muestra se obtiene de la diferencia entre las intensidades registradas por el detector y el detector de referencia. Luego esta intensidad pasa por los transductores que transforman la radiación en una señal eléctrica la cual luego es amplificada y captada como una desviación en el instrumento de registro (183).

Esta técnica analítica se empleó para la determinación de la concentración del ion ferrato en solución acuosa. El equipo utilizado en el trabajo de tesis fue un Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific, con ancho de banda espectral de 1.8 nm (este ancho de banda permite que llegue más energía a la muestra, lo que da como resultado límites de detección más bajos y un rendimiento superior al mejorar la relación señal-ruido).



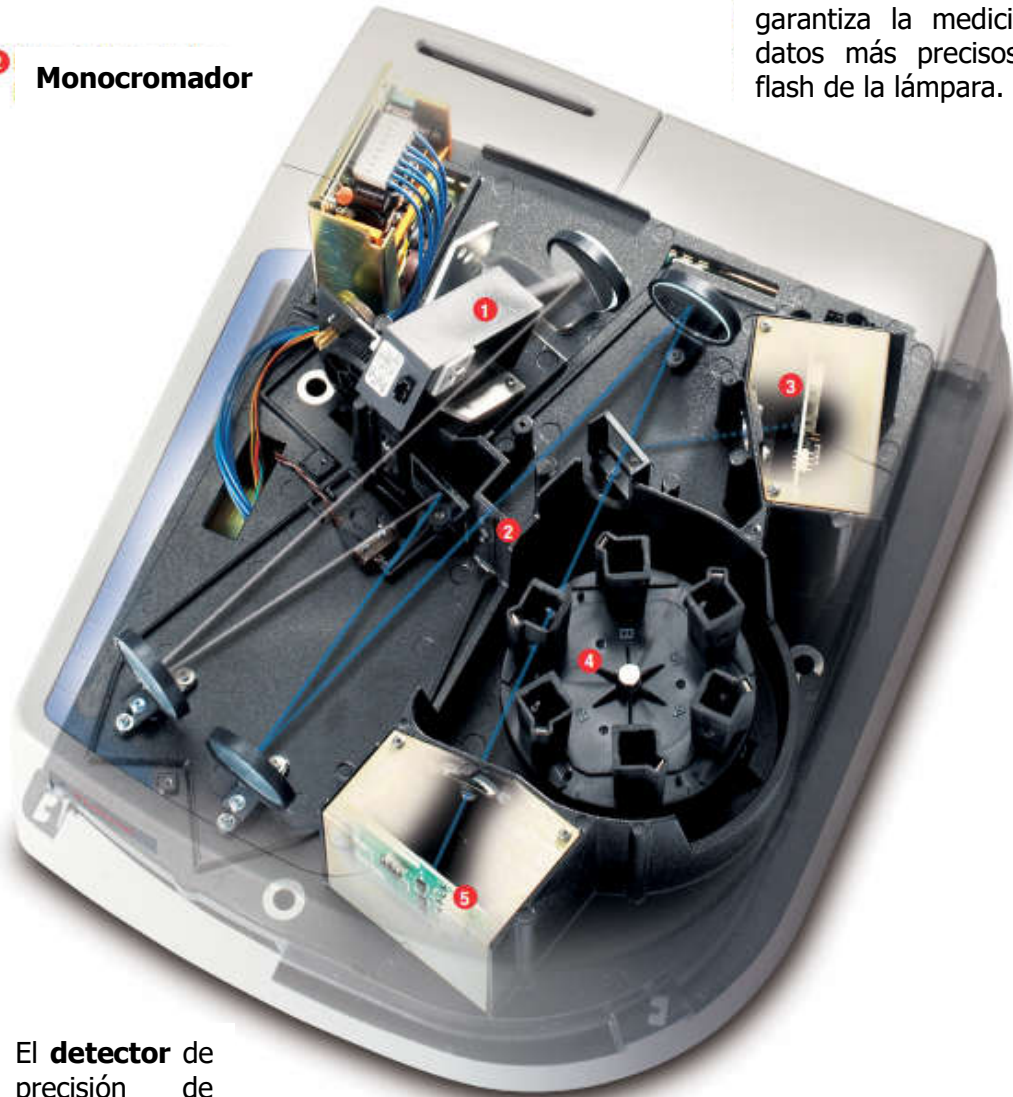
Ilustración 113: Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific

La configuración de este espectrofotómetro permite una rápida explicación del funcionamiento de este tipo de equipos:

1 Lámpara de flash de xenón
cuya vida útil está garantizada por 3 años de uso continuo.

3 El detector de referencia
garantiza la medición de los datos más precisos de cada flash de la lámpara.

2 Monocromador



5 El detector de precisión de silicio permite mediciones desde el UV hasta el IR cercano.

4 Portamuestra para 6 cubetas con cambio automático

Los datos espectrales de absorción pueden presentarse como gráficas de absorbancia frente a longitud de onda. La absorbancia viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Absorbancia (A)} = \text{Log } I_0 / I$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente e I es la intensidad de la luz transmitida

Aplicando la Ley de Lambert-Beer, podemos expresar a la absorbancia como:

$$A = \epsilon \times C \times b$$

donde ϵ es el coeficiente de extinción o absorptividad), b es el espesor de la cubeta en centímetros y C es la concentración en moles por litro.

Los datos que se obtienen normalmente del comportamiento de una sustancia frente a la radiación son: la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y el coeficiente de extinción molar (ϵ), que en el caso FeO_4^{2-} son 508 nm y $1070 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estos datos deben calcularse con exactitud para obtener una información útil del espectro UV-Vis.

Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de acoplamiento inductivo

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Para esto necesitamos contar con muestras en fase acuosa, por este motivo, de tratarse de muestras sólidas es necesario llevar a cabo una digestión ácida de dichas muestras.

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta la cámara spray donde es transformada en finas gotas mediante la inyección de gas argón a través de un nebulizador.

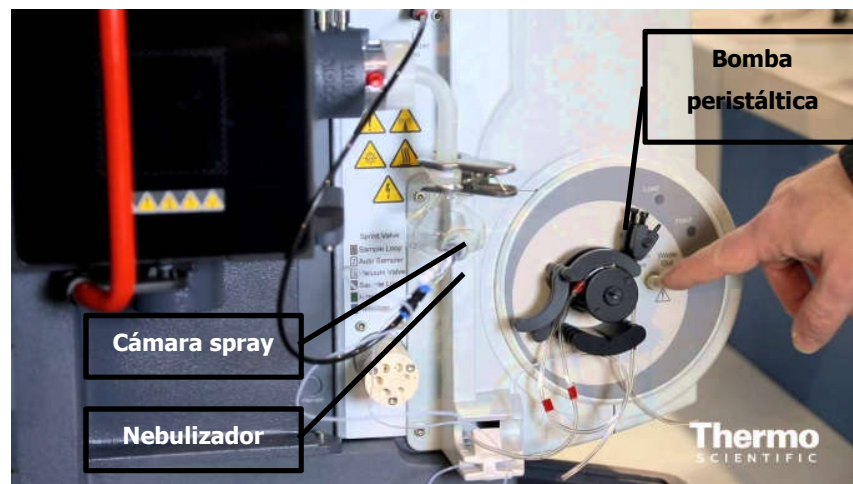


Ilustración 114: Sistema de inyección de muestra en ICP-OES

Dicho spray es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia.



Ilustración 115: Antorcha de un ICP-OES

En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector CID (dispositivo de inyección de carga) mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra (184).

El equipo utilizado en el trabajo de tesis fue un ICP-OES, modelo iCAP 7400 DUO, marca Thermo Scientific el cual se encuentra equipado con autosampler para hasta 360 muestras. El rango de longitudes de onda analíticas se halla comprometido entre 166,25 y 847 nm, lo que permite el acceso completo a todos los elementos que se pueden determinar mediante espectrometría ICP.

Los sistemas DUO ofrecen la flexibilidad de realizar la visualización del plasma tanto radial como axial lo que permite lograr excelentes límites de detección alcanzables en modo axial y menos interferencias en modo radial.



Ilustración 116: ICP-OES, modelo iCAP 7400, marca Thermo Scientific

Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID) y fotoionización (PID).

Esta técnica se empleó en los ensayos de adsorción presentados en el Capítulo 9, empleando dos equipos diferentes que pertenecen al Centro CIQA-UTN-FRC: uno de marca Varian, modelo 430-GC; y otro equipo marca Thermo Scientific, modelo Trace 1310. Ambos equipos contaron con inyectores automáticos de muestras líquidas y sistema de preparación de muestras de espacio en cabeza o Headspace.

La base de la separación cromatográfica es la distribución de una muestra entre dos fases. Una de estas fases es un lecho estacionario de gran desarrollo superficial y la otra fase es un gas que pasa a través del lecho.

Las partes básicas de un cromatógrafo de gases son: gas portador (en este caso Helio), control de flujo y regulación de presión, inyector (entrada de la muestra), columna, detector (de ionización de llama en este caso, FID por sus siglas en inglés), sistema termostatizador del inyector, columna y detector y un sistema de adquisición de datos.

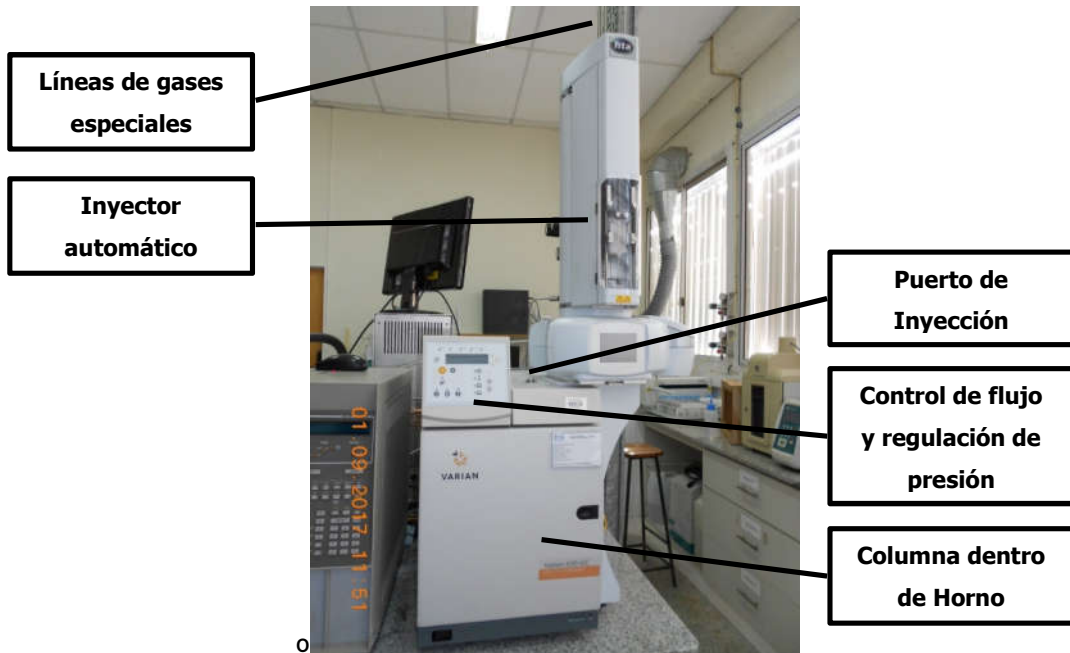


Ilustración 117: GC-FID, modelo 430GC, marca Varian



Ilustración 118: GC-FID, modelo 430GC, marca Varian

En cromatografía de gases, la muestra se volatiliza en el inyector calefaccionado y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. Los componentes a ser separados son transportados a través de la columna por un gas inerte. La mezcla se particiona entre el gas portador y un solvente no volátil (fase líquida) depositado sobre los gránulos de un sólido inerte (soporte sólido). El solvente retarda selectivamente a los componentes de la mezcla, de acuerdo a su coeficiente de distribución, hasta que los mismos forman bandas separadas en el gas portador. Estas bandas son registradas por un detector como una función del tiempo a medida que van saliendo de la columna. Cada compuesto presentará así un tiempo de retención característico dependiendo de las condiciones de trabajo que se mantendrá constante si se mantiene un adecuado control de flujo y temperatura. El área bajo el pico es proporcional a la concentración de la sustancia y puede transformarse en la verdadera concentración aplicando los factores de corrección resultantes de las etapas de calibración (185).

La selección de las condiciones de trabajo, de la columna cromatográfica y de los detectores hacen a la optimización de esta técnica de identificación y cuantificación.

A continuación, se presenta un cromatograma resultante de una curva de calibración de MtBE y BTEX (múltiples corridas a concentraciones diferentes):

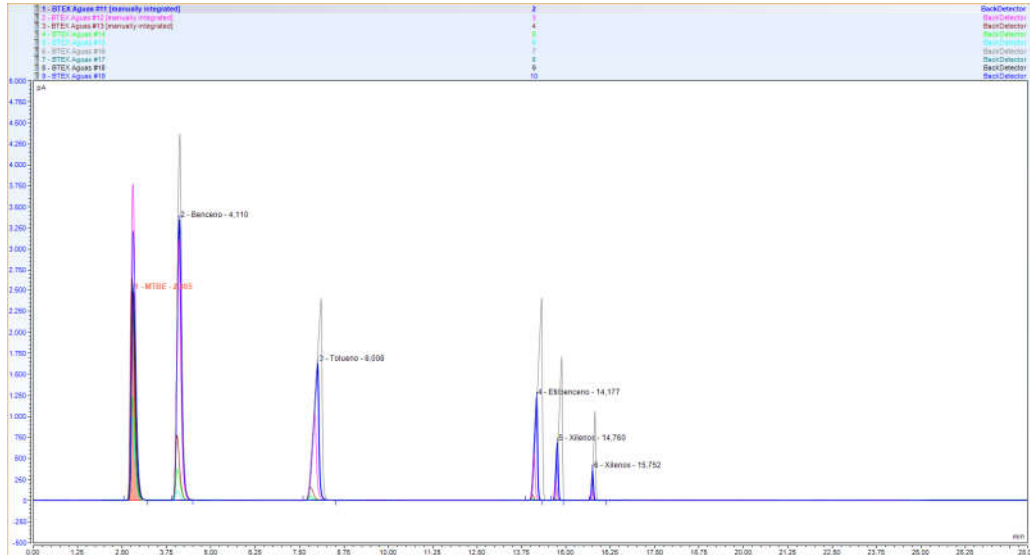


Ilustración 119: Cromatograma de una mezcla de MtBE y BTEX.

En este caso, se ha empleado un detector de ionización de llama en el cual se genera una llama utilizando como combustible H_2 y como comburente, Aire. Para asegurar que la muestra que sale de la columna llegue al detector, se emplea un gas inerte cuya única misión es forzar el ingreso de la muestra en el detector. En esta llama se realiza la combustión con los compuestos que vienen arrastrados por el gas portador (He_2) y el gas inerte (N_2), dando lugar a la formación de iones, electrones y radicales libres, que permiten el flujo de corriente entre el polarizador y el colector.

Las muestras pueden ser introducidas al equipo en estado líquido o gaseoso. En el primer caso se habla de inyección líquida mientras que en el segundo suele estar asociada a la técnica de preparación de muestras denominada Headspace o Espacio en Cabeza.

Cromatografía gaseosa con detector de masas (y masas en tándem) con inyección líquida, Headspace y microextracción en fase sólida.

Esta técnica se utilizó para determinar la concentración de los compuestos orgánicos en fase acuosa empleando Headspace como técnica de preparación de muestra. El equipo utilizado fue un GC marca Thermo Scientific, modelo 1310 acoplado a un detector de masas de triple cuadrupolo modelo TSQ 8000 Evo con una columna TG-5SILMS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Este equipo posee además un muestreador automático robótico de la misma marca, modelo TriPlus, capaz de inyectar también en el Cromatógrafo con detector FID (situado a la derecha de la imagen); también empleado en el trabajo de tesis. Estos equipos pertenecen al Centro CIQA-UTN-FRC.

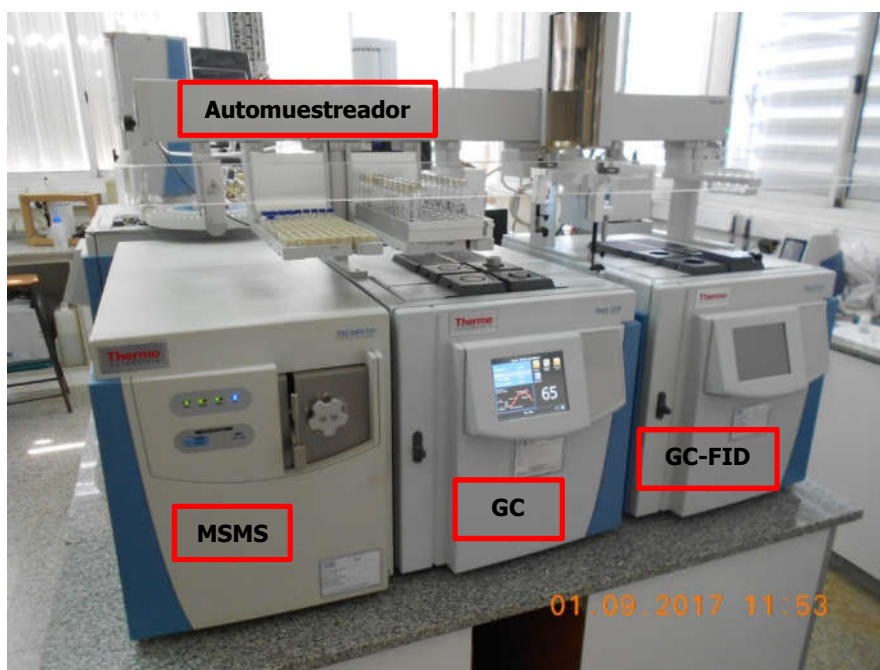


Ilustración 120: GC-FID y GC-MSMS, modelo 1310 (GCs) y TSQ 8000 Evo (MSMS), marca Thermo Scientific

El funcionamiento de los sistemas cromatográficos ya fue comentado en el punto anterior. En este caso, el detector empleado es un espectrómetro de masas. Este detector se monta como un equipo anexo al cromatógrafo al cual se encuentra unido a través de una línea de transferencia calefaccionada. Este detector tiene la capacidad de realizar tres funciones principales: la ionización de las moléculas gaseosas que ingresan al detector provenientes de la columna y que son bombardeadas mediante un filamento que emite 70 eV, la separación de estas

moléculas de acuerdo con su relación de masa a carga (m/z) en un sistema de cuadrupolos y la determinación de la respectiva abundancia de cada ion producido en un electro multiplicador y un dinodo. Todo ello en un ambiente de alto vacío que es logrado mediante un sistema de bombeo.

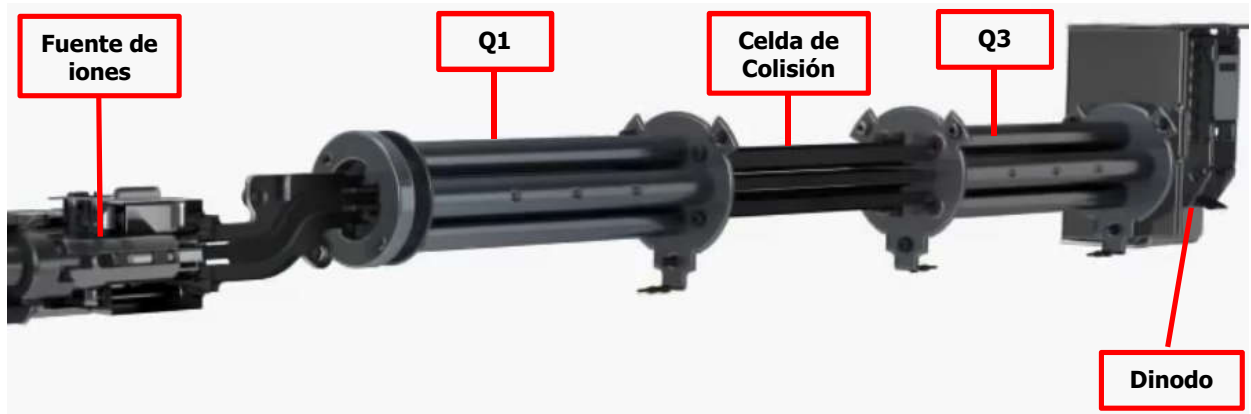


Ilustración 121: Partes principales de un detector de masas en tandem (MSMS)

A continuación, se comenta el funcionamiento de cada parte mencionada en la Ilustración 125:

- Fuente de iones: los electrones son emitidos por un filamento caliente de wolframio o renio y son acelerados como consecuencia de la aplicación de un potencial entre el filamento y el ánodo. Estos electrones son los encargados de ionizar a las moléculas de los compuestos que provienen de la columna y que son transferidos desde el cromatógrafo al detector a través de la línea de transferencia. La fuente posee además un repulsor de iones ubicado en la parte frontal que repele los iones formados en dirección perpendicular a la línea de transferencia. A partir de este momento, los iones son conducidos hacia los cuadrupolos debido al vacío que se genera en la parte final del equipo.
- Cuadrupolo: consta de cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos. Las barras opuestas se conectan eléctricamente, un par está unido al polo positivo de una fuente variable de corriente continua y el otro par se une al terminal negativo. Además, se aplican a cada par de barras potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia, que están desfasados 180° . Los iones son acelerados a través del cuadrupolo. Las

tensiones de corriente continua y alterna se incrementan simultáneamente manteniendo constante su relación, sólo aquellos iones que tienen una adecuada relación m/z consiguen tener una trayectoria estable y pasan al detector, el resto termina colisionando con las barras.

- Sistemas de triple cuadruplo (tandem): se trata de una configuración de tres cuadrupolos situados de forma secuencial, de forma que el primero y último actúan como cuadrupolos normales (Q1 y Q3), mientras que el segundo tiene características especiales y se denomina celda de colisión. En esta celda se introduce una pequeña cantidad de gas, generalmente Argón, de forma que los iones que entran, colisionan con los mismos fragmentándose. Los iones formados pasan al Q3 para finalmente ser analizados (186).

Los sistemas de triple cuadrupolo tienen la versatilidad de poder trabajar como masa simple. En este caso, mientras que la celda de colisión no se utiliza como filtro de masas, uno de los cuadrupolos (Q1 o Q3) funcionan como tales y pueden trabajar en modo SIM o SCAN de forma independiente. En el trabajo de tesis se empleó el modo "Full Scan" (escaneo completo) cuando se lo trabajó en modo masa simple al equipo, es decir, que del detector detecta todos los iones generados que llegan al mismo definiendo como rango de trabajo de 30 a 350 u.m.a. De seleccionar el modo SIM, el equipo fija las condiciones para que sólo pase un ion con una determinada m/z .

A continuación, se presenta el método desarrollado y empleado en laboratorio:

<u>Método</u>	<u>Responsable</u>	<u>Fecha</u>
MtBE y BTEX por HS-GCMS (EPA 5021/8260)	Roberto Pepino Minetti	19/08/2017

Rango de aplicación del método
0,00011 a 0.11mM

Equipo y Condiciones

Thermo GC Trace 1310 - MSMS Thermo TSQ 8000 Evo

Solvente: agua

<i>Soluciones de calibración</i>			
Sn1: Patrón 0.11mM	mg/L	Sn2: Patrón 0.055mM	mg/L
MtBE	9,697	MtBE	4,849
Benceno	8,592	Benceno	4,296
Tolueno	10,135	Tolueno	5,068
Etil benceno	11,678	Etil benceno	5,839
Xilenos	11,700	Xilenos	5,850
Sn3: Patrón 0.011mM	mg/L	Sn4: Patrón 0.0055mM	mg/L
MtBE	0,970	MtBE	0,485
Benceno	0,859	Benceno	0,430
Tolueno	1,014	Tolueno	0,507
Etil benceno	1,168	Etil benceno	0,584
Xilenos	1,170	Xilenos	0,585
Sn5: Patrón 0.0011mM	mg/L	Sn6: Patrón 0.00011mM	mg/L
MtBE	0,097	MtBE	0,0097
Benceno	0,086	Benceno	0,0086
Tolueno	0,101	Tolueno	0,0101
Etil benceno	0,117	Etil benceno	0,0117
Xilenos	0,117	Xilenos	0,0117
Sn7: Patrón 0.000011mM	mg/L		
MtBE	0,0010		
Benceno	0,0009		
Tolueno	0,0010		
Etil benceno	0,0012		
Xilenos	0,0012		
SN2: dilución 2 del SN1			
SN3: dilución 10 del SN1			
SN4: dilución 20 del SN1			
SN5: dilución 100 del SN1			
SN6: dilución 1000 del SN1			
SN7: dilución 10000 del SN1			

10 ml	son	10000 ul	Agua en el frasco
dilución 10000	poner 1 ul de SN1 en 10ml de agua		9,999 g
dilución 1000	poner 10 ul de SN1 en 10ml de agua		9,99 g
dilución 100	poner 100 ul de SN1 en 10ml de agua		9,9 g
dilución 20	poner 500 ul de SN1 en 10ml de agua		9,5 g
dilución 10	poner 1000 ul de SN1 en 10ml de agua		9 g
dilución 2	poner 5000 ul de SN1 en 10ml de agua		5 g

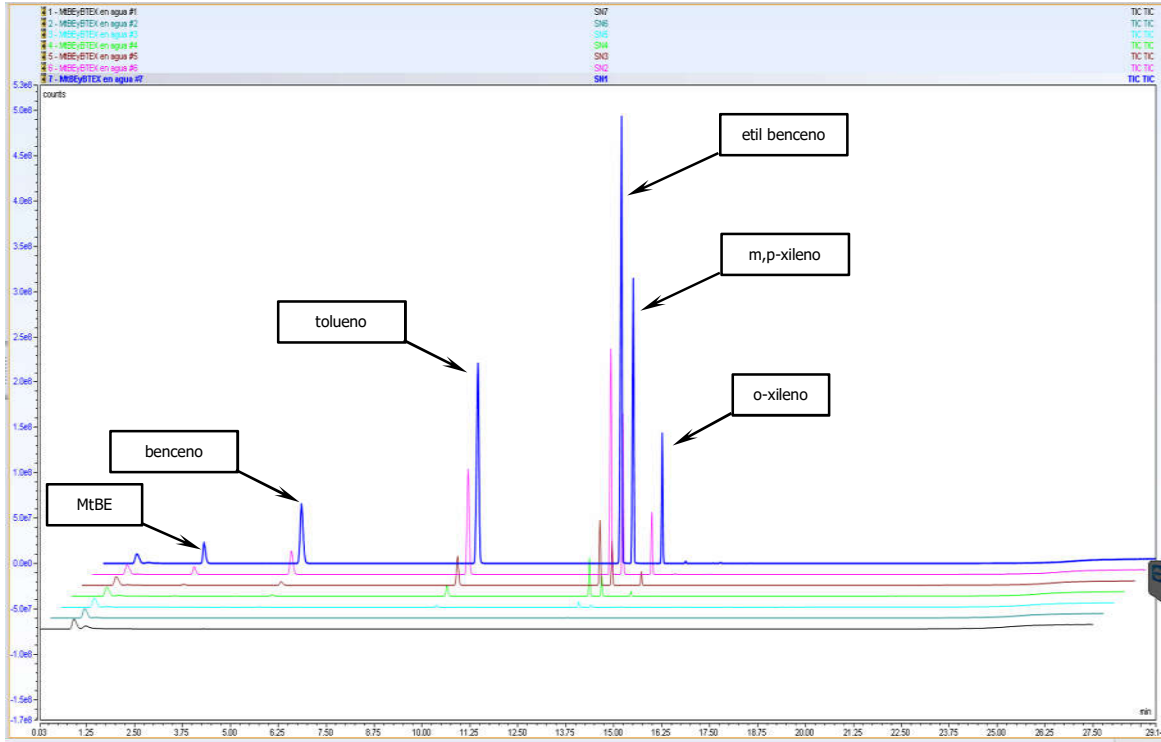


Ilustración 122: Corridos cromatográficos para curva de calibración BTEX y MtBE en agua por HS-GC-MS.

I.b Técnicas de caracterización de sólidos empleadas

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es uno de los principales métodos aplicados a la caracterización de materiales mesoporos. Es una herramienta eficaz para identificar las fases y la estructura de los materiales ya que cada material sólido cristalino posee un patrón de rayos X que les único y puede ser empleado como "fingerprint" para su identificación. A partir de un patrón de difracción de rayos X pueden inferirse distintos parámetros del material tales como estructura cristalina, parámetros de red, fases presentes, tamaño de grano y tensiones residuales, entre otros.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas), ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción. Tal como se puede observar en la Ilustración 123, cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasará a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

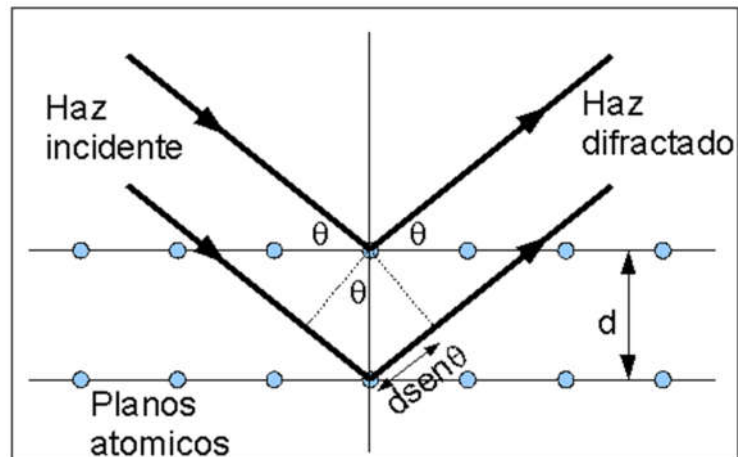


Ilustración 123: Difracción de rayos X producida por un cristal.

En 1912, W.L. Bragg trató a la difracción de rayos X por cristales como muestra la figura anterior. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$2 \times d \times \text{seno}(\theta) = n\lambda$$

Es decir que, para tener interferencia constructiva, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados ($2 \times d \times \text{seno}(\theta)$) debe ser igual a un número entero de veces de la longitud de onda de haz ($n\lambda$ con $n= 1, 2, 3, \dots$). De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia (θ) se producirán reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase tendremos un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular. Por supuesto que, si todos los planos fueran perfectamente reflectantes, solamente el primer plano reflejaría toda la radiación, y así, para cualquier longitud de onda tendríamos un haz reflejado. Pero cada plano refleja de 10^{-3} a 10^{-5} partes de la radiación incidente. Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$.

Haciendo girar un cristal dado en todas las direcciones, se observarán rayos reflejados de diferente intensidad a diferentes valores del ángulo θ . Algunos de ellos pueden deberse a valores diferentes de n , pero otros se tienen que atribuir a la existencia de diversos conjuntos de planos reflectantes en el interior del cristal.

Es posible, por lo tanto, utilizar el estudio de la figura de difracción (es decir, los ángulos a los que la radiación es reflejada) para predecir la disposición de los átomos dentro del cristal (esto es, la estructura de éste), y para calcular las distancias interatómicas, por sustitución en la ecuación de Bragg (187).

El equipo utilizado para la caracterización del ferrato de potasio sintetizado en el laboratorio fue un difractómetro marca Philips, modelo PW1800/10 con geometría $\Theta/2\Theta$, monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre y parámetros de trabajo estándar de 40kV y 30mA. Dicho equipo pertenece al laboratorio LAMARX-FAMAF-UNC.

A continuación, se presenta una imagen del mencionado equipo:



Ilustración 124: Difractómetro, modelo PW1800/10, marca Philips.

Espectroscopia Mössbauer

La Espectroscopía Mössbauer está basada en el efecto Mössbauer, es decir, en la emisión y absorción resonante de rayos gamma por núcleos sin pérdida de energía debida al retroceso nuclear. Esta emisión y absorción resonante fue primero observada por Rudolf Mössbauer en 1957 y es llamada el efecto Mössbauer en su honor. Uno de las formas de trabajo más común se basa en exponer una muestra sólida a un rayo de radiación gamma, y un detector mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra. La energía del rayo gamma de la fuente es variada con el efecto Doppler acelerándolo a través de un rango de velocidades con un motor lineal. En los espectros resultantes, la intensidad del rayo gamma es trazada como una función de la velocidad de la fuente. En las velocidades correspondientes a los niveles de energía resonante de la muestra, algunos de los rayos gamma son absorbidos, resultando una caída en la intensidad medida y una correspondiente inmersión en el espectro (pico). El número, las posiciones, y las intensidades de los picos proporcionan la información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y pueden ser usados para caracterizar la muestra (188).

Usando la espectroscopía Mössbauer se puede cuantificar la magnitud de las interacciones hiperfinas. De la cuantificación de estas interacciones, que dependen del medio en el que está situado el átomo, se puede obtener información química, estructural y magnética. Por ejemplo, se puede determinar fácilmente el estado de oxidación, el tipo de coordinación o la magnitud del campo hiperfino, si hay cualquier tipo de ordenamiento magnético.

Esta técnica es uno de los enfoques más apropiados para la caracterización de materiales que contienen hierro, es por este motivo que se ha incluido un instrumento Mössbauer en miniatura capaz de detectar tales estados de oxidación en las últimas misiones a Marte, el cual posee una elevada cantidad de hierro en su corteza que le confiere el color rojizo (189).

El equipo utilizado para la caracterización del ferrato de potasio sintetizado en el laboratorio fue un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, el cual utiliza una fuente de rayos gamma de Co^{57} en matriz de Rh. Los barridos fueron hechos en el rango de velocidades entre -10 y 10 mm/s a RT (190). Estas determinaciones se realizaron en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer – CAC – CNEA, a cargo de la Dra. Cinthia Ramos.



Ilustración 125: Espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante

Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El método de adsorción BET es el método comúnmente empleado para la determinación del área superficial en materiales porosos. Esta área puede servir para explicar la capacidad de adsorción de un material, por este motivo, se empleó esta técnica para caracterizar el pellet desarrollado como material de relleno de la barrera.

En 1938, Brunauer, Emmet y Teller (191) publicaron su teoría con la finalidad de explicar la absorción física de las moléculas de un gas en una superficie sólida, la cual se utiliza como base para la determinación del área superficial específica. Esta teoría se basa en la consideración de las fuerzas de atracción de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción; como estas fuerzas son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Dicha teoría está formulada como un modelo semiempírico que supone la absorción en multicapas sin limitar el número de capa de gas que se pueden absorber. La ecuación que explica la isoterma de adsorción puede movilizarse de la siguiente manera:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{(C - 1)}{n_m * C} * \frac{P}{P_0} \quad (83)$$

Donde P_0 es la presión de saturación del adsorbato, P es la presión del adsorbato, n es la cantidad de gas absorbida a esa presión, n_m representa la cantidad absorbida en la monocapa superficial; y por último, C es el término que está relacionado con el calor de adsorción.

En este caso, se supone que al ponerse en contacto un gas (nitrógeno) con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, entre otros.



Ilustración 126: Quimisortómetro de gases, modelo ASAP 2000, marca Micromeritics

Estos ensayos fueron realizados en el LabSoP de la Universidad Nacional de San Luis. El equipo utilizado fue un quimisortómetro de gases para determinación de porosimetría y área superficial acelerada marca Micromeritics, modelo ASAP 2000.

Anexo II: Producción científica asociada al trabajo de tesis

II.a Capítulos de libro publicados

- “Influencia del pH en la oxidación química de BTEX y MtBE mediante ferrato.”, Pepino Minetti, Roberto C.; Pagnan, Mriángeles; Zanel, Pamela L.; Macaño, Héctor R. y Britch Javier. Publicado en Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina – Tomo II. Contribuciones del IV Congreso PROIMCA y II Congreso PRODECA. Proyecto integrador para la mitigación de la contaminación atmosférica (PROIMCA) y Proyecto integrador para la determinación de la calidad del agua (PRODECA). Editores: Puliafito – Allende - Panigatti. - 2a ed. - Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Mendoza; 2013. ISBN 978-950-42-0150-2.

II.b Publicación con referato en revistas internacionales

- **“In Situ Chemical Oxidation of BTEX and MtBE by ferrate: pH dependence and stability.”, publicado en Journal of Hazardous Materials, Volume 324, Part B, 15 February 2017, Pages 448–456.**
 - Métricas del Journal:
 - **Factor de Impacto: 7.65**
 - H Index: 235
 - SJR 2019: 1.96 (Q1)
 - Citaciones del artículo al momento de presentación de la tesis: 16

II.c Presentaciones en reuniones científicas

- “Desarrollo de un soporte reactivo para la degradación de BTEX y MtBE empleando Barreras Reactivas Permeables.”, presentación de poster en el PRODECA (Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua) realizado en Córdoba del 11 al 13 de agosto de 2015.
- “Barreras reactivas permeables para el tratamiento de agua subterránea contaminada con BTEX y MtBE. Primera fase: selección y evaluación de los oxidantes químicos.”, presentación oral en las Terceras Jornadas de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los

Doctorandos en Ingeniería, organizadas por la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado y realizado en Fac. Reg. Mendoza los días 5 y 6 de noviembre de 2014.

- "Influencia del pH en la oxidación química de BTEX y MtBE mediante ferrato.", presentación oral en el PRODECA (Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua) realizado en Córdoba del 5 al 7 de junio de 2013.
- "Remediación de agua subterránea contaminada con BTX y MtBE mediante oxidación química in-situ (ISCO) utilizando ferrato.", disertación y presentación de poster en el PRODECA (Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua) realizado en Mendoza del 23 al 25 de agosto de 2011.