REMOCIÓN DE HIDROCARBURO EN UN SUELO DE MANGLAR EN EL ESTADO DE TABASCO

*Fuentes-Domínguez Irene [b], Ojeda-Morales Marcia E.[1], Morales-Bautista Carlos M. [*1], Córdova-Bautista Yolanda.[1], Morales-López Karla C[1].*

[1]Red de Investigación Multidisciplinaria en Materia Ambiental. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán-Jalpa de M. Km 1, La Esmeralda, Cund., Tabasco México, C.P 86690

*Email: carlos.morales@ujat.mx**

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

La Región Sureste de la República Mexicana es la zona petrolera más importante, ya que ocupa el segundo lugar como productor de hidrocarburos a nivel nacional. Sin embargo, de manera indirecta estos procesos han afectado los ecosistemas en el estado de Tabasco, entre los que se encuentran los suelos de zonas costera donde predomina especies vegetales como el manglar. Estos eventos han creado la necesidad de implementar tecnologías para la restauración de sitios contaminados a bajo costo y tiempos cortos. La reacción Fenton es un proceso de oxidación avanzada (AOP) que ofrece ventajas como rapidez y eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos. En este trabajo se cuantificó la remoción de hidrocarburos del petróleo (HTP) y sus fracciones SARA, en función de la reacción Fenton en la cual se variaron el tipo de ácido (H_2SO_4, HNO_3 y HCl) y el porcentaje del agente oxidante (30% y 50%). Los resultados muestran remoción de HTP. Sin embargo, influye el agente oxidante influye en la remoción para algunos ácidos ya que, si bien el H_2SO_4 mostró la misma remoción para el 30% y 50% de H_2O_2, el HNO_3 mostró mejoras pasando del 40% de HTP al 53% (30% y 50% de H_2O_2, respectivamente), en contraste el HCl se mostró inversamente pasando del 70% al 58% de remoción de HTP, HNO_3 presentó un 70% (30% y 50% de H_2O_2, respectivamente).

Palabras clave: *reactivo Fenton, TPH, SARA, suelo.*

Abstract

The Southeast Region of the Mexican Republic is the most important oil zone since it occupies second place as a producer of hydrocarbons at the national level. However, indirectly these processes have affected the ecosystems in the state of Tabasco, among which are the soils of coastal areas where plant species such as mangroves predominate. These events have created the need to implement technologies for the restoration of contaminated sites at low cost and, short times. The Fenton reaction is an advanced oxidation process (AOP) that offers advantages such as speed and efficiency in the degradation of organic compounds. In this work, the removal of petroleum hydrocarbons (HTP) and its SARA fractions was, quantified, based on the Fenton reaction in which the type of acid (H_2SO_4, HNO_3 and, HCl) and the percentage of the oxidizing agent (were varied 30% and 50%). The results show elimination of HTP. However, the oxidizing agent influences the removal for some acids since, although H_2SO_4 showed the same removal for 30% and 50% H_2O_2, HNO_3 showed improvements from 40% to 53% of HTP (30 % and 50% of H_2O_2, respectively). In

contrast, HCl showed the opposite, going from 70% to 58% of HTP (30% and 50% of H_2O_2, respectively).

***Key words**: SARA, soils, reactive Fenton*

Introducción

La formación del suelo inicia con la desintegración de la roca madre provocado por factores ambientales en combinación con actividad biológica [1]. Con base en el Sistema Internacional Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (IUSS) e Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). En México existen 26 de 32 grupos de suelos reconocidos por (IUSS), mientras que en Tabasco se encuentran distribuidos 19 grupos de suelos [2]. Desde el punto de vista ambiental es un sitio de alto valor ecológico, donde principalmente alberga suelos de manglar y en ellos desarrollan diferentes especies de mangles que son piezas claves en materia de cambio climático y especies protegidas [3].

Actualmente, los suelos de Tabasco se ven afectados por factores como malas prácticas agrícolas, uso de plaguicidas-fertilizantes, explotación de los recursos, actividades antropogénicas y lo más frecuente por derrame de hidrocarburos. En la mayoría de los casos, la autodepuración no es suficiente, incluso en diversos casos, los productos de degradación pueden ser más tóxicos a los que inicialmente se derramaron [4]. Por ejemplo, se ha reportado que la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HPA) en suelos de manglar están relacionadas con el contenido de carbono orgánico. Además, el hidrocarburo se encontraba en todos los horizontes de suelo de manglar. Por estas razones, se sugiere que el contaminante tiene diversas rutas de biomagnificación y transformación [5].

En el caso de la costa Tabasqueña, esta pose diversas zonas de manglar que presentan este mimo fenómeno, pero hasta la fecha son escasos los estudios sobre las posibles alternativas de remediación. En zonas similares, se han aplicada procesos de oxidación avanzada (AOP) que han demostrado ser una alternativa prometedora y la remoción de compuestos orgánicos, principalmente aquellos con características tóxicos. Una tecnología AOP reacción Fenton, la cual tiene tres componentes principales: reductor, oxidante y catalizador. Dentro de los agentes reductores se encuentran los ácidos (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4), quienes proporcionan condiciones de intercambio de cationes. Los oxidantes son oxisales ($NaMnO_4$, $KMnO_4$, O_3, ClO^-, H_2O_2, Cl_2). Los catalizadores son precursores metálicos, el más empleado son las de Fe [1].

Es importante señalar que, en la remediación de suelos, existen dos procesos importantes: 1) La sorción, es un proceso de adhesión de un compuesto a la superficie de una partícula de la matriz y 2) la desorción, que es el proceso donde la sustancia es absorbida y liberada a la superficie. La comprensión de la sorción y desorción es muy importante ya que puede predecir su comportamiento y riesgo al medio ambiente. En las últimas décadas, los AOP han sido aplicados como pretratamiento con el fin de desorber los hidrocarburos en el suelo y paralelamente convertirlos a fracciones más ligeras; posteriormente, se aplican técnicas biológicas que, si bien se aplican durante un periodo extenso, han sido consideras económicas [6].

Por otra parte, diferentes autores describen el mecanismo del proceso Fenton. Inicialmente se produce al agregar algún oxidante como H_2O_2 al cualquier precursor de hierro (Fe^{2+}), la cual produce iones hidroxilos (OH^-) (ecuación 1), esta reacción continua con Fe^{3+} y H_2O_2 (ecuación 1.1 y ecuación 1.2) hasta formar el hidróxido de hidróxido de hierro en medio alcalino (ecuación 1.3), reacción del oxidante en este medio para la producción de iones HO_2, ha sido considerada como la reacción limitante del proceso (ecuación 1.4). Además, la presencia de Fe^{2+} se mantienen en el medio a través de su regeneración a partir de iones férricos (ecuación 1.5) [2]. En la terminación del ciclo, los radicales hidroxilos generados en la ecuación pueden reaccionar a la vez con los Fe^{2+} y H_2O_2, pero paralelamente consumen dicho radical; por ello, es importante establecer las cantidades adecuadas

de estos reactivos. Algunos reportes sugieren agregar exceso de peróxido de hidrogeno con respecto a la cantidad de hierro [3].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\circ} \quad ecuación\ 1$$
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^- + H^+ \quad ecuación\ 1.1$$
$$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad ecuación\ 1.2$$
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^2 + HO^{\cdot} \quad ecuación\ 1.3$$
$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad ecuación\ 1.4$$
$$HO^{\cdot} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad ecuación\ 1.5$$
$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + 0_2 \quad ecuación\ 1.6$$

En este contexto, se han reportado diversos factores que influyen en la reacción Fenton [4-6].:

1. **pH:** Tiene un fuerte efecto sobre la química y la eficacia del H_2O_2, afectando la solubilidad del catalizador y la reactividad hacia el H_2O_2, así como los radicales formados y la degradación de los contaminantes. Mantener un pH en un rango de 3 a 4, permite asegurar una fase homogénea durante el proceso, mientras que pH menor permite que los hidróxidos férricos precipiten formando compuestos férricos que reacciona con el H_2O_2 disminuyendo la eficiencia del proceso.
2. **Radicales:** El H_2O_2 forma radical hidroxilo (OH^-), radical superóxido (O_2) y radical perhidroxilo (HO^2). Los cuales, están controlados por parámetros como la concentración del oxidante, catalizador, solutos orgánicos o inorgánicos y pH. Esto puede afectar el rendimiento, debido a que ciertos contaminantes solo pueden degradarse bajo condiciones químicas específicas.
3. **Concentración inicial ferrosa:** Se ha reportado que la degradación de compuestos orgánicos es mayor cuando la concentración de iones ferrosos también es alta hasta un nivel en él se producen reacciones considerables de competencia por el radical hidroxilo (OH^-).
4. **Concentración inicial del H_2O_2**: Este parámetro incide directamente en la eficiencia del proceso, usualmente se observa que el porcentaje de degradación de los contaminantes aumenta cuando se incrementa la dosificación. Sin embargo, un exceso de oxidante se convierte en un agente competidor de los mismo radicales hidroxilos generados.
5. **Temperatura de reacción:** La eficiencia de la degradación no se ve afectada cuando la temperatura aumenta de 10 a 40°C mientras que el incremento en la eficiencia del proceso es significativo a temperaturas mayor de 25°C, sin embargo, a temperaturas mayor la variación de 40°C la eficiencia ya no suele ser significativa y sobre todo arriba de 40°C se promueve la descomposición de acelerada del H_2O_2

Por lo que esta investigación tiene como objetivo evaluar un proceso fisicoquímico para la restauración de un suelo de manglar contaminado con petróleo a nivel laboratorio y evaluar el efecto en la remoción del contaminante y sus fracciones saturados (S), aromáticos (A), resina(R) y asfáltenos (As). En función del tipo de ácido (H_2SO_4, HNO_3 y HCl) (**radicales**) y el porcentaje del agente oxidante (30% y 50%) (**concentración inicial de H_2O_2**), con el fin de optimizar el tratamiento y su posible aplicación en suelos de manglar en Tabasco con ello, generar aportaciones al área científica.

Metodología

Materiales y recolecta de muestras

El suelo de manglar se recolectó en el ejido Úrsulo Galván, Jalpa de Méndez, Tabasco (15 Q 494261 m E y 2032112 m N) que es una zona aledaña a un Área Natural Protegida (ANP), con especies de manglares. El muestreo fue aleatorio y consistió en la toma de muestras de suelos libre de hidrocarburos. Para hacer las recolectas se retiró la capa superior, principalmente hojarasca,

empleando una pala. Luego, utilizando cava hoyos, se extrajo suelo desde el primero horizonte hasta donde se observó el nivel friático (entre 0 cm y 90 cm de profundidad) [8-10].

Proceso del suelo libre de hidrocarburos

Las muestras de suelo fueron secadas al aire libre, molidas y tamizadas (#10). Posteriormente, fueron analizadas con base en la Norma Oficial Mexicana [8-10].

Determinaciones grasas y aceites orgánicos al suelo libre de contaminante.

Las grasas y aceites en suelo testigo, se determinaron con base al método de extracción continua según lo especifica la norma mexicana NMX-AA-134-SCFI-2006, Suelos-hidrocarburos fracción pesada por extracción y gravimetría [11-12].

Sustancias químicas

Se utilizó el petróleo crudo proveniente batería de separación Samaria-Luna II, en Tabasco (15 Q 22496 m E, 40263 m N), gravedad específica de 0.839 g/cm^3. Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) MEYER A.C.S, Hexano REASOL A.C.S, Sulfato ferroso heptahidrato (FeSO4.7 H_2O), ácidos: (H_2SO_4, HNO_3 y HCl MEYER A.C.S a una concentración de 0.5 N y peróxido purificado al 50% (H_2O_2).

Diseño experimental

Para llevar a cabo el proceso fisicoquímico se propuso un diseño experimental completamente al azar: con dos concentraciones de petróleo crudo, tres tipos de ácidos (agente reductor) y dos agentes oxidantes (figura 1).

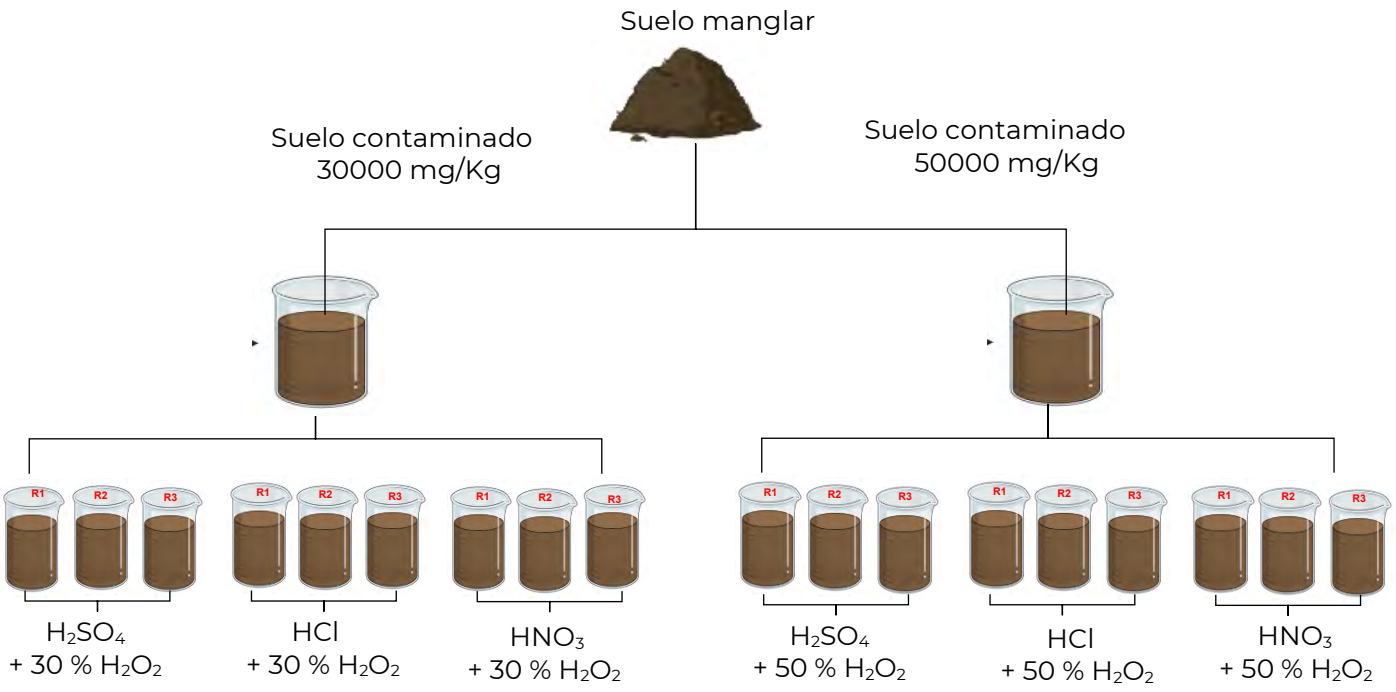


Figura 1: Diseño experimental.

Contaminación artificial del suelo de manglar

Se contaminó 200 g el suelo de manglar a dos concentraciones: 30000 y 50000 mg/kg, con sus réplicas. La concentración de 30000 mg/Kg se adicionó 7.2 mL de petróleo crudo y la concentración 50000 mg/Kg se agregó 12 mL a cada tratamiento, posteriormente se homogenizaron y se dejó reposar por 24 h con la finalidad de que el contaminante tuviera mayor distribución en la matriz de suelo, así mismo se evaporan algunas fracciones ligeras, lo cual ocurre en derrame real.

Transcurrido el tiempo se procedió a disminuir pH, esto se realizó agregando 50 mL de las soluciones de ácidos para cada tratamiento, homogenizando y se dejando interactuar de 10 min. Seguidamente, se tomaba lectura al pH, este procedimiento se realizó hasta alcanzar un valor de pH=3. Alcanzado este valor, se adicionó 2.5 g del catalizador $FeSO_4$ ($7H_2O$), y finalmente se agregaron 15 mL de H_2O_2. Cabe mencionar que en cada fase se homo el suelo, la reacción se realizó por 24h [5,6,14]. Se determinaron hidrocarburos totales del petróleo o HTP (5 g de suelo + 7 g de sulfato anhidrido 7g con 90 mL de hexano (C_6H_6) en un equipo Soxleth) [12,14]. Del extracto HTP obtenido, se determinaron fracciones SARA, está técnica basada en la adsorción selectiva sobre un sólido aplicando la técnica cromatografía en columna. La columna se preparó con papel filtró, algodón, sílice gel 60 y sulfato de sodio anhidro. Para extraer cada fracción, se emplearon mezclas de disolvente (1:1), hexano-tolueno (saturados), tolueno-metanol (aromáticos), metanol-cetona (resinas). Todas las determinaciones de HTP y fracciones se realizaron por método de gravimetría [12,15,16] (figura 2).

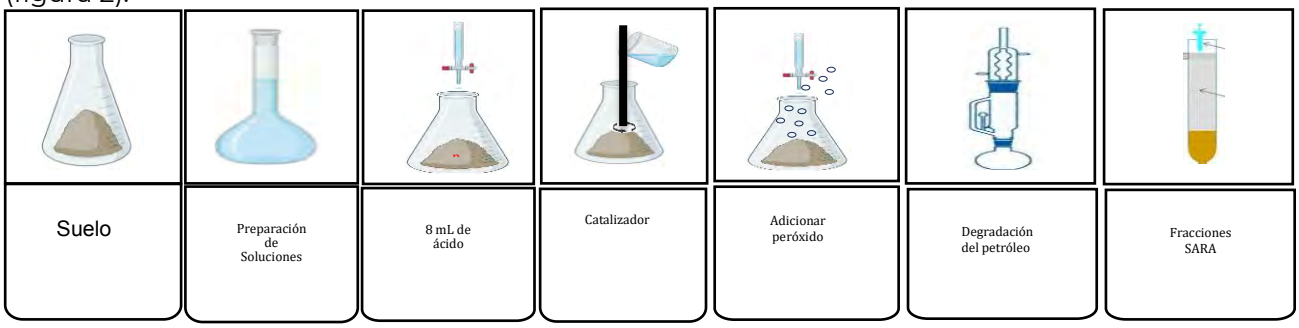


Figura 2: Aplicación y seguimiento del tratamiento fisicoquímico.

Resultados y discusión

Tratamientos

Los resultados mostraron que los suelos tratados presentaron un decremento de HTP. En cuanto a los tratados con H_2O_2 al 30%, H_2SO_4 mostró mejores resultados alcanzando una remoción final del 75%, en comparación con los tratamientos HCl y HNO_3 que obtuvieron un 70% y 40%, respectivamente. Sin embargo, al comparar las remociones con los tratamientos con H_2O_2 al 50%, se observó que si bien el H_2SO_4 conservó la misma remoción de HTP (75%), los otros ácidos presentan comportamientos diferentes. Por ejemplo, HNO_3 mostró mejoras al aumentar al 53% remoción de HTP, encontraste HCl no presentó mejoras ya que con redujo la remoción de HTP a un 58% remoción de HTP. Por lo anterior se concluyó que la reacción Fenton utilizando como precursor al Fe^{+2} como catalizador está limitada por el tipo de ácido y las condiciones oxidantes que mejoras la disposición de iones, como es el caso del H_2SO_4 en comparación con HNO_3 y HCl [4-6, 17]. Resalta el H_2SO_4 cuyo porcentaje de remoción es mayor y su disponibilidad en el mercado (se desecha en endulzadora de petróleo crudo) [18,19].

En cuanto a la concentración del contaminante, se ha reportado los iones de hierro pueden formar complejos con los HAP y debilitar los enlaces adsorbentes de los complejos de petróleo formados con la superficie del suelo [4]. Esto hace plantear la hipótesis de que el uso de del ácido sulfúrico es

mejor y que a pH bajos favorece la generación de más radicales. De la misma forma, el ácido nítrico es un agente reductor pero el ajuste del pH reduce la producción de radicales libre [17].

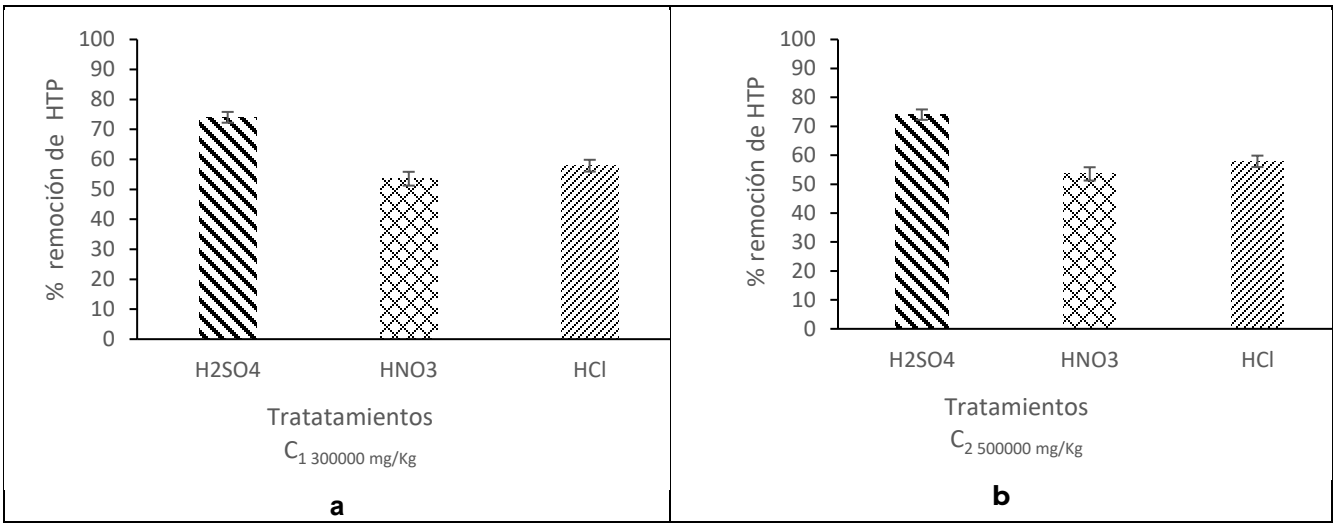


Figura 2. Porcentaje de remoción en los tratamientos con los tres tipos de ácidos

Fracciones Sara de los tratamientos

Después del tratamiento, se observa que la reacción Fentón aumentan y reducen las fracciones del petróleo crudo (Figura 3). Por un lado, se observó que en suelos tratado aumentaron las fracciones saturadas y en algunos casos las resinas, en contraste las aromáticas y asfáltenos disminuyen sus porcentajes. Este fenómeno puede relacionarse con algunos reportes que establecieron que el proceso oxidación va fraccionando las cadenas largas y complejas, principalmente con anillo aromáticos y compuestos polares, hacia cadenas más cortas y lineales Las selectividades de ruptura de este tipo de fracciones puede deberse a la protonación de estas y el fácil intercambio con iones hidroxilos y la producción de agua que genera radicales, lo cual puede observarse en la figura 3 c, en la cual el H_2SO_4 no existe presencia de las resinas [19,20].

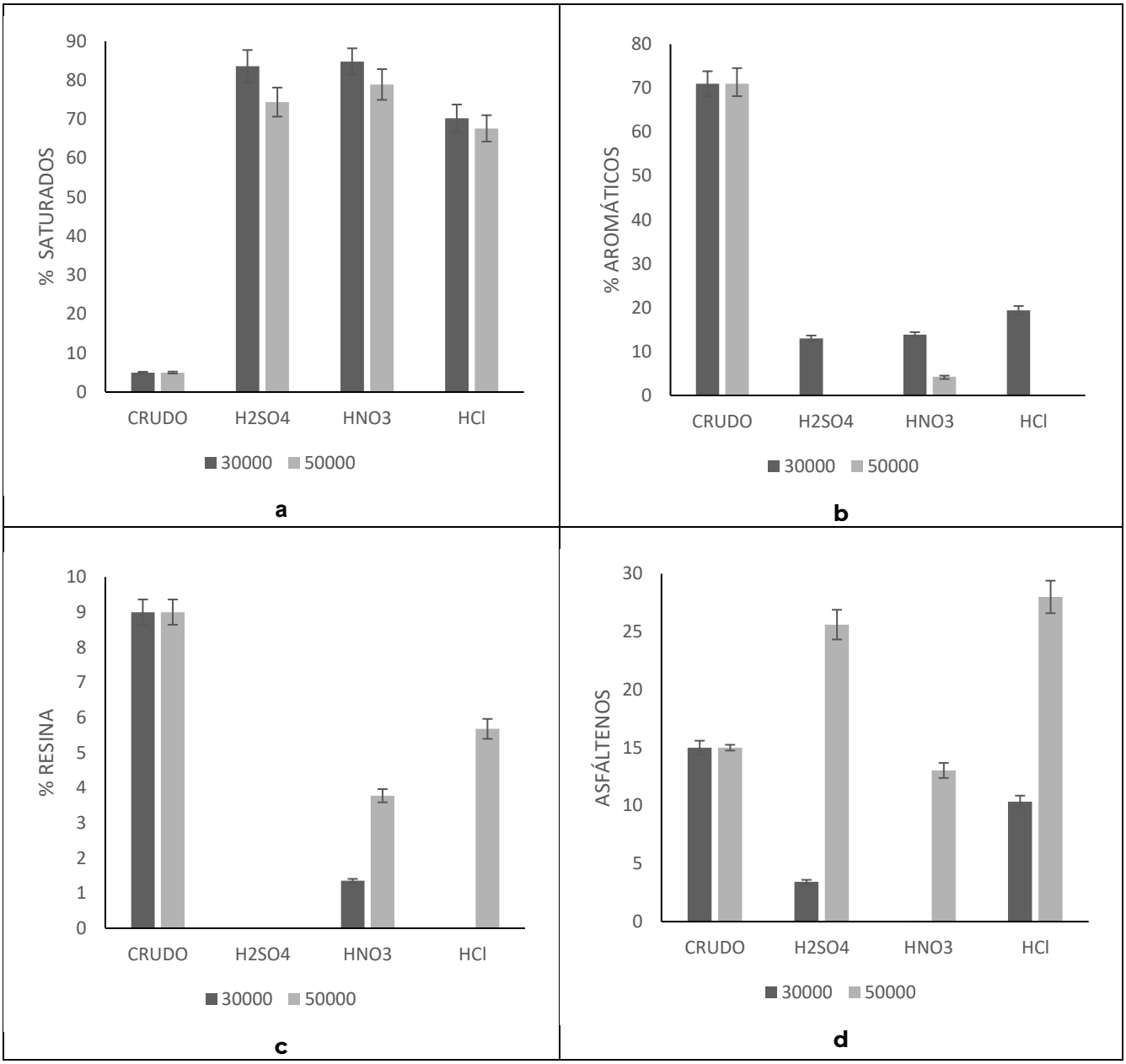


Figura 3. Fracciones SARA: saturados (S), aromáticos (A), Resina (R) y asfáltenos (As)

Perspectivas

Evaluar el acoplamiento a un proceso biológico el suelo tratado para determinar las fracciones finales resultantes y que estas no representen un riesgo para la salud del ecosistema y de los habitantes que se benefician de sus servicios ambientales, así mismo determinar los efectos en el crecimiento de manglar antes y después del tratamiento con el fin de determinar su factibilidad.

Conclusiones

Se concluye que la reacción Fenton es prometedora en la degradación de hidrocarburos, pero está limitada por el tipo de ácido que se emplea y la concentración del oxidante. En los cuales, el ácido sulfúrico muestra mayores rendimientos (75%) seguido de HCl, con las ventajas que emplean como oxidante al peróxido de hidrogeno en porcentaje al 30%, en comparación con ácido nítrico quien para mejorar su rendimiento de remoción al 58% necesita aumentar la cantidad de oxidante. Además, todos los productos de reacción suelen tener altos porcentajes de saturados y asfáltenos, pero el ácido sulfúrico no presentó fracciones resinas como productos.

Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (Conahcyt) por la beca de la manutención para la realización de los estudios de posgrado, así como a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por la infraestructura científica para el desarrollo de la investigación.

Referencias

[1] M. P. H. Tapia, “Evaluación de la eficiencia de la remoción de hidrocarburos totales de lodos petrolizados empleando un proceso de oxidación química”, Universidad Politécnica, México, 2016.

[2] A. S. V. S. R. A. L. L. Arturo Romero, “In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter”, Journal of Hazardous Materials, vol. 170, pp. 627-632, 2009.

[3] E. A. M. J. Pignatello A., “Advanced Oxidation Processes for on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Taylor & Francis”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012, pp. 1-84.

[4] S.G., H. K. N. Chiew Lin Yap, “Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils”, Chemosphere, vol. 82, pp. 1114-1130, 2011.

[5] G. X.B, “Remediation petroleum oil-contaminated soil using combination and, modified Fenton oxidation”, International Biodeterioration y biodegradation, vol. 89, n.° 95, 2012.

[6] W. M. E. A. M. O.V. Akpoveta, “Fenton treatment via oxidative mechanism and its kinetics on soil”, ScienceDirect, vol. 1, n.° 5, pp. 1-6, 2018.

[7] O. Somoza, “Implementación de buenas prácticas agrícolas para la gestión ambiental rural”, RIA. Revista de investigaciones agropecuarias, vol. 44, n.° 3, pp. 398-423, 2018.

[8] R. F. F. y. D. P. Palma, “Actualización de la clasificación de suelos en Tabasco, México”, Agroproductividad, vol. 10, n.° 12, pp. 8, diciembre 2017.

[9] I. G. d. T. WRB., “Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007”, Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos, n.° 103, FAO, p. 103, 2007,

[10] A. D. “Standard practice for extraction of solid waste simples for chemical analysis using Environmental Assessment, Book of Standards”, vol. 11, n.° 4, pp. 9, 2004.

[11] N. O. M. NOM-021-SEMARNAT-2000, “Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 antes NOM-
21-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis”, Diario Oficial de la Federación, 2002.

[12] N. O. M. NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, “Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT-2012 que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.”, pp. 17, 2012.

[13] C. M. A. C. Martínez, “Extracción de hidrocarburos pesado en suelo arenoso”, Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 8, n.° 1, p. 9, 2017.

[14] J. D. L. L. Z. C. Jinlan Xu, “Fast-stimulating bioremediation of macro crude oil in soils using matching Fenton pre-oxidation”, Chemosphere, vol. 252, pp. 1-10, 2020.

[15] D. C. Marín-García, “Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil”. International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 13, p. 55-64, 2016.

[16] A. G. A. C. Lamus y B. O. M. Murcia, “Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos por espectroscopia NIR”, Revista Colombiana de Física, vol. 43, n.° 3, p. 8, 2011.

[17] W. T. L.-Y. P. Y.-H. K. Yong Sik Jung, “Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation”, Environmental Technology, vol. 30,n.° 2, pp. 1-9, 2009.

[18] A. D. . S. T. M. f. I. i. n.-H. I. A. i. H. Dembicki, “Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production”, Elsevier, vol. 4, n.° 3, p. 82, 2022.

[19] R. H. Adams, “Field-scale evaluation of the chemical–biological stabilization process for the remediation of hydrocarbon-contaminated soil”, International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 11,
p.1343-1352, 2014.

[20] R. H. Adams, “Treatment of water-repellent petroleum-contaminated soil from Bemidji, Minnesota, by alkaline desorption”, International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 13, 2249-2260, 2016.