



(11) **MX 2014000833 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **09/07/2015** (51) Int. Cl: **B09C 1/10** (2006.01)
B09C 1/00 (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **10/01/2014**
(21) Número de solicitud: **2014000833** **G01N 27/00** (2006.01)

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
Parque Tecnológico Querétaro S/N 76703 PEDRO
ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):
**ERIKA BUSTOS BUSTOS
Parque Tecnológico Querétaro PEDRO ESCOBEDO
Queretaro 76703 MX
JESÚS CÁRDENAS MIJANGOS
BRENDA OCHOA MÉNDEZ
MARIBEL PÉREZ CORONA**

(74) Representante:
**CLAUDIA RIOS ALVAREZ
Camino a los Olvera No.44 CORREGIDORA Queretaro
76904 MX**

(54) Título: **EQUIPO Y PROCESO DE TRATAMIENTO ELECTROKINÉTICO CON UN ARREGLO DE ELECTRODOS CIRCULAR PARA LA REHABILITACIÓN BIOLÓGICA DE SUELO CONTAMINADO CON COMPUESTOS ORGÁNICOS IN SITU Y ON SITE.**

(54) Title: **EQUIPMENT AND PROCESS FOR ELECTRO KINETIC TREATMENT WITH A CIRCULAR-SHAPED ARRANGEMENT OF ELECTRODES FOR THE BIOLOGICAL REHABILITATION OF POLLUTED SOIL WITH ORGANIC COMPOUNDS IN SITU AND ON SITE.**

(57) Resumen

La presente invención consiste en efectuar un proceso de tratamiento electrocinético in situ y on site de suelo contaminado con compuestos orgánicos y su posterior degradación del efluente producido mediante una reacción química del proceso de oxidación Fenton. Las pruebas efectuadas en campo comprueban remociones de hidrocarburo de fracción intermedia y pesada mayores del 80 % en al menos 8 h para un volumen de suelo contaminado de al menos 3 m³, favoreciendo la mejor distribución del tamaño de partícula, así como rehabilitando biológicamente el suelo al mejorar la distribución de nutrientes e incrementar el número de bacterias y hongos en el suelo electrorremediado, así como evitando la alteración físico-química del suelo y la reutilización de los electrodos modificados con óxidos superficiales por la resistencia mecánica que muestran. Los resultados de las pruebas experimentales al acoplar el reactor del proceso de oxidación Fenton para el tratamiento de los líquidos extraídos resultantes del proceso de tratamiento electrocinético con compuestos orgánicos comprueban remociones máximas entre 60 y 90 % para DQO y para la toxicidad Deltatox empleando un tiempo de reacción del proceso de oxidación Fenton entre 1 y 5 horas, proporcionando un efluente que puede ser reciclado para la preparación de electrolito en la electrorremediación, o bien disponerla como agua residual tratada a una planta biológica, o bien empleando el agua para regar el suelo circundante. Los lodos obtenidos después de este tratamiento también pueden ser reutilizados como catalizador Fe⁺² en el reactor del proceso de oxidación Fenton.

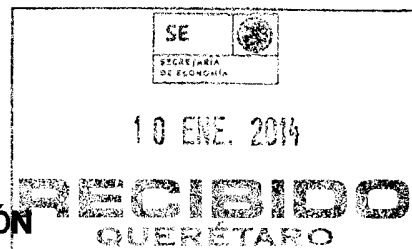
(57) Abstract

The present invention consists in performing a process of electrokinetic treatment in situ and on site of the soil polluted with organic compounds and the subsequent degradation of the effluent produced by a chemical reaction of the Fenton oxidation process. The tests performed in field shown removals of hydrocarbon of middle and heavy fractions higher than 80% in at least 8 hours for a volume of polluted soil of at least 3m³, promoting a better distribution of the particle size and biologically rehabilitating the soil upon improving the distribution of nutrients and increasing the number of bacteria

and fungi in the electroremediated soil, also avoiding the physical-chemical alteration of the soil and the reutilization of the electrodes modified with superficial oxides due to the mechanical resistance presented by them. The results of the experimental tests, obtained by coupling the reactor of the Fenton oxidation process for treating the extracted liquids resulting from the electro kinetic treatment process with the organic compounds, shown maximum removals ranging from 60% to 90% for COD, and using a reaction time of the Fenton oxidation process of from about 1 to 5 hours for the Deltatox toxicity, providing an effluent that may be recycled for the preparation of electrolytes in the electroremediation, or using it as a residual water treated in a biological plant, or using the water for watering the surrounding soil. The sludge obtained after this treatment may be reused as a Fe+2 catalyst in the reactor of the Fenton oxidation process.

**EQUIPO Y PROCESO DE TRATAMIENTO ELECTROKINÉTICO CON UN
ARREGLO DE ELECTRODOS CIRCULAR PARA LA REHABILITACIÓN
BIOLÓGICA DE SUELO CONTAMINADO CON COMPUESTOS ORGÁNICOS *IN
SITU Y ON SITE***

5



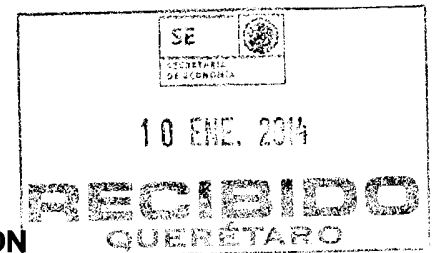
CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el equipo y proceso de tratamiento electrocinético para la rehabilitación biológica de suelo contaminado con compuestos orgánicos tales como los hidrocarburos *in situ* y *on site*, considerando para dicho tratamiento un arreglo circular de electrodos, empleando un cátodo central de Titanio (Ti), y seis ánodos con óxidos de metales de transición tales como el Iridio y Tantalio dispuestos alrededor de dicho cátodo. Asimismo, se considera la posterior transformación de los contaminantes en solución removidos por el proceso de tratamiento electrocinético del suelo, mediante un reactor para el proceso de oxidación Fenton.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

El primer objetivo de la presente invención es remover electroquímicamente contaminantes orgánicos tales como los hidrocarburos en suelos de diferentes tamaños de partícula, desde limo, arcilla y grava *in situ* y *on site* empleando ánodos con óxidos de metales de transición tales como el Iridio y Tantalio y un cátodo de Titanio, con el fin de rehabilitar biológicamente el suelo mejorando la distribución de nutrientes e incrementando el crecimiento de bacterias y hongos.

El segundo objetivo de la presente invención es el acoplamiento de un reactor químico después del proceso de tratamiento electrocinético de suelo contaminado para promover *in situ* el proceso de oxidación Fenton para la degradación y/o transformación de los contaminantes orgánicos en solución, una vez que estos fueron removidos del suelo contaminado con el proceso electrocinético con arreglo de electrodos circular.



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 La electro-remediación, también llamada remediación, tratamiento electroquímico, tratamiento electrocinético (TEC), electro-reclamación entre otros, es una técnica que se encuentra dentro de los tratamientos fisicoquímicos. Como describe Volke S. T. y Velasco T. J. A. (2004) en "Tecnologías de Remediación para Suelos Contaminados" del Instituto Nacional de Ecología, México, así como los documentos
15 de patentes AU2003285830B2, CA2307961, CN102527707, ES2031583, ES2061425T1, RU2125122C1, US005476992A, US006120579A, US20030210957, US20040208706, US6214189 y WO2005/053866, en donde el TEC ha sido reconocido como un proceso prometedor para hacer frente a dificultades tales como suelos heterogéneos y de baja permeabilidad, siendo especialmente útil para la
20 remediación de sitios inaccesibles con mínima alteración de sus propiedades edafológicas, donde otras tecnologías fracasan como el lavado de suelos y biorremediación; igualmente es sensible a una amplia variedad de contaminantes.

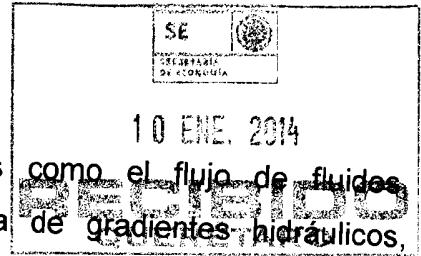
De acuerdo con Reddy R. K. y Camesselle C. (2009) en "Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater" por A
25 Jonh Wiley & Sons, Inc. EUA, las ventajas antes mencionadas, han dado lugar a varios programas de investigación en todo el mundo para el desarrollo del proceso electroquímico, existiendo aun la necesidad de continuar ampliando la investigación que permita tener un mejor entendimiento de los procesos geoquímicos, geofísicos y

10 ENE. 2014

electro-cinéticos involucrados para poder llevar a cabo exitosamente la aplicación en campo, representando este tratamiento un reto tecnológico por todos los factores involucrados.

Además, de acuerdo a Saichek R. E. y Reddy R. K. (2005) en "Electrokinetically Enhanced Remediation of Hydrophobic Organic Compounds in Soils: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology por Taylor & Francis, EUA, el TEC es relativamente seguro, efectivo, de fácil implementación, económico y flexible porque puede emplearse en diferentes tipos de suelo y contaminantes. Además, la mayoría de los métodos convencionales desarrollados en el lugar sin mover el suelo (*in situ*) o al lado del sitio moviendo el suelo (*on site*), presentan dificultades en el tiempo de tratamiento para suelos de grano fino, con alto contenido de agua y suelos altamente orgánicos o arcillosos, pero la electro-remediación es adecuada para este tipo de suelos.

El TEC es una tecnología para restaurar suelos contaminados que se basa en la generación de un campo eléctrico a partir de imponer corriente directa de acuerdo con las patentes AU2003285830B2, CA2307961, CN102527707, ES2031583, ES2061425T1, RU2125122C1, US005476992A, US006120579A, US20030210957, US20040208706, US6214189, WO2005/053866. Para la aplicación de una diferencia de potencial, o una corriente directa, se requiere el empleo de ánodos y cátodos, los cuales son colocados en pozos previamente excavados en el suelo, usualmente el suelo se humecta con una solución enriquecida en sales llamada comúnmente electrolito soporte, para promover la formación del campo eléctrico mejorando la conductividad del suelo. La acción del electrolito soporte permite transportar el contaminante hacia los pozos en donde será extraído. De acuerdo a De la Rosa P. D., Teutli L. M. y Ramírez I. M. (2007) en "Electro-remediación de Suelos Contaminados, una Revisión Técnica para su Aplicación en Campo" en la Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 23, al contrario del arrastre de fluidos, esta técnica permite establecer una migración dirigida de los iones con los contaminantes, la cual evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento.



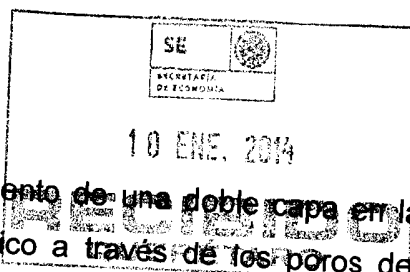
La electro-remediación de suelo involucra factores como el flujo de fluidos eléctricos y procesos químicos, bajo la influencia de gradientes hidráulicos, eléctricos y químicos. Reddy R. K. y Cameselle C. (2009) indican que en primera instancia, un gradiente eléctrico es una fuerza motriz más efectiva que un gradiente hidráulico para mover un fluido, por ejemplo, los valores de conductividad hidráulica de diferentes suelos pueden variar en órdenes de magnitud de 1×10^{-9} a 1×10^{-4} cm s^{-1} , ya que varía con el tamaño de poro; por otro lado los valores de coeficientes de conductividad electro-osmótica se mantienen en un rango entre 1×10^{-5} a 1×10^{-6} $\text{cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y es relativamente independiente del tipo de suelo.

Los mismos autores describen que los mecanismos principales por los cuales el campo eléctrico conduce los contaminantes hacia los electrodos son: electro-migración, electro-ósmosis y electro-foresis. Siendo los dos primeros los que ejercen la mayor influencia en el transporte del contaminante. A continuación se describe cada uno.

15

Electro-migración, es un fenómeno en el cual los iones en solución y los coloides que tienen carga eléctrica se mueven a través del campo eléctrico con una velocidad que es proporcional al producto de la fuerza del campo eléctrico y la movilidad del ión o partícula, de acuerdo con De la Rosa P. D., Teutli L. M. y Ramírez I. M. (2007). Los iones de carga negativa como los aniones se moverán hacia el ánodo y los cationes se dirigirán hacia el cátodo, este mecanismo es favorecido cuando los contaminantes que se desean remover son metales con diferentes estados de oxidación.

Electro-ósmosis, es el mecanismo que describe el transporte de masa del fluido a través de los poros del suelo bajo la influencia de un gradiente de potencial. Cuando un campo eléctrico es generado a través de una masa de suelo humectado, se genera un movimiento de iones, dirigiéndose hacia el electrodo polarizado con carga opuesta. Conforme los iones migran provocan un movimiento del agua debido a la hidratación del ión provocando un arrastre del fluido a través de los poros del suelo.



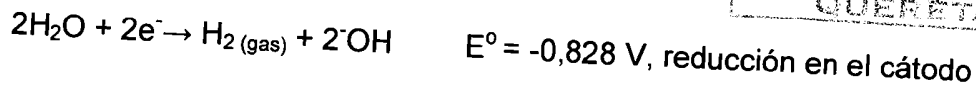
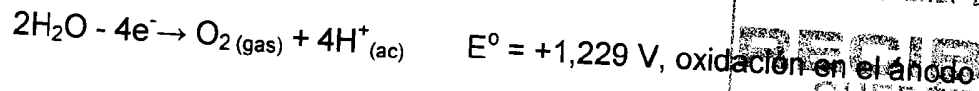
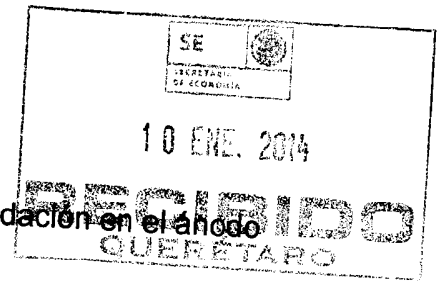
La electro-migración de las especies y el establecimiento de una doble capa en la interfase sólido-líquido genera un flujo electro-osmótico a través de los poros del suelo.

Según Prasad M., Sajwan K. y Naidu R. (2006) en "Trace Elements in the Environment, Biogeochemistry, Biotechnology and Bioremediation" por Taylor & Francis, EUA, la electro-ósmosis es el mecanismo de transporte más importante para la remoción de compuestos sin carga o débilmente cargados, como lo son los contaminantes orgánicos. El componente electro-osmótico casi desaparece en el caso de arenas gruesas y arcillas plásticas, en donde la electro-migración es el mecanismo más importante para la remoción del contaminante. En el caso de arenas finas y limo con altas cantidades de agua y baja conductividad, el transporte electro-osmótico se vuelve tan importante como la electro-migración.

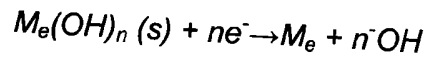
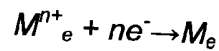
Electro-foresis, este mecanismo se observa cuando hay partículas, coloides o microorganismos con carga eléctrica superficial, de forma que los contaminantes ligados a este material pueden ser transportados por el campo eléctrico, de acuerdo con De la Rosa P. D., Teutli L.M. y Ramírez I. M. (2007).

Otros fenómenos de transporte de masa que ocurren durante el proceso de electro-remediación, son la difusión, la cual es el movimiento de las especies entre las partículas de suelo debido a los gradientes de concentración; la advección generado por gradientes hidráulicos en los poros ocupados por líquido según Prasad M., Sajwan K. y Naidu R. (2006).

En cuanto a la electrólisis de agua, esta ocurre sobre la superficie de los electrodos al aplicar una corriente eléctrica, lo que origina una frontera ácida (con un pH cercano a 2.0) cerca del ánodo y una frontera básica (pH con valor cerca de 12.0) cerca del cátodo, debido a la generación de protones (H^+) e hidroxilos (OH^-) respectivamente en un potencial termodinámico estándar (E°) en donde ocurre la reacción correspondiente de electrólisis del agua:



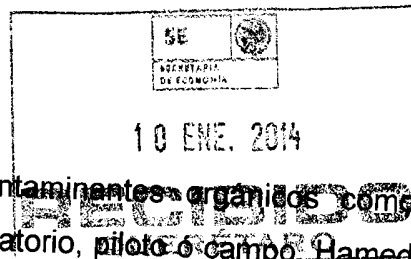
5 Cuando la concentración de iones de los electrolitos soporte es alta, se puedan llevar a cabo otros procesos en la superficie de los electrodos, como es el depósito de los iones metálicos (M^{n+}_e) en metales (M_e) en el cátodo y la precipitación de los metales como hidróxidos ($M_e(\text{OH})_n$), óxidos, sulfatos o fosfatos, dependiendo del pH de la solución:



- 10 Cabe mencionar que las reacciones de electrólisis dependen del tipo y disposición de los electrodos, así como las especies químicas y potencial eléctrico que se use durante la electro-remediación. De esta manera, los protones (H^+) que se generan en el ánodo avanzan a través del suelo hacia el cátodo entre los poros del suelo por:
- 15 los poros debido al flujo electro-osmótico; advección del fluido a través de los poros del suelo debido a una diferencia de potencial hidráulico generado internamente o aplicado externamente; y a la difusión por la existencia de gradientes químicos. En el caso del medio alcalino desarrollado en el cátodo, este avanza hacia el ánodo por migración iónica y difusión, por lo que el transporte de OH^- se ve
- 20 opacado por el flujo electro-osmótico y la neutralización por los H^+ , que van hacia el cátodo donde los iones pueden recombinarse para formar agua según Prasad M., Sajwan K. y Naidu R. (2006).

Por lo tanto, en las últimas tres décadas se han realizado diversas investigaciones a nivel laboratorio e incluso piloto aplicando el fundamento electro-cinético para

25 remover una amplia variedad de contaminantes. De acuerdo con Martínez G. A. J. (2001) en "Electro-remediación de Suelos Contaminados con Hidrocarburos" en la Tesis de Licenciatura de la Universidad Autónoma Metropolitana, México, el TEC ha

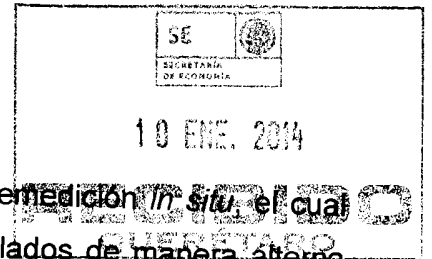


demostrado su capacidad de remover algunos contaminantes orgánicos como tricloroetileno e hidrocarburos en estudios a nivel laboratorio, piloto o campo. Hamed

- J., Acar Y. B. y Gale R. J. (1991) en "Pb(II) Removal from Kaolinite by Electrokinetics" en *Journal Geotechnology Engineering*, 117, así como Turer D. y Genc A. (2004) en "Assessing Effect of Electrode Configuration on the Efficiency of Electrokinetic Remediation by Sequential Extraction Analysis" en el *Journal of Hazardous Materials*, 119, 1 – 3, quienes indican que la principal aplicación del TEC ha sido en suelos contaminados con metales, para remover elementos como cromo, cadmio, mercurio, plomo, zinc entre otros, como se describe en los documentos de patente AU2003269202B9, DE19724786, DK1123755T3, EP1123755B1, JP20035220191, WO9215770A1, WO9101392A1, WO9855239A1, US6984306B2, US2003146099A1, US5516968A y US5613238A.

De acuerdo con Alshawabkeh A. N., Yeung A. T. y Brick M. R. (1999) en "Practical Aspects of *in situ* Electrokinetic Extraction" del *Journal Environmental Engineering*, 125; hay algunos aspectos prácticos de la electro-remediación que necesitan ser considerados cuidadosamente antes de que la tecnología pueda ser implementada exitosamente en campo, algunas de las consideraciones prácticas son: el tipo de suelo, tipos y concentración de contaminantes; así como el material, configuración y espacio entre los electrodos.

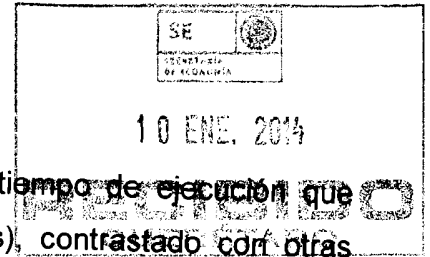
Existen reportes en donde se ha aplicado el TEC exitosamente en campo, un ejemplo de ellos fue reportado por la Environmental Protection Agency en "Resource Guide for Electrokinetics Laboratory and Field Processes Applicable to Radioactive and Hazardous Mixed Wastes in Soil and Groundwater from 1992 to 1997, en donde el consorcio formado por Monsanto, DuPont y General Electric, que emplearon la tecnología de remediación *in situ* denominada Lasagna™ para la remoción de tricloroetileno, logrando una remoción del 98 % de tricloroetileno.



En el mismo documento se reportó el proceso de electro-remediación *in situ*, el cual consistió en una matriz vertical de ánodos y cátodos instalados de manera alterna (cada electrodo colocado dentro de una carcasa semipermeable). Después de 430 horas de operación, las concentraciones de plomo oscilaron de 90 a 700 ppm con una reducción media del 70 %, mientras que las concentraciones de cobre oscilaron entre 15 a 250 ppm con una reducción media del 80 %, lo cual favoreció para que Monsanto registrara en varios países este sistema en los documentos de patentes AU696030B2, CA2111279A1, CA2162385A1, CN1095702C, CN1126450A, DE69415016T2, EP0614709A2, EP0614709A3, EP0706427A1, EP0706427B1, ES2061425T1, ES2087049T1, ES2087049T1, ES2087049T3, GR3029540T3, JPH06218355A, JPH06218355A, MX9307897, RO115942B1, RU2143954C1, US1994006850, US5398756A, US5476992A y W01995001232.

Otro ejemplo práctico reportado por Fernández C. D. en "Descontaminación de Suelos" disponible en <http://www.edafologia.org.es> fue el desarrollado por el personal de Sandia National Laboratories, el cual instaló un equipo de remediación electroquímica a nivel de ensayo *in situ* para remoción de cromo. Se emplearon electrodos de iridio/titanio con un revestimiento de cerámica porosa. La configuración consistió en tres filas con dos hileras de cinco cátodos, teniendo en la parte media una de cinco ánodos (16 m²); en esta configuración de electrodos se aplicó una potencia de 1 572 kWh⁻¹, con una distribución de corriente de 15 A para cada electrodo. En el sistema adicionalmente se contaba con un sistema de manejo de agua y vacío. El sistema trabajó ininterrumpidamente, con el cual se obtuvo un 64 % de eficiencia después de 5 meses de tratamiento.

Es así como en el sistema de electro-remediación de suelo contaminado se tienen que considerar varios factores que involucraran los costos de la aplicación de la técnica que comprenden el volumen de suelo a remediar, así como el tipo de contaminante, el tiempo que dure el tratamiento, materiales electródicos, consumo de energía eléctrica, asimismo los materiales requeridos para la aplicación de la técnica y la mano de obra del personal involucrado, destacando de este proceso el gasto de

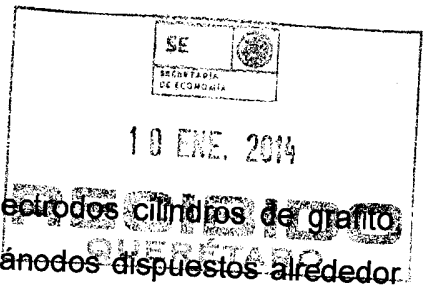


inversión inicial requerido pero contrarrestándolo con el tiempo de ejecución que puede llegar a ser mínimo (meses, días e incluso horas), contrastado con otras tecnologías que pueden llegar a durar años.

5 En el caso de los electrodos, estos pueden ser instalados vertical u horizontalmente, en orden para cubrir áreas amplias, las filas de cátodos y ánodos son situados uno frente de otro, no obstante la disposición de un solo cátodo rodeado por ánodos es el más común, este arreglo permite la concentración de los contaminantes alrededor de él. De acuerdo con Reddy R. K. y Cameselle C. (2009) estas consideraciones son las que permiten la selección del material para los electrodos, la correcta determinación
10 del espaciamiento entre ellos y su disposición, lo cual conlleva a una distribución uniforme del voltaje y una pérdida mínima del mismo como se describe en los documentos de patentes AU2003285830B2, CN102527707A, ES2031583, RU2125122C1, US005476992A y US6214189.

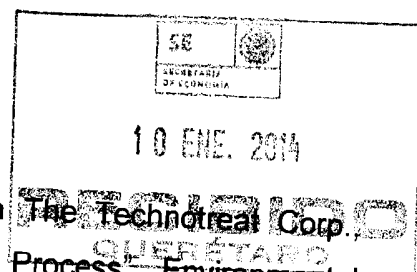
15 Los electrodos durante la electro-remediación de suelos como ya se mencionó pueden ser dispuestos de manera horizontal o verticalmente en un plano espacial $x - y$. Sin embargo, las investigaciones reportadas se han limitado a conducir el estudio de la configuración de electrodos hacia la eficiencia de la extracción electrocinética. La mayoría de estudios reportados por Alshawabkeh A. n., Yeung A. T. y Bricka M. R. (1999) indican que a escala laboratorio y piloto en electro-remediación se han
20 realizado teniendo una dimensión (1D), es decir un ánodo en frente de un cátodo como se muestra en las patentes ES2031583, RU2125122C1 y US005476992A. Además, los mismos autores consideran que para su aplicación en campo el sistema debe de ser efectivo y eficiente, para ello se requiere una configuración adecuada de electrodos en dos dimensiones (2D), es decir, más de un ánodo y cátodo dispuestos
25 en un eje $x - y$, en donde su arreglo depende del tipo de contaminante como se muestra en las patentes AU2003285830B2, CN102527707A y US6214189.

Entre los documentos de patentes existentes que se refieren al tratamiento de suelo contaminado con compuestos orgánicos *in situ* con arreglo de electrodos 2D, se considera a la patente china CN102527707A, la cual describe un arreglo de



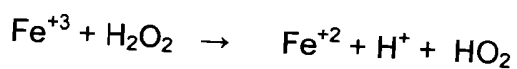
electrodos 2D de manera circular empleando como electrodos cilindros de grafito, tanto ánodos como cátodo; el arreglo consiste en seis ánodos dispuestos alrededor del cátodo central y material adsorbente para remover los contaminantes en el lugar. Además, en la patente US6214189 se muestra un arreglo circular de electrodos 2D, en donde el ánodo incluye al menos tres o más tubos metálicos de titanio o zirconia con un diámetro de 5 cm o menos, así como al menos 6 o más tubos metálicos de acero inoxidable, titanio o zirconia, o bien, mallas de acero inoxidable como cátodos de al menos 10 cm de diámetro, con una aplicación de 10 a 100 mV. En cambio, en este registro el sistema electroquímico circular de electrodos varía porque los ánodos son de óxidos de metales de transición sobre titanio, y el cátodo de titanio.

De acuerdo a Pérez – Corona y colaboradores (2013) en Transworld Research Network 37/661, así como en Sustainable Environmental Research (2013) 23 (4) después de comparar a nivel laboratorio tres sistemas electrocinéticos de suelo contaminado con hidrocarburo fracción intermedia y pesada en un arreglo 2D, el arreglo de electrodos que resultó con mayor porcentajes de remoción por arriba del 80 % en cuatro horas empleando NaOH en un intervalo de concentraciones de 0.01 a 1 M y aplicando corrientes superiores a 0.2 A fue el arreglo circular, que el alternado y de frente a frente con electrodos modificados con óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio, el cual fue aplicado en campo obteniendo eficiencias similares a las obtenidas en laboratorio para suelos con arcilla. Además, con este sistema se obtuvieron tamaños de particular iguales al 2 % en volumen al final del tratamiento cerca del cátodo que en media celda y cerca del ánodo, lo que favoreció a la mayor distribución de nutrientes con la medición de carbón orgánico total en el suelo electroremediado, cerca del cátodo y en media celda, lo que incremento a su vez la respiración de los microorganismos presentes en el suelo. Estas condiciones electroquímicas ocasionaron un incremento en la cantidad de colonias de bacterias y hongos en la media celda y cátodo, de acuerdo con Oszust y colaboradores (2013) en Transworld Research Network 37/661.

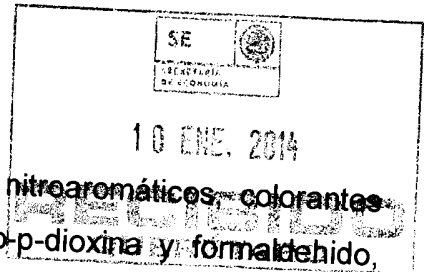


Por otra parte, de acuerdo con Bigda R. J. (1996) en "Fenton's Chemistry: An Effective Advanced Oxidation Process", Environmental Technology, May/June, pp 34 – 39, las oxidaciones del sistema basado en los reactivos denominados Fenton (el peróxido de hidrógeno o H_2O_2 en presencia de una sal ferrosa como el sulfato ferroso heptahidratado o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) se ha utilizado para el tratamiento de sustancias orgánicas e inorgánicas bajo condiciones de laboratorio, así como para efluentes reales de diferentes orígenes como son de manufacturas químicas, refinerías y terminales de combustibles, máquinas y de limpieza de metales, etc. Además, las ventajas de varios procesos de oxidación avanzada han concluido que los que son basados en el H_2O_2 para promover la formación del radical hidroxilo ($\cdot OH$), suelen ser muy prometedores, ya que no involucran el uso de compuestos químicos peligrosos, teniendo un funcionamiento simple y en general relativamente económico, como se describe en los documentos de patente DE4322420A1, KR1020060036961, US5861090A, US5976348, WO1997028294 y WO9728294.

El proceso de oxidación Fenton en su reacción involucra al H_2O_2 como oxidante y al $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ como catalizador por contener al ión ferroso (Fe^{+2}), en donde varios estudios aseguran que este catalizador es la mejor opción que generar el ión férrico (Fe^{+3}) que promueve una mayor generación de $\cdot OH$ en solución para una eficaz oxidación en los compuestos tóxicos y compuestos orgánicos persistentes, donde la reacción es:



El proceso de oxidación Fenton es potencialmente útil para destruir contaminantes, debido a la efectividad para la generación de $\cdot OH$, pero un exceso de iones Fe^{+2} puede atraparlos, al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo. El proceso de oxidación Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos



alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados, ~~nitroaromáticos, colorantes,~~
 azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-~~p-dioxina y formaldehido,~~
 fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzono. Son muy pocos los compuestos
 que no pueden ser atacados por los radicales hidroxilo generados durante el proceso
 5 de oxidación Fenton, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las
 parafinas y los compuestos organoclorados y es útil como el pre-tratamiento de
 compuestos no biodegradables.

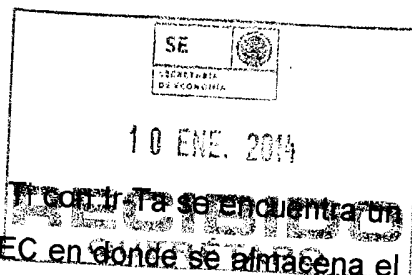
Entre las principales ventajas de este método están la abundancia y poca toxicidad
 del Fe^{+2} , la facilidad de manejar el H_2O_2 y su poco impacto ambiental, así como la
 10 nula formación de compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes sucede,
 así como la inexistencia de limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un
 sistema homogéneo y sencillo de implementar.

15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A diferencia de lo descrito en el estado de la técnica, la presente invención consiste
 en efectuar el proceso de tratamiento electrocinético *in situ* y *on site* a un suelo
 contaminado con compuestos orgánicos tales como los hidrocarburos de fracción
 intermedia y pesada previamente humectado por 18 horas con NaOH en un rango de
 20 concentración entre 0.01 a 1 M aplicando una corriente entre 0.2 y 10 A por al menos
 8 horas, con una separación entre electrodos entre 0.5 y 2 m por cada superficie de
 suelo comprendida aproximadamente de 1 m x 1 m a 5 x 5 m.

Una configuración circular con electrodos circulares huecos entre 10 y 50 cm de
 diámetro y una altura entre 0.5 y 5 m, el cátodo central de titanio (Ti), el cual se
 25 encuentra rodeado de seis ánodos idénticos de titanio modificados con óxidos de
 metales de transición tales como iridio (Ir) y tantalio (Ta) conservando una distancia
 entre ellos entre 1 y 5 m por cada superficie de suelo comprendida aproximadamente
 de 1 m x 1 m a 5 x 5 m. Para este arreglo se considera la profundidad de la mancha



de contaminante. Entre el cátodo de Ti y los ánodos de ~~Ti con Ti~~ se encuentra un compartimento central denominado pozo catódico del TEC en donde se almacena el contaminante orgánico como los hidrocarburos de fracción intermedia y pesada removidos por el TEC en presencia del NaOH de 0.01 a 1 M, esta solución es retirada del suelo y contenida en tanques para su posterior tratamiento con el proceso de oxidación Fenton.

Al final del tratamiento electrocinético *in situ* y *on site* se efectúa el proceso de oxidación de Fenton a la solución resultante con el contaminante orgánico extraído del pozo catódico del TEC para degradarlo y/o transformarlo empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entre 10 y 50% y H_2O_2 al 30 % en un reactor con agitación constante, los cuales posteriormente pasan a un sedimentador y finalmente a un filtro de arena y grava para generar agua con calidad de descarga de acuerdo a la NOM-003-ECOL-1997.

15

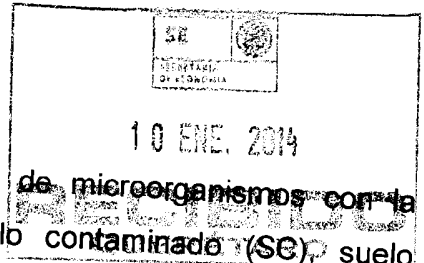
BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras que se anexan se explican de la siguiente manera:

La Figura 1 muestra la distribución del tamaño de partícula para cada segmento de suelo evaluado cerca del ánodo, a media celda y cerca del cátodo en el sistema de electro-remediación después de 4 horas del proceso electrocinético con NaOH.

La Figura 2 muestra la distribución de aminoácidos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, polímeros y misceláneos obtenidos en el suelo limpio (SL), suelo contaminado (SC), suelo electrorremediado cerca del ánodo (SEA), suelo electrorremediado cerca del cátodo (SEC) y suelo electrorremediado en media celda (SEM).

25



La Figura 3 muestra la medición de la respiración de microorganismos con la generación de CO₂ en el suelo limpio (SL), suelo contaminado (SC), suelo electrorremediado cerca del ánodo (SEA), suelo electrorremediado cerca del cátodo (SEC) y suelo electrorremediado en media celda (SEM).

5

La Figura 4 muestra la medición del número total de bacterias y hongos en el suelo limpio (SL), suelo contaminado (SC), suelo electrorremediado cerca del ánodo (SEA), suelo electrorremediado cerca del cátodo (SEC) y suelo electrorremediado en media celda (SEM).

10

Las Figuras 5, 5a y 5b son una representación esquemática que muestran el equipo y el arreglo circular *in situ* de electrodos.

15

Las Figuras 6, 6a, 6b, 6c y 6d muestran la secuencia de tratamiento y el equipo del proceso de oxidación Fenton empleado.

20

Las Figuras 7, 7a, 7b y 7c muestran al reactor del proceso de oxidación Fenton en conjunto con todas sus partes internas utilizado para la generación *in situ* de los radicales hidroxilos para la degradación de los contaminantes orgánicos removidos en el TEC.

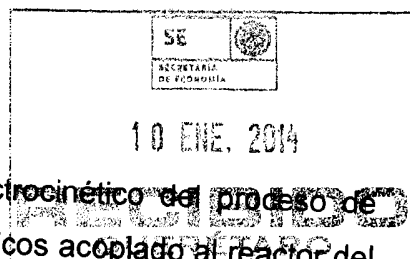
25

Las Figuras 8, 8a y 8b muestran al separador coalescente en conjunto con todas sus partes internas, el cual es empleado para separar las grasas y aceites en el agua residual por diferencia de densidad.

Las Figuras 9 y 9a muestran al sedimentador de placas paralelas empleado en la sedimentación de los lodos producidos del proceso de oxidación Fenton.

30

La Figura 10 muestra el filtro de arenas y gravas empleado para mejorar la calidad del efluente tratado.



La Figura 11, 11a, 11b y 11c muestra el equipo electrocinético del proceso de tratamiento de suelo contaminado con compuestos orgánicos acoplado al reactor del proceso de oxidación Fenton para el tratamiento de las aguas residuales generadas en el TEC.

5

La Figura 12 es una vista completa en isométrico de la celda electrocinética y el reactor del proceso de oxidación Fenton acoplados para el proceso de tratamiento de suelo contaminado con compuestos orgánicos y la degradación de las aguas residuales generadas después del TEC.

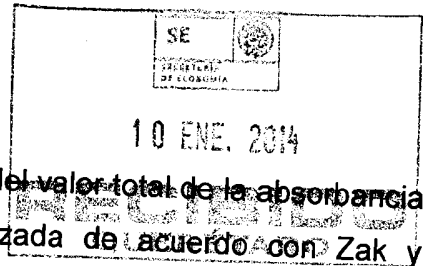
10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un equipo y proceso de tratamiento electrocinético con un arreglo de electrodos circular en 2D para la rehabilitación biológica de suelo contaminado con compuestos orgánicos *in situ* y *on site*, el cual consta de diversos componentes que a continuación se describen a detalle de acuerdo con las figuras anexadas.

La Figura 1 muestra la distribución del tamaño de partícula para cada segmento de suelo evaluado cerca del ánodo, a media celda y cerca del cátodo en el sistema de electro-remediación después de 4 horas del proceso electrocinético con NaOH. Para la determinación del tamaño de partícula se suspendieron 2 g de suelo en agua destilada durante 30 min, y posteriormente se utilizó la determinación con el equipo LS™ 13 320.

La Figura 2 muestra la distribución de aminoácidos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, polímeros y misceláneos obtenidos en el suelo limpio (SL), suelo contaminado (SC), suelo electrorremediado cerca del ánodo (SEA), suelo electrorremediado cerca del cátodo (SEC) y suelo electrorremediado en media celda (SEM). Para la determinación de la distribución de aminoácidos, ácidos carboxílicos, carbohidratos, polímeros y misceláneos se emplearon cinco kids de sustratos de

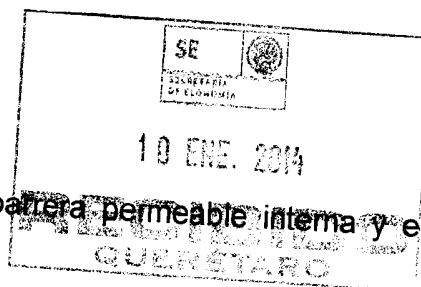


carbono, los cuales se expresan como un porcentaje del valor total de la absorbancia de la placa correspondiente a cada muestra analizada de acuerdo con Zak y colaboradores (1994) en Soil Biological Biochemistry, 26, 1101.

5 La Figura 3 muestra la medición de la respiración de microorganismos con la generación de CO₂ en el suelo limpio (SL), suelo contaminado (SC), suelo electrorremediado cerca del ánodo (SEA), suelo electrorremediado cerca del cátodo (SEC) y suelo electrorremediado en media celda (SEM). La actividad respiratoria se determinó de acuerdo con Rühling y Tyler (1973) en Oikos, 24, 402, en donde se
10 añaden 10 mg de glucosa por gramo de suelo seco para obtener la máxima respuesta respiratoria inicial.

La Figura 4 muestra la medición del número total de bacterias y hongos en el suelo limpio (SL), suelo contaminado (SC), suelo electrorremediado cerca del ánodo (SEA),
15 suelo electrorremediado cerca del cátodo (SEC) y suelo electrorremediado en media celda (SEM). El número total de bacterias se evaluó empleando una placa con Agar - PCA (Biocorp™), mientras que el número total de hongos filamentosos se evaluó en un medio de Martin con Rosa de Bengala y los antibióticos estreptomycin y clorotetraciclina. Además, la concentración de ADN total fue extraído de la tierra
20 utilizando ADN Fast Kit SPIN para FPTM Suelo ® y evaluada con 2000/2000c NanoDrop Thermo Scientific.

La Figura 5, 5a, 5b son representaciones esquemáticas del equipo utilizado que se pretende proteger donde se muestra el arreglo circular *in situ* y *on site* de electrodos
25 del TEC para suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) empleando una celda electrocinética (1). En este arreglo el cátodo de Ti (3) se encuentra rodeado de seis ánodos con óxidos de metales de transición tales como el iridio y tantalio (2), los cuales están separados con un pozo catódico del TEC (5) en donde se almacena el NaOH de 0.01 a 1 M para tratar contaminantes orgánicos que se van acumulando en
30 dicho pozo catódico del TEC (5), y el cual es contenido entre la barrera permeable externa (35) y barrera permeable interna (36). Entre el cátodo de Ti (3) y el pozo

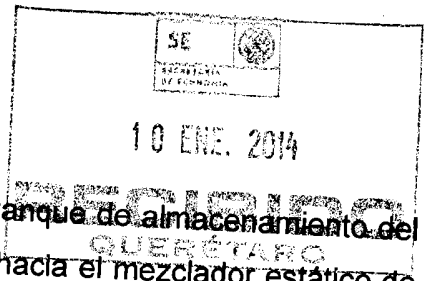


catódico del TEC (5) se encuentra suelo entre la ~~barrera permeable interna~~ y el cátodo de Ti (4).

Asimismo, la solución del pozo catódico del TEC (5) es inyectada del tanque de almacenamiento de NaOH (15) mediante la bomba peristáltica del tanque de almacenamiento de NaOH (12) conduciéndolo a través de una manguera del tanque de almacenamiento de NaOH (81) hacia el pozo catódico del TEC (5). Posteriormente, realizado el proceso de tratamiento del suelo mediante las condiciones establecidas este es removido hacia el tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (14) utilizando la bomba peristáltica para succionar el electrolito soporte con los compuestos orgánicos (13) y utilizando la manguera del tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (80).

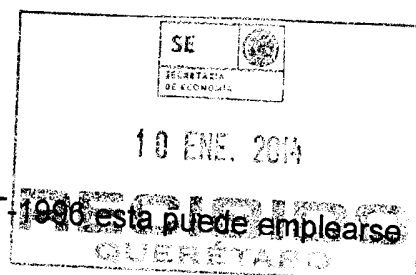
Para efectuar el TEC, los seis ánodos de óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) son conectados mediante cables eléctricos para los ánodos (79) con zapatas para la conexión eléctrica de los ánodos (78) a la barra de cobre para conexión de los ánodos (8); de la misma manera, el único cátodo de Ti (3) es conectado mediante cables eléctricos para el cátodo (82) y la zapata de conexión eléctrica del cátodo (83), el cual es conectado a la barra de cobre para la conexión del cátodo (9). De esta manera, cada barra de cobre soportada en un bastidor de acrílico (7) finalmente queda conectada a la alimentación eléctrica proporcionada mediante una fuente de poder con un rectificador de corriente (10) con un cable eléctrico para conectar el rectificador al polo negativo de la fuente de poder (6) y otro cable eléctrico para conectar el rectificador al polo positivo de la fuente de poder (92), la cual es alimentada con un voltaje principal entre 50 y 200 volts, con el fin de iniciar el proceso de TEC del suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) como los hidrocarburos de fracción intermedia y pesada en la celda electrocinética (1).

La Figura 6, 6a, 6b, 6c, 6d son representaciones esquemáticas donde se muestra la secuencia del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) empleado y que se pretende proteger, el cual, incluye una bomba peristáltica de succión del electrolito soporte con los contaminantes orgánicos (16) para conducir el líquido extraído de



aguas residuales del TEC utilizando la manguera del tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (84) hacia el mezclador estático de H_2SO_4 (62) con ayuda de una bomba dosificadora de alimentación de H_2SO_4 grado industrial (61). En este lugar, se adiciona el ácido en una concentración del 50 al 5 98%, el cual es succionado del tanque de almacenamiento de H_2SO_4 (25), con el fin de ajustar el pH entre 1.0 y 5.0 para la reacción en el reactor del proceso de oxidación Fenton (18).

Posteriormente, la solución una vez acidificada pasa a un separador de placas coalescentes (17) donde las grasas y aceites son separados del agua residual por 10 diferencia de densidad. Enseguida la solución pasa al reactor del proceso de oxidación Fenton (18), donde se emplean la bomba dosificadora para alimentar $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ grado industrial (20), el cual es succionado del tanque de almacenamiento del $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ grado industrial (24); de la misma manera, se emplea la bomba dosificadora para alimentar el H_2O_2 (19) para administrar este 15 agente oxidante del tanque de almacenamiento del H_2O_2 (23) que alimentados en conjunto reaccionan para producir *in situ* los radicales hidroxilos empleados para la oxidación de la materia orgánica en el reactor del proceso de oxidación Fenton (18). Posteriormente, utilizando la bomba dosificadora para suministrar NaOH grado industrial (21) con una concentración del 50 % como máximo contenido adicionado 20 del tanque de alimentación de NaOH (15) con el que se neutraliza la solución oxidada que sale de dicho reactor del proceso de oxidación Fenton (18) hasta un pH entre 6.0 y 7.0 mediante el empleo del mezclador estático de NaOH (26). Enseguida, el efluente pasa al sedimentador de placas paralelas (27) para ser almacenado en el tanque de almacenamiento del líquido clarificado (28), el cual posteriormente es 25 bombeado mediante la bomba centrífuga horizontal (33) para ser filtrada en un filtro de grava y arena (29). De esta manera, el agua filtrada puede ser descargada a una planta biológica convencional o se recircula para preparar nueva solución de electrolito soporte empleado en el TEC como es el NaOH por lo que se colocaría en el tanque de almacenamiento de NaOH recuperado (22), o bien, una vez verificada la

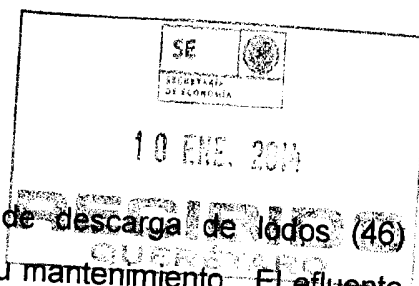


calidad del agua de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996 esta puede emplearse para riego del suelo circundante.

Toda esta distribución del equipo se emplea para tratar los efluentes de la industria de los hidrocarburos de fracción intermedia y pesada con compuestos orgánicos generados del TEC como se ilustra en las Figuras 6, 6a, 6b, 6c y 6d, el cual va acoplado al proceso de TEC del suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) ubicado en la celda electrocinética (1) como se ilustra en las Figuras 5, 5a y 5b. El reactor del proceso de oxidación Fenton (18) tiene un bastidor móvil (84), el cual emplea ruedas del bastidor del reactor del proceso de oxidación Fenton (37) para su desplazamiento y fijación.

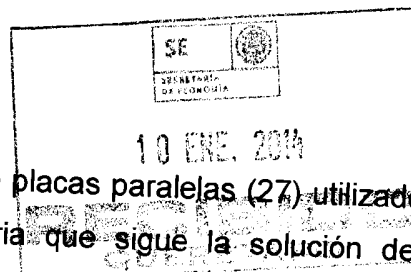
En relación a las Figuras 7, 7a, 7b y 7c se muestra esquemáticamente en sus partes internas el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) que se pretende proteger, en donde el agua residual con compuestos orgánicos generada en el TEC previamente acidificada con H_2SO_4 entre pH 1.0 y 5.0 entra en la boquilla del reactor del proceso de oxidación Fenton (48), el cual dispone de un tubo sumergido para mezclar $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2 (39) que sirve para lograr la mezcla de estos compuestos químicos en una relación molar de $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ de 0.05 a 0.4 que se agregan en el agua residual que está entrando al reactor para ser tratada con los radicales hidroxilos que se están generando. En el interior del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) también se tiene un colector cónico de natas y/o espumas (41) que son producidas durante la reacción de oxidación y enviadas por la boquilla del colector de natas y/o espumas (42) como desecho.

Además, los baffles del reactor del proceso de oxidación Fenton (40) logran un mezclado uniforme de la reacción de oxidación y evita zonas sin reacción. El mezclado se realiza mediante un agitador tipo RZR1 115 V, 60 Hz, 70 watts (30) que cuenta con: una base del agitador (64) mediante el que se fija sobre el soporte del agitador (65), el cual, tiene ajustado una flecha del agitador (66) que lleva una propela del agitador (67) para agitar la solución en un rango de 30 min a 10 h de manera suave y constante la solución durante la reacción. Este agitador cuenta



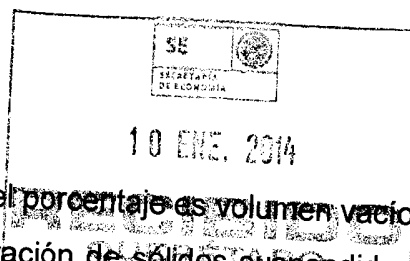
también con un fondo cónico (47) y una boquilla de descarga de lodos (46) producidos en la reacción que son utilizados durante su mantenimiento. El efluente oxidado sale por la boquilla de descarga del efluente (43) para seguir su posterior tratamiento con el proceso Fenton. Se muestra también los cartabones (44) y el cincho (45) que son utilizados para la fijación del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) en el equipo que se pretende proteger.

En relación a la Figura 8, 8a y 8b se muestra el separador de placas coalescente (17) para la separación de grasas y aceites que funciona con el principio de diferencia de densidad, donde se muestran todas las partes internas que intervienen en este componente donde el agua residual con compuestos orgánicos extraída del TEC previamente acidificada con H_2SO_4 a un pH entre 1.0 - 5.0 entra a través del orificio del separador de placas coalescentes (49) hacia el separador de placas coalescentes (17) por la pared lateral del separador de placas coalescentes (57), que en su interior tiene un empaque coalescente (60) que sirve para incrementar la separación de grasas y aceite mediante el aglomerado de burbujas de aceite que se van hacia la superficie. Este separador de placas coalescentes (17) cuenta en su interior con un orificio de descarga de grasas y aceites del separador de placas coalescentes (52) por donde se drenan las grasas y aceites separadas del agua, además tiene un baffle de descenso (54) con su correspondiente parte superior del baffle de descenso (51) para asegurar que las grasas y aceites se separen y el efluente acidificado libre de aceite se dirija hacia la parte inferior del separador de placas coalescente (58) hasta el fondo del separador coalescente (50), y otro baffle de ascenso (55) que obliga que este mismo efluente se dirija hacia el borde superior del separador de placas coalescente (51) asegurando la separación de las grasas. Finalmente el efluente con compuestos orgánicos extraído del TEC acidificado y donde se separaron las grasas y aceites sale por el orificio del efluente del separador de placas coalescentes (53) hacia el tratamiento siguiente. Además, en la figura 8a se muestra el fondo cónico del separador de placas coalescentes (59) donde se acumulan los lodos sedimentados del agua previamente acidificada.



En las Figuras 9 y 9a se describe el sedimentador de placas paralelas (27) utilizado en este equipo, en donde se observa la trayectoria que sigue la solución del clarificado oxidado mediante radicales hidroxilos y que fue neutralizado entre pH 6.0 y 7.0, el cual entra por la boquilla del sedimentador de placas (71) hacia el canal de alimentación del sedimentador de placas (70) y viaja hacia la parte superior a través de la sección de placas paralelas (69) que están instaladas a 45° con respecto a la horizontal y donde los lodos procedentes del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) se van sedimentando en el fondo cónico del sedimentador de placas (74) como se ilustra en la Figura 9. La Figura 9a muestra todos los componentes del sedimentador de placas paralelas (27), donde el líquido oxidado con sólidos suspendidos que viene neutralizado entre pH 6.0 y 7.0 entra por la boquilla del sedimentador de placas (71) para introducirse en la sección del canal de alimentación del sedimentador de placas (70) que obliga al efluente conducirse hacia la parte inferior del sedimentador de placas para entrar en el compartimento de soporte de placas paralelas (72) donde se encuentra la sección de placas paralelas (69) instaladas a 45° con respecto a la horizontal, dirigiéndose finalmente el efluente libre de sólidos como líquido clarificado hacia la parte superior de esta zona en donde se encuentran los orificios del vertedor del sedimentador de placas (77) y finalmente saliendo por la boquilla del sedimentador de placas (76) hacia su posterior tratamiento o almacenamiento. Se muestra también el fondo cónico del sedimentador de placas (74) en donde se acumulan los lodos que se van separando, así como la boquilla de descarga de los lodos del sedimentador de placas (75) de los mismos y los cartabones (73) para fijar el equipo en el proceso de oxidación Fenton.

La Figura 10 describe el filtro de grava y arena (29) que se emplea para mejorar la calidad final del efluente previamente tratado mediante el proceso de oxidación Fenton que se encuentra neutralizado a pH entre 6.0 y 7.0, y en donde aparecen las diferentes capas utilizadas del material filtrante, en donde se emplea 15 % de grava gruesa con tamaños de partícula de 16 a 32 mm (87), 15 % de grava mediana con tamaños de partícula de 8 a 16 mm (88), 15 % de grava fina con tamaños de partícula de 4 a 8 mm (89), 15 % de arena fina con tamaños de partícula de 125 a



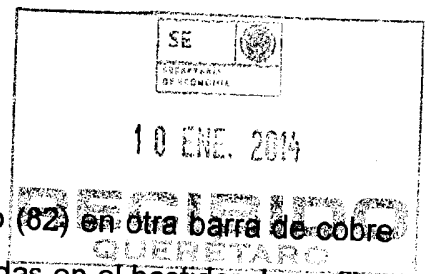
250 μm (90) y 15 % de carbón activado (91), el resto del porcentaje es volumen vacío del filtro de grava y arena (29) para asegurar la separación de sólidos suspendidos remanentes. El filtro de grava y arena (29) opera a una carga hidráulica de 100 a 120 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

5

Las Figuras 11 y 12 son una vista de planta y un isométrico respectivamente que describen al proceso acoplado del TEC de suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) empleando una celda electrocinética (1) y el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) de la presente invención. En este proceso para el tratamiento de un suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) se considera colocar primero los seis ánodos de óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) y el cátodo de Ti (3) de acuerdo a la distribución establecida en el proceso electrocinético descrito, se introducen la barrera permeable externa (35) e interna (36), las cuales son colocadas en forma concéntrica. El suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) a tratar debe ser colocado en la celda electrocinética (1) entre los espacios de los seis ánodos de óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) y barrera permeable externa (35), asimismo se rellena con suelo entre la barrera permeable interna y el cátodo de Ti (4) hasta una altura de 50 cm. Posteriormente se agrega el electrolito NaOH a una concentración de 0.01 a 1 M del tanque de almacenamiento de NaOH (15) con la bomba peristáltica del tanque de almacenamiento de NaOH (12) hacia el pozo catódico del TEC (5) formada entre las barreras permeables externa (35) y barrera permeable interna (36) dejando una superficie visible de los ánodos para conectarlos a la fuente de poder con un rectificador de corriente (10). Una vez dispuestos los electrodos en el suelo contaminado con compuestos orgánicos (11), este se humecta con el electrolito de NaOH de 0.01 a 1 M a saturación al menos 18 h antes del TEC.

Posteriormente, los ánodos y el cátodo se conectan eléctricamente mediante cables eléctricos para los ánodos (79) los seis ánodos de óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) en la barra de cobre para conexión de los ánodos (8) y el

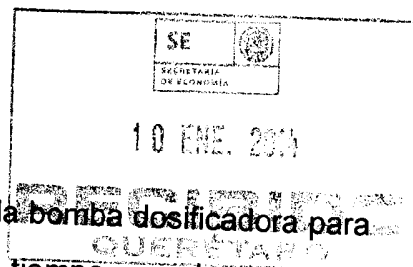
30



cátodo de Ti (3) con los cables eléctricos para el cátodo (82) en otra barra de cobre para conexión del cátodo (9) que se encuentran soportadas en el bastidor de acrílico (7). Se realizan las conexiones de los ánodos de óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) que están en la barra de cobre para conexión de los ánodos (8) mediante un cable eléctrico rectificador (6) al polo positivo y la conexión del cátodo de Ti (3) que está en la barra de cobre para conexión del cátodo (9) con otro cable eléctrico rectificador (92) al polo negativo de la fuente de poder con el rectificador de corriente (10).

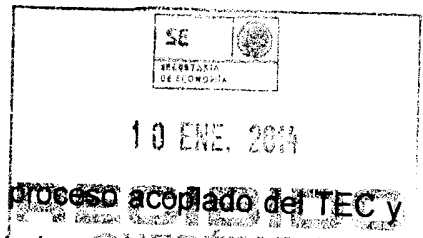
Una vez conectados todos los electrodos a la fuente de poder con un rectificador (10) se inicia el TEC de acuerdo a las condiciones definidas por el proceso electrocinético descrito en la presente invención, en donde se acumulan los contaminantes orgánicos como los hidrocarburos de fracción intermedia y pesada removidos del suelo a través del tiempo en el pozo catódico del TEC (5). De esta manera, el acoplamiento del TEC con el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) inicia con la remoción de los contaminantes en solución empleando la bomba peristáltica para succionar el electrolito soporte con los contaminantes orgánicos (13) que se encuentra en el pozo catódico del TEC (5) acumulando la solución en el tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los contaminantes orgánicos (14), el cual se alimenta posteriormente mediante la bomba peristáltica de succión del electrolito soporte con los contaminantes orgánicos (16) al reactor del proceso de oxidación Fenton (18).

El electrolito soporte con los contaminantes orgánicos como los hidrocarburos de fracción intermedia y pesada se envía al separador de placas coalescente (17) previamente acidificada a un valor de pH entre 1.0 y 5.0 con H_2SO_4 al 98% que se suministra del tanque de H_2SO_4 (25) empleando para su alimentación la bomba dosificadora de alimentación de H_2SO_4 grado industrial (61), esto se logra empleando un mezclador estático de H_2SO_4 (62). Posteriormente, el agua contaminada con los hidrocarburos llega por gravedad al reactor del proceso de oxidación Fenton (18) y del tanque de almacenamiento del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (24) se adiciona este reactivo en



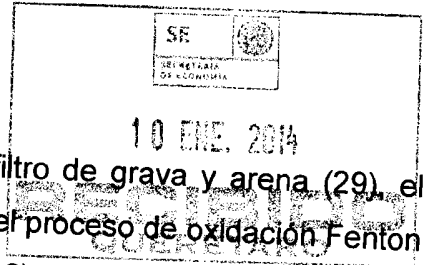
una concentración de 1 000 a 18 000 mg L⁻¹ utilizando la bomba dosificadora para alimentar FeSO₄•7H₂O grado industrial (20). Al mismo tiempo, en el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) se agrega del tanque de almacenamiento del H₂O₂ (23) con una concentración de 400 a 45 000 mg L⁻¹ succionado por la bomba dosificadora para alimentar H₂O₂ (19) para lograr la generación de los radicales hidroxilos.

La reacción en el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) se lleva cabo en el tiempo máximo de 5 horas establecido para la degradación de los compuestos orgánicos y en agitación continua mediante el agitador tipo RZR1, 115V, 60 Hz, 70 Watts (30) a 120 rpm, el cual está unido a un cople de propela y flecha del reactor del proceso de oxidación Fenton (63). El efluente del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) se neutraliza a un pH entre 6.0 y 7.0 mediante el empleo de NaOH de 0.01 a 1 M a un flujo de 1.33 mL min⁻¹ que se succiona del tanque de almacenamiento de NaOH (22) utilizando para su alimentación la bomba dosificadora para suministrar NaOH grado industrial (21), mediante el uso de un mezclador estático de NaOH (26). El efluente tratado sigue hacia el sedimentador de placas paralelas (27), en donde se sedimentan los lodos generados y se obtiene el líquido clarificado en el tanque de almacenamiento del líquido clarificado (28). Mediante el empleo de la bomba centrifuga horizontal (33). Este efluente tratado se envía a través del filtro de grava y arena (29), hasta obtener un efluente sin sólidos suspendidos, el cual utilizando la manguera conectada a la salida del filtro de grava y arena (86) se devuelve al tanque de almacenamiento de NaOH (15) para que mediante la bomba peristáltica del tanque de almacenamiento de NaOH (12), y la manguera del tanque de almacenamiento de NaOH (81) se envíe nuevamente al pozo catódico del TEC (5) para ser reusado en el tratamiento, o bien se envía a una planta biológica para su posterior tratamiento, o se emplea para riego del suelo circundante.



La Figura 11a muestra una vista frontal que describe al proceso acoplado del TEC y el reactor del proceso de oxidación Fenton de la presente invención que se pretende proteger del TEC para el suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) en una celda electrocinética (1) y el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) del agua residual generada en la ER, en donde se muestra la ubicación de la bomba peristáltica para succionar el electrolito soporte con los compuestos orgánicos (13) que extrae el NaOH del pozo catódico del TEC (5) y que alimenta al tanque de almacenamiento del electrolito soporte de NaOH con los compuestos orgánicos (14) que son removidos tales como el ácido retinóico y ácido 1,2-bencendicarboxílico. En esta figura se observa también un ánodo de óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) y la parte de la superficie visible de los ánodos (38) que sobresalen del suelo que se encuentra en tratamiento, los cuales están insertados dentro de la celda electrocinética (1) del TEC. Además, el agua del tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (14) es succionada por la bomba peristáltica de succión del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (16) del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) para su tratamiento en forma continua. En esta misma figura se muestra el acomodo general de los equipos del reactor del proceso de oxidación Fenton tales como el separador de placas coalescente (17), el tanque de lodos (32), el filtro de grava y arena (29), la bomba centrífuga horizontal (33), el separador de placas coalescentes (17) y el tablero eléctrico (34).

La Figura 11b es una vista lateral derecha que describe al proceso acoplado del TEC del suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) empleando una celda electrocinética (1) y el reactor del proceso de oxidación Fenton (18) de la presente invención, en donde se muestra el arreglo de los equipos del TEC como son la celda electrocinética (1), la fuente de poder con un rectificador de corriente (10), el bastidor de acrílico (7) que soporta las barras de cobre para las conexiones de los ánodos con óxidos de metales de transición tales como el iridio y tantalio (2) y el cátodo de Ti (3), el tanque de alimentación de NaOH (15), el acomodo de la barra de cobre para la conexión de los ánodos (8) y la barra de cobre para la conexión del cátodo (9)

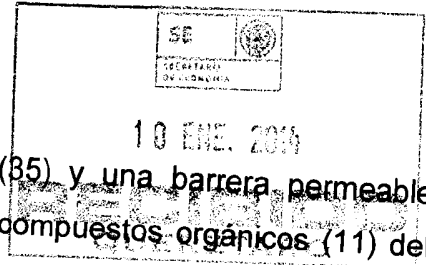


empleando un bastidor de acrílico (7); así como el filtro de grava y arena (29), el
separador de placas coalescente (17), el reactor para el proceso de oxidación Fenton
(18), el agitador tipo RZR1, 115V, 60 Hz, 70 Watts (30), el sedimentador de placas
paralelas (27), el tanque de lodos (32), la bomba centrífuga horizontal (33), y el
5 tablero eléctrico (34).

La Figura 11c es una vista lateral izquierda del acoplamiento del TEC del suelo
contaminado con compuestos orgánicos (11) empleando una celda electrocinética (1)
y el reactor del proceso de oxidación Fenton que se pretende proteger, donde se
10 muestran los equipos que están integrados en esta combinación como son la celda
electrocinética (1), los ánodos con óxidos de metales de transición tales como el
iridio y tantalio (2), la fuente de poder con un rectificador de corriente (10), la barrera
permeable externa (35), el tanque de almacenamiento de NaOH (15), la bomba
peristáltica del tanque de almacenamiento de NaOH (12), el tanque de
15 almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (14) que son
removidos del suelo; así como los equipos del reactor del proceso de oxidación
Fenton (18) como es el tanque de almacenamiento de NaOH recuperado (22), la
bomba dosificadora para suministrar NaOH grado industrial (21), la bomba
dosificadora para alimentar H_2O_2 (19), el filtro de grava y arena (29) y el tablero
20 eléctrico (34).

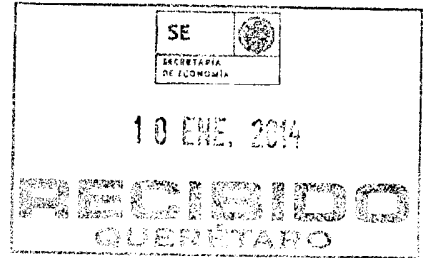
El equipo descrito anteriormente emplea el siguiente proceso para el TEC de suelo
contaminado con compuestos orgánicos como los hidrocarburos, el cual comprende:

- 25 a) Preparación de una solución con electrolito para humectar el suelo contaminado.
- b) Humectación del suelo contaminado con compuestos orgánicos con el electrolito
en el área correspondiente donde se encuentra el cátodo y el área donde se
encuentran los ánodos.
- c) Colocación del suelo entre seis ánodos huecos recubiertos con óxidos de metales
30 de transición tales como el iridio y tantalio (2) en un arreglo circular alrededor de un
cátodo de titanio (3).



- d) Colocación de una barrera permeable externa (35) y una barrera permeable interna (36) que separan al suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) del pozo catódico del TEC (5).
- 5 e) Alimentación del electrolito soporte de NaOH entre 0.01 y 0.1 M entre la barrera permeable externa (35) y una barrera permeable interna (36) donde se concentran los compuestos orgánicos a transformar o destruir,
- f) Conexión de los seis ánodos con óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) a una barra de cobre para la conexión de los ánodos (8) con una zapata para la conexión eléctrica de los ánodos (78).
- 10 g) Conexión del cátodo de titanio (2) a una barra de cobre para la conexión del cátodo (9) con una zapata para la conexión eléctrica del cátodo (83).
- h) Conexión de la barra de cobre para la conexión de los ánodos (8) al polo positivo de una fuente de poder con un rectificador de corriente (10).
- i) Conexión de la barra de cobre para la conexión del cátodo (9) al polo negativo de una fuente de poder con un rectificador de corriente (10).
- 15 j) Extracción de la solución del pozo catódico con compuestos orgánicos extraídos para ser reemplazada por nueva solución del electrólito soporte de NaOH.
- k) Tratamiento de la solución extraída con compuestos orgánicos con el proceso de oxidación Fenton generado in situ para degradar o transformar los compuestos orgánicos y producir agua tratada y lodos.
- 20 l) Reciclado del agua tratada para producir nueva solución de electrólito NaOH utilizado en el proceso.
- m) Recuperación de los lodos a partir del proceso de oxidación Fenton que pueden ser nuevamente reutilizados como reactivo.
- 25

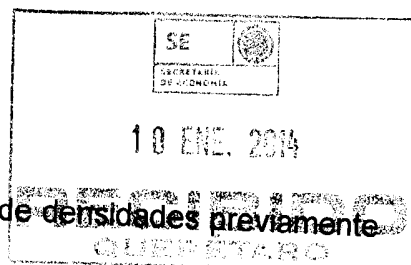
De esta manera, con el propósito de ilustrar el proceso de oxidación de la presente invención, se muestran los siguientes ejemplos para ilustrar el método, sin embargo no es la condición límite de la invención.



EJEMPLOS

5 **Ejemplo 1. Tratamiento Electrocinético con un Arreglo de Electrodo Circular para la Rehabilitación Biológica de Suelo Contaminado con Compuestos Orgánicos *in situ*.**

El muestreo se realizó en un suelo tipo Vertisol pélico en una industria petroquímica en Salamanca, Guanajuato contaminada con hidrocarburos, la cual presentó una precipitación pluvial promedio anual de 770 mm, el clima era semi-cálido sub-
10 húmedo y la temperatura media oscilaba entre 18 a 22 °C, variando de acuerdo a la estación del año. El muestreo realizado fue puntual con la finalidad de que el sitio donde se tomaran las muestras se aplicara el tratamiento *in situ*, la toma de muestras se realizó hasta una profundidad de 0.76 m. Para la cuantificación de hidrocarburos en el suelo se realizó una extracción sólido-líquido mediante la determinación de
15 grasas y aceites (G&A) por el método Soxhlet según la NMX-AA-005-SCFI-2000; los extractos obtenidos de G&A se re-disolvieron utilizando diclorometano al 98 % grado analítico, y de la solución obtenida se analizó de manera semi-cuantitativamente por medio de cromatografía de gases acoplado a un detector selectivo de espectrometría de masas los compuestos orgánicos presentes. La determinación de carbono
20 orgánico total se realizó a una muestra de suelo seca y pulverizada. La determinación de fracciones de hidrocarburos se siguió para la fracción pesada de acuerdo con la norma NMX-AA-134-SCFI-2006 y para la fracción media y ligera se siguió la norma EPA 8015 B. Las pruebas de pH se efectuaron de acuerdo con el método NOM-021-RECNAT-2000-AS-02, la conductividad eléctrica se determinó con
25 el método NMX-AA-093-SCFI-2000, la materia orgánica se definió de acuerdo al método NOM-021-RECNAT-2000-AS-07, la capacidad de intercambio catiónico se cuantificó con el método NOM-021-RECNAT-2000-AS-12, la textura con el método NOM-021-RECNAT-2000- AS-09, la densidad real y aparente con el método NOM-

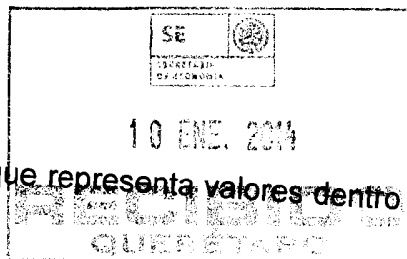


021-REC NAT-2000-AS-04 y la porosidad con la relación de densidades previamente determinada.

De esta manera, de acuerdo con los resultados de la caracterización fisicoquímica del suelo contaminado, la mayor cantidad de contaminantes se encontraban en los primeros 0.40 m de profundidad, por lo tanto para la aplicación en el sitio se estableció una altura de los electrodos de 0.60 m, para cubrir una profundidad de 0.50 m con dimensiones de 2.58 m x 2.58 m x 0.5 m equivalente a 3.32 m³ siendo el volumen de 7.45 Ton obtenido a partir de la ρ_{real} 2.24 g cm⁻³ del suelo.

Para el montaje del TEC primero se efectuó la humectación del área donde se aplicó el tratamiento, posteriormente se efectuaron las perforaciones de los seis pozos anódicos y el catódico para los electrodos, y posteriormente se tomaron las muestras de suelo antes de colocar en los sitios correspondientes a los electrodos. Una vez puestos los electrodos en el suelo, estos se conectaron eléctricamente a la fuente de poder para aplicar una corriente de 11.9 A con un potencial de 8.5 V por m³ tratado, teniendo húmedo el suelo en presencia de NaOH 0.1 M como electrolito soporte con el fin de favorecer la remoción electroquímica de los hidrocarburos al encender la fuente de poder. Después de 7 horas con 30 minutos del TEC se apagó la fuente de poder para poder retirar conexiones y electrodos. Posteriormente, se tomaron las muestras del suelo electroremediado y se extrajo el electrolito soporte ubicado en el pozo catódico del TEC, con el fin de rellenar los pozos excavados con suelo limpio.

De acuerdo con el muestreo de suelo contaminado se observó que los hidrocarburos estaban asociados a las partículas de grano fino pues el contenido inicial de arcilla entre 4 y 7 % aumentó después de haber sido electrorremediado principalmente en la zona centro hasta 33 %, lo cual favorece a la mayor remoción de hidrocarburos en la zona centro (entre cátodo y ánodo) hasta un 90 % de remoción de fracción intermedia y pesada con una disminución del contenido de grasas y aceites de 11 569 mg Kg⁻¹ hasta un máximo de 56 235 mg Kg⁻¹ con un promedio de 28 775 mg Kg⁻¹ sobre la zona de tratamiento, logrando la remoción de hidrocarburos totales



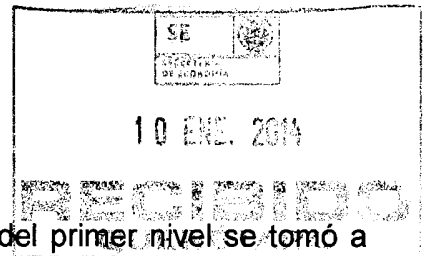
del petróleo hasta por debajo de $6\ 000\ \text{mg}\ \text{Kg}^{-1}$, lo que representa valores dentro de norma NOM – 135 – SEMARNAP / SSA – 2003.

Al final del tratamiento el electrolito soporte se extrajo del pozo catódico del TEC de la celda. Asimismo, el suelo extraído durante la excavación de los pozos fue reintegrado a la zona industrial, y los pozos fueron rellenados con suelo limpio cercano a la zona de tratamiento.

Ejemplo 2. Tratamiento Electrocinético con un Arreglo de Electrodo Circular para la Rehabilitación Biológica de Suelo Contaminado con Compuestos Orgánicos on site.

La prueba del proceso de tratamiento electrocinético *on site* se realizó por $4\ \frac{1}{2}$ horas cada día durante 15 días en un suelo tipo Vertisol pélico contaminado con dimensiones de $2.58\ \text{m} \times 2.58\ \text{m} \times 0.5\ \text{m}$ equivalente a $3.32\ \text{m}^3$. Para dicha prueba primero se humectó el suelo con 60 litros de NaOH 0.1 M 18 h antes de cada tratamiento en el pozo catódico. Posteriormente se efectuó la perforación de los seis pozos anódicos y el catódico para los electrodos, así como el pozo catódico del TEC. Se tomaron las muestras correspondientes por triplicado del suelo contaminado antes de iniciar el TEC, y posteriormente se insertaron los electrodos dentro del suelo, los cuales se conectaron eléctricamente aplicando una corriente de 4 A con un potencial de 3 V por m^3 tratado por las $4\ \frac{1}{2}$ h / día.

Las muestras de suelo se tomaban semanalmente empezando en el día cero hasta el día 15 y se usaron para caracterizar y analizar el efecto que tiene la electrorremediación sobre el suelo a lo largo del tiempo. Las muestras se tomaron empleando un tubo agujerado, el cual al ser introdujo en el suelo, el suelo quedó retenido dentro del tubo. Una vez obtenido el suelo dentro del tubo, se procedió a depositarlo en bolsas rotuladas de acuerdo con el sistema de coordenadas en tres dimensiones de ancho, largo y profundidad previamente establecido en la celda, con

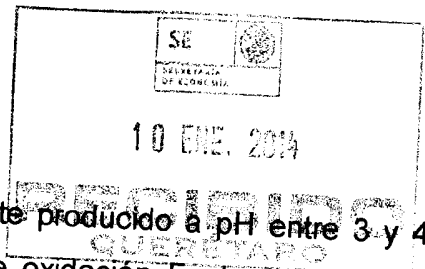


una separación entre sí por 10 cm, es decir, la muestra del primer nivel se tomó a una profundidad de 10 cm para obtener suficiente suelo para los análisis posteriores, la muestra del segundo nivel se obtenía al sumergir el tubo a 20 cm y la del tercer nivel sumergiendo el tubo a 30 cm. En total se tomaron 54 muestras de suelo
5 semanalmente durante los 15 días de prueba.

Una vez transcurrido las 4 h y media diariamente por 15 días del TEC, se apagaba la fuente de poder y se retiraban las conexiones y electrodos, así como mediante el empleo de una manguera que se encontraba en el pozo catódico del TEC se succionó el electrolito soporte con el hidrocarburo empleando una bomba peristáltica
10 conectada a un tanque de plástico que recolectaba esta solución; con esta acción se extrajeron los 60 L de la solución que se encontraba en el pozo catódico del TEC conteniendo a los hidrocarburos tales como antraceno, fenantreno, pireno, entre otros, y se agregaron 60 L más de solución de NaOH para continuar el tratamiento durante las tres semanas establecidas previamente.

15 Terminado el proceso de TEC que duró 15 días como fue descrito anteriormente, se tomaron las muestras de suelo contaminado con gasolina y se observó que cerca del cátodo se obtuvo una remoción mayor de G&A del 57 % en las condiciones previamente establecidas. Mientras que en la parte del suelo ubicado a la mitad de la distancia entre el cátodo y los ánodos (media celda), se obtuvo un 17 % de
20 remoción y cerca de los ánodos se observó un 5 % de remoción, logrando nuevamente en todos los casos la remoción de hidrocarburos totales del petróleo hasta por debajo de $6\ 000\ \text{mg}\ \text{Kg}^{-1}$, lo que representa valores dentro de norma NOM – 135 – SEMARNAP / SSA – 2003.

El efluente producido del pozo catódico del TEC que es el líquido extraído en el
25 proceso de tratamiento electrocinético *on site* mencionado previamente fue tratado mediante el acoplamiento de un reactor químico empleando el proceso de oxidación Fenton. Para el cual se utilizó el reactor del proceso de oxidación Fenton considerando un bombeo del fluido con un flujo de $0.7\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ del efluente producido del líquido extraído en el proceso de tratamiento electrocinético que contaba con un

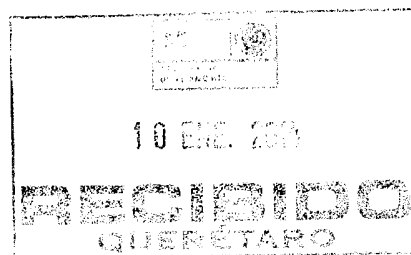


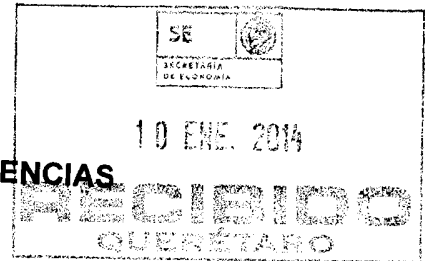
pH de 13 a 14. Asimismo, para el ajuste del efluente producido a pH entre 3 y 4 requerido en la reacción del reactor del proceso de oxidación Fenton se empleó H_2SO_4 al 99% con un flujo de 1.54 mL min^{-1} , con el fin de producir los radicales hidroxilo se suministro además una concentración de 17.86 g L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 45 g L^{-1} de H_2O_2 que equivale a una relación molar ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2} = 21$). En este proceso el tiempo de reacción fue de 3 h, con una agitación en el reactor del proceso de oxidación Fenton de 120 rpm. Posteriormente, la neutralización del efluente producido que fue oxidado por los radicales hidroxilo se realizó con NaOH al 50 % con un flujo de 11.2 mL min^{-1} . Además, el efluente producido con sólidos suspendidos se clarifico utilizando el separador de placas paralelas utilizando un tiempo de retención de 60 minutos, finalmente el líquido clarificado se paso por el filtro de gravas y arenas a una carga hidráulica de $83 \text{ L m}^{-2} \text{ min}$. Las características iniciales de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) del líquido extraído fueron entre 23 725 y 23 533 mg L^{-1} con una toxicidad Deltatox del 100 % por el análisis espectrofotométrico de la bacteria *Vibrio fisher*, una bacteria luminiscente que inhibe su metabolismo al estar presente un contaminante en solución.

Al aplicar el tratamiento con el reactor del proceso de oxidación Fenton las eficiencias de remoción alcanzadas fueron entre el 78.89 y 73.65 % de DQO quedando en valores de 5 008 a 6 200 mg L^{-1} , mientras que los valores de toxicidad Deltatox presentes en el efluente fueron del 6 al 25 % correspondientes a una remoción entre el 94 y 75%. Es así como las mejores condiciones alcanzadas en esta prueba fueron de acuerdo a las siguientes relaciones de productos químicos industriales empleados en la reacción química del proceso de oxidación Fenton: 0.23 Kg de Fe^{+2} como catalizador / Kg de DQO removida, 3.32 Kg H_2O_2 al 30% / Kg de DQO removida y 14.43 Kg H_2O_2 (30%) / Kg Fe^{+2} de catalizador a una temperatura y presión ambiente. Las condiciones de operación del reactor para el proceso de oxidación Fenton corresponden a un tiempo de reacción en el rango de 1.5 a 3.0 h, con una velocidad de agitación de 120 rpm y un pH de reacción en el rango de 3.0 a

4.0. El efluente final fue neutralizado en un rango de pH entre 6.0 y 7.0, el cual cumple con la condición de descarga de acuerdo con la NOM-003-ECOL-1997.

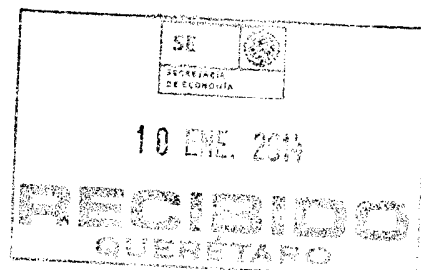
De esta manera, el efluente final puede ser enviado a una planta de tratamiento biológica convencional debido a que la relación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno / Demanda Química de Oxígeno (DBO_5 / DQO) fue mejorada alcanzando un valor de 0.87 indicándonos que es fácilmente tratable biológicamente ya que la relación original de (DBO_5/DQO) del efluente antes de ser tratado se encontraba en el rango de 0.2 a 0.4 que indicaba que era poco tratable biológicamente. Este efluente final del tratamiento del proceso de oxidación Fenton también puede ser reutilizada en la preparación del electrólito soporte de NaOH entre 0.01 a 1 M que se utiliza en la electroremediación *in situ* y *on site*. Los lodos producidos son filtrados mediante un filtro prensa que cuenta con placas de polipropileno y un medio filtrante que consiste en lonas de propileno en donde el lodo suspendido se pasa a través de una alimentación central para ser prensados en la cámara de filtración. De esta manera, se obtiene a la salida del filtro prensa un líquido clarificado y los lodos sólidos se acumulan gradualmente en la cámara de filtración, hasta que se genera una pasta compacta final que se retira de las placas raspándolo. La velocidad de filtración era de 1.5 Kg de sólidos por m^2 de medio filtrante, así que este lodo obtenido se puede utilizar para disminuir el consumo de catalizador Fe^{+2} en el caso de líquidos extraídos de suelos contaminados con compuestos orgánicos.



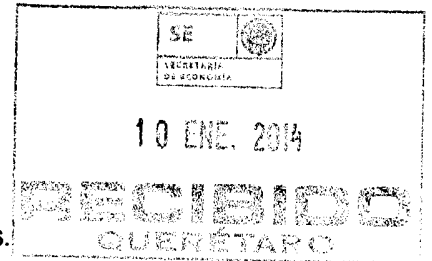


LISTA DE COMPONENTES Y SUS REFERENCIAS

- (1) Celda electrocinética.
- (2) Ánodos con óxidos de metales de transición tales como el iridio y tantalio.
- 5 (3) Cátodo de Ti.
- (4) Suelo entre la barrera permeable interna y el cátodo de Ti.
- (5) Pozo catódico del TEC.
- (6) Cable eléctrico para conectar el rectificador al polo negativo de la fuente de poder.
- 10 (7) Bastidor de acrílico.
- (8) Barra de cobre para la conexión de los ánodos.
- (9) Barra de cobre para la conexión del cátodo.
- (10) Fuente de poder con un rectificador de corriente.
- (11) Suelo contaminado con compuestos orgánicos.
- 15 (12) Bomba peristáltica del tanque de almacenamiento de NaOH.
- (13) Bomba peristáltica para succionar el electrolito soporte con los compuestos orgánicos.
- (14) Tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos.
- 20 (15) Tanque de almacenamiento del NaOH.
- (16) Bomba peristáltica de succión del electrolito soporte con los compuestos orgánicos.
- (17) Separador de placas coalescentes.
- (18) Reactor del proceso de oxidación Fenton.
- 25 (19) Bomba dosificadora para alimentar H_2O_2 .
- (20) Bomba dosificadora para alimentar $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ grado industrial.
- (21) Bomba dosificadora para suministrar NaOH grado industrial.
- (22) Tanque de almacenamiento del NaOH recuperado.
- (23) Tanque de almacenamiento del H_2O_2 .
- 30 (24) Tanque de almacenamiento del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ grado industrial.

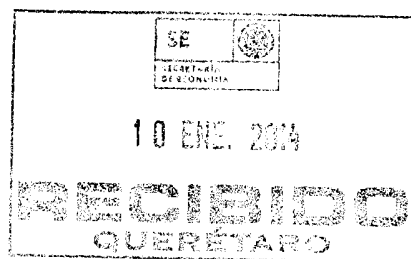


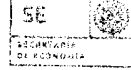
- (25) Tanque de almacenamiento del H_2SO_4 .
- (26) Mezclador estático de NaOH.
- (27) Sedimentador de placas paralelas.
- (28) Tanque de almacenamiento del líquido clarificado.
- 5 (29) Filtro de grava y arena.
- (30) Agitador tipo RZR1 115 V, 60 Hz, 70 watts.
- (31) Tanque colector de grasas y natas.
- (32) Tanque de lodos.
- (33) Bomba centrífuga horizontal.
- 10 (34) Tablero eléctrico.
- (35) Barrera permeable externa.
- (36) Barrera permeable interna.
- (37) Ruedas del bastidor del reactor del proceso de oxidación Fenton.
- (38) Superficie visible de los ánodos.
- 15 (39) Tubo sumergido para mezclar $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y H_2O_2 .
- (40) Baffles del reactor del proceso de oxidación Fenton.
- (41) Colector cónico de natas y/o espumas.
- (42) Boquilla del colector de natas y/o espumas.
- (43) Boquilla de descarga del efluente.
- 20 (44) Cartabones.
- (45) Cincho.
- (46) Boquilla de descarga de lodos.
- (47) Fondo cónico.
- (48) Boquilla del reactor del proceso de oxidación Fenton.
- 25 (49) Orificio del separador de placas coalescente.
- (50) Fondo del separador coalescente.
- (51) Parte superior del baffle de descenso.
- (52) Orificio de descarga de grasas y aceites del separador de placas coalescentes.
- (53) Orificio del efluente del separador de placas coalescentes.
- 30 (54) Baffle de descenso.



- (55) Bafle de ascenso.
- (56) Borde superior del separador de placas coalescentes.
- (57) Pared lateral del separador de placas coalescentes.
- (58) Parte inferior del separador de placas coalescentes.
- 5 (59) Fondo cónico del separador de placas coalescentes.
- (60) Empaque coalescente.
- (61) Bomba dosificadora de alimentación de H_2SO_4 grado industrial.
- (62) Mezclador estático del H_2SO_4 .
- (63) Cople de propela y flecha del reactor del proceso de oxidación Fenton.
- 10 (64) Soporte del agitador.
- (65) Base del agitador.
- (66) Flecha del agitador.
- (67) Propela del agitador.
- (68) Conducto de descarga del reactor del proceso de oxidación Fenton.
- 15 (69) Sección de placas paralelas.
- (70) Canal de alimentación del sedimentador de placas.
- (71) Boquilla del sedimentador de placas.
- (72) Compartimento de soporte de placas paralelas.
- (73) Cartabones.
- 20 (74) Fondo cónico del sedimentador de placas.
- (75) Boquilla de descarga de los lodos del sedimentador de placas.
- (76) Boquilla del sedimentador de placas.
- (77) Orificios del vertedor del sedimentador de placas.
- (78) Zapatas para la conexión eléctrica de los ánodos.
- 25 (79) Cables eléctricos para los ánodos.
- (80) Manguera del tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos.
- (81) Manguera del tanque de almacenamiento de NaOH.
- (82) Cables eléctricos para el cátodo.
- 30 (83) Zapata para la conexión eléctrica del cátodo.

- (84) Manguera para conducir el electrolito soporte residual con los compuestos orgánicos del TEC.
- (85) Bastidor móvil.
- (86) Manguera para la salida del líquido extraído del filtro de grava y arena.
- 5 (87) Grava gruesa.
- (88) Grava mediana.
- (89) Grava fina.
- (90) Arena fina.
- (91) Carbón activado.
- 10 (92) Cable eléctrico para conectar el rectificador al polo positivo de la fuente de poder.





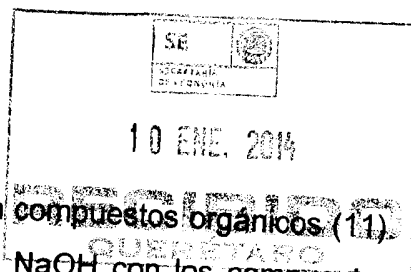
10 ENE. 2014

RECIBIDO
 QUERÉTARO

REIVINDICACIONES

La descripción de la invención se considera como una novedad y por lo tanto se reclaman como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

- 5 1. Un sistema para tratamiento electrocinético de suelo contaminado acoplado con el proceso de oxidación Fenton, el cual está integrado por un arreglo circular *in situ* y *on site* de electrodos para el TEC de suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) empleando una celda electrocinética (1), considerando un cátodo de Ti (3) rodeado de seis ánodos idénticos con óxidos de metales de transición tales como el iridio y tantalio (2), los cuales están separados con un pozo catódico del TEC (5) en donde se almacena el NaOH de 0.001 a 0.1 M para
 10 remover o transformar compuestos orgánicos como los hidrocarburos de fracción intermedia y pesada, esta solución es inyectada de un tanque de almacenamiento del NaOH (15) mediante la bomba peristáltica del tanque de almacenamiento de NaOH (12) conduciéndolo a través de una manguera del tanque de almacenamiento de NaOH (81) y posteriormente realizado el
 15 tratamiento del suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) mediante las condiciones establecidas. Este NaOH con compuestos orgánicos es removido hacia el tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (14) utilizando la bomba peristáltica para succionar el electrolito soporte con los compuestos orgánicos (13) y utilizando la manguera del tanque
 20 de almacenamiento del electrolito soporte con los compuestos orgánicos (80). Los seis ánodos de óxidos de metales de transición tales como el iridio y tantalio (2) son conectados mediante cables eléctricos para los ánodos (79) con zapatas para la conexión eléctrica de los ánodos (78) a una barra de cobre para la
 25 conexión de los ánodos (8), de la misma manera, el único cátodo de Ti (3) es conectado mediante cables eléctricos para el cátodo (82) con la zapata para la conexión eléctrica del cátodo (83) a una barra de cobre para la conexión del cátodo (9). Cada barra de cobre finalmente queda conectada a la alimentación eléctrica proporcionada mediante una fuente de poder con un rectificador de
 30 corriente (10) alimentando esta fuente mediante un voltaje principal entre 50 y

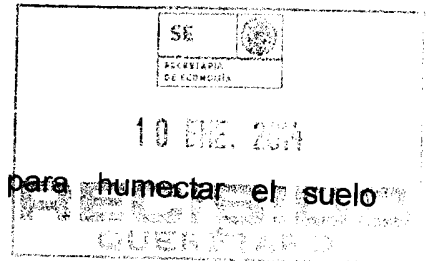


200 volts e iniciar el TEC del suelo contaminado con **compuestos orgánicos (11)**. Posteriormente, durante el tratamiento el electrolito NaOH con los **compuestos orgánicos** que se encuentran en el pozo catódico del TEC (5), este es succionado mediante la bomba peristáltica para succionar el electrolito soporte con los **compuestos orgánicos (13)** utilizando la manguera del tanque de almacenamiento de NaOH (81) del tanque de almacenamiento del NaOH (15) y depositado en el tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los **compuestos orgánicos (14)** procede el acoplamiento con el proceso de oxidación Fenton, dicho acoplamiento se efectúa mediante la bomba peristáltica de succión del electrolito soporte con los **contaminantes orgánicos (16)** utilizando la manguera para conducir el electrolito soporte residual con los **compuestos orgánicos del TEC (84)** al reactor del proceso de oxidación Fenton; de esta manera, la solución se succiona del tanque de almacenamiento del electrolito soporte con los **compuestos orgánicos (14)**, de donde se envía en forma continua a través de una tubería hasta encontrarse con un mezclador estático de H_2SO_4 (62), este mezclador estático de H_2SO_4 (62) tiene instalado una conexión para inyectar H_2SO_4 grado industrial a través de una bomba dosificadora de alimentación de H_2SO_4 grado industrial (61), la cual se alimenta en esta posición para alcanzar un valor de pH entre 1.0 y 5.0. Posteriormente, el agua ajustada en este rango de pH sigue hacia un separador de placas coalescentes (17) donde se eliminan las grasas y aceites y se sedimentan los sólidos suspendidos y sedimentables; en este equipo las grasas y aceites se conducen hacia un tanque colector de grasas y natas (31); asimismo, el agua residual que pasa por el separador de placas coalescentes (17) se conduce hacia el reactor del proceso de oxidación Fenton (18), el cual posee dos puntos de inyección instalados en su interior, en este punto coinciden la inyección del catalizador $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y el oxidante H_2O_2 , ambos **compuestos químicos** se alimentan cada uno con su respectiva bomba dosificadora para alimentar $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ grado industrial (20) del tanque de almacenamiento del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ grado industrial (24) y bomba dosificadora para alimentar H_2O_2 (19) del tanque de almacenamiento del H_2O_2

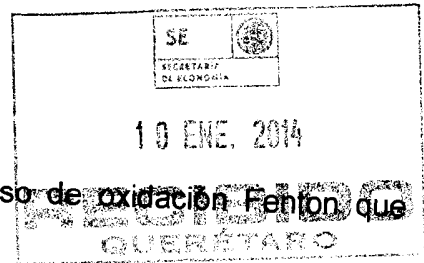
10 ENE. 2014

(23), en esta reacción es importante verificar la temperatura, ya que es una reacción exotérmica que se tiene que controlar mediante la regulación de la dosificación de la bomba dosificadora para alimentar $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ grado industrial (20) y bomba dosificadora para alimentar H_2O_2 (19); las aguas residuales oxidadas que salen del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) se conducen por una tubería que tiene instalada una conexión para inyectar NaOH al 50% mediante una bomba dosificadora para suministrar NaOH grado industrial (21) del tanque de almacenamiento del NaOH (15), de esta manera, el agua residual llega a un segundo mezclador estático de NaOH (26) donde es neutralizado el efluente del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) que viene con un pH entre 1.0 y 5.0 alcanzando un valor entre 6.0 y 7.0; los sólidos suspendidos totales que trae el agua residual neutralizada del reactor del proceso de oxidación Fenton (18) se sedimentan mediante un sedimentador de placas paralelas (27); en este dispositivo las aguas residuales entran por una boquilla del sedimentador de placas (71) y emergen por la sección de placas paralelas (69), en donde el agua que emerge pasa sobre los orificios del vertedor del sedimentador de placas (77) con un arreglo de orificios donde se vierte el agua clarificada que se encuentra libre de partículas en suspensión y se almacena en un tanque de almacenamiento del líquido clarificado (28); el agua clarificada se filtra en un filtro de grava y arena (29), donde el agua tratada que está en el tanque de almacenamiento del líquido clarificado (28) es succionada mediante una bomba centrífuga horizontal (33), filtrada en el filtro de grava y arena (29) y descargada a una planta biológica convencional para su postratamiento, o bien, se recircula al tanque de almacenamiento de NaOH recuperado (22) para preparar nueva solución de electrolito soporte empleado en la TEC, o se emplea para el riego de suelo circundante; los lodos producidos son filtrados y reciclados para ser empleados nuevamente en el proceso de oxidación Fenton (18).

Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos como los hidrocarburos caracterizado porque comprende:

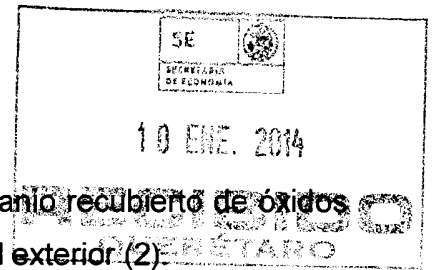


- a) Preparación de una solución con electrolito para humectar el suelo contaminado.
- b) Humectación del suelo contaminado con compuestos orgánicos con el electrolito en el área correspondiente donde se encuentra el cátodo y el área donde se encuentran los ánodos.
- 5 c) Colocación del suelo entre seis ánodos huecos recubiertos con óxidos de metales de transición tales como el Iridio y Tantalio (2) en un arreglo circular alrededor de un cátodo de Titanio (3).
- 10 d) Colocación de una barrera permeable externa (35) y una barrera permeable interna (36) que separan al suelo contaminado con compuestos orgánicos (11) del pozo catódico del TEC (5).
- e) Alimentación del electrolito soporte de NaOH entre 0.01 y 0.1 M entre la barrera permeable externa (35) y una barrera permeable interna (36) donde se concentran los compuestos orgánicos a transformar o destruir.
- 15 f) Conexión de los seis ánodos con óxidos de metales de transición como el iridio y tantalio (2) a una barra de cobre para la conexión de los ánodos (8) con una zapata para la conexión eléctrica de los ánodos (78).
- g) Conexión del cátodo de Titanio (2) a una barra de cobre para la conexión del cátodo (9) con una zapata para la conexión eléctrica del cátodo (83).
- 20 h) Conexión de la barra de cobre para la conexión de los ánodos (8) al polo positivo de una fuente de poder con un rectificador de corriente (10).
- i) Conexión de la barra de cobre para la conexión del cátodo (9) al polo negativo de una fuente de poder con un rectificador de corriente (10).
- 25 j) Extracción de la solución del pozo catódico con compuestos orgánicos extraídos para ser remplazada por nueva solución del electrolito soporte de NaOH.
- k) Tratamiento de la solución extraída con compuestos orgánicos con el proceso de oxidación Fenton generado *in situ* para degradar o transformar los compuestos orgánicos y producir agua tratada y lodos.
- 30 l) Reciclado del agua tratada para producir nueva solución de electrolito NaOH utilizado en el proceso.



m) Recuperación de los lodos a partir del proceso de oxidación Fenton que pueden ser nuevamente reutilizados como reactivo.

2. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el tiempo de humectación del suelo con el electrolito antes del inicio del Tratamiento Electrocinético es de al menos 18 h.
3. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el electrolito de humectación es el hidróxido de sodio.
4. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración del hidróxido de sodio es entre 0.01 y hasta 1 M.
5. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5; caracterizado porque los ánodos (2) y cátodo (3) van en un arreglo circular con una separación entre ellos entre 1.0 y 5.0 m. El proceso de conformidad con las reivindicaciones anteriores; caracterizado porque entre ánodo y cátodo hay una separación entre ellos entre 1 y 5 m, así como también entre ánodo y ánodo hay una separación entre 1 y 5 m.
6. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los ánodos y el cátodo son huecos entre 10 y 50 cm de diámetro.
7. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7,

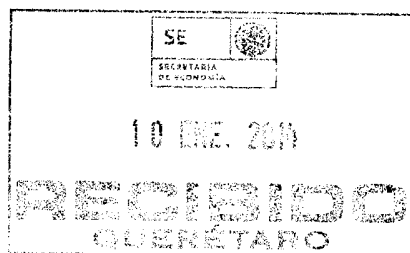


caracterizado porque los seis ánodos huecos son de titanio recubierto de óxidos de metales de transición tales como iridio y tantalio en el exterior (2).

- 5 8. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el cátodo hueco es de titanio (3).
9. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque los seis ánodos y un cátodo central tienen una altura entre 0.5 y 5 m.
- 10 10. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en la fuente de poder con un rectificador de corriente (10), en donde la corriente aplicada al tratamiento es entre 1 a 10 Amperes.
- 15 11. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el tiempo del proceso de tratamiento electrocinético en que se aplica la corriente es de al menos 8 h.
- 20 ~~12.~~ El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 12, porque él TEC se encuentra acoplado por medio de una bomba peristáltica de succión (16) a un reactor del proceso de oxidación Fenton (18) para el tratamiento de degradación o transformación de las aguas con contaminantes orgánico extraído.
- 25 13. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 13, con un proceso de oxidación Fenton acoplado al sistema de electroremediación de suelos, el cual está conformado por: (a) bomba peristáltica de succión (16), (b) separador de placas coalescente (17), (c) mezclador estático de H_2SO_4 (62) para

ajuste de pH en un rango de 1.0 a 5.0 mediante H_2SO_4 , (d) bomba dosificadora de alimentación de H_2SO_4 grado industrial (61), (e) tanque de almacenamiento de H_2SO_4 (25), (f) reactor del proceso de oxidación Fenton (18) circular con un tiempo de reacción entre 1 y 5 h con agitación tipo RZR1 115 V, 60 Hz, 70 watts (30) a una velocidad de 120 rpm, (g) bomba dosificadora para alimentar $Fe_2SO_4 \cdot H_2O$ grado industrial (20) para agregado de catalizador de Fe^{+2} en forma líquida, (h) tanque de almacenamiento del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ grado industrial (24), (i) bomba dosificadora para alimentar H_2O_2 (19) en forma líquida, (j) tanque de almacenamiento del H_2O_2 (23), (k) mezclador estático de NaOH para neutralización de la solución mediante NaOH (26), (l) tanque de almacenamiento del NaOH recuperado (22), (m) bomba dosificadora para suministrar NaOH grado industrial (21), (n) sedimentador de placas paralelas (27), (o) filtro de grava y arena (29), (p) tanque colector de natas y grasas (31), (q) tanque de lodos (32), (r) tanque de almacenamiento del líquido clarificado (28) y (s) bomba centrífuga horizontal (33).

14. El Proceso para Tratamiento Electrocinético de suelo contaminado con compuestos orgánicos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 14, donde las condiciones del proceso de oxidación Fenton para alcanzar una eficiencia de remoción entre 60 y 90 % de DQO y de toxicidad Deltatox para el tratamiento de los líquidos extraídos del proceso de TEC de suelo con compuestos orgánicos, son de acuerdo a las siguientes relaciones de productos químicos industriales empleados en la reacción química del proceso de oxidación Fenton: entre 0.1 y 1 Kg de Fe^{+2} como catalizador / Kg de DQO removida, entre 0.1 y 1 Kg H_2O_2 al 30% / Kg de DQO removida y entre 1 y 21 Kg H_2O_2 / Kg Fe^{+2} de catalizador a una temperatura y presión ambiente.

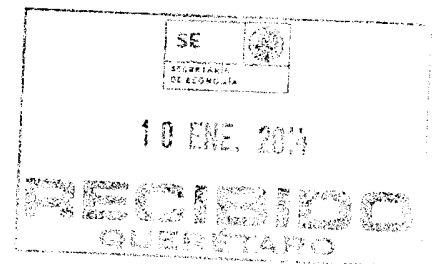


RESUMEN

La presente invención consiste en efectuar un proceso de tratamiento electrocinético *in situ* y *on site* de suelo contaminado con compuestos orgánicos y su posterior degradación del efluente producido mediante una reacción química del proceso de oxidación Fenton.

Las pruebas efectuadas en campo comprueban remociones de hidrocarburo de fracción intermedia y pesada mayores del 80 % en al menos 8 h para un volumen de suelo contaminado de al menos 3 m³, favoreciendo la mejor distribución del tamaño de partícula, así como rehabilitando biológicamente el suelo al mejorar la distribución de nutrientes e incrementar el número de bacterias y hongos en el suelo electrorremediado, así como evitando la alteración fisico-química del suelo y la reutilización de los electrodos modificados con óxidos superficiales por la resistencia mecánica que muestran.

Los resultados de las pruebas experimentales al acoplar el reactor del proceso de oxidación Fenton para el tratamiento de los líquidos extraídos resultantes del proceso de tratamiento electrocinético con compuestos orgánicos comprueban remociones máximas entre 60 y 90 % para DQO y para la toxicidad Deltatox empleando un tiempo de reacción del proceso de oxidación Fenton entre 1 y 5 horas, proporcionando un efluente que puede ser reciclado para la preparación de electrolito en la electrorremediación, o bien disponerla como agua residual tratada a una planta biológica, o bien empleando el agua para regar el suelo circundante. Los lodos obtenidos después de este tratamiento también pueden ser reutilizados como catalizador Fe⁺² en el reactor del proceso de oxidación Fenton.



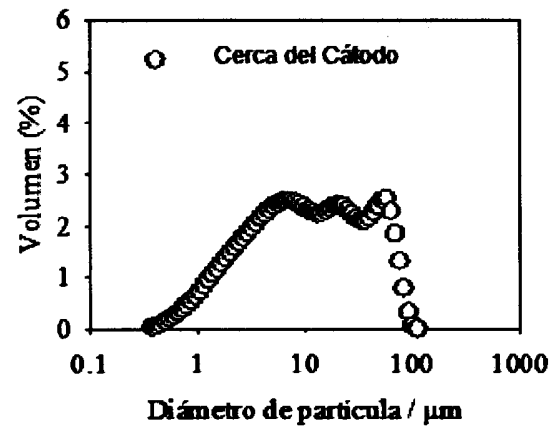
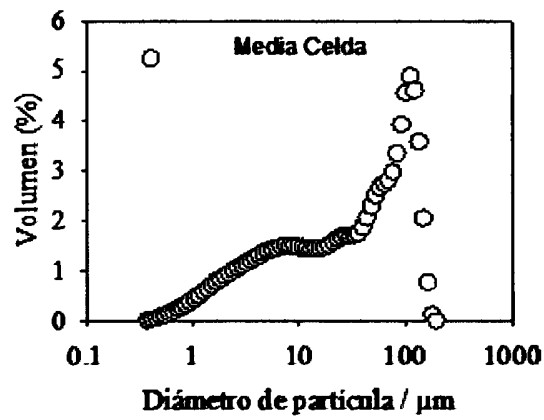
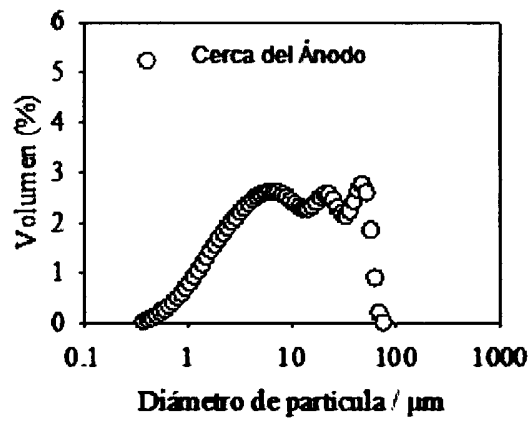
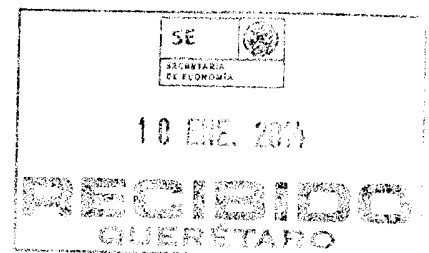


Figura 1



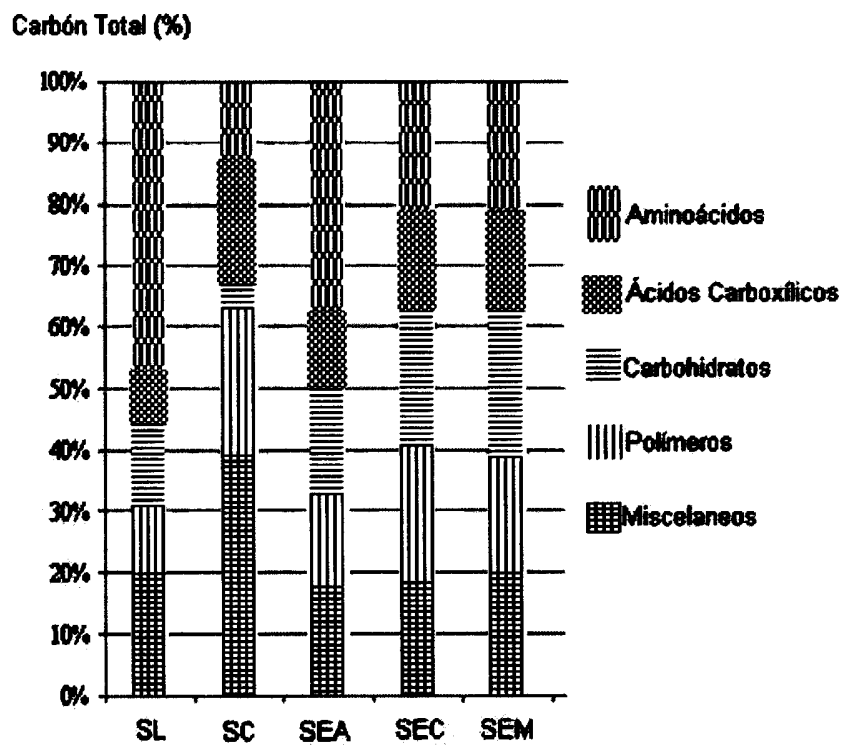
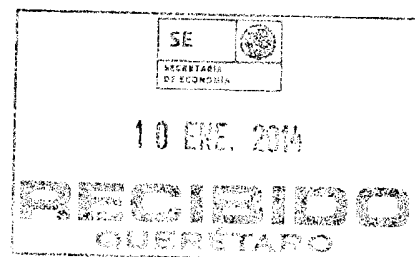


Figura 2



Respiración
(mgCO₂ / Kgd)

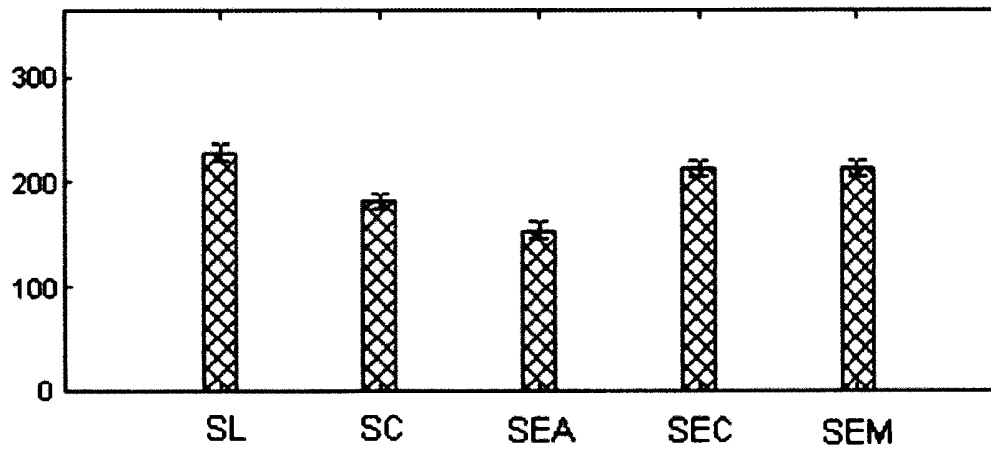
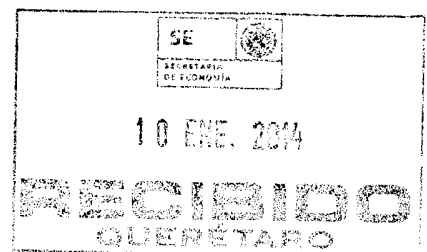
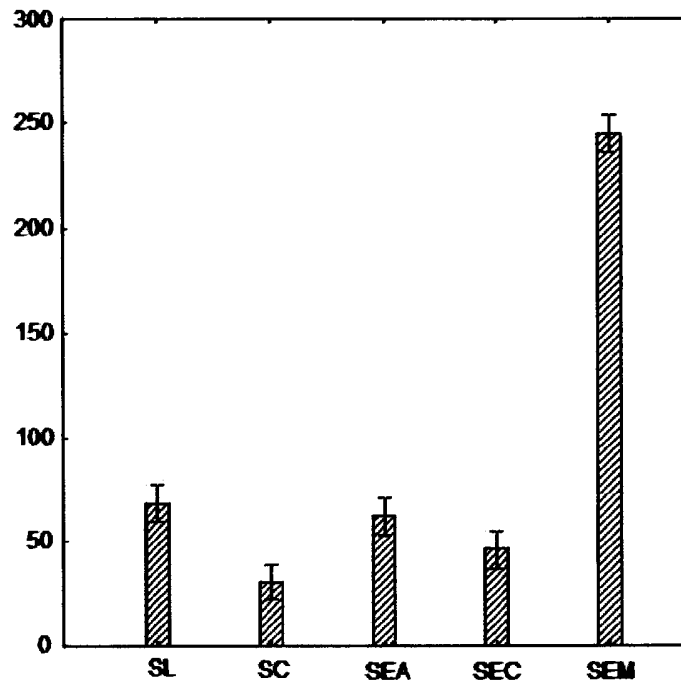


Figura 3



Número Total de Bacterias
(UFC 10^6 / Kg suelo base seca)



Número Total de Hongos
(UFC 10^6 / Kg suelo base seca)

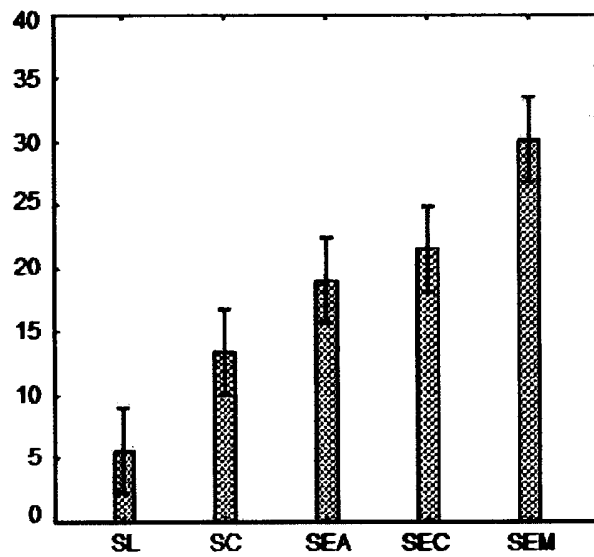


Figura 4



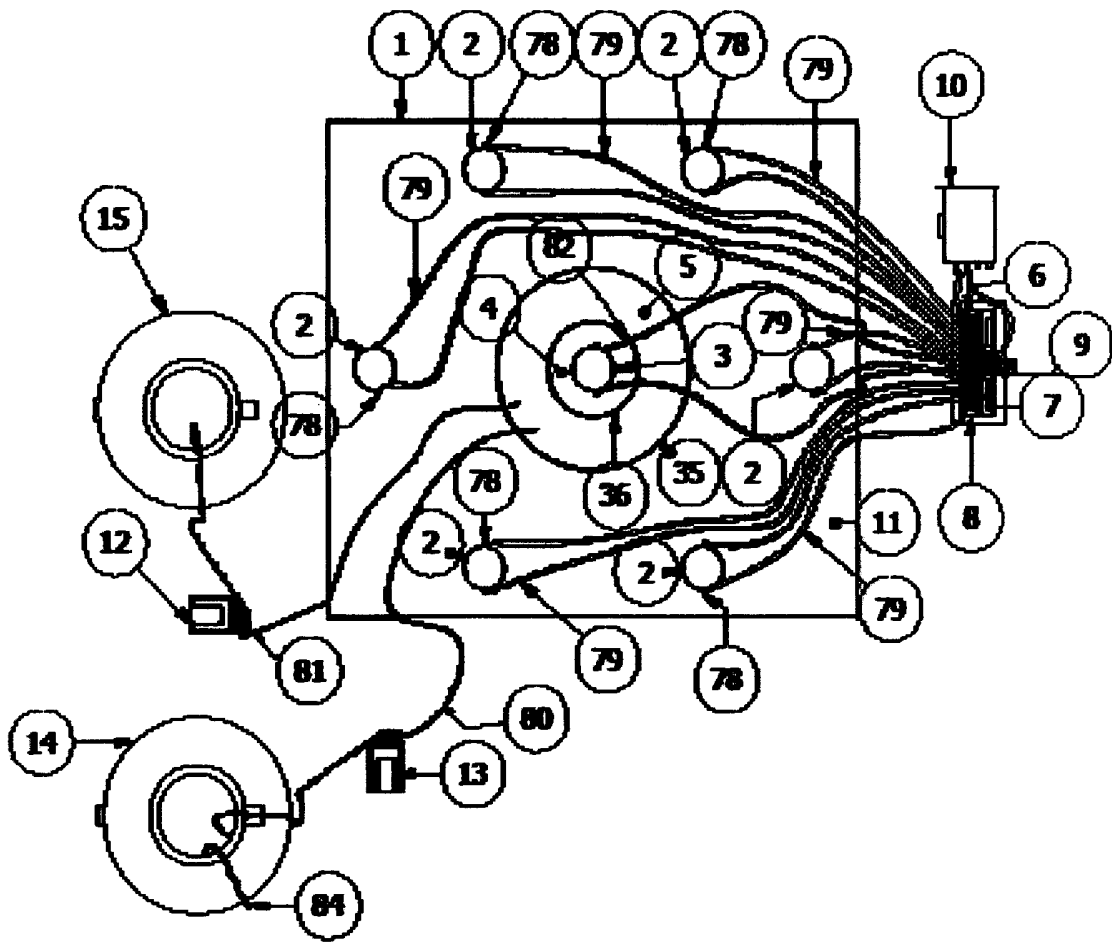
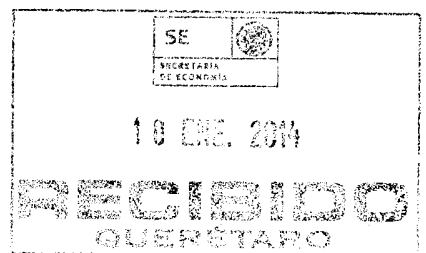


Figura 5



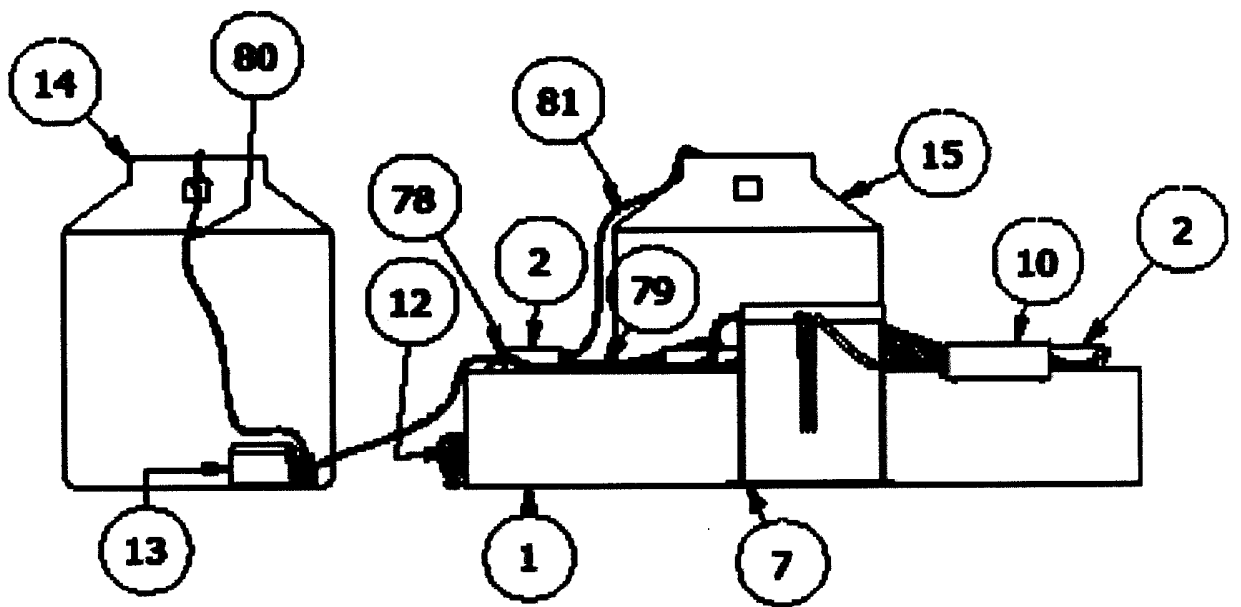


Figura 5a

SE
SECRETARÍA
DE ECONOMÍA

18 DE 2013

RECIBIDO
QUERÉTARO

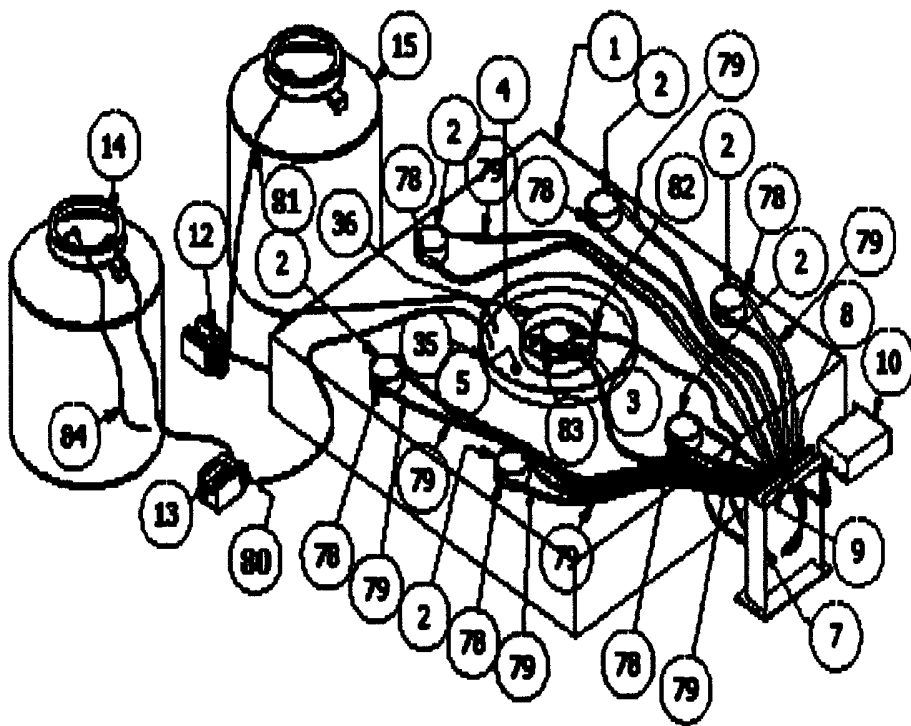


Figura 5b



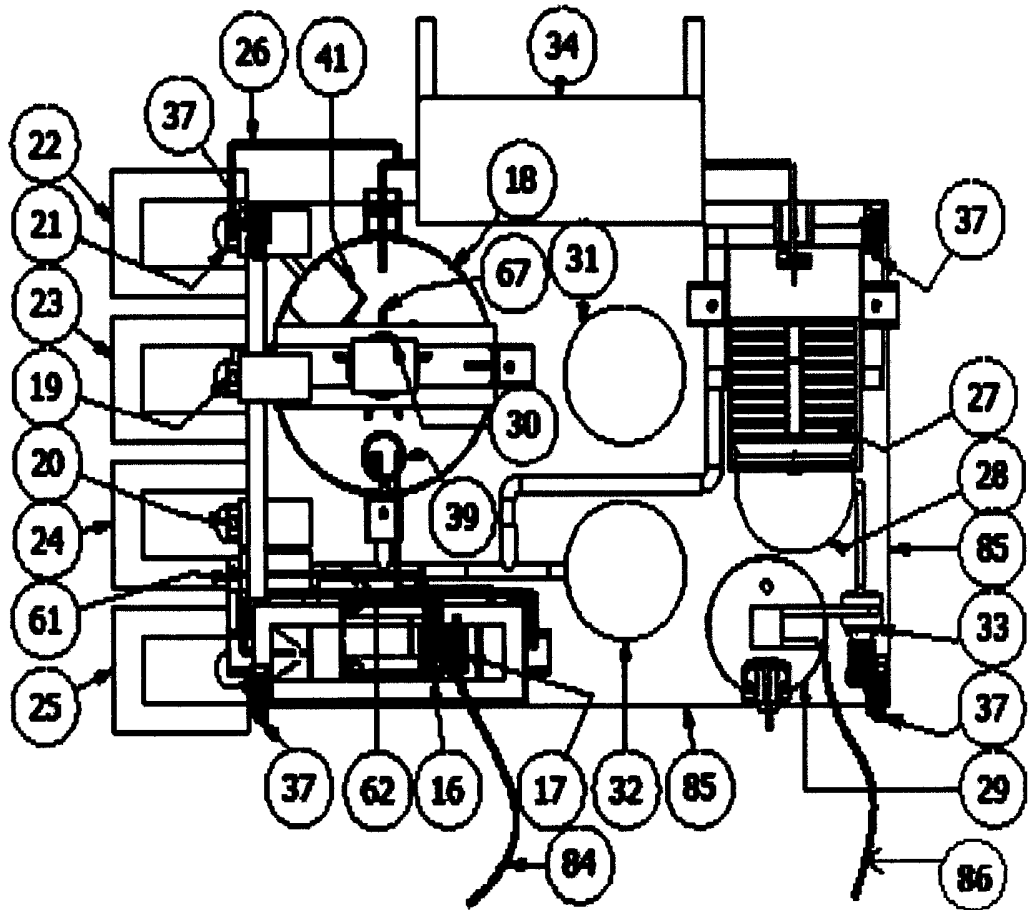


Figura 6

SE
SECRETARÍA
DE ECONOMÍA

10 FEB. 2011

RECIBIDO
QUERÉTARO

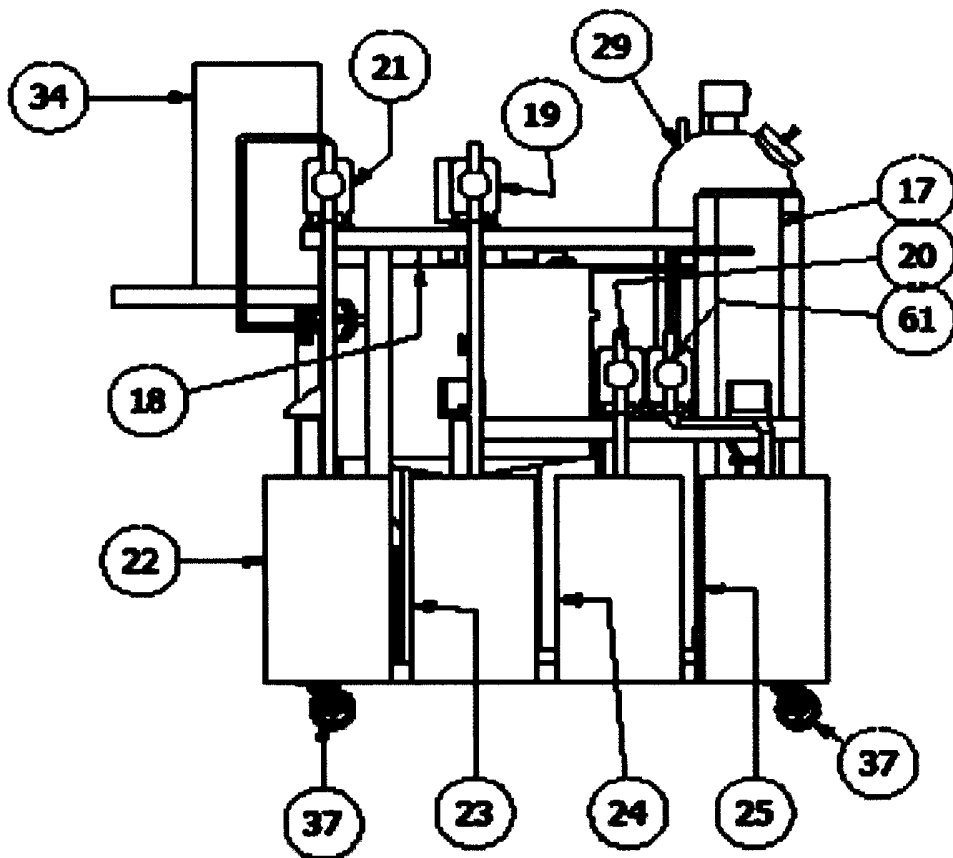


Figura 6a

SE
SECRETARIA
DE ECONOMIA

10 ENE. 2016

RECIBIDO
QUENETARO

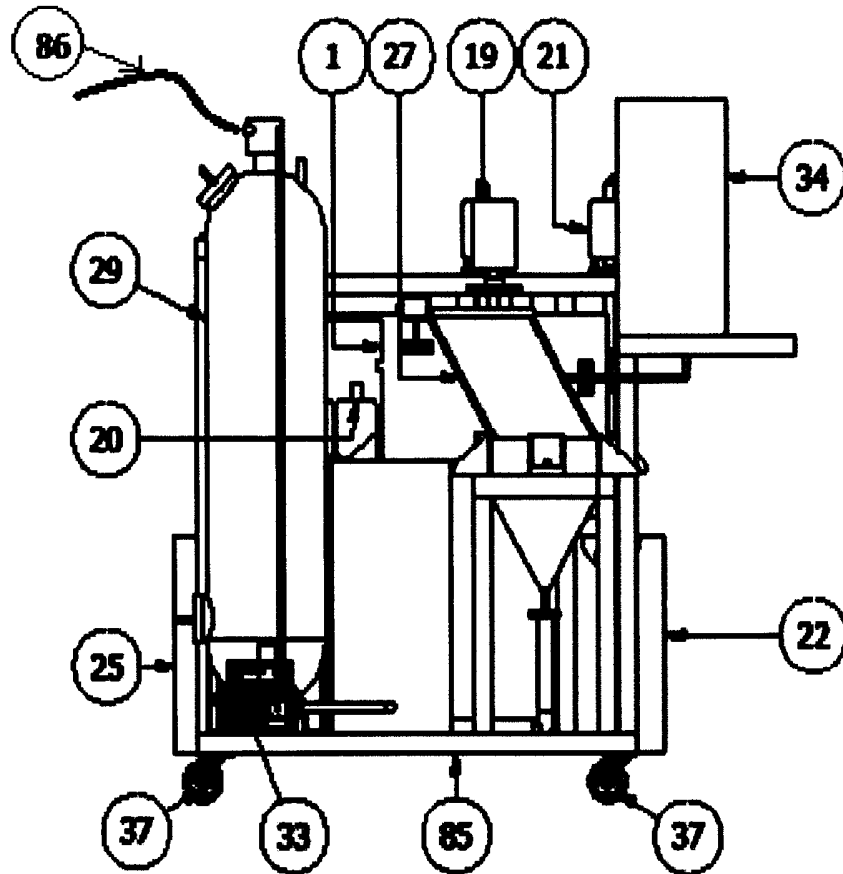
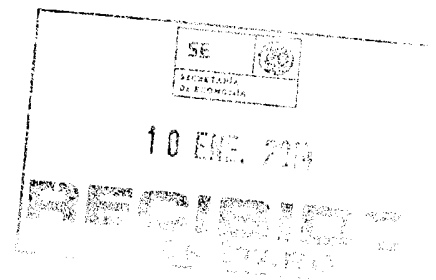


Figura 6b



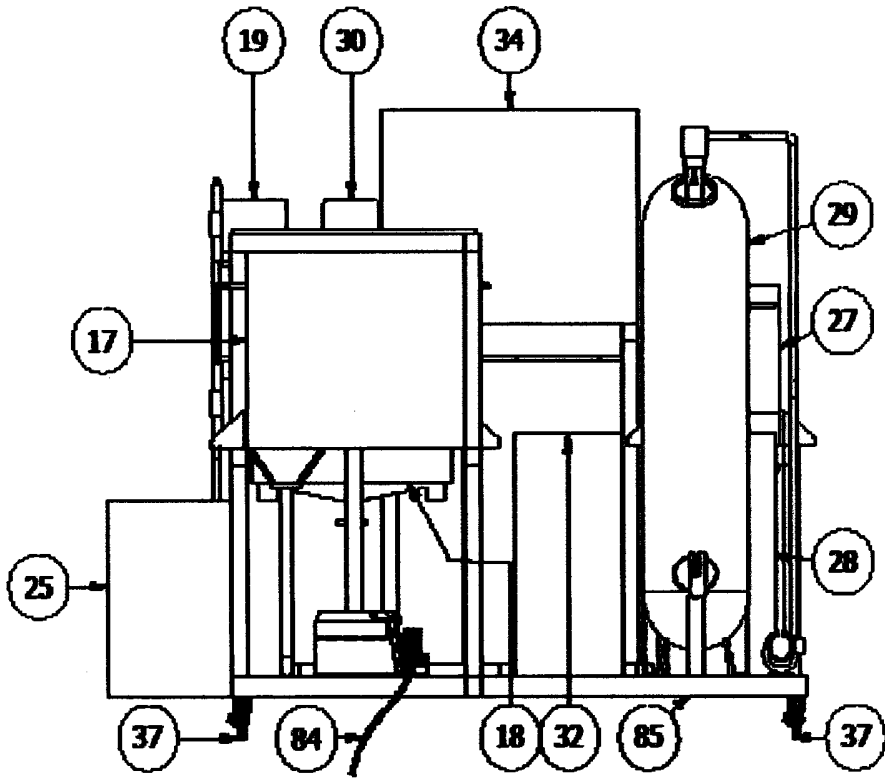
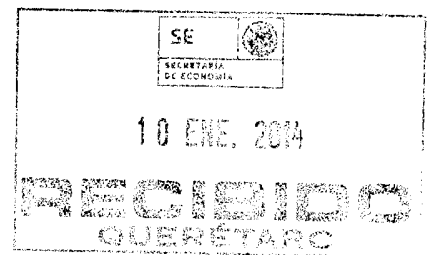


Figura 6c



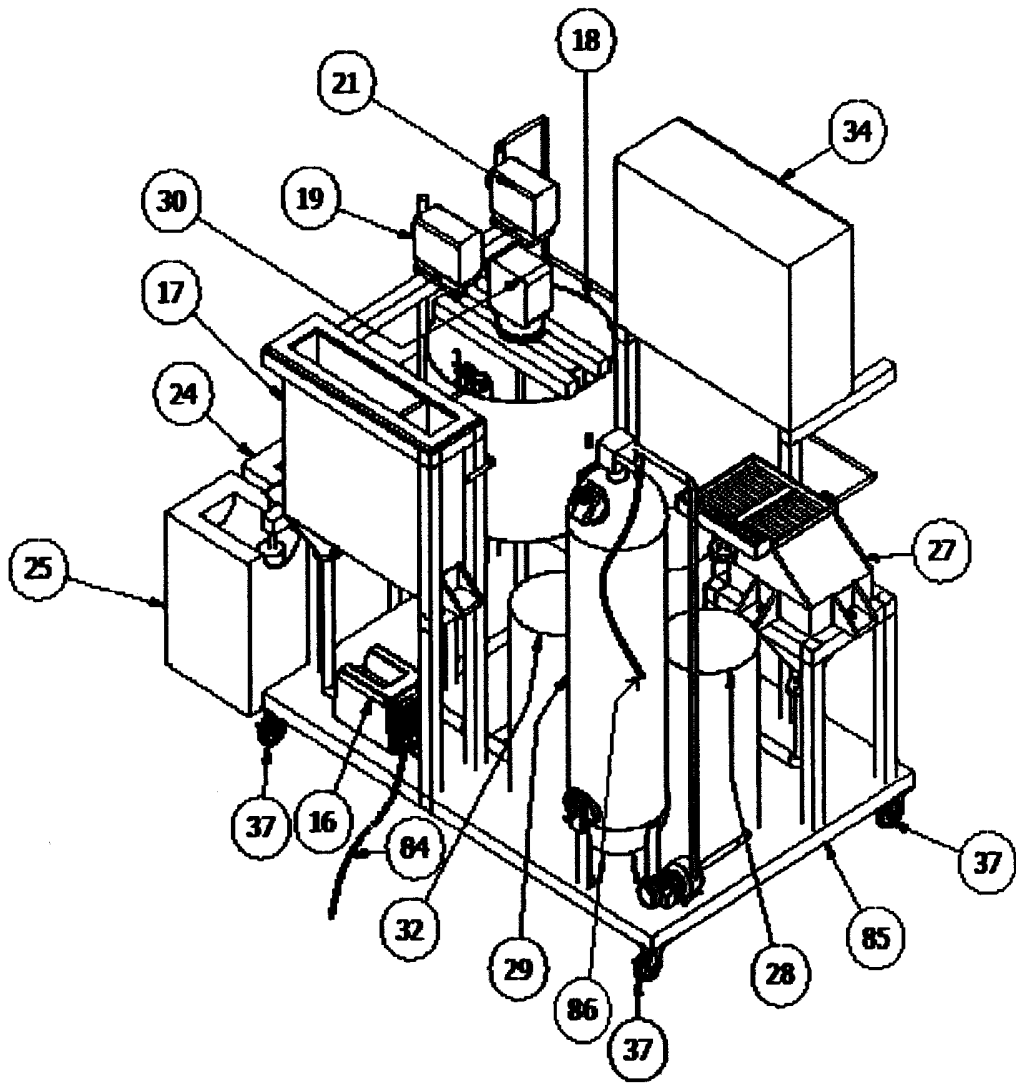


Figura 6d

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
10 ENE. 2011
RECIBIDO
GUERRERO

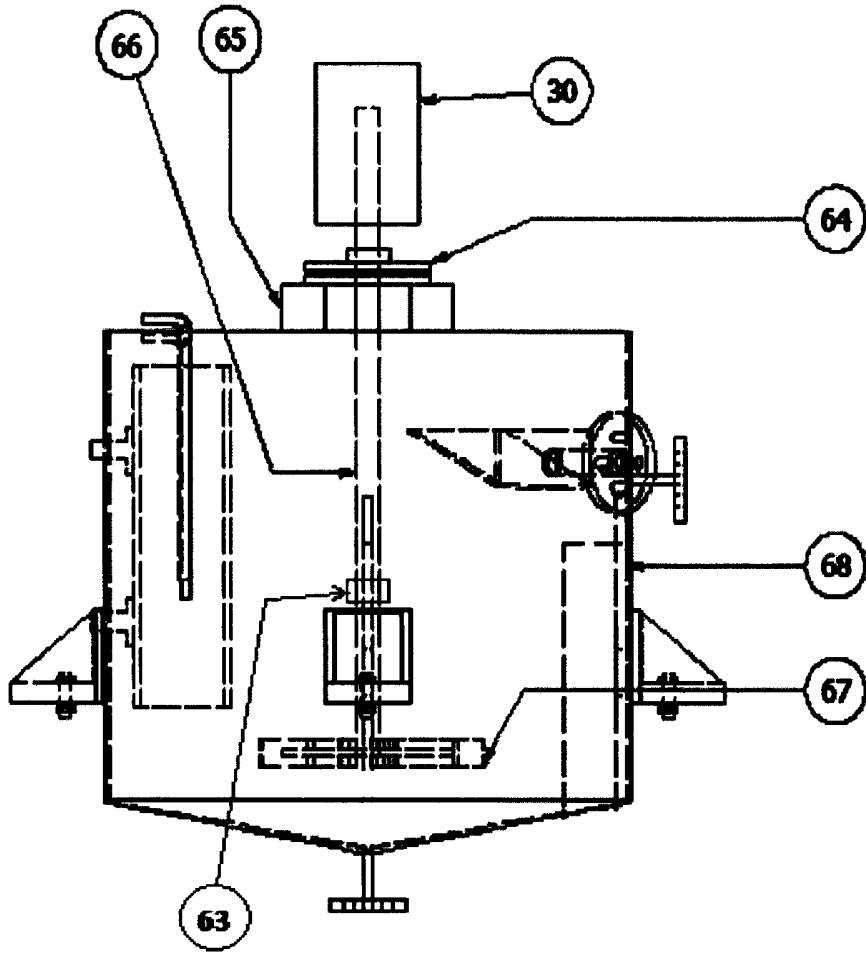


Figura 7

SE
SECRETARÍA
DE ECONOMÍA

10 FEB. 2006

RECIBIDO
QUERÉTARO

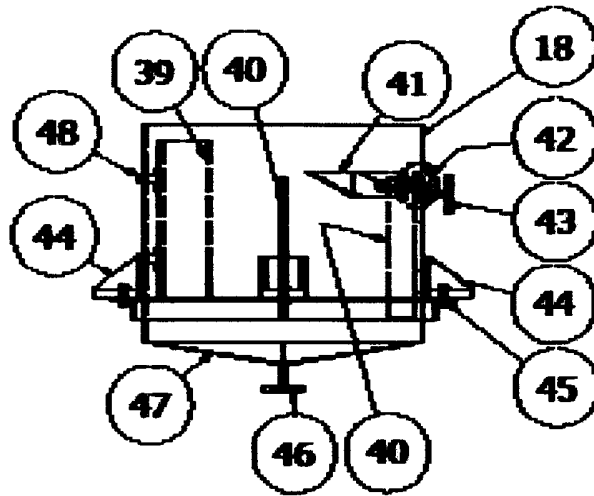


Figura 7a

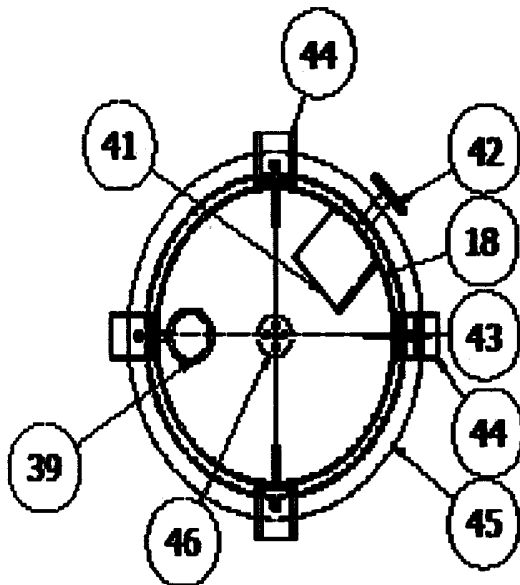


Figura 7b

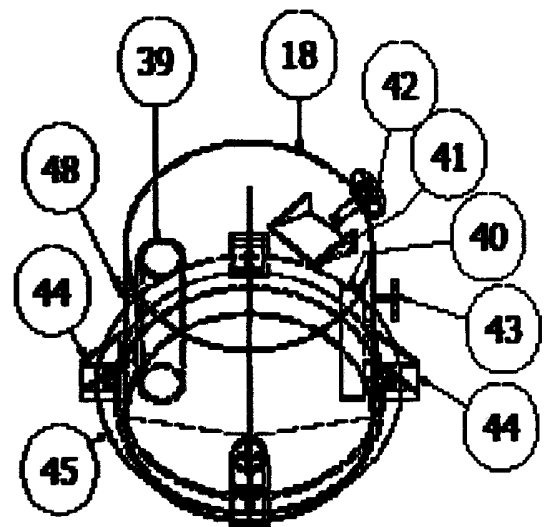


Figura 7c



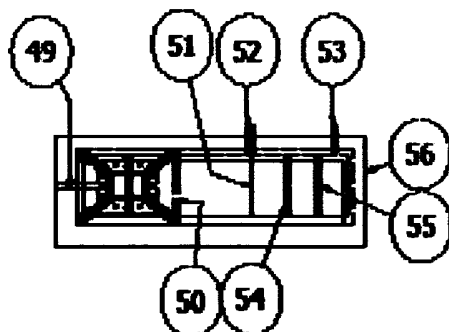


Figura 8

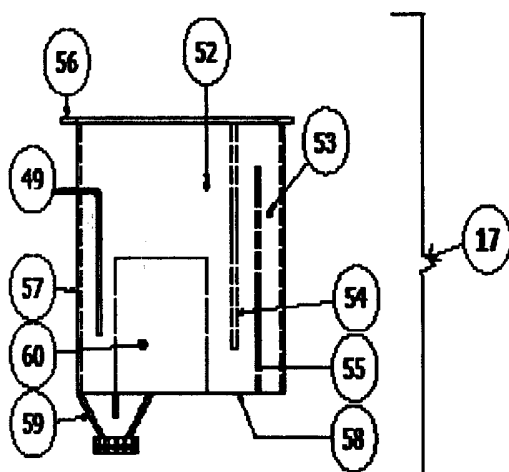


Figura 8a

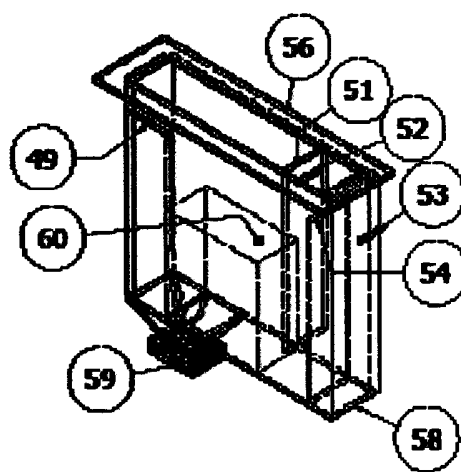
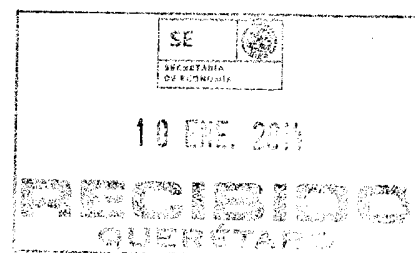


Figura 8b



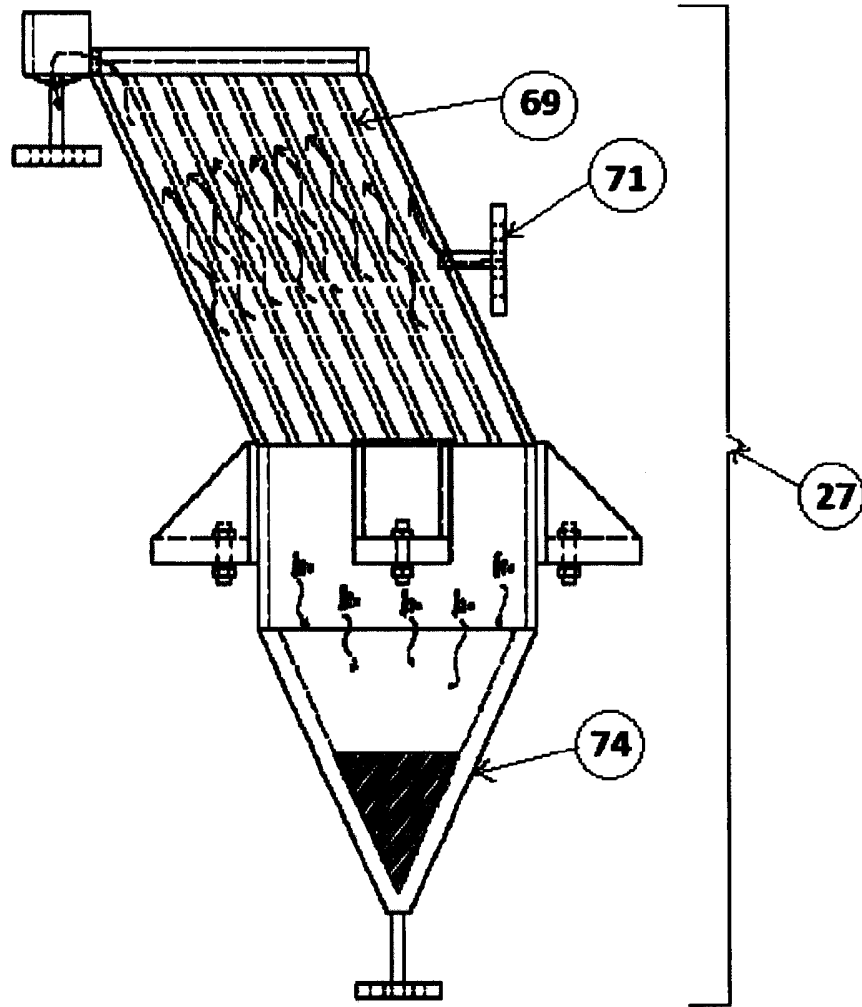


Figura 9

SE
SECRETARÍA
DE ECONOMÍA

10 ENE. 2014

RECIBIDO
GUERETARO

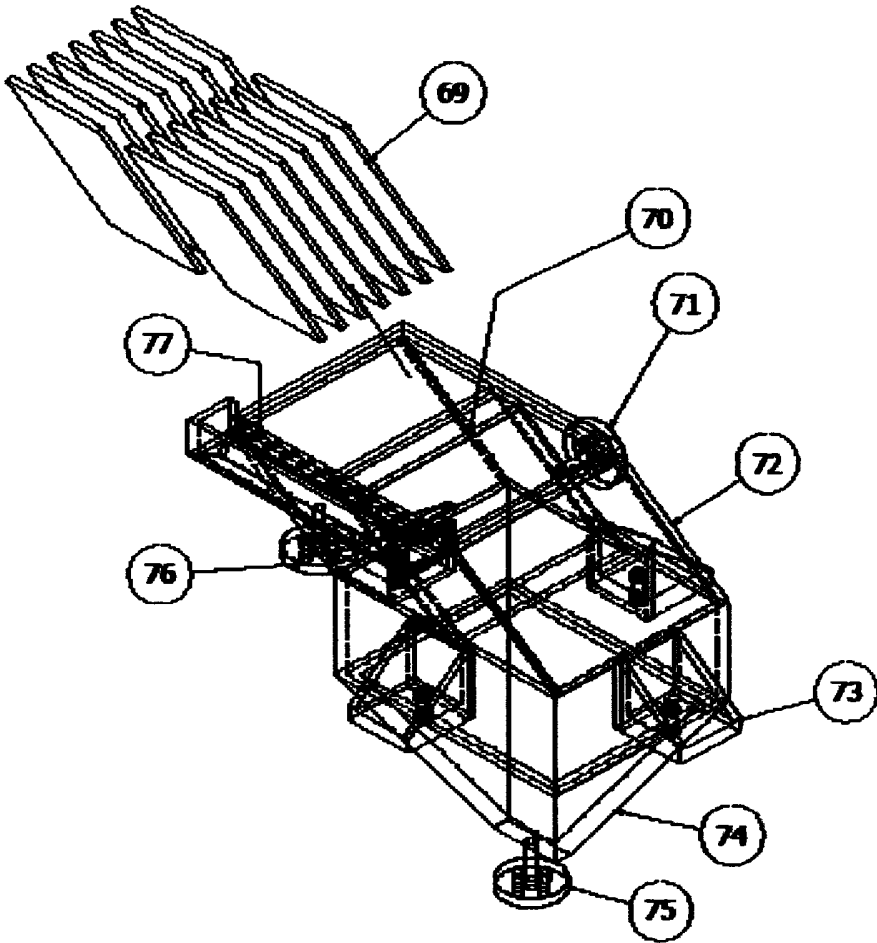
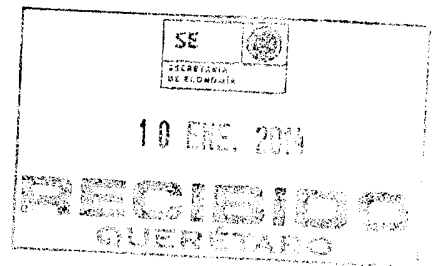


Figura 9a



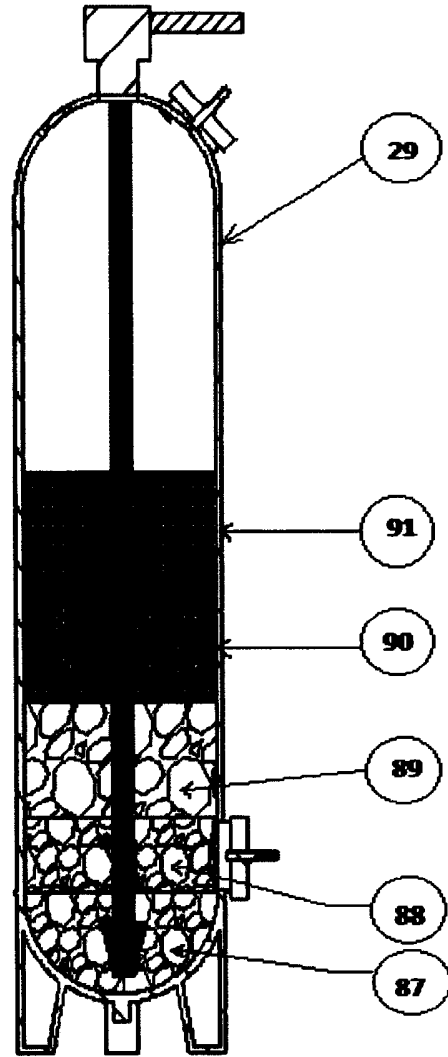
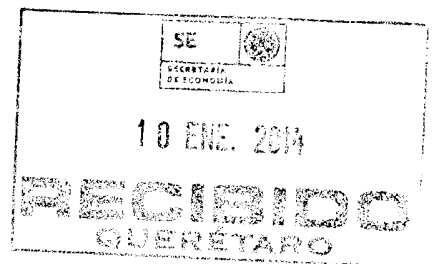


Figura 10



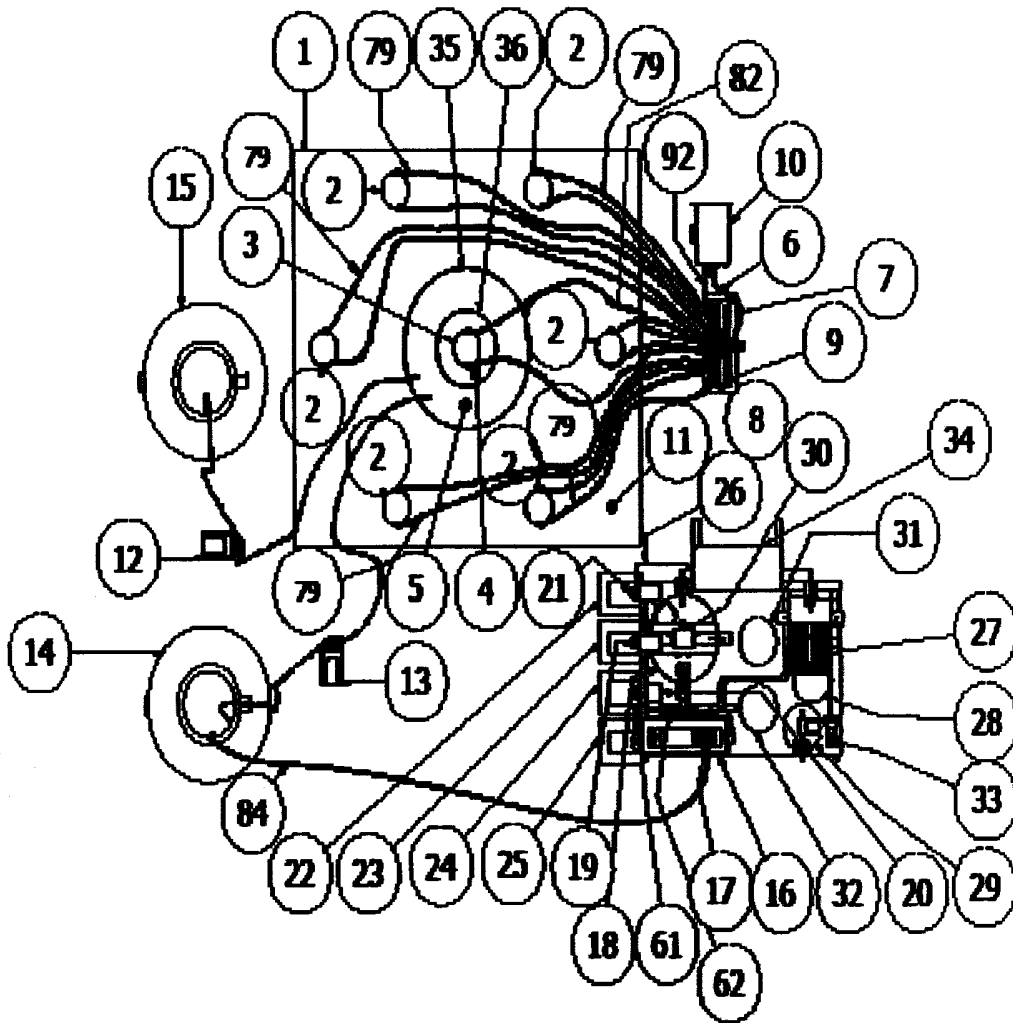
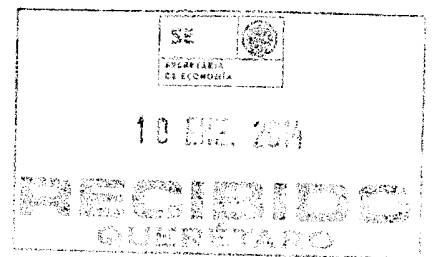


Figura 11



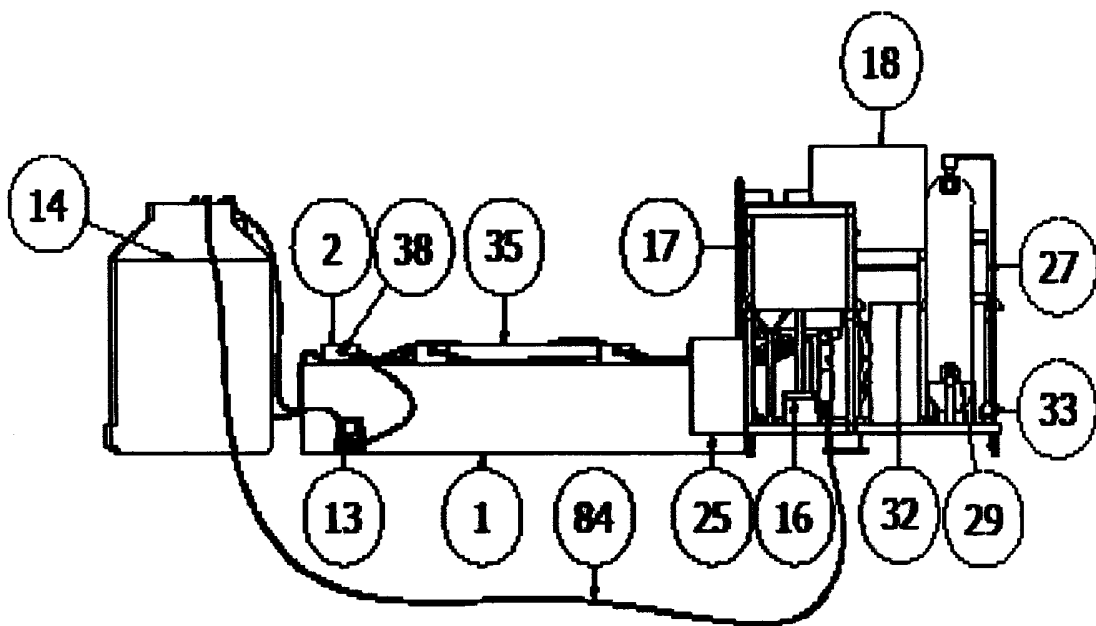
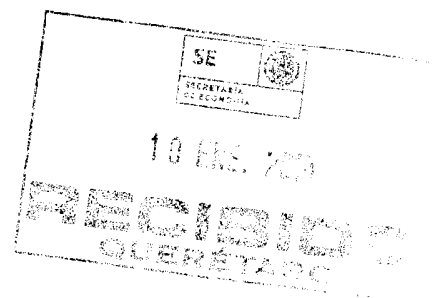


Figura 11a



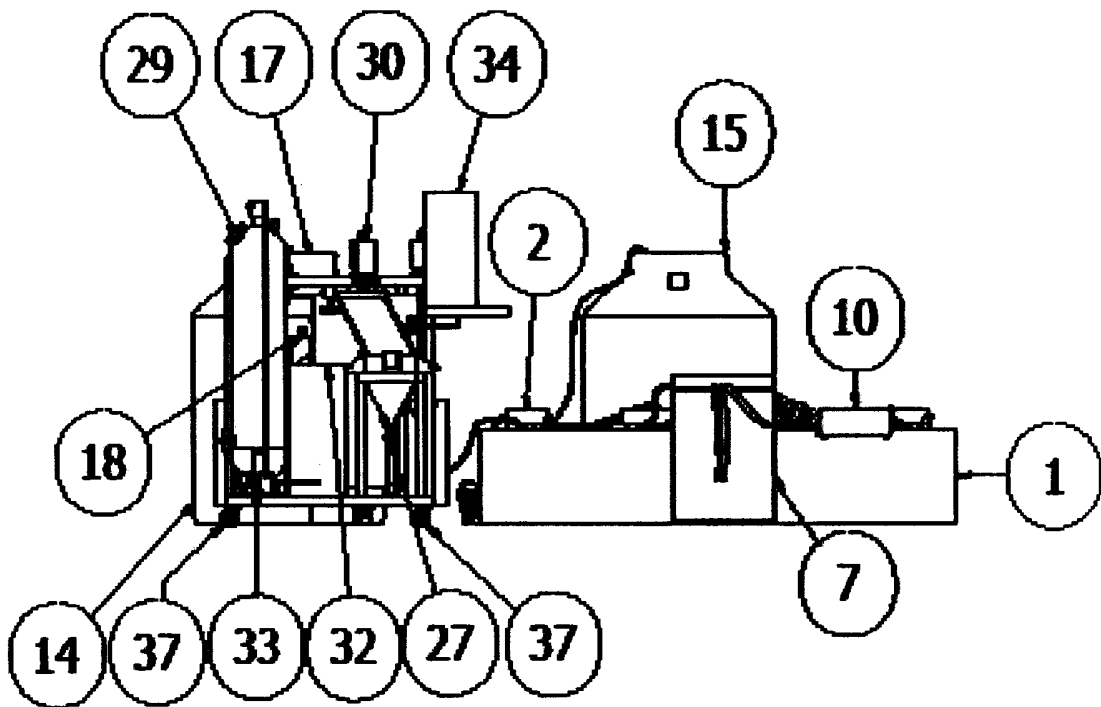
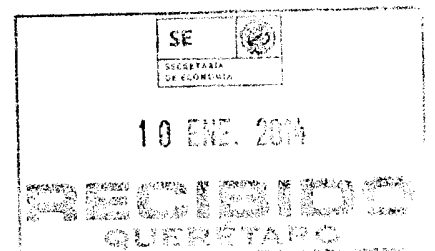


Figura 11b



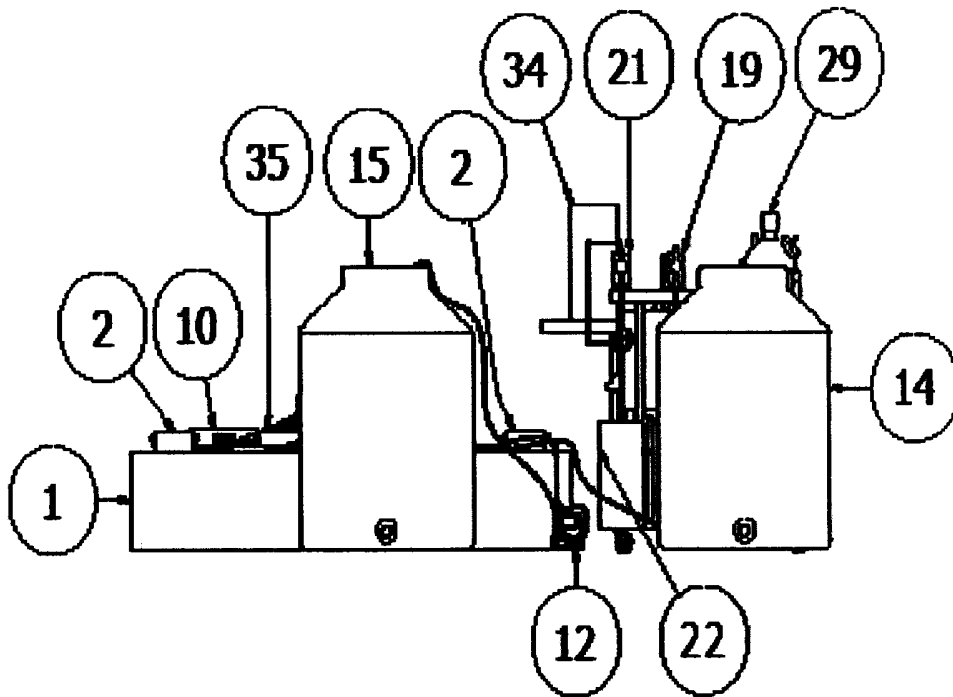
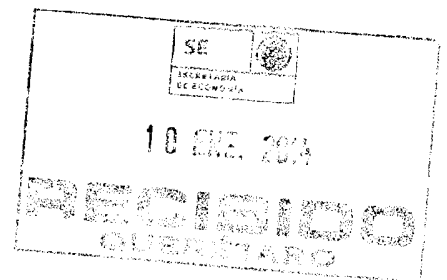


Figura 11c



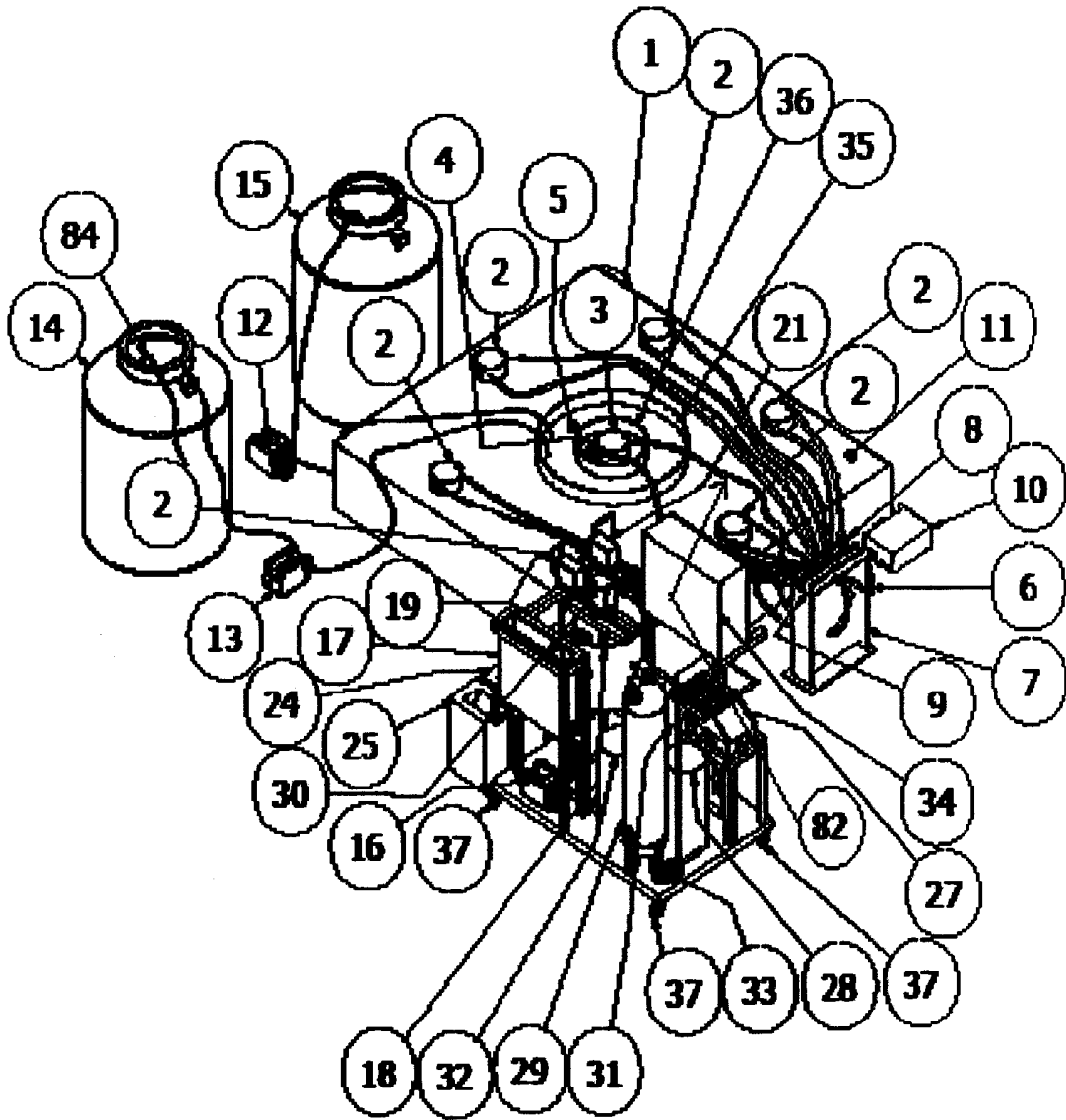


Figura 12

