

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 840**

51 Int. Cl.:

C02F 1/78 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

B09C 1/00 (2006.01)

C02F 103/06 (2006.01)

C02F 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2005 E 05723641 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1720802**

54 Título: **Oxidación de compuestos orgánicos a pH elevado**

30 Prioridad:

26.02.2004 US 547853 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.11.2013

73 Titular/es:

**FMC CORPORATION (100.0%)
1735 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA 19103, US**

72 Inventor/es:

**BLOCK, PHILIP A.;
BROWN, RICHARD A. y
ROBINSON, DAVID S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 431 840 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Oxidación de compuestos orgánicos a pH elevado

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la oxidación *in situ* y *ex situ* de compuestos orgánicos en terrenos, aguas subterráneas, agua de tratamiento y aguas residuales y, especialmente, se refiere a la oxidación *in situ* de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, plaguicidas y otros compuestos orgánicos recalcitrantes en terrenos y aguas subterráneas.

Antecedentes de la invención

- 10 La presencia de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), compuestos orgánicos semi-volátiles (SVOCs), plaguicidas, bifenilos policlorados (PBCs), hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) e hidrocarburos de petróleo total (TPHs) en terrenos bajo superficie y aguas subterráneas es un problema bien documentado y extendido en países industrializados y en vías de industrialización. Son apreciables entre estos, los compuestos orgánicos volátiles o VOCs que incluyen cualquier de al menos un compuesto químico al menos ligeramente soluble en agua de carbono con una constante de de la ley de Henry de más de 10.sup.-7 atm m.sup.3 /mol, que es tóxico o cancerígeno, capaz
15 de desplazarse a través del terreno bajo la influencia de la gravedad y servir como fuente de contaminación del agua mediante la disolución en agua pasando a través del terreno contaminado debido a su solubilidad que incluyen, pero sin limitación, disolventes clorados como tricloroetileno (TCE), cloruro de vinilo, tetracloroetileno (PCE), cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano (TCA), 1,1-dicloroetano, 1,1-dicloroeteno, tetracloruro de carbono, benceno, cloroformo, clorobenzenos y otros compuestos como dibromuro de etileno y metil-butilo terciario-éter.

- 20 En muchos casos, la descarga de VOCs contaminantes en el terreno conduce a la contaminación de acuíferos que da lugar a impactos potenciales para la salud pública y la degradación de los recursos de aguas subterráneas para un uso futuro. El tratamiento y remedio de los terrenos contaminados con VOCs y otros contaminantes orgánicos ha sido caro, requiere un tiempo considerable y, en muchos casos, son incompletos o insatisfactorios. El tratamiento y remedio de compuestos que son parcial o completamente inmiscibles con agua (es decir, líquidos de fase no acuosa
25 o NAPLs) han sido particularmente difíciles. También, el tratamiento de contaminantes orgánicos altamente solubles pero biológicamente estables como MTBE y 1,4-dioxano es también bastante difícil con las tecnologías de remedio convencionales. Esto es particularmente cierto si estos compuestos no son degradados significativamente por vía natural, ya sea química o biológicamente, en los entornos del terreno. Los NAPLs presentes en la superficie pueden ser tóxicos para seres humanos y otros organismos y pueden liberar lentamente compuestos orgánicos volátiles
30 acuosos o de fase gaseosa disueltos en las aguas residuales dando lugar a fuentes de contaminación química a largo plazo (es decir, décadas o más) de la superficie. En muchos casos, las corrientes contaminantes de aguas subterráneas bajo la superficie se pueden extender a cientos o miles de metros desde la fuente de los productos químicos dando lugar a una contaminación extendida bajo la superficie. Estos productos químicos pueden ser seguidamente transportados a las fuentes de agua potable, lagos, ríos e incluso sótanos de hogares a través de la volatilización de las aguas subterráneas.
35

- La agencia de protección del medio ambiente de los EE.UU. (USEPA) ha establecido límites máximos de concentración para diversos compuestos peligrosos. Se han puesto límites muy bajos y restringidos para agua potable en muchos compuestos orgánicos halogenados. Por ejemplo, los límites máximos de concentración para disolventes como tricloroetileno, tetracloroetileno y tetracloruro de carbono han sido establecidos a 5 .mu.g/l
40 mientras que los límites máximos de concentración para clorobenzenos, bifenilos policlorados (PCBs) y dibromuro de etileno han sido establecidos por la USEPA a 100 .mu.g/l, 0,5 .mu.g/l y 0,05 .mu.g/l, respectivamente. El cumplimiento de estos criterios de limpieza es difícil, requiere tiempo, es costoso y a menudo es prácticamente imposible usando las tecnologías existentes.

- 45 Existen muchos métodos para el remedio de los terrenos, aguas subterráneas y aguas residuales para cumplir los patrones de limpieza. Ejemplos incluyen excavar y retirar, bombear y tratar, biodegradación, rociado y extracción con vapor. Sin embargo, el cumplimiento de los patrones de limpieza restrictivos a menudo es costoso, requiere tiempo y a menudo es ineficaz para muchos compuestos que son recalcitrantes, es decir, no responden a este tratamiento.

- La oxidación química, aplicada *in situ* o *ex situ* de las superficies de una corriente residual es una propuesta para tratar contaminantes con productos químicos oxidantes fuertes, con el objetivo final de una mineralización completa
50 o la conversión en dióxido de carbono y agua. Ejemplos de oxidantes que han sido utilizados para estos fines incluyen química de Fenton (peróxido de hidrógeno activado), permanganato y ozono. Los persulfatos, en particular el persulfato de sodio, han sido sugeridos más recientemente para un uso en el remedio medioambiental a través de oxidación química.

Un aspecto clave para la capacidad de un oxidante para funcionar es su capacidad de penetrar a través de la superficie, interactuando con los compuestos diana a través de la zona completa de contaminación. Las especies oxidantes, como peróxido, ozono y radicales hidroxilo tienen tiempos de vida relativamente cortos bajo la superficie. Los radicales persulfatos sobreviven durante períodos más prolongados. Sin embargo, hay un deseo de tener especies activas vivas incluso más tiempo, disponibles para la descomposición de especies orgánicas con el fin de aumentar la zona de reacción, sin recurrir a múltiples puntos de inyección a través de la zona de contaminación.

El documento US 5849201 puede ser útil en la comprensión de la invención.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de un terreno contaminado, sedimento, lodo, arcilla, roca o similar (denominado en lo sucesivo "terreno") que contiene compuestos orgánicos volátiles, compuestos orgánicos semi-volátiles, bifenilos policlorados, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos de petróleo total y plaguicidas así como al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas (es decir, aguas encontradas bajo tierra en grietas y espacios en el terreno, arena y rocas), agua de tratamiento (es decir, agua que resulta de diversos procedimientos industriales o aguas residuales (es decir, agua que contiene residuos domésticos o industriales, a menudo denominados aguas de alcantarilla) que contienen estos compuestos.

El método de la presente invención usa una combinación de persulfato con un modificador del pH, como se define en la reivindicación 1. La combinación es introducida en el terreno o agua en cantidades, bajo condiciones y de manera que se asegure que los compuestos oxidantes son capaces de entrar en contacto y oxidar la mayor parte y, preferentemente, sustancialmente la totalidad de los compuestos orgánicos dianas en el terreno, agua subterránea, agua de tratamiento y/o agua residual, haciéndolos inocuos.

Descripción de las realizaciones preferidas

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que una amplia gama de contaminantes en un medio ambiente puede ser eficazmente reducida o retirada mediante tratamiento con una composición que comprende un persulfato y un modificador del pH capaz de mantener el pH a más de aproximadamente 10 en el entorno que está siendo tratado.

Los contaminantes susceptibles de tratamiento mediante las composiciones de la presente invención incluyen: compuestos orgánicos volátiles (VOCs); compuestos orgánicos semi-volátiles (SVOCs); bifenilos policlorados (PCBs); hidrocarburos poliaromáticos (PHHs); hidrocarburos de petróleo total (TPHs) que incluyen benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; metil-t-butil-éter (MTBE); disolventes bromados; 1,4-dioxano; aditivos de gasolina y plaguicidas (insecticidas, herbicidas, etc).

De acuerdo con el método de la presente invención, los contaminantes son tratados en un medio ambiente. Como se usa en la presente memoria descriptiva "medio ambiente" se refiere a un entorno en el que los contaminantes se encuentran que incluyen, sin limitación un terreno, roca, agua subterránea, corrientes contaminadas, agua de tratamiento, agua residual y similar.

El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo *in situ* o *ex situ*. El tratamiento *in situ* se realiza en el entorno físico en el que el (o los) contaminante(s) se encuentra(n). El tratamiento *ex situ* implica la separación del medio contaminado del lugar en que se encuentra y el tratamiento en un lugar diferente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en un sitio contaminado se realiza mediante la inyección en el terreno contaminado de una composición que comprende un persulfato y un compuesto capaz de mantener un pH de más de aproximadamente 10 en el terreno.

En una forma preferida de la invención, una composición que comprende persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y un hidróxido metálico (hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de calcio) es introducido en un terreno contaminado.

Para un tratamiento del terreno *in situ*, las velocidades de inyección deben ser escogidas basadas en las condiciones hidrogeológicas, es decir, la capacidad de solución oxidante para desplazar, mezclarse y dispersarse con el agua subterránea existente y desplazarse a través del terreno. Adicionalmente, las velocidades de inyección deben ser suficientes para satisfacer la demanda oxidante del terreno y la demanda oxidante química en un marco de tiempo real. La cuidadosa evaluación de los parámetros del sitio es crucial. Es bien conocido que la permeabilidad del terreno puede cambiar rápidamente en función tanto de la profundidad como de la dimensión lateral. Por lo tanto, las ubicaciones de pozos de inyección son también específicas para el sitio. La aplicación apropiada de cualquier tecnología de remedio depende de los conocimientos de las condiciones bajo la superficie tanto químicas como físicas, y este procedimiento no es diferente a ese respecto.

Puede ser usado cualquier compuesto de persulfato soluble en agua en fase sólida incluidos monopersulfatos y dipersulfatos. Los dipersulfatos son preferidos porque son baratos y sobreviven durante grandes períodos en el terreno saturado de aguas residuales bajo condiciones típicas del sitio.

5 El dipersulfato más preferido es persulfato de sodio ya que tiene la mayor solubilidad en agua y es menos caro. Sin embargo, genera sodio y sulfato tras la reducción, los cuales son ambos relativamente benignos desde una perspectiva medioambiental y sanitaria. El persulfato de potasio y el persulfato de amonio son ejemplos de otros persulfatos que pueden ser usados. Sin embargo, el persulfato de potasio es de un orden de magnitud menos soluble en agua que el persulfato de sodio; y el persulfato de amonio es incluso menos deseable ya que se puede descomponer en sus constituyentes que son preocupaciones sanitarias potenciales.

10 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, los compuestos orgánicos son oxidados poniendo en contacto en compuesto orgánico con una composición que consiste esencialmente en (a) un persulfato y (b) un modificador del pH, es decir, cualquier compuesto que sea capaz de mantener el pH a más de aproximadamente 10 en su entorno previsto. La cantidad de modificador del pH que necesita ser añadida es la cantidad que sea suficiente para mantener el pH en al menos 10 durante el transcurso de la descomposición contaminante por el persulfato.

15 Esta metodología de modificación del pH puede ser usada también *ex situ* para tratar cantidades de terreno contaminado que han sido retiradas de la tierra.

Según otro aspecto de la presente invención, bajo condiciones en las que están presentes cationes metálicos en el terreno o agua contaminados, la composición de persulfato y modificador del pH puede ser introducida en el terreno contaminado para separar los compuestos dianas. Los cationes metálicos actúan catalíticamente para descomponer el persulfato para formar radicales libres de sulfato, que oxidan los VOCs dianas. En otra realización de la invención, los catalizadores, como los complejos de metales y metales quelados, pueden ser añadidos también combinación, de forma secuencial o en etapas secuenciales múltiples para la adición del modificador del pH, la adición del persulfato o la adición de una combinación del modificador del pH y el persulfato.

20 Los catalizadores que pueden ser usados para mejorar los efectos del persulfato/peróxido de hidrógeno incluyen metales de transición divalentes y trivalentes como Fe (II), Fe (III), Cu(II), Mn (II) y Zn (II). El metal puede ser añadido en a forma de una sal o un quelato. Los quelantes preferidos que pueden ser usados incluyen ácido etilendiamino-tetraacético, ácido cítrico, fosfato, fosfonatos, glucoheptanoatos, aminocarboxilatos, poliacrilatos, catecol y ácido nitroacético.

25 Como otro aspecto de la presente invención, la composición de persulfato y modificador del pH puede ser introducida en el terreno seguida de un calentamiento del terreno para activar los radicales de persulfato. Análogamente, la composición de persulfato y modificador del pH puede ser introducida en el terreno que ya ha sido precalentado para la activación de los radicales libres de persulfato.

30 El material exacto empleado como modificador del pH no es crítico en la medida en que el material sea capaz de mantener un pH de al menos 10 en el entorno que esté siendo tratado. Además de hidróxido de potasio y sodio, ejemplos de otros modificadores del pH que pueden ser usados incluyen compuestos de fosfatos de tripolifosfato de sodio y compuestos de carbonato como sosa cáustica. El persulfato y modificador del pH si son compatibles uno con otro, pueden ser mezclados conjuntamente y trasladados o almacenados antes de ser combinados con agua en el mismo recipiente antes de la inyección. Sin embargo, es posible también combinar los dos ingredientes para preparar la composición en el lugar. Alternativamente, el persulfato y el modificador del pH pueden ser inyectados secuencialmente en el sitio y la composición formada *in situ*. La cantidad de modificador del pH debe ser suficiente para mantener un pH de al menos aproximadamente 10, teniendo en cuenta la formación de ácido sulfúrico a partir de la descomposición del persulfato y cualesquiera efectos originados por el pH del terreno.

35 Es preferido que esté presente suficiente persulfato para satisfacer sustancialmente toda la demanda de oxidante del terreno y para destruir los compuestos dianas hasta niveles aceptables o tan cercanos a los mismos como sea posible, y que esté presente suficiente modificador del pH para mantener un pH de al menos aproximadamente 10.

Dependiendo del tipo de terreno, compuestos dianas y otra demanda oxidante por el lugar, la concentración de persulfato usado en la presente invención puede variar de 0,5 g/l a más de 250 mil mg/ml. Las concentraciones preferidas son una función de las características del terreno, que incluyen las demandas de oxidante específicas del lugar. Las condiciones hidrogeológicas determinan la velocidad de movimiento de los productos químicos a través del terreno y esas condiciones deben ser consideradas conjuntamente con la química del terreno para comprender el modo de realizar mejor la inyección. Las técnicas para hacer estas determinaciones y realizar las inyecciones son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, los pozos o perforaciones pueden ser perforados en diversos lugares y alrededor del sitio que se sospecha contaminado para determinar, tan próximamente como sea posible, dónde está ubicada la contaminación. Pueden ser retiradas muestras del núcleo, teniendo cuidado de proteger las muestras de la oxidación atmosférica.

Las muestras pueden ser seguidamente usadas para determinar la demanda oxidante del terreno y la demanda oxidante química (por ejemplo, VOC) y la estabilidad oxidante existente bajo la superficie. Los compuestos químicos precisos en el terreno y su concentración pueden ser determinados. Puede ser recogida agua residual contaminada. Los oxidantes pueden ser añadidos al agua subterránea recogida durante los experimentos de capacidad de tratamiento en laboratorio para determinar los compuestos que son destruidos, en que orden o hasta que grado, en las aguas residuales. Seguidamente, puede ser determinado si los mismos oxidantes son capaces de destruir esos productos químicos en el entorno del terreno.

Un método para calcular la cantidad preferida de persulfato que va a ser usado por peso unitario de terreno (para un volumen identificado de terreno en el sitio) es determinar en primer lugar la cantidad mínima de persulfato necesaria para satisfacer completamente la demanda oxidante del terreno por peso unitario de terreno sin contaminar. Una muestra de terreno sin contaminar a partir del volumen identificado de terreno es seguidamente tratada con una cantidad predeterminada (por peso unitario) de persulfato; y seguidamente se determina la cantidad mínima de persulfato requerido para eliminar los compuestos orgánicos en esa muestra tratada. La estequiometría de la reacción química determina las relaciones de peso/peso y, por tanto, la cantidad total requerida para conseguir el resultado deseado. En la actualidad, la cantidad de persulfato inyectado en diversos lugares en un sitio contaminado único variará dependiendo de lo que se aprenda a partir de las muestras del núcleo y otras técnicas para trazar gráficamente lo que se cree que son las condiciones bajo la superficie.

El objetivo es que la concentración de persulfato en la solución inyectada sea suficientemente justa para dar lugar a la reacción del persulfato que se desplaza frontalmente a través de la zona de contaminación que requiere tratamiento en una cantidad suficiente para oxidar los contaminantes presentes. (la zona de terreno saturada es la zona de terreno que se sitúa por debajo de la capa freática y está completamente saturada. Esta es la zona en la que existen y fluyen agua subterráneas). En ciertas zonas de terrenos saturados, en las que la velocidad natural de las aguas residuales es demasiado baja para los fines de tratamiento en un cierto marco de tiempo, la velocidad de las aguas subterráneas puede ser aumentada aumentando el caudal de la solución inyectada o la instalación de pozos de extracción de aguas subterráneas para dirigir el flujo de la solución de persulfato inyectado. Ciertos terrenos que van a ser tratados pueden estar en una zona no saturada y el método de inyección de persulfato puede estar basado en la infiltración o goteo de la solución de persulfato bajo la superficie para proporcionar un contacto suficiente de los terrenos con los productos químicos inyectados. Ciertos terrenos y condiciones requerirán grandes cantidades de persulfato para destruir la demanda oxidante del terreno, mientras que otros terrenos o condiciones puede que no. Por ejemplo, los terrenos arenosos que tienen un tamaño de granos grande pueden tener un área superficial muy pequeña, muy pocos compuestos oxidables y, por lo tanto, una demanda oxidante del terreno muy pequeña. Por otra parte, los terrenos fangosos o arcillosos, que pueden ser de grano muy fino, tendrían un área superficial grande por volumen unitario. Probablemente contienen también cantidades mayores de compuestos oxidables y, por tanto, tienen una demanda global más elevada de oxidante del terreno.

Además de las aplicaciones *in situ*, el procedimiento puede ser empleado también *ex situ*. Además del terreno, puede ser usado para tratar lodos, arenas, alquitranes, aguas subterráneas, aguas residuales, aguas de tratamiento, aguas industriales o muchos otros entornos en los que se encuentran contaminantes susceptibles de oxidación.

Con el fin de describir la invención más en detalle, se exponen los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Destrucción de compuestos comunes altamente recalcitrantes

Los etanos clorados y metanos clorados son contaminantes que se conoce que son muy difíciles de destruir, la activación alcalina de persulfato de sodio fue ensayada como un medio para descomponer eficazmente estos compuestos recalcitrantes. El estudio utilizó recipientes de muestra para análisis orgánico de volátiles (VOA) de vidrio ámbar. Los recipientes VOA se rellenaron con agua y cantidades medidas de 1,1,1-tricloroetano (1,1,1-TCA), 1,1,2-tricloroetano (1,1,2-TCA), 1,2-dicloroetano (1,2-DCA), 1,1-dicloroetano (1,1-DCA), tetracloruro de carbono, cloruro de metileno y cloruro de vinilo. Se añadió persulfato de sodio a una concentración de 25 g/l y se añadió hidróxido de potasio (KOH) para conseguir una relación en moles de 0,5 de KOH respecto a persulfato (dando lugar a un pH en el día 14 = 10,5) o una relación en moles de 0,8 (dando lugar a un pH en el día 14 = 13). Se incluyeron testigos que no contenían persulfato ni KOH. Se mantuvo un espacio elevado cero durante el estudio para asegurar que los contaminantes no estaban experimentando volatilización.

Las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente durante un período de catorce días. En este tiempo, las muestras fueron analizadas a través de GC-MS en cuanto a la concentración de contaminantes. Se hizo una comparación con las muestras testigos. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los resultados demuestran que la adición de persulfato alcalino reduce la mayoría de los compuestos recalcitrantes hasta niveles no detectados, con la excepción de 1,1,1-TCA, en el que se observó una reducción de 82% en comparación con el testigo.

Tabla 1

Destrucción de compuestos recalcitrantes con persulfato alcalino - resultados de 14 días			
µg/l	Testigo Día 14	KOH: persulfato 0,5 mol	KOH: persulfato 0,8 mol
1,1,1-TCA	19,000	14,400	3,400
1,1,2-TCA	25,000	ND	ND
1,2-DCA	22,000	ND	ND
1,1-DCA	17,000	1,600	ND
Tetracloruro de carbono	18,000	ND	ND
Cloruro de metileno	20,000	ND	ND
Cloruro de vinilo	195	ND	ND
ND - no detectado			

Ejemplo 2

Tratamiento de tetracloruro de carbono y cloroformo

- 5 Se utilizaron viales de VOA ámbar y se rellenaron con agua que contenía 250 mg/l de tetracloruro de carbono y 50 mg/l de cloroformo. Los viales se llenaron para asegurar un espacio elevado cero con el fin de evitar la volatilización de las especies contaminantes. Se añadió persulfato de sodio a una concentración de 22 g/l y se añadió hidróxido de sodio para mantener un pH entre 11 y 12. Se prepararon muestras testigos en las que solo se añadió hidróxido de sodio para mantener un pH entre 11 y 12 pero sin persulfato de sodio.
- 10 Las muestras fueron rotas y analizadas en cuanto a la concentración de contaminantes a través de GC/MS después de 3, 9, 19 y 47 días. Los datos se muestran en la Tabla 2.

A partir de estos resultados, se muestra que se destruye más de un 99% de tetracloruro de carbono por el persulfato alcalino. El cloroformo está también significativamente disminuido con la combinación incluso si se compara con la disminución conseguida con hidróxido de sodio solo debido a la hidrólisis alcalina del cloroformo.

Tabla 2

	Resultados de 3 días			Resultados de 9 días			Resultados de 19 días			Resultados de 47 días		
	Tet. de carbono	Cloroformo	Persulfato	pH	Tet. de carbono	Cloroformo	Persulfato	pH	Tet. de carbono	Persulfato	pH	Tet. de carbono
0 g/l de persulfato	mg/l 160	mg/l 45,2	mg/l NA	s.u 11,85	mg/l 193	mg/l 34,4	mg/l NA	s.u 11,90	mg/l 200	mg/l NA	s.u 12,11	mg/l 207
22 g/l de persulfato	124	29,6	18,461	11,52	98,6	19,7	17,200	11,46	47,6	11,700	11,29	0,051
												5,18

Ensayo en mezclas en terreno/agua

Se usó agua desionizada (DI) para este estudio. El terreno utilizado fue "fill sand" [Nimbus Landscaping Materials, Rancho Cordova, CA], con aproximadamente 85% de la arena con < malla 30 (600 micrómetros). El terreno contenía 3,7 g/kg de carbono orgánico total (TOC y 17 g/kg de hierro.

- 5 Las muestras, que contenían 300 ml de agua DI y 150 g de terreno se prepararon en 500 ml de botellas de boca ancha de vidrio ámbar. Cada botella fue salpicada con una parte alícuota de 500 µl de solución madre de metanol usando una jeringuilla de vidrio hermética a los gases. La solución madre contenía MTBE (metil-terc-butil-éter), CT (tetracloruro de carbono, TCA (1,1,1-tricloroetano), TCE (tricloroetano) y benceno, de forma que la concentración inicial de cada uno de los contaminantes en la botella del reactor era de aproximadamente 20 mg/l. Seguidamente
- 10 las botellas se taparon y se colocaron en una mesa agitadora durante tres semanas para equilibrarlas.

Después de que las muestras alcanzaron el equilibrio, se salpicó persulfato y KOH en ellas a una concentración de 5 g/l de persulfato y 0,01 mol/l de KOH. Se volvió a salpicar KOH después de tres días, con el fin de mantener un pH por encima de 11. Se añadió suficiente agua desionizada para obtener un volumen total en el recipiente de 350 ml.

- 15 Periódicamente, una réplica de cada una de las series se tomó de forma destructiva. Se sedimentaron rápidamente aproximadamente 200 ml de la mezcla de terreno-agua en un tubo de centrifugadora de 225 ml y seguidamente se centrifugó a 4400 rpm durante 5 minutos. Seguidamente una parte de la parte acuosa fue sometida a decantación en viales de análisis de orgánicos volátiles (VOA) conservados con HCl a través del método EPA Method 8260B. Después de la sedimentación, el terreno fue rápidamente transferido a un recipiente de 113,6 ml, que fue analizado
- 20 a través del dispositivo EPA Method 8260B después de una extracción con metanol. La concentración (C_{hs}) del contaminante en el espacio elevado del vial se calculó a partir de la concentración de la fase acuosa medida y la constante de Henry. El volumen del espacio elevado se determinó marcando la altura de la mezcla de terreno-agua en el recipiente y tomando seguidamente muestras, midiendo el volumen de agua necesario para rellenar el recipiente hasta la parte superior desde la marca de nivel. Los resultados del estudio se pueden encontrar en la Tabla 3.

- 25 Tabla 3

MTBE			
Tiempo (días)	Testigo	Persulfato solamente	Activación KOH
0	14.600	14.600	14.600
1	14.000	16.000	14.000
3	14.000	16.000	13.000
8	14.000	14.000	15.000
24	14.000	13.000	6.700
24 (terreno)	2.200	1.900	960
1,1,1-Tricloroetano			
Tiempo (días)	Testigo	Persulfato solamente	Activación KOH
0	8.600	8.600	8.600
1	3.500	7.600	4.100
3	4.800	8.200	7.500
8	2.400	2.900	3.500
24	2.700	6.600	93
24 (terreno)	290	670	<20
Tetracloruro de carbono			
Tiempo (días)	testigo	Persulfato solamente	Activación KOH
0	5.800	5.800	5.800
1	1.800	4.700	2.200
3	2.700	5.100	4.400
8	1.300	1.400	1.500
24	1.100	3.600	< 20
24 (terreno)	130	370	< 20
Benceno			
Tiempo (días)	testigo	Persulfato solamente	Activación KOH
0	9.400	9.400	9.400
1	6.400	4.000	3.300

MTBE			
Tiempo (días)	Testigo	Persulfato solamente	Activación KOH
3	8.100	5.900	5.900
8	5.400	1.400	2.500
24	7.300	100	19
24 (terreno)	1.000	17	< 5
Tricloroetano			
Tiempo (días)	testigo	Persulfato solamente	Activación KOH
0	8.600	8.600	8.600
1	4.500	4.700	3.300
3	5.900	6.100	5.700
8	3.100	1.500	2.100
24	4.600	440	44
24 (terreno)	690	89	< 20

Los resultados demuestran que el persulfato activado alcalino disminuyó significativamente la concentración de todos los contaminantes en las fases tanto acuosa como de terreno en comparación con el testigo sin persulfato.

Ejemplo 4

- 5 Se generaron muestras añadiendo los contaminantes citados en la Tabla, con persulfato de sodio e hidróxido de potasio (KOH) a agua destilada en una botella VOA de 40 ml. Las concentraciones de los contaminantes se ajustaron de forma que sus concentraciones iniciales fueran de aproximadamente 10-20 mg/l (véase la Tabla). El persulfato de sodio fue dosificado de forma que su concentración fue de 25 mg/l y se dosificó KOH para proporcionar una relación en moles de KOH a persulfato en el intervalo de 0,2, 0,38, 0,5 o 0,8. Una relación en moles de 0,38 de KOH: persulfato generó un pH de 11,5 después de 7 días y 10,5 después de 14 días.
- 10 El estudio se realizó con espacio elevado cero. Los recipientes VOA fueron tapados y se colocaron en una caja hermética y se mantuvieron en una tabla agitadora durante 7 días. Al final de los 7 días, los recipientes se rompieron y las muestras fueron analizadas en cuanto a la concentración de contaminantes mediante GC-MS. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

15

Contaminante µg/l	T = 0	T = 7 días					
		Testigo sin persulfato no KOH	Persulfato solamente	KOH: persulfato 0,2 pH = 4,3	KOH: persulfato 0,38 pH = 11,5	KOH: persulfato 0,5 pH = 11,5	KOH: persulfato 0,8 pH = 12,2
Percloroetileno	16.636	10.010	7.827	4.255	1.803	1.607	3.040
Tricloroetileno	23.024	13.830	7.970	2.445	370	196	554
1,1- dicloroeteno	20.728	13.996	2.082	700	0	398	432
Cis-1,2- dicloroeteno	20.728	13.620	7.645	3.634	404	332	1161
Trans-1,2- dicloroeteno	4.296	3.088	1.055	778	0	44	145
1,1,1- tricloroetano	23.468	16.596	12.929	21.119	14.090	14.377	11.688
1,1,2- tricloroetano	29.158	17.402	11.182	173	0	144	23
1,1- dicloroetano	27.252	13.369	16.753	18.108	4266	923	335
1,2- dicloroetano	19.936	13.137	13.316	14.558	7184	490	186
Tetracloruro de carbono	22.834	16.218	13.044	7.944	0	63	3
Cloruro de metileno	21.546	13.718	13.241	15.298	4.670	721	234
Benceno	24.544	13.206	5.971	527	0	225	728
Tolueno	23.878	13.970	2.443	95	0	0	30
Etil-benceno	20.572	10.081	4.100	727	0	28	30
m,o-xileno	17.338	11.225	2.404	574	0	0	28

Contaminante µg/l	T = 0	T = 7 días					
		Testigo sin persulfato no KOH	Persulfato solamente	KOH: persulfato 0,2 pH = 4,3	KOH: persulfato 0,38 pH = 11,5	KOH: persulfato 0,5 pH = 11,5	KOH: persulfato 0,8 pH = 12,2
Clorobenceno	15.308	8.655	461	710	119	208	446
1,2- diclorobenceno	17.408	9.938	7.827	6.456	410	1010	1056
1,3- diclorobenceno	14.468	8.798	11.913	6.761	236	727	738
1,2,4- triclorobenceno	8.192	6.081	10.977	11.499	490	2959	1292
Metil-terc-butil- éter	20.754	10.788	13.316	10.106	4.759	934	503
1,4-dioxano	-	25.470	18.340	19.340	1.021	0	0
Metil-isobutil- cetona	36.302	20.090	10.519	15.570	1.015	148	82

A partir de estos resultados, se puede observar que a relaciones en moles de KOH a persulfato de sodio por encima de 0,38, se pueden conseguir reducciones significativas en una amplia gama de contaminantes que incluyen etenos clorados, etanos clorados, metanos clorados, bencenos clorados, BTEX y oxigenatos. Los resultados a una relación en moles de 0,2 KOH: persulfato (pH de 4,3) se muestran también para comparación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para oxidar un compuesto orgánico, que comprende poner en contacto el compuesto orgánico con una composición que consiste esencialmente en un persulfato y opcionalmente un catalizador y un modificador del pH que es capaz de mantener un pH de al menos 10 en el entorno que está siendo tratado.
- 5 2. Un método según la reivindicación 1, en el que el compuesto orgánico está presente en un terreno, lodo, sedimento, lecho rocoso, aguas subterráneas, aguas de tratamiento o aguas residuales.
3. Un método según la reivindicación 1, en el que el compuesto orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos orgánicos volátiles, compuestos orgánicos semi-volátiles, disolventes no halogenados y halogenados, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos de petróleo total, bifenilos policlorados, bencenos clorados, aditivos de gasolina y plaguicidas.
- 10 4. Un método según la reivindicación 1, en el que el persulfato es un dipersulfato.
5. Un método según la reivindicación 4, en el que el dipersulfato se selecciona entre persulfato de sodio, potasio o amonio o una combinación de los mismos.
6. El método según la reivindicación 1, en el que el persulfato es un monopersulfato.
- 15 7. Un método según la reivindicación 6, en el que el monopersulfato se selecciona entre monopersulfato de sodio y potasio.
8. Un método según la reivindicación 1, en el que el persulfato es una combinación de un dipersulfato y un monopersulfato.
9. Un método según la reivindicación 8, en el que el modificador del pH es un hidróxido metálico o tripolifosfato de sodio.
- 20 10. Un método según la reivindicación 1, en el que el modificador del pH es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio.
11. El método según la reivindicación 1, en el que la composición es introducida en el terreno en cantidades suficientes y bajo condiciones para oxidar sustancialmente todos los compuestos orgánicos volátiles en el terreno.
- 25 12. Un método según la reivindicación 11, en el que la composición es introducida en el terreno *in situ*.
13. El método según la reivindicación 11, en el que el persulfato es añadido conjuntamente con un modificador del pH, de forma secuencial con el modificador de pH o en etapas de adición múltiples o secuenciales con el modificador del pH.
14. El método según la reivindicación 12, en el que el terreno es calentado a una temperatura hasta 99°C.
- 30 15. El método según la reivindicación 1, en el que la composición incluye adicionalmente un catalizador.
16. El método según la reivindicación 15, en el que el catalizador consiste en un metal de transición divalente o trivalente.
17. El método según la reivindicación 15, en el que el catalizador consiste en un metal de transición divalente o trivalente en combinación con un agente quelante.
- 35 18. El método según la reivindicación 11, en el que la composición es introducida en el terreno *ex situ*.