(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 687 753**

(51) Int. CI.:

B09C 1/08 (2006.01)
B09C 1/00 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
A62D 3/38 (2007.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2004 PCT/US2004/024274**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2005 WO05012181**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2004 E 04779363 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 1667935**

(54) Título: **Tratamiento de contaminantes medioambientales**

(30) Prioridad:

29.07.2003 US 491007 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2018

(73) Titular/es:

PEROXYCHEM LLC (100.0%)
One Commerce Square, Suite 3200, 2005 Market Street
Philadelphia PA 19103, US

(72) Inventor/es:

SETHI, DALBIR, S.;
SESSA, FRANK, C.;
KINSMAN, LAWRENCE, J. y
BLOCK, PHILIP, A.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Tratamiento de contaminantes medioambientales

Campo de la invención

La presente descripción hace referencia oxidación in situ de compuestos orgánicos en suelos, agua subterránea, agua de proceso y agua residual, y hace referencia especialmente a la oxidación in situ de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, pesticidas y otros compuestos orgánicos recalcitrantes en suelos y agua subterránea.

Antecedentes de la invención

La presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV), compuestos orgánicos semi-volátiles (COSV), pesticidas, ifenilos policlorados (PCBs), hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) e hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en suelos subsuperficiales y agua subterránea es un problema extenso y bien documentado en países industrializados y de industrialización. Destacan entre estos los compuestos orgánicos volátiles o COV que incluyen cualquier compuesto químico al menos ligeramente soluble en agua de carbono, con una constante de la ley de de Henry mayor que 10^{-7} atm m^3/mol, que sea tóxico o carcinógeno, sea capaz de desplazarse a través del suelo bajo la influencia de la gravedad y que se utilice como una fuente de contaminación del agua por disolución en el agua que pasa a través del suelo contaminado debido a su solubilidad, incluyendo, pero sin limitarse a, disolventes clorados tales 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, clorobencenos, y otros compuestos tales como dibromuro de etileno, y metil terc-butil éter.

En muchos casos la descarga de COV y otros contaminantes en el suelo conduce a la contaminación de acuíferos, lo que tiene como resultado impactos en la salud pública y la degradación de recursos de aguas subterráneas para un uso futuro. El tratamiento y la descontaminación de suelos contaminados con COV y otros contaminantes orgánicos han sido costosos y requiere un tiempo considerable, y en muchos casos son incompletos o no tienen éxito. El tratamiento y la descontaminación de compuestos que son ya sea parcialmente o completamente no miscibles en agua (es decir, líquidos de fase no acuosa o NAPL, por sus siglas en inglés) han sido particularmente difíciles. También el tratamiento de contaminantes orgánicos altamente solubles pero biológicamente estables, tales como el MTBE y el 1,4-dioxano, también es difícil con las tecnologías de descontaminación convencionales. Esto es particularmente cierto si estos compuestos no se degradan significativamente de forma natural, ya sea químicamente o biológicamente, en entornos de suelos. Los NAPL presentes en la sub-superficie pueden ser tóxicos para los humanos y otros organismos y pueden liberar lentamente compuestos orgánicos volátiles disueltos en fase acuosa o gaseosa en el agua subterránea, lo que tiene como resultado fuentes de contaminación química de la sub-superficie a largo plazo (es decir, décadas o más). En muchos casos las plumas de contaminantes del agua subterránea de la sub-superficie pueden extenderse cientos o miles de pies desde la fuente de las sustancias químicas, lo que tiene como resultado una extensa contaminación de la sub-superficie. Estas sustancias químicas pueden ser transportadas entonces hacia fuentes de agua de consumo, lagos, ríos, e incluso sótanos de hogares a través de la volatilización desde el agua subterránea.

La Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU. (USEPA) ha establecido los límites de concentración máxima para diversos compuestos peligrosos. Se han establecido unos límites muy bajos y rigurosos para el agua de consumo en relación a muchos compuestos orgánicos halogenados. Por ejemplo, los límites de concentración máximos para disolventes tales como tricloroetileno, tetracloroetileno, y tetracloruro de carbono han sido establecidos en 5 .mu.g/L, mientras que los límites de concentración máxima para clorobencenos, bifenilos policlorados (PCB), y dobromuros de etileno han sido establecidos por la USEPA en 100 .mu. g/L, 0,5 .mu./L, y 0,05 .mu.g/L, respectivamente. Cumplir con estos criterios de depuración resulta difícil, conlleva mucho tiempo, son costosos y a menudo son virtualmente imposibles utilizando las tecnologías existentes.

Existen muchos métodos para que la descontaminación del suelo, agua subterránea y agua residual cumpla con los estándares de depuración. Entre los ejemplos se incluyen excavación y retirada, bombeo y tratamiento, biodegradación, Inyección de aire (Sparging), y extracción de vapores. Sin embargo, cumplir con los rigurosos estándares de depuración es a menudo costoso, conlleva mucho tiempo, y a menudo resulta ineficaz para muchos compuestos que son recalcitrantes – es decir, no responden a dicho tratamiento.

Por ejemplo, la memoria US 5849201A describe un método de descontaminación de hidrocarburos aromáticos en materiales tales como en suelos, pero éste se basa en un proceso de oxidación catalítica de múltiples etapas que requiere un oxidante en columna y una unidad de drenaje.

La US 6160194A describe la utilización de quelatos férricos y peróxido para degradar contaminantes orgánicos tales como pesticidas en suelos, pero ciertos porcentajes de quelato no se absorben en el suelo.

La oxidación química, ya sea aplicada *in situ* o *ex situ* de la sub-superficie o la corriente de residuos, es un enfoque para tratar los contaminantes con sustancias químicas de fuerte oxidación, con el objetivo final de una mineralización completa, o una conversión a dióxido de carbono y agua. Ejemplos de oxidantes que se han utilizado para este propósito incluyen la química de Fenton (peróxido de hidrógeno activado), permanganato y ozono. Persulfatos, y en

particular persulfato de sodio, se han sugerido más recientemente para su uso en la descontaminación medioambiental a través de la oxidación química.

El uso de peróxido de hidrógeno, y en particular peróxido de hidrógeno activado por metales (química de Fenton) ha sido empleado en el campo de aplicación de la descontaminación por oxidación química durante la pasada década. Se han utilizado metales y metales quelados para generar radicales hidroxi, que son capaces de eliminar una amplia gama de contaminantes. Sin embargo, existe una demanda significativa del peróxido de hidrógeno de productos orgánicos nacientes en el suelo o agua subterránea, y de metales reducidos. Por tanto, se gasta una cantidad significativa de peróxido de hidrógeno en vías de reacción no críticas. Además, el transporte de activadores de metal dentro del medio ambiental es un factor tecnológico clave en el uso eficiente de peróxido de hidrógeno como oxidante. Además, existen pocos datos que demuestran que la química de Fenton es efectiva contra contaminantes altamente recalcitrantes.

El documento US 2003/0009074A1 describe un proceso para la destrucción de arsenales de agentes químicos tales como agentes vesicantes, agentes neurotóxicos, y compuestos químicos relacionados, es decir, agentes neurotóxicos de clase G o V con, a modo de ejemplo, altos contenidos de arsénico, azufre o fósforo, en base a una solución acuosa de nutrientes que contiene cantidades de un persulfato y un peróxido. Pero tratar de forma segura con la destrucción química de los tipos de agentes vesicantes y agentes neurotóxicos descritos en un modo en lotes, en un reactor agitado caliente a una temperatura de reacción preferida de 40º a 90ºC, no se encuentra dentro del mismo campo que tratar con la contaminación de un medio ambiental.

Compendio de la invención

La presente invención hace referencia a un método para oxidar de un contaminante seleccionado del grupo que consiste en: disolventes clorados, bifenilos policlorados, hidrocarburos poliaromáticos; hidrocarburos totales de petróleo; metil terc-butil éter, disolventes bromados; y 1,4-dioxano, en un medio ambiental seleccionado de suelo, roca, agua subterránea, agua residual y agua de proceso, donde dicho método comprende poner en contacto el contaminante in situ con una composición que comprende un persulfato y peróxido de hidrógeno, en donde la relación molar de persulfato con respecto al peróxido de hidrógeno es igual a de 1:20 a 20:1.

El método de la presente invención utiliza una combinación de oxidantes solubles en agua, concretamente un persulfato y peróxido de hidrógeno. La combinación se introduce en el suelo o en agua en unas cantidades, bajo unas condiciones y de una manera que asegure que los compuestos de oxidación sean capaces de entrar en contacto y oxidar la mayoría, y preferiblemente sustancialmente todos, los contaminantes objetivo que vuelven los contaminantes inocuos.

Descripción de las realizaciones preferidas

De acuerdo con la presente invención, se ha observado que una amplia gama de contaminantes en un medio ambiental puede ser reducida de forma efectiva o retirada por tratamiento con una composición que comprende un persulfato y peróxido de hidrógeno. Además, se han observado mejoras cuando un activador se incluye en la composición.

Los contaminantes susceptibles al tratamiento mediante las composiciones de la presente descripción incluyen: compuestos orgánicos volátiles (COV); compuestos orgánicos semi-volátiles (COSV); bifenilos policlorados (PCBs); hidrocarburos poliaromáticos (PAHs); hidrocarburos totales de petróleo (TPH), incluyendo benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; metil terc-butil éter (MTBE); disolventes bromados; 1,4-dioxano; y pesticidas (insecticidas, herbicidas, etc.).

De acuerdo con el método de la presente invención los contaminantes se tratan en un medio ambiental. Tal como se utiliza en la presente patente “medio ambiental” hace referencia a un entorno en el que se encuentran contaminantes seleccionados de suelo, roca, agua subterránea, plumas contaminadas, agua de proceso, y agua residual.

El tratamiento in situ se realiza en el entorno físico en el se encuentran el contaminante o contaminantes.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en un sitio contaminado se logra por la inyección de una combinación de persulfato y peróxido de hidrógeno en el suelo.

En una forma preferida de la invención, el persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) se introduce en el suelo contaminado junto con peróxido de hidrógeno.

Para el tratamiento del suelo in situ, las velocidades de inyección deben elegirse en base a las condiciones hidrogeológicas, es decir, la capacidad de la solución oxidante para desplazarse, mezclarse y dispersarse con el agua subterránea existente y desplazarse a través del suelo. Adicionalmente, las velocidades de inyección deben ser suficientes para satisfacer la demanda de oxidantes del suelo y la demanda de oxidantes químicos en un marco de tiempo realista. Es ventajoso depurar sitios tanto de forma efectiva en cuanto al coste como de forma oportuna. Una evaluación cuidadosa de los parámetros del sitio es crucial. Es bien conocido que la permeabilidad del suelo puede cambiar rápidamente tanto en función de la profundidad como de la dimensión lateral. Por lo tanto, las ubicaciones

de los pozos de inyección son también específicas al sitio. La aplicación adecuada de cualquier tecnología de descontaminación depende del conocimiento de las condiciones de la sub-superficie, tanto químicas como físicas, y este proceso no es diferente en ese sentido.

Mientras que el persulfato de sodio es el compuesto de persulfato preferido para oxidar de los contaminantes, pueden ser utilizados otros compuestos de persulfato solubles en agua de fase sólida. Estos incluyen monopersulfatos y dipersulfatos. Los dipersulfatos son preferidos porque no son costosos y sobreviven durante largos periodos de tiempo en suelo saturado de agua subterránea bajo las condiciones habituales del sito.

El dipersulfato más preferido es persulfato de sodio ya que tiene la mayor solubilidad en agua y es el menos costoso. Más aún, genera sodio y sulfato tras la reacción, ambos de los cuales son relativamente benignos desde perspectivas medioambientales y sanitarias. El persulfato de potasio y el persulfato de amonio son ejemplos de otros persulfatos que podrían ser utilizados. El persulfato de potasio, sin embargo, es un orden de magnitud menos soluble en agua que el persulfato de sodio; y el persulfato de amonio es incluso menos deseable, ya que puede descomponerse en constituyentes que son potenciales problemas de salud.

De acuerdo con la presente invención el persulfato se utiliza en combinación con peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno puede contener un compuesto orgánico o inorgánico tal como ácido fosfórico, que puede generar iones de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno puede ser introducido en el suelo, agua subterránea o agua residual, o bien en combinación con persulfatos, o secuencialmente, ya sea antes, después o en pasos secuenciales repetidos, a la introducción del persulfato. Una cantidad suficiente del persulfato y del peróxido de hidrógeno necesita ser introducida para superar la demanda de oxidantes del suelo y para reducir la concentración de los contaminantes hasta los niveles deseados.

Las cantidades de oxidantes utilizados son para satisfacer sustancialmente toda la demanda de oxidantes del suelo y para retirar los contaminantes hasta niveles aceptables, o tan cerca de los mismos como sea posible. Por tanto, puede utilizarse cualquier cantidad dentro de una relación molar de persulfato con respecto a peróxido de hidrógeno de 1:20 a 20:1. Se logran resultados preferidos con una relación molar de persulfato con respecto a peróxido de hidrógeno de 1:10 a 10:1.

Las concentraciones preferidas son una función de las características del suelo, incluyendo las demandas de oxidantes específicos del sitio. Las condiciones hidro-geológicas rigen la velocidad de desplazamiento de las sustancias químicas a través del suelo, y deben considerarse esas condiciones junto con la química del suelo para entender cómo realizar de la mejor manera la inyección. Las técnicas para realizar estas determinaciones y realizar las inyecciones se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, podrían perforarse pozos en diversas ubicaciones en y alrededor de el sitio que se sospecha está contaminado para determinar, de forma tan cercana como sea posible, donde se localiza la contaminación. Se extraerían muestras del núcleo, teniendo cuidado de proteger las muestras de la oxidación atmosférica. Las muestras se utilizarían para determinar la demanda de oxidantes del suelo y la demanda de oxidantes químicos (es decir, COV) que existen en la sub-superficie. Los compuestos químicos precisos en el suelo y su concentración también serían determinados. Se recogería agua subterránea contaminada. Se añadirían oxidantes al agua subterránea recogida durante los experimentos de tratabilidad en laboratorio para determinar que compuestos se destruyen en el agua subterránea. Se determinaría entonces si los mismos oxidantes pueden eliminar esas sustancias químicas en el entorno del suelo.

La finalidad es que la concentración en la solución inyectada sea justo la suficiente para dar como resultado que el frente de reacción se desplace a la misma velocidad que el agua subterránea en la zona saturada, o tan cerca de la misma como sea posible. (La zona saturada del suelo es la zona del suelo que se encuentra debajo de la capa freática está completamente saturada. Esta es la región en la que existe y fluye el agua subterránea). En ciertas zonas saturadas en las que la velocidad natural del agua subterránea es demasiado lenta para los propósitos de tratamiento dentro de un determinado marco de tiempo, la velocidad del agua subterránea puede ser aumentada aumentando el caudal de la solución de persulfato inyectada o mediante la instalación de pozos de extracción de agua subterránea para dirigir el flujo de la solución inyectada. Determinados suelos que van a ser tratados pueden encontrarse en zonas no saturadas y el método de inyección puede estar basado en la infiltración o irrigación de la solución en la sub-superficie para proporcionar suficiente contacto de los suelos con las sustancias químicas inyectadas. Determinados suelos y condiciones requerirán grandes cantidades de oxidantes para eliminar la demanda de oxidantes del suelo, mientras que otros suelos y condiciones podrían no hacerlo. Por ejemplo, los suelos arenosos que tiene un tamaño grande de grano podrían tener muy poca área de superficie, compuestos muy poco oxidables y por lo tanto muy poca demanda de oxidantes del suelo. Por otro lado, unos suelos cenagosos y arcillosos, tendrían un área de superficie grande por unidad de volumen. Es probable que estos también contengan cantidades mayores de compuestos oxidables y por tanto tengan una alta demanda de oxidantes del suelo.

Además del tratamiento del suelo, la invención es también útil para eliminar contaminantes en agua subterránea, agua de proceso, agua residual o cualquier otro entorno en el que se encuentren contaminantes susceptibles a la oxidación.

Para describir la invención en más detalle, se exponen los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se preparó una composición que contenía 300 ml de agua desionizada y 150 gramos de suelo – “arena de relleno” obtenida de Nimbus Landscaping Materials, Rancho Cordova, CA. Aproximadamente el 85% de la arena era de menos de 30 mesh (600 micras). El suelo contenía 3700 mg/kg de carbono orgánico total (COT) y 17000 mg/kg de hierro. La composición se colocó en una botella de cristal de color ámbar de 500 ml, y se enriquece con un alícuota de 500 ul, utilizando una jeringuilla de cristal estanca al gas, de una solución madre de metanol que contiene MTBE, CT, TCA, TCE y benceno de tal manera que la concentración inicial de cada sustancia química fue de aproximadamente 20 mg/l. Las botellas se taparon y se colocaron en una mesa vibratoria durante tres semanas para equilibrarla.

Se preparó una mezcla madre de una solución acuosa de persulfato de sodio de 200 g/l disolviendo 100 g de persulfato de sodio en 500 ml de agua desionizada. Se añadió suficiente solución de persulfato de sodio, con agua desionizada adicional si fuera necesario, a las muestras de ensayo de “Solo persulfato” y “Persulfato/Peróxido” para llevar los volúmenes acuosos totales a 350 ml con una concentración de persulfato de 5 g/l. Además, se añadieron 50 g/l de una solución de peróxido de hidrógeno al 17% a las muestras de ensayo de “Persulfato/Peróxido”. Los recipientes de muestras se taparon, se colocaron en una mesa vibratoria, y se agitaron periódicamente.

Periódicamente, se sacrificó una muestra de cada grupo de ensayo, con aproximadamente 200 ml de la mezcla de suelo-agua rápidamente decantada en un tubo de centrífuga de 225 ml. La muestra se centrifugó a continuación a 4400 rpm durante 5 minutos. Una parte de la fase acuosa resultante se decantó a continuación en tarros de VOA conservados en HCl. Se realizó a continuación un análisis de la concentración del compuesto orgánico volátil utilizando el método 8060B de la EPA

Los resultados, en porcentaje de contaminantes retirados, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo (días)	Control	Sólo Persulfato	Persulfato/Peróxido
		Benceno	
1	31,9	57,4	77,7
3	13,8	37,2	93,9
8	42,6	85,1	99,7
24	22,3	98,9	100,0
		Tetracloruro de carbono	
1	69,0	19,0	93,3
3	53,4	12,1	94,8
8	77,6	75,9	96,7
24	81,0	37,9	100,0
		Tricloroetano	
1	59,3	11,6	81,4
3	44,2	4,7	88,7
8,0	72,1	66,3	93,8
24	68,6	23,3	99,6
		Tricloroetano	
1	47,7	45,3	77,9
3	31,4	29,1	90,9
8	64,0	82,6	99,0
24	46,5	94,9	100,0
		MTBE	
1	4,1	-9,6	-9,6
3	4,1	-9,6	11,0
8	4,1	4,1	32,2
24	4,1	11,0	69,9

Ejemplo 2

Utilizando los mismos procedimientos y materiales que en el Ejemplo 1, se realizaron ensayos por lotes añadiendo persulfato de sodio y/o H2O2 a 75 g de suelo y agua desionizada que había sido enriquecida con una solución metabólica de COV. El volumen total de la solución fue de 175 ml, proporcionando una relación de suelo con respecto al líquido de 1:2,3. Las condiciones iniciales se proporcionan en la Tabla 2A más adelante. Los ensayos de control, Solo Persulfato, H2O2 elevado se taparon sin apretar durante las primeras 24 horas control, (para evitar la acumulación de presión debido a la descomposición de H2O2); las tapas se apretaron después de 24 horas.

Tabla 2A

ID Ensayo	Na2S208 inicial	H2O2 (%) inicial	Relación molar H2O2:Na2S208
Control	0	0	n.a
Solo Persulfato	10	0	n.a
Solo Peróxido	0	2,6	n.a
Peróxido muy bajo	10	0,01	0,1
Peróxido bajo	10	0,65	5
Peróxido elevado	10	2,6	20

El porcentaje retirado para cada COV se proporciona en la Tabla 2B. El porcentaje retirado se calculó a partir de la masa total en la fase acuosa y el análisis de espacio de cabeza o Headspace. Se calculó la concentración en el headspace a partir de la concentración acuosa y el volumen del análisis Headspace utilizando la ley de Henry.

Tabla 2B

Tiempo (días)	Control	Solo Persulfato	Solo Peróxido	Peróxido Muy bajo	Peróxido bajo	Peróxido elevado
			Benceno			
1	9,1	42,9	97,1	63,0	96,3	99,9
3	63,6	67,5	98,9	80,5	99,6	100,0
8	39,0	>99,8	99,4	98,7	100,0	100,0
23	91,6	>99,9	99,9	>99,9	100,0	99,9
			Tetracloruro de carbono			
1	25,8	4,6	99,4	43,5	97,3	99,8
3	78,8	48,8	99,6	70,0	98,4	99,8
8	55,8	95,2	99,6	78,8	99,8	99,7
23	98,9	96,6	>99,9	99,4	98,9	99,5
			1,1,1-TCA			
1	18,3	0,0	99,2	35,8	94,8	99,7
3	74,2	36,7	99,6	60,8	97,0	99,8
8	48,3	88,3	99,6	65,0	99,6	99,8
23	97,4	56,7	100,0	86,7	97,7	100,0
			TCE			
1	14,3	28,6	98,5	55,7	95,4	99,9
3	70,7	55,0	99,2	71,4	99,1	99,9
8	48,6	99,3	99,4	94,1	100,0	99,8
23	95,5	>99,8	99,9	>99,9	99,8	99,9
			MTBE			
1	-3,4	-3,4	50,7	6,4	45,8	86,7
3	26,1	-13,3	80,3	6,4	60,6	97,3
8	-3,4	16,3	84,7	-37,9	93,1	98,6
23	36,0	26,1	94,1	66,0	94,1	99,2

Ejemplo 3

Se preparó una mezcla de suelo de material compuesto en un bol de acero, combinando masas iguales de las muestras de suelo representativas recogidas de un terreno. 100 gramos de porciones del material compuesto se transfirieron a botellas de vidrio de color ámbar equipadas con tapas recubiertas de Teflón. El tratamiento de las muestras se realizó mezclado los 100 gramos de la muestra de suelo con la cantidad de sustancia química correspondiente a la dosis de tratamiento (ver más adelante). Se añadió diez ml de agua desionizada a cada muestra para simular la cantidad de líquido añadido durante una inyección a escala completa. Después del tratamiento, las muestras se dejaron reposar a temperatura ambiente con la tapa acoplada sin apretar a la botella para permitir que las muestras se desgasifiquen. Después de ocho días, una parte del componente acuoso se retiró y se analizó para los compuestos orgánicos volátiles utilizando el método 8260B de la EPA.

Los compuestos clorados de interés eran: cloruro de metileno, 1,1,1 tri-cloroetano y, 1,2 di-cloroetano. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tratamiento A Persulfato activado con hierro — 10 ml de una solución de $Na_2S_2O_8$ al 20% + 10 ml de una solución de $FeSO_4$ al 20% (produce 2 g de cada componente por 100 g de suelo)

Tratamiento B Persulfato activado por hierro/peróxido

10 ml de una solución de $Na_2S_2O_8$ al 20% + 10 ml de una solución de $FeSO_4$ + 10 ml de una solución de H2O2

Tabla 3

Contaminante	Control	Tratamiento A		Tratamiento B	
	µg/kg	µg/kg	% de reducción	µg/kg	% de reducción
Cloruro de Metileno	80.000	82.000	0	25.000	98
1,1,1 Tricloroetano	3.700.000	2.000.000	46	91.000	98
1,1 Dicloroetano	21.000	10.000	52	2.500	98

Ejemplo 4

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, se evaluó un contaminante adicional. El compuesto de interés fue: 1,4 clorobenceno. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tratamiento A Persulfato activado con hierro — $Na_2S_2O_8$ al 20%, $FeSO_4$ al 20%

Tratamiento B Persulfato activado con hierro/peróxido — $Na_2S_2O_8$ al 20%, $FeSO_4$ al 20%, H_2O_2 al 20%

Tabla 4

Contaminante	**Control**	**Tratamiento A**		**Tratamiento B**	
	µg/kg	µg/kg	% reducción	µg/kg	% reducción
1,4 clorobenceno	430.000	160.000	63	2.500	99

Ejemplo 5

Descomposición de Persulfato de sodio en presencia de peróxido de hidrógeno

Los aniones de persulfato son especies de vida larga y pueden sobrevivir desde días, a semanas e incluso meses en la sub-superficie. Por otro lado, los radicales de sulfato son especies de vida corta, y una vez que el persulfato se activa para formar radicales de sulfato, el tiempo de vida de las especies radicales es menos de un segundo. Aunque pueden existir diversas vías de descomposición para el persulfato, una vía principal es la formación de radicales de sulfato, y la posterior terminación del radical por combinación con otros radicales o especies orgánicas. Por tanto, la medición de la descomposición de persulfato es una determinación indirecta del grado de formación de radicales.

Se añadieron combinaciones de persulfato de sodio y de peróxido de hidrógeno a suspensiones de suelo - agua, y se midió la posterior descomposición de persulfato de sodio después de tres días de tiempo de reacción. Se obtuvo suelo y se combinó con agua a una relación de 50:50 y se colocó en tarros de vidrio. Se añadió persulfato de sodio y

peróxido de hidrógeno a los tarros en varias concentraciones de persulfato de sodio, y relaciones de peróxido de hidrógeno con respecto a persulfato de sodio de 1:10, 1:1 y 10:1. Los tarros se cerraron herméticamente y se colocaron en la oscuridad. El análisis de la concentración de persulfato de sodio se realizó en el día tres utilizando método de titulación de persulfato.

Los resultados del estudio se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Concentración inicial de Persulfato (ppm)	Relación molar inicial $Na_2S_2O_8$: H_2O_2	Concentración de Persulfato en el día 3 (ppm)	% de Pérdida de persulfato
4000	10:1	3067	23
4000	1:1	1370	66
4000	1:10	60	99
11000	10:1	7206	34
11000	1:1	1727	84
11000	1:10	89	99
22000	10:1	11434	43
22000	1:1	3335	83
22000	1:10	119	99
22000	0	15007	25

Tabla 1: Descomposición de persulfato en función del nivel de peróxido

Los resultados de la Tabla 5 indican que a medida que la cantidad de peróxido aumenta, mayos es la descomposición del persulfato de sodio, lo que indica un aumento de la formación de radicales de sulfato con concentraciones crecientes de peróxido.

Ejemplo 6

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 se trataron muestras de contaminantes.

El agua ácida hace referencia a un 1% de la solución acuosa de ácido fosfórico. Cuando se utiliza se añade 1 ml de esta solución con peróxido de hidrógeno.

Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 6A

Parámetros (µg/kg)	**Control sin tratar**	**Persulfato con hierro**	**H_2O_2 y persulfato con hierro**
Tetracloroeteno	1.800.000	750.000	340.000
Tricloroeteno	21.000	12.000	1.800

Tabla 6B

Parámetros (µg/kg)	**Material compuesto sin tratar**	**Persulfato con hierro**	**H_2O_2 con agua ácida**	**H_2O_2, agua ácida, y persulfato**
1,1,1- Tricloroetano	340.000	57.000	15.000	9.200
1,1,- Dicloroetano	4.500	550	170	63

Tabla 6C

Parámetros (µg/l)	**Muestra de Control**	**H_2O_2, agua ácida, persulfato**	**H_2O_2 con agua ácida**
Productos orgánicos del diésel	13.000	5.500	7.800

Ejemplo 7

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, se trataron muestras de contaminantes. Se utilizaron los siguientes tratamientos.

Tratamiento A 25000 PPM H2O2 100PPM H3PO4 80 PPM $Na_2S_2O_8$

Tratamiento B 25000 PPM H2O2 100PPM H3PO4

Los resultados se muestran en la Tabla 7. ND indica “no detectado”, lo que significa que las cantidades estaban por debajo de los límites de detección.

Tabla 7

Contaminante	Control (PPB)	Tratamiento A	Tratamiento B
Tricloroetano	1200	17	99
Cis 1,1 dicloroetano	6900	4	370
1,1,1 Tricloroetano	12000	810	1400
11 dicloroetano	1100	ND	250
1,1 dicloroetano	2100	ND	180
Tetracloroetano	220	ND	124

Ejemplo 8

Utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7, se evaluó una muestra adicional. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Contaminante	Control (PPB)	Tratamiento A	Tratamiento B
Tricloroetano	2800	ND	350

REIVINDICACIONES

1. Un método para oxidar un contaminante seleccionado del grupo que consiste en: disolventes clorados, bifenilos policlorados, hidrocarburos poliaromáticos; hidrocarburos totales de petróleo; metil terc-butil éter, disolventes bromados; y 1,4-dioxano, en un medio ambiental seleccionado de suelo, roca, agua subterránea, agua residual y agua de proceso, donde dicho método comprende poner en contacto el contaminante in situ con una composición que comprende persulfato y peróxido de hidrógeno, en donde la relación molar de persulfato con respecto a peróxido de hidrógeno es igual a de 1:20 a 20:1.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el contaminante es un disolvente clorado seleccionado del grupo que consiste en tricloroetileno, cloruro de vinilo, tetracloroetileno, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1-dicloroeteno, tetracloruro de carbono, cloroformo y clorobencenos.

3. El método según la reivindicación 1, en donde el contaminante es un hidrocarburo total de petróleo seleccionado del grupo que consiste en benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

4. El método según la reivindicación 1, en donde el contaminante es un disolvente bromado que es dibromuro de etileno.

5. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato es un monopersulfato o un dipersulfato.

6. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato es una base de sodio, base de amonio, o base de potasio.

7. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato es persulfato de sodio.

8. El método según la reivindicación 1, en donde la relación molar de persulfato con respecto a peróxido de hidrógeno es igual a de 1:10 a 10:1.

9. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato y el peróxido de hidrógeno se aplican simultáneamente al medio.

10. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato y el peróxido de hidrógeno se aplican secuencialmente al medio.

11. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato se aplica al medio antes de la aplicación del peróxido de hidrógeno.

12. El método según la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se aplica al medio antes de la aplicación del persulfato.

13. El método según la reivindicación 1, en donde el persulfato y el peróxido de hidrógeno se aplican al medio secuencialmente en aplicaciones repetidas.

14. El método según la reivindicación 13 en donde las adiciones secuenciales repetidas de persulfato y peróxido de hidrógeno tienen lugar de forma continuada.

15. El método según la reivindicación 13 en donde las adiciones secuenciales repetidas de persulfato y peróxido de hidrógeno se separan por intervalos de tiempo.