



01177 9
23

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"EVALUACION DE PARAMETROS DE ADSORCION DE
COMPUESTOS ORGANICOS HALOGENADOS
(TCE Y PCE) EN DIFERENTES TIPOS DE SUELOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A

I.Q. GILBERTO GARCIA NAVARRETE

DIRECTOR: M. en I. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

***A Julia, Ana Licia, Ana Gabriela,
Janeth Alexandra y Iovanna Andrea.***

AGRADECIMIENTOS

- **A la Universidad de Sonora y al Sindicato de Trabajadores Académicos de la misma (STAUS) por el decidido apoyo que me brindaron como parte de su programa de superación académica.**
- **Al la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM por haberme permitido realizar este trabajo de tesis en sus instalaciones.**
- **Mi más sincero agradecimiento a la M. en I. Rosario Iturbe Argüelles por la dirección y apoyo para el desarrollo de este trabajo.**
- **A la Quím. Adriana Ramírez González y a la Bióloga Claudia Chávez López por su colaboración tan valiosa en la consecución de este trabajo**
- **A mis maestros, por sus enseñanzas, y a mis sinodales por la atención al revisar - y plantear observaciones a este escrito.**
- **Al M. en I. Augusto Villarreal Aranda por la asesoría brindada**
- **A mis compañeros del Instituto de Ingeniería y a todas aquellas personas que durante este tiempo me brindaron su atención y apoyo, gracias.**

**"EVALUACION DE PARAMETROS DE ADSORCION DE
COMPUESTOS ORGANICOS HALOGENADOS (TCE Y PCE)
EN DIFERENTES TIPOS DE SUELOS"**

MEXICO, D. F., JUNIO DE 1996

INDICE DEL CONTENIDO

	Página
Agradecimientos	iv
INDICE DE TABLAS	viii
INDICE DE FIGURAS	x
INTRODUCCION	1
Objetivos	5
Hipótesis planteada	5
Estructura del trabajo	5
CAPITULO	
1. ANTECEDENTES	7
1.1 Generalidades	8
1.2 Importancia	11
1.3 Clasificación y características	12
1.4 Panorama internacional	18
1.5 Situación nacional	22
2. MECANISMOS DE TRANSPORTE Y RETARDO	25
2.1 Mecanismos de transporte	27
2.1.1 Advección	28
2.1.2 Dispersión hidrodinámica	28
2.2 Mecanismos de retardo	29
2.2.1 Transformaciones	29
2.2.2 Adsorción	31
2.2.2.1 Definición	33
2.2.2.2 Parámetros de adsorción	34
2.2.2.3 Carbono orgánico	37
2.2.2.4 Métodos para medir el coeficiente de distribución: Pruebas por lotes, Pruebas de desplazamiento en columnas y Métodos a gran escala	38

	Página
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
3.1 Condiciones de operación	42
3.2 Materiales y métodos	44
3.2.1 Suelos	44
3.2.2 Reactivos y soluciones patrón	49
3.2.3 Lixiviados	51
3.2.4 Metodología	52
3.2.4.1 Preparación de suelos	52
3.2.4.2 Procedimiento experimental	53
3.2.4.3 Análisis de muestras	54
4. RESULTADOS	56
4.1 Resultados de las pruebas por "lotes"	57
4.2 Coeficientes de distribución K_d y factores de retardo R	65
5. DISCUSION DE RESULTADOS	71
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	80
6.1 Conclusiones	81
6.2 Recomendaciones	83
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	85
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	91
ANEXO 1: TABLAS DE PROMEDIOS Y DESVIACIONES ESTANDAR DE LOS CROMATOGRAMAS	94
ANEXO 2: A. PRUEBAS DE NORMALIDAD "Z ESTANDARIZADA"	98
B. PRUEBAS DE INDEPENDENCIA	102
ANEXO 3: A. VALORES DE RANGOS PARA PRUEBAS NO PARAMETRICAS	104
B. PRUEBA DE KRUSKAL-WALLIS	105

INDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Página
1.	Aprovechamiento medio anual de aguas en México	11
2.	Hidrocarburos típicos encontrados en las aguas subterráneas de países industrializados	12
3.	Calidad requerida para uso o aprovechamiento del agua	13
4.	Estándares de calidad para agua potable	13
5.	Ejemplos de exposición de las poblaciones a confinamientos no controlados de residuos peligrosos	18
6.	Desarrollo de cánceres y efectos reproductivos en personas expuestas a residuos peligrosos	19
7.	Accidentes químicos	20
8.	Casos de contaminación de agua subterránea con compuestos orgánicos	21
9.	Producción de hidrocarburos alifáticos halogenados en México	23
10.	Resultados de las muestras de los núcleos del subsuelo en la zona de canales de Chalco	24
11.	Procesos involucrados en el transporte y retardo de contaminantes en suelos	27
12.	Reacciones abióticas y bióticas de compuestos alifáticos halogenados	31
13.	Parámetros de adsorción reportados en otras investigaciones	36
14.	Correlaciones para la estimación de K_{oc}	38
15.	Condiciones de operación	45
16.	Cálculo del contenido volumétrico de agua (θ), de la porosidad (η) y del % de saturación (S) de la mezcla del suelo del Valle de Chalco con arena para construcción (1:1 en peso)	46
17.	Granulometría de la arena Ottawa ASTM C778 (Graded Sand)	46
18.	Características del suelo arcilloso (muestras del terreno del edificio el Aguila)	48
19.	Densidad de partícula, densidad aparente y porosidad de los tres tipos de suelos utilizados	49
20.	Usos y características generales del TCE y PCE	50
21.	Propiedades físicas y químicas del TCE y PCE	51

No.	Descripción	Página
22.	Caracterización fisico-química de los lixiviados de Sta. Cruz Meyehualco	52
23.	Volúmenes (μ l) adicionados a controles, testigos y muestras con suelo	53
24.	Secuencia de preparación de muestras para las isotermas de adsorción de TCE	55
25.	TCE - Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso)	58
26.	TCE - Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso) con lixiviados	58
27.	TCE - Arena Ottawa	59
28.	TCE - Arena Ottawa con lixiviados	59
29.	PCE - Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso)	60
30.	PCE - Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso) con lixiviados	60
31.	PCE - Arena Ottawa	61
32.	PCE - Arena Ottawa con lixiviados	61
33.	PCE - Suelo arcilloso de terrenos del edificio el Aguila	62
34.	Concentración de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en suelos arcillo-arenosos	63
35.	Concentración de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en suelos arcillo-arenosos en presencia de lixiviados	63
36.	Concentración de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en arena Ottawa	63
37.	Concentración de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en arena Ottawa en presencia de lixiviados	64
38.	Concantración de equilibrio y de adsorción de PCE en suelo arcilloso	64
39.	Porcentaje de adsorción alcanzado en cada corrida	65
40.	Coefficiente de distribución (mg/l) y de determinación	69
41.	Factores de retardo	70
42.	Valores de C_s/C_w en suelo arcillo-arenoso	75
43.	Resultados de la Prueba de Bartlett	77
44.	Arreglo de los datos Caso A: Tricloroetileno	77
45.	Arreglo de los datos Caso B: Tetracloroetileno	78
46.	Resultados del análisis de variancia CASO A	79
47.	Resultados del análisis de variancia CASO B	79

INDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
1.	Representación esquemática de un relleno sanitario	10
2.	Representación esquemática de patrones de migración de DNAPLs	16
3.	Representación esquemática de patrones de migración de LNAPLs	17
4.	Degradación de PCE y TCE hasta etileno	32
5.	Ubicación del lugar de muestreo de suelo arcilloso	47
6.	Isotermas de adsorción para suelos arcillo-arenosos	66
7.	Isotermas de adsorción para arena Ottawa	67
8.	Isoterma de adsorción del PCE para suelo arcilloso	68

INTRODUCCION

Introducción

Desde mediados de este siglo, el acelerado crecimiento industrial de los países en desarrollo ha traído consigo serios problemas de contaminación del medio ambiente. En la actualidad y debido a factores como la integración y apertura de economías de varios países en un solo bloque y a la proliferación de maquiladoras en localidades donde los costos de mano de obra sean más bajos, la problemática de contaminación del medio ambiente se ha extendido a nivel mundial en todos los países.

Un serio problema representa la contaminación de las fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano. Productos y descargas industriales que contengan sustancias potencialmente peligrosas como metales pesados y compuestos orgánicos sintéticos pueden contaminar los suelos, los cuerpos de agua superficiales y los acuíferos del subsuelo, ya sea durante su producción, distribución, aplicación y/o disposición.

Entre las actividades del hombre que ocasionan la contaminación de suelos y acuíferos se tiene: la disposición de aguas residuales en suelos, la construcción de rellenos sanitarios y de residuos peligrosos en sitios inadecuados, los

escurrimientos superficiales en zonas urbanas, la explotación de acuíferos, etc. La magnitud del problema depende de las características hidrogeológicas del sitio, del tipo de contaminantes presentes de acuerdo con la actividad realizada, así como de las condiciones de la zona (Iturbe y Silva, 1992).

Un grupo de contaminantes que comúnmente se ha encontrado en aguas subterráneas de países industrializados es el de los compuestos orgánicos. La alta toxicidad de algunos de ellos y las aplicaciones tan variadas que tienen estas sustancias ya sea como combustibles, plaguicidas, herbicidas, desengrasantes, solventes de limpieza, etc., así como su inadecuado manejo y disposición, los ha convertido en contaminantes importantes de suelos y acuíferos.

La contaminación del agua subterránea por compuestos orgánicos, se debe principalmente a: fugas en contenedores; derrames accidentales; ubicación, construcción y operación inadecuada de rellenos sanitarios y de residuos peligrosos; descargas de aguas residuales en canales, ríos y suelos; y, aplicación indiscriminada de agroquímicos.

Los sistemas de aguas subterráneas representan la principal fuente de abastecimiento de agua potable de muchos países (más del 50% en los Estados Unidos, aproximadamente el 30% en Canadá y cerca del 70% en Europa), (Gillham and Rao, 1991). En México, el agua subterránea constituye una de las principales fuentes de abastecimiento de agua potable (aproximadamente el 73%, con información de SEDESOL, INE, 1992). Actividades antropogénicas como las anteriormente mencionadas, han ocasionado graves dificultades tanto de calidad como de disponibilidad para el uso de estas aguas subterráneas. De todo esto se desprende la importancia del estudio del transporte de estos contaminantes orgánicos en suelos y aguas subterráneas.

Uno de los procesos que tienen gran influencia en la migración y retardo de los compuestos orgánicos sintéticos en suelos con alto contenido de materia orgánica es el de adsorción. El grado de adsorción depende de las características físicas y químicas de los compuestos disueltos y de las características del suelo (Iturbe y Silva, 1992).

Los compuestos orgánicos considerados como contaminantes son principalmente de origen sintético. Dos de los que más comunmente se han encontrado en aguas subterráneas de países industrializados son el TCE (Tricloroetileno) y el PCE (Percloroetileno), los cuales pertenecen al grupo de hidrocarburos alifáticos halogenados. Este grupo es considerado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (*Environmental Protection Agency, EPA, 1979*) como prioritario, porque comprende sustancias que son sumamente tóxicas y perjudiciales para la salud del ser humano. La legislación mexicana también contempla la peligrosidad de estos compuestos dentro de los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (*Diario Oficial de la Federación, 13 de Diciembre de 1989*), así como en las Normas Oficiales Mexicanas que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores (NOM-CCA-001-ECOL/93, y otras más, *Diario Oficial de la Federación, 18 de Octubre de 1993*) y, en lo que se refiere a residuos peligrosos las Normas Oficiales Mexicanas NOM-CRP-001-ECOL/93 y NOM-CRP-003-ECOL/93 (*Diario Oficial de la Federación, 22 de Octubre de 1993*).

La investigación relacionada con el transporte de contaminantes orgánicos en nuestro país es todavía incipiente, solamente algunos estudios de su presencia en suelos de la cuenca del Valle de México se han realizado (Ver Cap 1). Tampoco se tienen referencias de estudios de estos compuestos en presencia de lixiviados de rellenos sanitarios.

Con la finalidad de obtener los coeficientes de distribución para TCE y PCE en diferentes tipos de suelos con y sin la presencia de lixiviados de un relleno sanitario, se procedió a la realización del presente trabajo de tesis. Los coeficientes de distribución obtenidos serán aplicados en un trabajo posterior a un modelo de transporte de estos contaminantes en columnas empacadas.

Objetivos

- * Determinar los coeficientes de distribución, K_d y estimar los factores de retardo, R , en la adsorción de TCE y PCE en diferentes tipos de suelos.
- * Evaluar la adsorción de TCE y PCE en diferentes tipos de suelos en presencia de lixiviados de un relleno sanitario.

Hipótesis planteada

La adsorción de los compuestos orgánicos TCE y PCE en suelo arcillo-arenoso debe ser menor en presencia de lixiviados que sin ellos.

Estructura del trabajo

Para el logro de estos objetivos y la validación de la hipótesis planteada, se desarrolló la siguiente estructura del trabajo.

El capítulo 1 establece la importancia, características y situación de la problemática de contaminación de acuíferos por compuestos orgánicos.

Una revisión general de los mecanismos de transporte y retardo se presenta en el capítulo 2. En el mismo, se hace énfasis en el concepto de adsorción y en la estimación de los parámetros para medir el grado de la misma.

El desarrollo experimental de las pruebas por "lotes" se describe detalladamente en el capítulo 3. En este capítulo se establecen las condiciones de operación del experimento, así como las principales características de suelos, reactivos y lixiviados. Además se describe la secuencia de preparación y análisis de muestras llevada a cabo para lograr un mejor control en las determinaciones.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de los cromatogramas para la estimación del coeficiente de distribución K_d y del factor de retardo R .

La discusión de los resultados se presenta en el capítulo 5, y finalmente, en el capítulo 6 se indican las principales conclusiones y recomendaciones del trabajo.

CAPITULO 1
ANTECEDENTES

1. Antecedentes

1.1 Generalidades

En México, la problemática de disponibilidad y calidad del agua es consecuencia de la mala distribución espacial y temporal de este recurso y del desarrollo acelerado de las actividades socioeconómicas en el país. Lo anterior ha propiciado que en ciertas zonas se haya incrementado la extracción y consumo de agua, trayendo consigo, un aumento en la generación de aguas residuales, las cuáles, si no reciben un tratamiento antes de su descarga representarán fuentes importantes de contaminación de cuerpos de agua superficiales y de aguas subterráneas.

Actualmente se genera en el país una descarga anual aproximada de 19.2×10^9 m³ de aguas residuales, de la cual, el 46% lo genera el sector agrícola cuyos principales contaminantes son residuos agroquímicos y restos de suelo, producto de la erosión. A la industria le corresponde un 28%, con una amplia variedad de compuestos contaminantes y el 26% restante corresponde a descargas municipales con contenido de materia orgánica y bacteriológica, así como algunos tóxicos que provienen de las descargas industriales conectadas a las redes municipales de alcantarillado (SEDESOL, INE, 1994).

Otro factor importante de contaminación del suelo y del agua subterránea son los lixiviados que se generan dentro de sitios de disposición de residuos (rellenos sanitarios, fosas sépticas, lodos de plantas de tratamiento, presas de jales, sitios de disposición de residuos peligrosos, tiraderos de basura, etc.). Los lixiviados se producen por la infiltración del agua de lluvia que al entrar en contacto con los residuos, se combina con los líquidos expulsados por estos y forma una mayor cantidad de líquido que continua infiltrándose por las paredes o por la base del sitio hacia el subsuelo. Las características físicas y químicas de los lixiviados dependen de la naturaleza de los residuos, del tiempo que tenga el relleno, de la precipitación pluvial y del agua que el suelo arcilloso pueda expulsar al consolidarse (Chávez, 1996).

Desde hace algunos años en México se ha iniciado la construcción de rellenos sanitarios para la disposición de los desechos municipales, en sustitución de los tiraderos de basura a cielo abierto, ya que estos últimos propician enfermedades y contaminación de suelo, aire y agua. Sin embargo, estos tiraderos sin control se siguen presentando en una gran cantidad de municipios de nuestro país. El diseño, construcción y operación de sitios de disposición de residuos deben ser realizados de forma que permitan prever o reducir la posibilidad de contaminación de acuíferos. En la Figura 1 se esquematiza un relleno sanitario.

El agua subterránea constituye una fuente importante de abastecimiento de agua potable, sobre todo en aquellas regiones del país donde no ocurren escurrimientos superficiales considerables. Las aplicaciones útiles del agua subterránea son las de abastecimiento urbano, industrial y rural, con la particularidad de que el agua subterránea se considera como la más adecuada para el consumo humano. En la Tabla 1, se presenta el aprovechamiento medio anual de aguas en México.

Desafortunadamente y a diferencia de la degradación de ríos y lagos, los problemas de la calidad del agua subterránea son más difíciles, debido a la heterogeneidad en los subsuelos, lo cual dificulta la detección de las zonas de agua subterránea degradada.

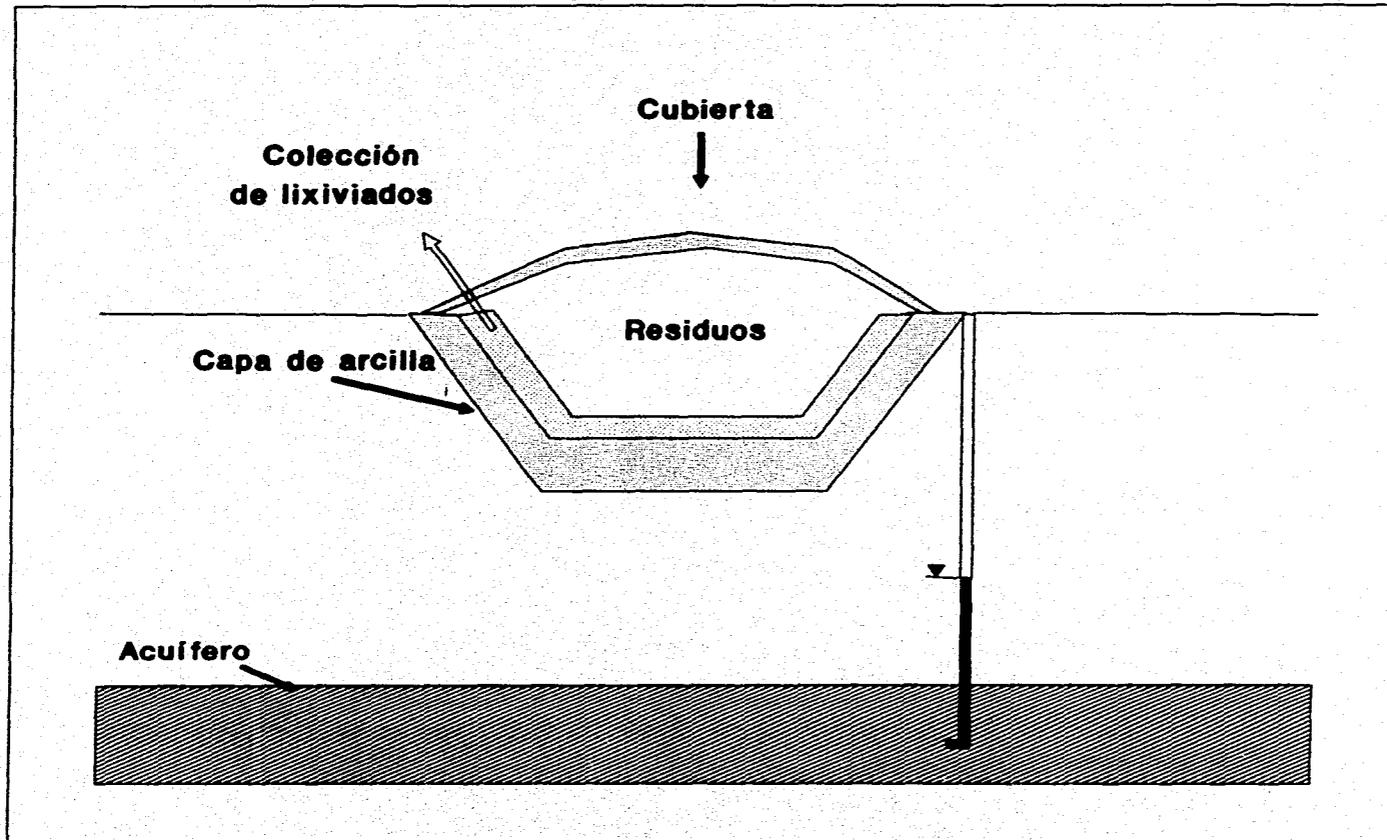


Figura 1. Representación esquemática de un relleno sanitario

TABLA 1. Aprovechamiento medio anual de aguas en México				
APROVECHAMIENTO EN:	VOLUMEN EN MILLONES DE M ³			
	SUBTERRANEAS		SUPERFICIALES	
	Volumen	%	Volumen	%
Riego	19000	67.9	---	---
Consumo Urbano	5600	20.0	2612	1.8
Uso Industrial	2000	7.1	2605	1.8
Población Rural	1400	5.0	---	---
Hidroeléctricas	---	---	92683	63.5
Agropecuario	---	---	48100	32.9
TOTAL	28000	100.0	146000	100.0

FUENTE: Secretaría de Desarrollo Social. Instituto Nacional de Ecología. Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental 1991-1992.

1.2 Importancia

La importancia del estudio de la contaminación de las aguas subterráneas estriba en que más del 16% del agua que se utiliza en México proviene de acuíferos, y un 68.2% del agua de consumo urbano procede directamente de fuentes subterráneas (Echeverría, 1995; Cfr. SEDESOL, INE, 1992).

En la actualidad entre los compuestos que representan un mayor peligro para la calidad de las aguas subterráneas, se tienen a algunos alcanos, alquenos y bencenos clorados. Estos compuestos son solventes sintéticos y desinfectantes que tienen un uso muy difundido en toda la escala de industrias. Por el contrario, estos no representan una seria amenaza para el agua superficial debido a su elevada volatilidad, pero las pérdidas volátiles de las aguas subterráneas son relativamente limitadas (Echeverría, 1995). La Tabla 2 lista una serie de hidrocarburos cuya presencia se ha detectado frecuentemente en aguas subterráneas de países industrializados.

TABLA 2. Hidrocarburos típicos encontrados frecuentemente en las aguas subterráneas de países industrializados

COMPUESTO	SOLUBILIDAD EN AGUA, (g/l)	DENSIDAD A 4°C (g/cm ³)	VISCOSIDAD A 4°C, (cP)
Tetracloroetileno (PCE)	0.15	1.623	0.890
1,1,2,2-tetracloroetano	2.90	1.595	1.810
Tetracloruro de carbono	0.80	1.594	0.970
Cloroformo	8.22	1.483	0.580
Tricloroetileno (TCE)	1.10	1.464	0.580
1,1,1-tricloroetano (TCA)	4.40	1.339	0.180
dicloro metano	20.00	1.327	0.513
1,2-dicloroetano	8.69	1.2351	0.836
Hexacloroetano	0.05	2.2091	2.260
Benceno	1.78	0.88	0.653
Tolueno	0.52	0.86	0.588

FUENTE: Knox, Robert C. et al., 1993.

Las Tablas 3 muestra los límites establecidos para algunos hidrocarburos alifáticos halogenados por la Normatividad Mexicana en cuanto al uso o aprovechamiento del agua. Por lo que toca a la norma para agua potable NOM-127-SSA1-1994 (Diario Oficial de la Federación, 18 de Enero de 1996) no establece límites permisibles para TCE y PCE. En la Tabla 4 se establecen los estándares de calidad para agua potable de algunas organizaciones internacionales.

1.3 Clasificación y características

La complejidad y variedad de los contaminantes orgánicos ha hecho necesaria su clasificación, ya sea por su estructura química en estudios de persistencia en el medio, por la metodología para sus análisis en laboratorio o bien por su comportamiento dentro del subsuelo ocasionado por la diferencia de densidad de estos compuestos con respecto a la del agua. Atendiendo a este último criterio, los contaminantes orgánicos se pueden clasificar en DNAPLs y en LNAPLs. Los DNAPLs (dense non-aqueous-phase liquids) son los hidrocarburos que son más densos que el agua y los LNAPLs (light non-aqueous-phase liquids) son los que tienen densidades menores que la del agua (Knox et al., 1993).

Solventes orgánicos, hidrocarburos pesados y gran cantidad de líquidos limpiadores pertenecen al grupo de DNAPLs; mientras que las gasolinas y productos derivados

TABLA 3. Calidad requerida para uso o aprovechamiento del agua, en mg/l			
COMPUESTO	FUENTE ABASTECIMIENTO AGUA POTABLE	PROTECCION A LA VIDA ACUATICA	
		AGUA DULCE	AGUA MARINA (AREAS COSTERAS)
Cloroformo	0.03	0.3	---
1,2-dicloroetano	0.005	1.2	1.1
1,2-dicloropropano	---	0.2	0.1
1,1,2,2-tetracloroetano	0.002	0.09	0.09
tetracloruro de carbono	0.004	0.3	0.3
1,1,1-tricloroetano	18.40	0.2	0.3
1,1,2-tricloroetano	0.006	0.2	---
cloruro de vinilo	0.02	---	---
1,1-dicloroetileno	0.0003	0.116	2.24
1,2-dicloroetileno	0.003	0.116	2.24
1,2-dicloropropileno	0.09	0.06	0.008
tricloroetileno	0.03	0.01	0.02
tetracloroetileno	0.008	0.05	0.1

FUENTE: Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, Publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de Diciembre de 1989. Subdirección General de Administración del Agua. CNA.

TABLA 4. Estándares de calidad para agua potable			
CONSTITUYENTES	U.S. EPA ^a mg/l	WHO mg/l	NYSDEC mg/l
1,2-dicloroetano	0.005	0.01 (S)	0.001
tetracloruro de carbono	0.005	0.003 (S)	0.005
cloroformo	---	0.03 (E,S)	0.1
1,1,1-tricloroetano	0.2	---	0.05
1,1-dicloroetileno	0.007	0.0003 (S)	0.0009
tricloroetileno	0.1	0.03 (S)	0.005
tetracloroetileno	0.005	0.01 (S)	0.002

S: De consideración para la salud (tóxico, cancerígeno, mutagénico). **E:** Aspectos estéticos (sabor, olor, color). **---**: Estándar no designado U.S. EPA: United States Environmental Protection Agency **WHO:** World Health Organization. **NYSDEC:** New York State Department of Environmental Conservation

FUENTE: Feenstra, S. and Cherry, J. A., 1988. ^a Water Technology, DIRECTORY ISSUE (1996)

del petróleo caen en la categoría de LNAPLs. La forma en que estos fluidos migran a través de las zonas no saturada y saturada tiene una gran influencia sobre la fuente de contaminación a la fase acuosa y es también de gran relevancia en la rehabilitación de los suelos y agua subterránea (Gillham and Rao, 1991).

Cuando los compuestos son más densos que el agua, estos viajan verticalmente hacia abajo independiente de la dirección del flujo del agua (Schwille, 1988). La velocidad de estos depende de la porosidad y permeabilidad relativa del suelo y de la densidad y viscosidad de los solventes. Cuando la mezcla contiene, tanto compuestos más densos como menos densos que el agua, la densidad promedio es la que rige el comportamiento. Si la mezcla es más densa que el agua esta viajará hasta alcanzar una zona de menor permeabilidad donde se esparcirá formando un estancamiento (Cherry, 1990). En la zona a través de la cual ha viajado el solvente, parte del mismo queda retenido entre las partículas del suelo a lo cual se le llama saturación residual. El agua subterránea que fluye a través de la zona de saturación residual va disolviendo lentamente los compuestos de la mezcla, generando una mancha o bulbo de agua contaminada. La velocidad de disolución, que depende de las propiedades químicas de los compuestos, determina el grado y severidad de contaminación del agua subterránea en la vecindad del derrame.

La Figura 2 es una representación esquemática de los patrones posibles de migración de un derrame de DNAPLs a través de la zona vadosa y zona saturada de un suelo con baja permeabilidad. En 2(a) se muestra lo que puede ocurrir en un derrame pequeño y súbito. El flujo inestable hacia abajo de DNAPLs, a través de la zona no saturada provoca que una parte de éste permanezca atrapada entre las partículas del suelo o entre los poros. De este modo, se establece un patrón de líneas verticales de los compuestos que continúan avanzando hacia abajo. A esta porción de fluido inmóvil se le denomina DNAPL residual, a lo que también se le llama "saturación residual del medio poroso con respecto al DNAPL". Aunque la saturación residual es muy dependiente de las propiedades del medio poroso y del fluido en particular, en materiales granulares varía entre 1 y 10% del espacio poroso. En el caso de un pequeño derrame, el volumen total liberado puede ser almacenado como residual en la zona no saturada. Aunque el DNAPL no alcance el nivel freático, sí puede contribuir a la contaminación del agua subterránea como resultado de disolución, tanto de la fase líquida como la de los vapores, en el agua que se infiltra. Los contaminantes también pueden alcanzar el nivel freático

directamente por difusión en la fase de gas. Para el caso de un derrame grande, el DNAPL atraviesa la zona no saturada hasta llegar a la zona saturada en donde puede almacenarse como residual (2b) o continuar su movimiento descendente hasta alcanzar el fondo del acuífero, formando un estancamiento (2c) (Gillham and Rao, 1991). Finalmente, el DNAPL se esparcirá lateralmente debido a las fuerzas gravitacionales y de corte viscoso ejercida por el flujo del agua subterránea (Parker et al., 1986). Pruebas recientes de laboratorio sugieren que cambios muy sutiles en la textura geológica pueden resultar en una distribución caótica del DNAPL residual (Gillham and Rao, 1991).

El comportamiento de un LNAPL en la zona no saturada es similar al de un DNAPL, y las consecuencias de un pequeño derrame son como las presentadas en la Fig. 2(a). Un esquema que presenta los patrones de migración de un derrame grande de LNAPL es detallado en la Fig. 3. En este caso, como el fluido orgánico es menos denso que el agua, se acumula en la parte superior de la zona saturada, causando una depresión en la zona capilar y en el nivel freático. Desde estos "almacenamientos" el fluido migra horizontalmente a lo largo de la superficie de la zona saturada (3a). Debido a que la parte superior de estos "almacenamientos" está a presión negativa, mientras que la parte inferior a presión positiva, la detección y recuperación de LNAPLs es difíciles. La Fig. 3b muestra la influencia de las fluctuaciones en el nivel freático sobre la distribución de producto como residual sobre una capa de espesor significativo del acuífero (Gillham and Rao, 1991).

El LNAPL distribuido en la superficie del nivel freático o como residual dentro de la zona de fluctuaciones puede contribuir a la contaminación del agua subterránea como resultado de la disolución, tanto por el flujo horizontal del agua subterránea a través de la zona de saturación residual o como resultado de la disolución en el agua de infiltración. Los constituyentes contaminantes de los LNAPLs entran en los sistemas de flujo de agua subterránea en la parte superior del acuífero, a diferencia de los DNAPLs que contribuyen a la contaminación del acuífero por completo (Gillham and Rao, 1991). Tanto los DNAPLs como los LNAPs pueden representar en potencia una amenaza de contaminación de inmensas cantidades de agua subterránea.

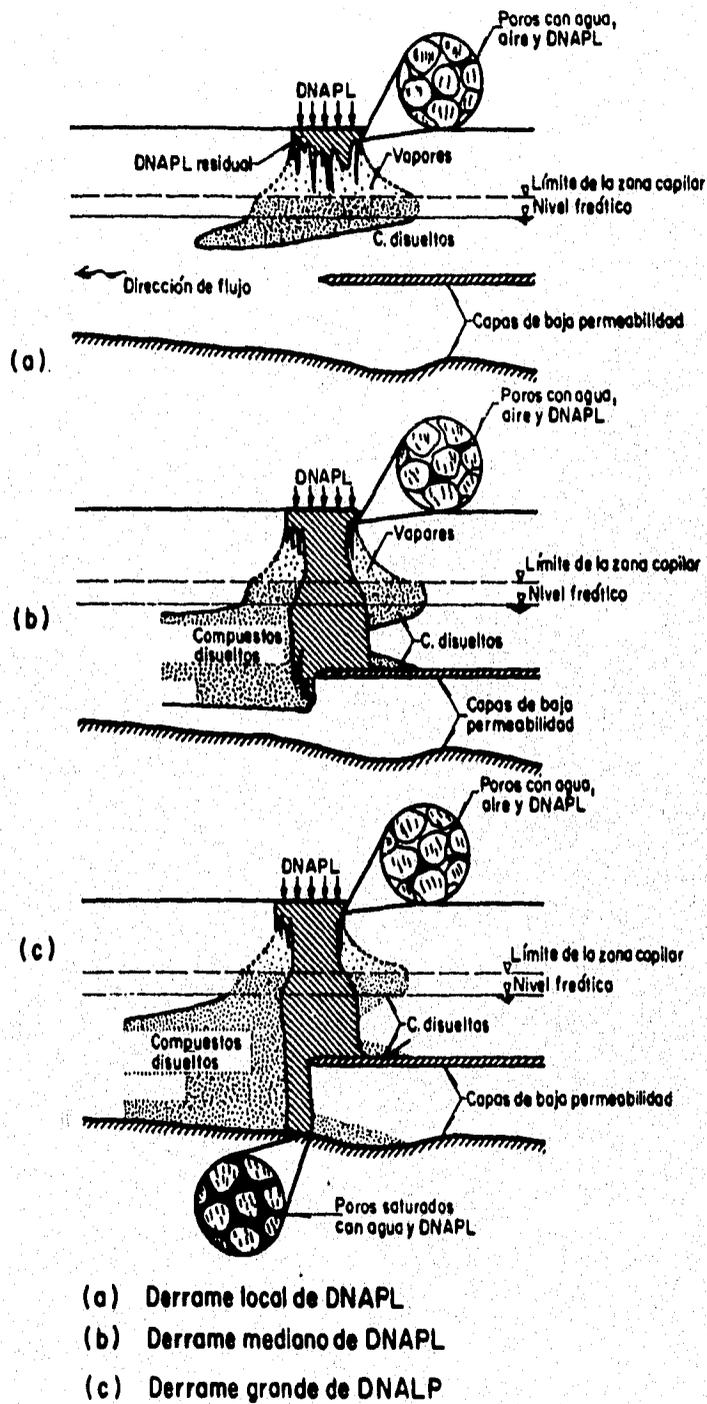


Figura 2. Representación esquemática de patrones de migración de DNAPLs (Feenstra, S. and Cherry, J. A., 1988)

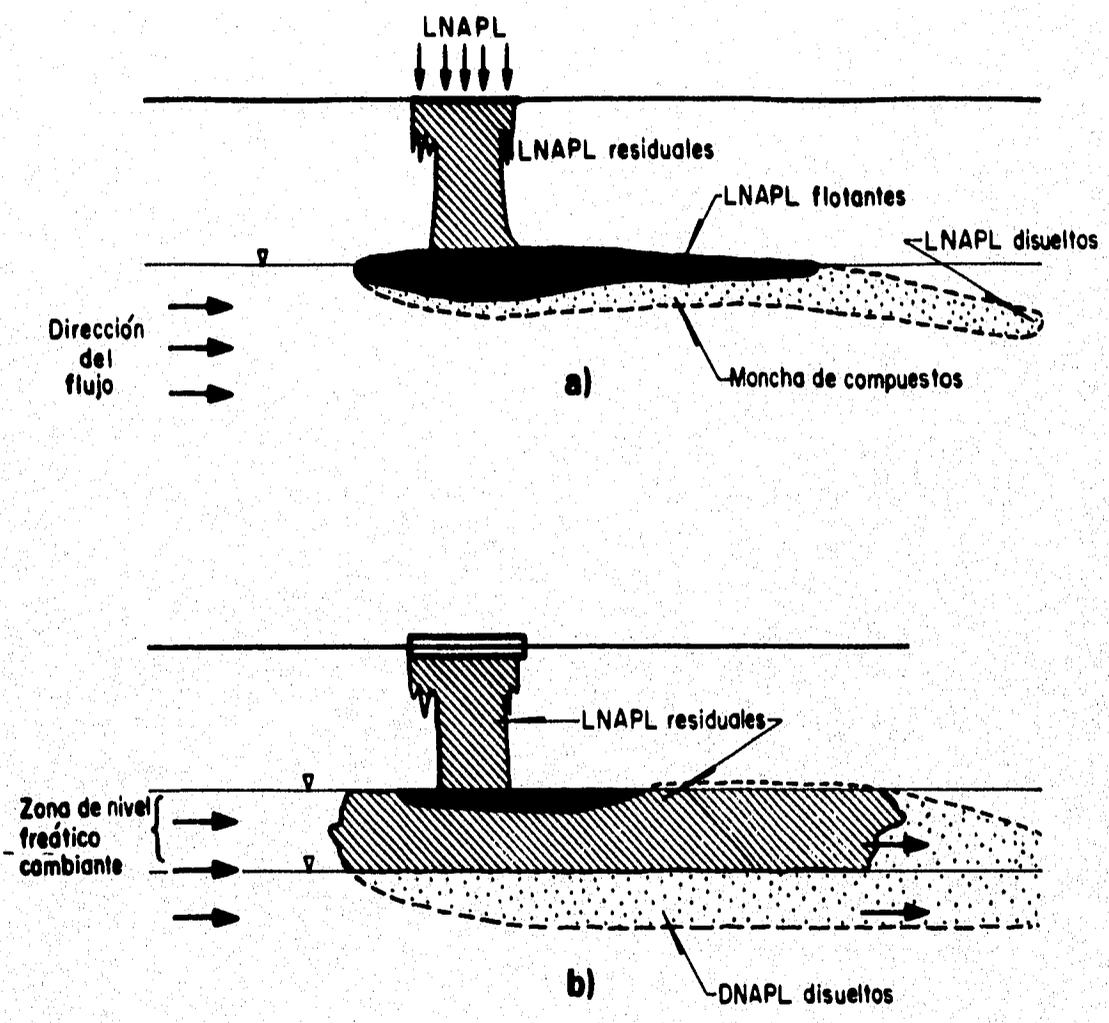


Figura 2. Representación esquemática de patrones de migración de LNAPLs .. (Feenstra, S. and Cherry, J. A, 1988)

1.4 Panorama internacional

En los países industrializados el problema de contaminación por compuestos orgánicos ha sido ocasionado principalmente por la disposición inadecuada de residuos peligrosos, la descarga de aguas residuales industriales en suelos y cuerpos de agua, la aplicación indiscriminada de agroquímicos, así como también a fugas en contenedores y a derrames accidentales

En las Tablas 5 y 6 se listan algunos casos de exposición de la población a residuos peligrosos de compuestos orgánicos. Por otra parte, la Tabla 7 presenta tres de los accidentes químicos más publicitados.

TABLA 5. Ejemplos de exposición de poblaciones a confinamientos no controlados de residuos peligrosos				
PERIODO DE OPERACION	SITIO	RESIDUOS	AÑO DEL ESTUDIO	OBSERVACIONES EN LA POBLACION EXPUESTA
1920-1953	Love Canal, New York, E. U.	Compuestos orgánicos	1978	Bajo peso al nacer y un menor desarrollo físico
1940-1977	New Bedford, Massachusetts, E. U.	Bifenilos policlorados	1983	Niveles sanguíneos de BPC's
1947-1971	Triana, Alabama, E. U.	Plaguicidas	1983	Hipertensión arterial
1964-1972	Hardeman County, Tennessee, E. U.	Tetracloruro de carbono, hexacloro-pentadieno, hexacloro-heptadieno	1978	Lesiones hepáticas transitorias
1970-1976	Lekkerkerk, Países Bajos.	Solventes orgánicos	1980	Niveles sanguíneos de hidrocarburos aromáticos

FUENTE: Residuos Peligrosos en el Mundo y en México. SERIES MONOGRAFICAS No. 3. SEDESOL-INE, 1993.

TABLA 6. Desarrollo de cánceres y efectos reproductivos en personas expuestas a residuos peligrosos		
SITIO	CONSECUENCIA	OBSERVACIONES
New Jersey, U. S.	Leucemia	Elevación del riesgo en mujeres expuestas por ingestión de agua contaminada con tricloroetileno y tetracloroetileno, provenientes de residuos peligrosos.
Woburn, Massachusetts, U. S.	Leucemia Muertes perinatales y malformaciones congénitas	Elevación del riesgo en niños expuestos por ingestión de agua contaminada con tricloroetileno y tetracloroetileno, provenientes de residuos peligrosos Asociación positiva entre los casos y la residencia en lugares con pozos contaminados por residuos peligrosos.
Winnebago, Illinois, U. S.	Cáncer en la vejiga	Agrupamiento de cánceres en la población que se abastece de agua contaminada por residuos de solventes.
Gasim, Arabia Saudita	Cáncer asofágico	Elevación del riesgo entre la población que ingiere agua contaminada con hidrocarburos
Santa Clara, California, U. S.	Abortos espontáneos, bajo peso al nacer y malformaciones congénitas	Agrupamiento de casos entre la población que consumió agua contaminada por residuos de solventes
Tucson, Arizona, U. S.	Anomalías cardíacas congénitas	Asociación positiva entre los casos y el consumo de agua contaminada con tricloroetileno

FUENTE: Residuos Peligrosos en el Mundo y en México. SERIES MONOGRAFICAS No. 3. SEDESOL-INE, 1993.

TABLA 7. Accidentes químicos			
AÑO	LUGAR	SUSTANCIAS INVOLUCRADAS	CONSECUENCIAS
1977	Seveso, Italia	Dioxinas	193 personas con efectos adversos en la piel (cloroacné) 733 personas evacuadas 100 000 animales muertos
1984	Bophal, India	Isocianato de metilo	2 000 muertes 10 000 personas con efectos egudos 100 000 personas afectadas en su bienestar
1986	Basilea, Suiza	Plaguicidas, mercurio, etc.	Contaminación del río Rhín

FUENTE: Residuos Peligrosos en el Mundo y en México. SERIES MONOGRAFICAS No. 3. SEDESOL-INE, 1993.

El establecimiento de una normatividad más rigurosa para las descargas de aguas residuales industriales y para el manejo de residuos peligrosos, así como la investigación constante en técnicas de remediación de sitios contaminados, son algunas de las acciones que estos países han tomado ante esta problemática. Estas técnicas comprenden los sistemas de intercepción para la recuperación del contaminante, así como también los procesos de tratamiento de suelos y de agua subterránea. Entre los principales procesos de tratamiento para el agua subterránea contaminada con compuestos orgánicos volátiles se tienen: la remoción con aire, remoción con vapor y el tratamiento biológico. La Tabla 8 nos muestra algunos casos de contaminación de agua subterránea con compuestos orgánicos, en la misma se exponen las medidas de remediación efectuada en cada caso.

TABLA 8. Casos de contaminación de agua subterránea con compuestos orgánicos

DESCRIPCIÓN DEL SITIO	NATURALEZA DEL PROBLEMA	ACCION DE REMEDIACION	COMENTARIOS
Grenzach Wyhlen, Germany. Disposición de hidrocarburos clorados y agentes de guerra química en excavaciones en bancos de grava.	Hidrocarburos clorados en agua potable. Compuestos altamente tóxicos		Desarrollo de investigaciones especiales y métodos de análisis
R. T. Kemi, Sweden. Disposición a gran escala de plaguicidas en zona agrícola cercana a agua superficial	Contaminación del agua superficial, olores y posibles impactos en la salud pública	Manejo del agua, excavación e incineración	Experiencia en depuración de agua subterránea.
Gendorf, Germany Orgánicos y otros plaguicidas en sitios de producción	Contaminación del agua superficial, del suelo y del agua subterránea	Encapsulación, sellado superficial y solidificación	Excavación demasiado peligrosa. Restricciones permanentes sobre el uso de la tierra
Dayton, South Brunswick, New Jersey (IBM)*. Presencia de TCA y PCE	Contaminación de pozos de abastecimiento público.	Instalación de pozos de monitoreo y un sistema de tratamiento y bombeo.	
Portsmouth, New Hampshire (Base de la Fuerza Aérea) Presencia de TCE	Contaminación del acuífero principal, el cual es utilizado como fuente de agua potable.		Desarrollo de investigaciones para alternativas de uso de los pozos de suministro.
Presencia de diclorobenceno, diclorometano y tricloroetano a niveles superiores a 2500 mg/l	Contaminación del agua subterránea como resultado de fugas y derrames	Tratamiento primario de remoción con aire. Tratamiento biológico (incluye inoculación de bacterias y nutrientes) del agua tratada.	En un pozo de monitoreo y durante un periodo de 21/2 meses, se apreciaron reducciones para el diclorometano de 2500 mg/l a menos de 100 mg/l y para diclorobenceno de 800 mg/l a menos de 50 mg/l.

FUENTE: Canter, L. W., and Knox, R. C., 1985. * Cohen, R. M. et al., 1993

1.5 Situación nacional

La investigación de la contaminación del agua subterránea en México es incipiente, y se desconocen las repercusiones e impactos que sobre suelos y acuíferos hayan tenido fugas y derrames de compuestos, infiltración de lixiviados en sitios de disposición, aplicación de fertilizantes y de plaguicidas, etc.

Compuestos orgánicos sintéticos como el TCE y el PCE debido a la gran variedad de aplicaciones que tienen y a sus graves repercusiones sobre la salud, representan un riesgo de contaminación de los acuíferos en México. En el país se produce cierta cantidad de PCE que en su totalidad se consume por la industria nacional. Además, la importación de productos que en su composición química contengan estos compuestos ha aumentado considerablemente.

En México, PEMEX produce algunos de los compuestos orgánicos clasificados como DNAPLs ó LNAPLs. La Tabla 9 presenta la producción de PEMEX de algunos hidrocarburos alifáticos clorados de 1987 a 1992.

Es lógico pensar que las zonas con mayor riesgo de contaminación de hidrocarburos alifáticos clorados son las cercanas a complejos petroquímicos y zonas industriales, ya sea por fugas en los contenedores, derrames accidentales, etc. Sin embargo, la producción nacional y la introducción al mercado de innumerables productos de importación de uso muy extendido, tales como, desengrasantes, limpiadores, removedores de pinturas y adhesivos, tintas de impresión, solventes para ceras y grasas, fumigantes, etc., ha hecho que el riesgo se extienda a rellenos sanitarios mal diseñados y aguas residuales industriales y municipales que se disponen en suelos. Además, la presencia de estos compuestos en las aguas residuales puede afectar por su toxicidad la operación de las plantas de tratamiento biológico de estas aguas (Peng et al., 1995).

TABLA 9. Producción de hidrocarburos alifáticos halogenados en México

PRODUCTO	1987	1988	1989	1990	1991 ^a	1992 ^a
Cloruro de vinilo	178 808	175 002	193 849	230 733	97 443	224 317
Dicloroetano	326 095	329 861	357 411	394 134	189 553	386 144
Percloroetileno (PCE)	7 356	8 466	10 927	12 382	12 123	10 810
Tetracloruro de carbono	406	2 294	4 244	6 928	7 809	9 601

FUENTE: INEGI, 1992. La Industria Petrolera en México. ^a PEMEX, 1992. Memorias de Labores.

Entre los escasos estudios de investigación sobre la presencia de TCE y PCE en suelos y aguas subterráneas de nuestro país se tienen los dos siguientes:

1) En muestras de suelo obtenidas del Gran Canal y del río de los Remedios se encontraron la presencia de PCE, y 1,1-DCE en bajas concentraciones. En el río de los Remedios se obtuvieron de 0.08 a 0.14 $\mu\text{g/l}$ para PCE a 2.0 m de profundidad y 14.6 $\mu\text{g/l}$ para 1,1-DCE a 0.12 m de profundidad. En el sitio del Gran Canal se detectaron concentraciones de 10.0 a 23.0 $\mu\text{g/l}$ de 1,1-DCE en profundidades hasta de 2.8 m, mientras que concentraciones de 0.4 $\mu\text{g/l}$ de PCE se encontraron a 2 m de profundidad (Mazari, 1992).

2) Un estudio del agua intersticial de muestras del subsuelo tomadas en la subcuenca de Chalco detectó que entre 2.64 y 4.24 m de profundidad se tenía la presencia de TCE y PCE. La Tabla 10 presenta los valores de TCE y PCE en las muestras colectadas a varias profundidades, además se incluyen determinaciones de carbono orgánico, f_{oc} .

TABLA 10. Resultados de las muestras de los núcleos del subsuelo en la zona de canales de Chalco					
MUESTRA	DETERMINACION DE COMPUESTOS			DETERMINACION DE CARBONO ORGANICO	
	PROF. (m)	TCE ($\mu\text{g/l}$)	PCE ($\mu\text{g/l}$)	PROF. (m)	f_{oc} %
MVR5	1.84	ND	ND	1.54	8.13
MVR12	2.64	33.32	8.5	1.99	4.53
MVR17	3.08	49.5	10.8	2.79	14.95
MVR24	3.54	-	-	3.23	26.08
MVR29	3.95	30.64	12.54	3.68	25.13
MVR32	4.24	6.53	11.90	4.32	15.47
MVR39	4.87	ND	ND	4.92	3.58
MVR43	5.20	ND	ND	5.39	5.33

FUENTE: Mazeri, M. H. et al., 1996

Por lo anteriormente expuesto, es necesario realizar investigaciones de la presencia de estos compuestos en zonas de riesgo y sobre la forma en que se transportan y dispersan estos contaminantes en el suelo hasta llegar a los mantos acuíferos, para de esta manera evaluar los posibles impactos al medio ambiente nacional y considerar las medidas de prevención y corrección adecuadas. La estimación de parámetros como el coeficiente de distribución K_d y el factor de retardo R es muy importante al considerar estudios de mecanismos de transporte, ya que éstos, intervienen en las ecuaciones de los modelos de contaminación de aguas subterráneas

CAPITULO 2
MECANISMOS DE TRANSPORTE Y RETARDO

2. Mecanismos de transporte y de retardo

El transporte y destino de los contaminantes orgánicos, hidrofóbicos, poco degradables y tóxicos es un tópico que ha cobrado relevancia en los últimos años. La gran cantidad de variables que influyen en los procesos de transporte y retardo de estos compuestos orgánicos, los han hecho motivo de estudio e investigación (Canter et al., 1987).

Entre la variedad de posibilidades que existen para el movimiento de orgánicos en el subsuelo, además del transporte con la fase acuosa, también se incluyen la volatilización y pérdidas desde el sistema del suelo, la retención en el suelo debido a la adsorción, la incorporación dentro de la biomasa de plantas o microbiana, y degradación microbiana. La importancia relativa de estas posibilidades depende de: las características del contaminante, tipos y características de los suelos y de las condiciones ambientales del subsuelo (Canter et al., 1987).

En general, el movimiento de los contaminantes tanto en la zona saturada como en la no saturada, depende de tres procesos fundamentales: hidrodinámicos, abióticos y bióticos (Mackay et al., 1985). En la Tabla 11 se presentan los principales mecanismos de estos procesos, los cuales han sido estudiados en laboratorio en

columnas empacadas con suelo, frascos de vidrio, o *in situ* inyectando el compuesto y monitoreando a través de pozos.

En el presente escrito se describen brevemente los procesos hidrodinámicos, además se explican los conceptos y parámetros importantes en el proceso abiótico de adsorción y algunas transformaciones biológicas y abióticas que pueden presentar los compuestos orgánicos halogenados.

TABLA 11. Procesos involucrados en el transporte y retardo de contaminantes en suelos		
PROCESOS HIDRODINAMICOS	PROCESOS ABIOTICOS	PROCESOS BIOTICOS
Advección Dispersión	Sorción Intercambio iónico Hidrólisis Solución-precipitación Oxidación-reducción Volatilización	Degradación biológica

FUENTE: Iturbe, A. R. y Silva, M. A. E. "Agua Subterránea y Contaminación". SERIES DEL INSTITUTO DE INGENIERIA. Julio 1992.

2.1 Mecanismos de transporte

Los mecanismos de transporte dependen de factores como el tipo de suelo, presencia de fracturas, grado de saturación, e interacción contaminante-suelo. Por ejemplo, para arcillas saturadas o sedimentos, la advección y la difusión son los mecanismos primarios de transporte, mientras que para arenas saturadas domina el transporte advectivo-dispersivo. En el caso de suelos fracturados, la advección y la dispersión gobiernan el transporte a lo largo de la fractura y la difusión interviene en el movimiento del compuesto desde las fracturas hasta la matriz del suelo (Rowe et al., 1994). En la zona saturada, los mecanismos que prevalecen son principalmente el de advección y dispersión, mientras que en la zona no saturada, la complejidad de este movimiento se incrementa por la interrelación de los diversos procesos que intervienen en el transporte, así como por las propias condiciones del terreno y características del contaminante (Iturbe, A. R. y Silva, M. A. E., 1992). La importancia de conocer el efecto de cada proceso de transporte a través del suelo, permite predecir adecuadamente la extensión y magnitud de la contaminación y el diseño de sistemas de remediación efectiva.

2.1.1 Advección

Se denomina advección al arrastre de contaminantes en solución por el flujo del agua a través del suelo. La cantidad de materia de contaminante transportada por advección es proporcional a la velocidad del agua subterránea, V , y la concentración, C , del contaminante. Esta masa puede ser medida en un plano perpendicular a la dirección del flujo de agua subterránea durante una unidad de tiempo, a esto se le llama "flux", f , masa del contaminante por unidad de área por unidad de tiempo (Rowe et al., 1994).

$$f = \eta V C = V_a C \quad (1)$$

donde

- η porosidad efectiva del suelo (adimensional)
- C concentración del contaminante en el punto y tiempo de interés (M/L^3)
- V_a velocidad de Darcy (L/t), $V_a = \eta V = -K(dh/dl)$
 K representa la conductividad hidráulica, y
 dh/dl gradiente hidráulico

2.1.2 Dispersión hidrodinámica

El fenómeno de propagación del soluto fuera de las rutas normales del movimiento advectivo se llama dispersión hidrodinámica, la cual, causa dilución del soluto. Se debe a la dispersión hidráulica y a la difusión molecular. La primera es ocasionada por el mezclado mecánico durante el flujo advectivo, mientras que la difusión molecular ocurre como resultado del movimiento aleatorio de las moléculas y se describe por la Primera Ley de Ficks (Freeze and Cherry, 1979).

Las dos contribuciones pueden agruparse a través del coeficiente de dispersión hidrodinámica, D

$$D = D_e + D_{md} \quad (2)$$

donde

- D_e coeficiente de difusión efectivo (L_2/t)
- D_{md} coeficiente de dispersión mecánica (L_2/t)

La difusión es un proceso importante sólo a bajas velocidades. Por ejemplo, para los suelos arcillosos sin fractura predomina D_e y es despreciable D_{md} , mientras que para suelos arenosos y capas fracturadas la dispersión mecánica generalmente domina (Rowe et al., 1994).

Los mecanismos de advección y dispersión generalmente se engloban en la siguiente ecuación.

$$f = \eta V C - \eta D (\partial C / \partial z) \quad (3)$$

z indica la dirección del transporte por difusión, la cual puede ser en la misma dirección o en direcciones opuestas que el de advección; de esta forma, se puede incrementar la cantidad de contaminante transportado, disminuir el tiempo en que el contaminante se mueve de un punto a otro, etc.

En resumen, la advección es la forma más importante para el transporte de contaminantes. Por otra parte, la dispersión hidrodinámica es un mecanismo de atenuación que reduce la concentración de contaminante en la pluma, sin embargo, contribuye a la afectación de zonas más grandes que las esperadas con el transporte advectivo.

2.2 Mecanismos de retardo

La transformación y adsorción de los contaminantes que ocurre en las capas de suelo hacen más lento su transporte al disminuir la masa disponible del mismo.

2.2.1 Transformaciones

Muchos compuestos orgánicos que tienen las aguas subterráneas contaminadas están sujetos a acción microbiana, generando en ocasiones sustancias más tóxicas que los compuestos originales. Estas transformaciones pueden ser bajo condiciones abióticas o bióticas. La mayoría de las transformaciones abióticas son lentas, pero sin embargo, pueden ser relevantes con respecto a los tiempos comúnmente asociados con el movimiento del agua subterránea. Por el contrario,

las transformaciones bióticas proceden mucho más rápido, con la condición de que haya nutrientes y sustrato suficientes y una población microbiana que pueda llevar a cabo dichas transformaciones (Vogel et al., 1987). En los procesos bióticos factores como aclimatación y tiempo de biotransformación también son importantes (Corapcioglu et al., 1991).

Wilson et al. (1981, 1983 a y b) estudiaron la degradación de varios orgánicos volátiles halogenados comúnmente encontrados como contaminantes del agua subterránea y determinaron que algunos de los compuestos fueron degradados, aunque a menudo a tasas muy bajas. Muchos sistemas de aguas subterráneas son deficientes en oxígeno, y consecuentemente la degradación anaeróbica es importante. Bouwer, Rittman y McCarty (1981), Bouwer y McCarty (1983 a,b), McCarty (1984) y Wilson y Wilson (1985) encontraron que la degradación de varios compuestos orgánicos alifáticos halogenados se lleva a cabo bajo condiciones anaeróbicas desnitrificantes y metanogénicas, estos mismos compuestos no fueron degradados bajo condiciones aeróbicas. Wood, et al. (1980) reportaron que el metabolismo anaeróbico de alguno de estos compuestos condujo a la formación de contaminantes similares tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cis y trans-1,2-dicloroeteno a partir de tricloroetileno y/o tetracloroetileno (Canter et al., 1987).

Las técnicas de biotransformación in situ empleando esta habilidad de los microorganismos del suelo ampliaría grandemente la eficiencia de las operaciones de recuperación del acuífero (Wilson et al., 1986).

Tanto en condiciones bióticas como abióticas existen similitudes en cuanto a los mecanismos de reacción y a los productos de transformación. Las transformaciones pueden ocurrir mediante dos clases de reacciones: las que requieren transferencias externas de electrones (oxidaciones y reducciones) y aquellas que no necesitan estas transferencias (sustituciones y deshidrohalogenación). En la Tabla 12 se presentan algunos ejemplos de estos tipos de reacciones (Vogel et al., 1987).

En general los estudios de laboratorio, tanto en pruebas batch como de flujo continuo, muestran el siguiente comportamiento de degradación (Iturbe y Silva, 1992):

a) EN CONDICIONES AEROBIAS.- los compuestos policíclicos halogenados como; naftaleno, estireno, y los compuestos aromáticos clorados como; clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno y 1,2,4-triclorobenceno.

b) EN CONDICIONES ANAEROBIAS.- los compuestos alifáticos halogenados como; cloroformo, bromodiclorometano, tricloroetileno, tetracloroetileno y tricloroetano.

TABLA 12. Reacciones abióticas y bióticas de compuestos alifáticos halogenados	
REACCIONES	EJEMPLOS
I. Sustitución	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$
II. Dehidrohalogenación	$\text{CCl}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$
III. Oxidación	
a) Epoxidación	$\text{HCIC}=\text{CCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCICOCCL}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
b) Biohalogenación	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
IV. Reducción	
a) Hidrogenólisis	$\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$
b) Dihalo-eliminación	$\text{CCl}_3\text{CCl}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}^-$

La degradación de PCE y TCE a DCE (dicloroetileno), VC (cloruro de vinilo) y finalmente a etileno por hidrogenólisis se muestra en la Fig. 4. En ella se puede observar que el potencial de reducción es mayor a mayor número de halógenos. Esta reacción sólo se ha observado bajo condiciones anaerobias, mientras que la dihaloeliminación puede ocurrir en condiciones aerobias.

2.2.2 Adsorción

De todos los procesos presentados en la Tabla 11, la adsorción es el que ejerce mayor influencia en el transporte de contaminantes orgánicos sintéticos en suelos con alto contenido de materia orgánica, entre estos contaminantes se encuentran; hidrocarburos aromáticos monocíclicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos alifáticos halogenados, éteres halogenados, ésteres de ácido ftálico, nitrosaminas y bifenilos policlorados.

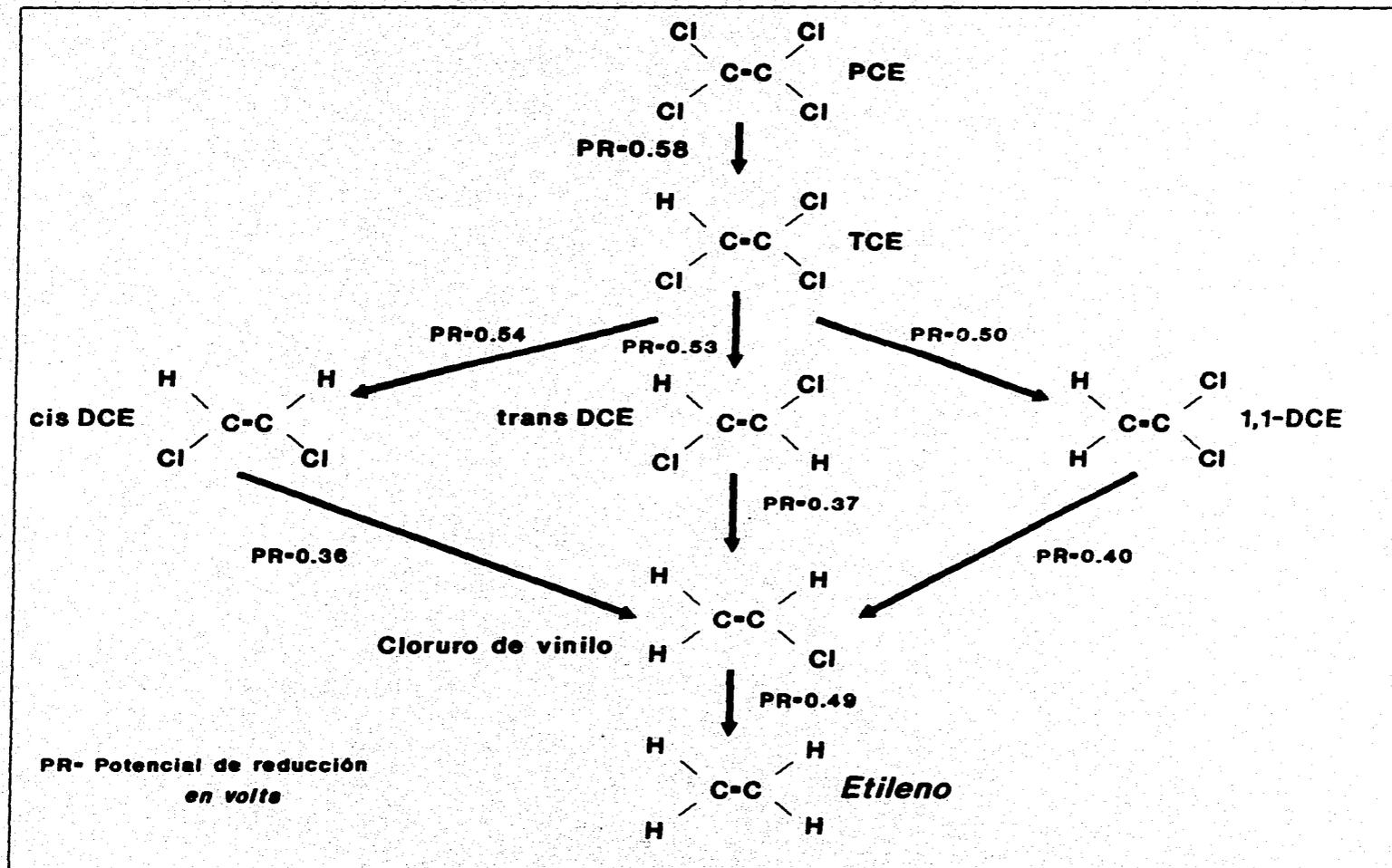


FIGURA 4. Degradación de PCE y TCE hasta etileno (Vogel et al., 1987)

La movilidad de los compuestos orgánicos disueltos en el subsuelo se reduce o retarda por el proceso de adsorción. Esto implica que en sitios en que ocurre algún derrame de solventes o bien en algún sitio contaminado por la influencia de un relleno sanitario existe la posibilidad de que la movilidad de los compuestos orgánicos disminuya con respecto a la velocidad del agua debido al retardo provocado por la adsorción del soluto en las partículas del suelo.

2.2.2.1 Definición

La adsorción se refiere a la adherencia de iones o moléculas contenidas en una solución a la superficie de sólidos (Cohen et al., 1993). También se define como la condensación de vapores o solutos (adsorbatos) sobre la superficie o interior de poros de un sólido (adsorbente) mediante fuerzas de enlace físicas o químicas (Chiou, 1989). El proceso de adsorción involucra la retención de un soluto en la fase sólida por medio de una "partición" entre la fase sólida y la acuosa. El soluto se adsorbe fuertemente en la superficie del material de tal forma que retarda su movimiento a través de las zonas no saturada y saturada (Iturbe y Silva, 1992). El grado de adsorción depende de las características físicas y químicas de los compuestos disueltos (sorbato) y de las características del suelo (sorbente), tales como pH, temperatura y contenido de materia orgánica. En suelos arenosos, en general, la adsorción es relativamente baja con respecto a la adsorción en suelos arcillosos y limosos o en suelos ricos en sedimentos orgánicos. La presencia de surfactantes y cosolventes en el subsuelo disminuyen significativamente el grado de adsorción, y en general, en un sitio contaminado con sustancias diversas se presenta una variedad de interacciones entre los contaminantes disueltos.

La definición de adsorción en ocasiones suscita algunas discusiones con otros términos muy comunmente utilizados en el transporte de compuestos químicos a través del suelo. A continuación se presentan algunas diferencias entre estos términos.

Sorción.- es un término muy general que es utilizado para denotar la remoción de un soluto por el suelo (o por un constituyente del suelo) sin referencia a un mecanismo específico. Esto es, que puede considerar tanto la acumulación de

soluto sobre la superficie del suelo (adsorción), como la acumulación en el interior de la fase sólida (absorción) (Knox et al., 1993).

Partición.- en contraste a la adsorción, es usado para indicar una captura en la cual el compuesto químico adsorbido penetra dentro de la red porosa de un medio orgánico mediante fuerzas comunes a la solución (Van der Waals). Cuando la fase orgánica es un sólido, la partición se distingue de la adsorción por la distribución homogénea del compuesto dentro del volumen total del sólido (Chiou, 1989). Este es el caso que ocurre para los compuestos orgánicos neutros en agua subterránea, con la acumulación ocurriendo en la fracción orgánica contenida en el medio sólido (Knox et al., 1993).

Intercambio iónico.- es una categoría específica de adsorción y ocurre cuando la deficiencia de carga eléctrica del adsorbente puede ser neutralizada más eficientemente mediante la acumulación de iones en solución (interfase sólido/líquido), en comparación que si los mismos estuviesen simplemente adsorbidos en la superficie de la fase sólida. Se caracteriza porque la deficiencia de carga eléctrica del adsorbente es relativamente grande en comparación con las áreas superficiales de las partículas coloidales que lo forman (Knox et al., 1993).

Para evitar confusiones en el escrito se utilizan los términos adsorción y partición para establecer la retención de un soluto por una fase sólida en equilibrio con una fase líquida.

2.2.2.2 Parámetros de adsorción

Los principales parámetros para medir el grado de adsorción son el coeficiente de distribución K_d y el factor de retardo R .

El coeficiente de distribución expresa la relación de equilibrio entre la fase sólida y la líquida y corresponde a la pendiente de la isoterma. Esta relación se expresa como:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (4)$$

donde

- C_s concentración de equilibrio del compuesto en la fase sólida
- C_w concentración de equilibrio del compuesto en la fase líquida

Si C_s se expresa como masa del compuesto entre la masa de la fase sólida y C_w como masa del compuesto entre volumen de solución, K_d tiene unidades de volumen de solución/masa de la fase sólida.

Un breve análisis de los términos que influyen en el factor de retardo se realiza a través de la ecuación unidireccional de transporte advectivo-dispersivo en un medio poroso saturado homogéneo, en donde se incluyen además los efectos de retención debidos a la adsorción (Freeze and Cherry, 1979).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{V}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\rho_b}{\eta} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (5)$$

ACUMULACION ADVECCION DISPERSION ADSORCION

donde

- C concentración del soluto en la solución (M/L³)
- C_s es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del medio poroso (M/M)
- ρ_b densidad del medio poroso (M/L³)
- η porosidad (adimensional)

Utilizando que

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial C_s}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$$

sustituyendo la Ec. 6 en la Ec. 5 y reorganizando términos tenemos

$$\left[1 + \frac{\rho_b}{\eta} K_d \right] \frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{V}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

Al término $[1 + (\rho_b/\eta)K_d]$ es a lo que se le conoce como factor de retardo. Para suelos no saturados la porosidad se sustituye por el contenido volumétrico de agua del suelo θ_w . Este último, se define como la relación del volumen de agua

ocupando vacíos en una muestra de suelo, V_w , entre el volumen total de la muestra, V_t .

El factor de retardo es independiente de la concentración si la isoterma es lineal. Por otra parte, el factor de retardo está influido por el coeficiente de distribución. Cuanto mayor sea la afinidad del soluto con la fase del suelo, el soluto será adsorbido en mayor grado y el valor de K_d será mayor. Los solutos que se adsorben más son aquellos que presentan un comportamiento hidrofóbico acentuado (Iturbe y Silva, 1992)

Los valores de algunos parámetros de adsorción para estos compuestos en diferentes tipos de suelos reportados en otras investigaciones se presentan en la Tabla 13.

TABLA 13. Parámetros de adsorción reportados en otras investigaciones					
TIPO DE SUELO	COMPUESTO	METODO	PARAMETRO	CONDICIONES	REFERENCIA
Suelo de acuífero arenoso estratificado	TCE PCE	campo	R = 1.1 R = 1.6		Brohom, Kim, et al., 1993
Suelo de acuífero no confinado	PCE	In situ Batch Correlación	Kd = 0.16 ml/g Kd = 0.20 ml/g Kd = 0.07 ml/g		Gillham, R. W., et al., 1990
Suelo de acuífero arenoso no confinado	PCE	Batch	Kd = 0.16 g/g Kd = 0.21 g/g Kd = 0.24 g/g Kd = 0.45 g/g Kd = 0.35 g/g	23°C 10°C 23°C 21°C	Pracek, C. J. and Gillham, R. W., 1992 Curtis, et al., 1986 Pivoni and Banerjee, 1989
Suelo arenoso	TCE	Columnas	Kd = 1.0 ml/g	0.85% de carbono orgánico	Hutzler, Neil J., et al., 1986
Acidos húmicos recubiertos de alúmine Acidos húmicos	TCE	Batch-headspace	Kd = 0.23 ml/g Kd = 52.7 ml/g	0.4% carbono orgánico 33.5% carbono orgánico	Garbarini, D. R. and Lion L. W., 1985
Núcleos de arcilla saturada de un sitio de disposición de residuos peligrosos	TCE	Batch Correlación	Kd = 94.20 ml/g Kd = 0.72 ml/g		Myrand, D., et al., 1992

2.2.2.3 Carbono orgánico

La distribución entre la fase en solución y la fracción orgánica del suelo se considera el principal mecanismo de adsorción para los compuestos hidrofóbicos (Chiou et al., 1983). El coeficiente de distribución K_d de diversos compuestos orgánicos se incrementa con la fracción de carbono orgánico f_{oc} del suelo. De acuerdo con lo anterior el coeficiente de adsorción se puede escribir como

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (8)$$

Donde K_{oc} es el coeficiente de adsorción definido como la razón de compuesto adsorbido por unidad de peso de carbón orgánico a la concentración del soluto en la fase acuosa.

En general, el valor de K_{oc} es constante para el mismo compuesto en un amplio rango de sedimentos y suelos. Los estudios sobre el tema señalan que la adsorción de soluciones diluidas es en primer lugar función de la solubilidad del soluto (grado de hidrofobicidad del soluto), mientras que el f_{oc} tiene un efecto secundario (Chiou et al., 1983). Otros estudios correlacionan el coeficiente de adsorción con las propiedades específicas de los compuestos tales como la solubilidad y el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}). La ecuación para estimar K_{oc} a partir de K_{ow} es:

$$\log (K_{oc}) = a [\log (K_{ow})] + b \quad (9)$$

y en función de la solubilidad S , es:

$$\log (K_{oc}) = c [\log (S)] + d \quad (10)$$

donde; a , b , c , y d , son coeficientes empíricos obtenidos de datos experimentales.

A mayor contenido de carbono orgánico en el suelo o sedimento, corresponde mayor valor de K_d ; por lo tanto, existe una proporción lineal con el grado de hidrofobicidad del soluto que se mide por el coeficiente de partición octanol-agua,

K_{ow} , siempre que el contenido de carbono orgánico sea mayor de 0.1% (Iturbe y Silva, 1992; Cfr. Karickhoff, 1979). De esta forma, K_d puede estimarse como

$$K_d = 6.3 \times 10^{-1} (f_{oc}) (K_{ow}) \quad (11)$$

La Tabla 14 establece algunas expresiones comunes para la estimación de K_{oc} basadas en la solubilidad y en K_{ow} .

TABLA 14. Correlaciones para la estimación de K_{oc}	
ECUACION	REFERENCIA
$\log K_{oc} = -0.55 \log S + 3.64$	Kenaga y Goring, 1980
$\log K_{oc} = -0.621 \log S + 3.95$	Hassett et al., 1983
$\log K_{om} = -0.729 \log S + 0.001^a$	Chiou et al., 1983
$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$	Karickhoff et al., 1979
$\log K_{oc} = 0.999 \log K_{ow} - 0.202$	Hassett et al., 1980
$\log K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$	Kenaga y Goring, 1980
$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.006$	Brown y Flagg, 1981
$\log K_{oc} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49$	Schwarzenbach y Westall, 1981

^a $K_{om} = K_d/f_{om}$; donde f_{om} es el contenido de materia orgánica

$f_{om} = 1.72(f_{oc})$ (Soil Science Society of America, 1982)

FUENTE: Knox, Robert C., et al., 1983

La adsorción es un proceso que reduce la movilidad del contaminante con respecto al flujo del agua subterránea. Esta reducción se calcula mediante el factor de retardo antes definido, pero es necesario destacar que dicha definición considera condiciones de equilibrio que generalmente no se cumplen (Iturbe y Silva, 1992).

2.2.2.4 Métodos para medir el coeficiente de distribución K_d

La adsorción de compuestos se puede medir tanto en pruebas de laboratorio a pequeña escala como en experimentos a escalas mayores. A los primeros pertenecen las pruebas de laboratorio por lote así como los experimentos de desplazamiento en columnas. Los métodos a gran escala se refieren a pruebas en campo o en caja con gradientes naturales o forzados. La selección de un método

en particular requiere evaluar el grado de información deseada del comportamiento de los compuestos contra los costos para obtenerla.

PRUEBAS POR LOTE (BATCH)

En este tipo de pruebas se utilizan muestras discretas en condiciones que maximizan el contacto entre la solución y los sólidos. El método consiste en colocar muestras de suelo en botellas pequeñas con concentraciones diferentes del compuesto a medir; las botellas se agitan durante un tiempo, a temperatura constante, hasta que se obtenga el equilibrio entre las fases. Después se centrifugan y del sobrenadante se toman las muestras para analizar el compuesto que permanece en la solución; por diferencia de concentración con respecto a la original se obtiene la concentración adsorbida en el suelo. Con este procedimiento se obtiene una isoterma lineal o no lineal y de esta se calcula el coeficiente de distribución K_d (Curtis et al., 1986). Para el caso que nos interesa en particular, las isotermas que se obtiene al graficar la concentración adsorbida en la masa de suelo (C_s) contra la concentración de equilibrio en el sobrenadante (C_w) deben ser lineales para concentraciones bajas y no lineales para concentraciones altas (Ball and Roberts 1, 2; 1991).

PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO EN COLUMNAS

Estos métodos en general consisten en empacar columnas con suelo, someterlas a un flujo permanente a través del material empacado y agregar el compuesto de interés a una concentración conocida, así como un trazador no reactivo, por ejemplo cloruros, a fin de comparar la velocidad del compuesto con respecto al trazador y con ello conocer el retardo debido a la adsorción. Las muestras se obtienen del efluente de la columna, a diferentes tiempos y con estos datos se construyen las curvas de avance (BTC), en las cuales se analiza el comportamiento de los compuestos, ajustando los datos a modelos establecidos (Gillham, 1990; Brusseau and Rao, 1989 a, b). De las curvas de avance es posible obtener también el coeficiente de partición K_d , sin embargo algunos investigadores consideran que este método es menos preciso que el de las pruebas por lote debido a los efectos del transporte y al fenómeno de no equilibrio.

METODOS A GRAN ESCALA

Son experimentos en campo o tipo piloto, con gradientes naturales o forzados; en estos últimos se inyecta un trazador en un pozo y se bombea por otro, de modo que se induce un gradiente por bombeo. Se toman muestras tanto en el pozo de bombeo como en piezómetros instalados en la zona de influencia. Los resultados se analizan también ajustando o comparando las curvas de avance con los modelos numéricos de transporte (Mackay, 1990).

CAPITULO 3
DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. Desarrollo experimental

Con la finalidad de determinar los coeficientes de distribución para TCE y PCE en diferentes tipos de suelos a partir de isothermas lineales de adsorción, se realizaron las siguientes pruebas por lotes en laboratorio. Estos coeficientes son utilizados para calcular los factores de retardo de estos compuestos considerando que los suelos se encuentran completamente saturados.

3.1 Condiciones de operación

En pruebas por lotes llevadas a cabo con anilina, cloroformo y tolueno, **Barone et al. (1992)** establece: tiempos de reacción de 24 hrs. a 22°C, relaciones suelo/solución de hasta 1g/6 ml., centrifugación a 10,000 rpm por 30 minutos y concentraciones de compuestos de 200 y 300 mg/l. Por otra parte, **Ptacek and Gillham (1992)** señala tiempos de reacción de 24 hrs, con temperatura de 10 y 23°C, y agitación de 1 rpm, para compuestos como; tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, 1,2-diclorobenceno, bromoformo y hexacloroetano. **Myrand et al. (1992)** establece 48 hrs y 1 rpm en la reacción, relación de 1/1.8 y centrifugación a 2000 rpm durante 30 minutos, para compuestos como el benceno, tricloroetileno, tolueno y clorobenceno. Para tolueno y tricloroetileno, **Garbarini and Lion (1985)** estipula 24 hrs y 25°C, además de separación por centrifugación a

12000 rpm aprox. por 30 minutos. Para naftaleno en solución acuosa con sales de calcio y sodio, **MacIntyre et al. (1991)** también utilizó tiempos de reacción de 24 hrs.

Para este trabajo en particular, la selección de las condiciones de operación se basó en lo planteado por la bibliografía para estos compuestos orgánicos, en las características específicas de los suelos a utilizar, y además en consideraciones de disponibilidad de materiales y equipos. Estos criterios de selección para las condiciones del experimento se explican a continuación.

El límite inferior del intervalo de concentraciones base para la determinación de las isothermas se estableció de acuerdo a pruebas preliminares de adsorción, y considerando el límite inferior de cuantificación del cromatógrafo en función de la curva de calibración empleada, mientras que para el límite superior se considera la concentración inicial utilizada durante los experimentos en columnas realizados anteriormente (3000 µg/l). Así, las concentraciones base utilizadas fueron de 50, 100, 500, 1000, 1500 y 2000 µg/l. Para muestras de suelo arcilloso de terrenos del edificio el Aguila se emplearon las últimas cuatro concentraciones, debido al mismo criterio del límite inferior citado anteriormente.

La relación suelo:solución se estableció de 1:2 considerando lo reportado en otras investigaciones, así como el volumen de los frascos ámbar con que se contaba y la densidad de los suelos, de tal forma que se permitiera el máximo llenado para evitar pérdidas con la conformación de una fase de vapor en el interior del frasco. El estándar E 1195-87 de la **ASTM, 1988** (*American Society for Testing and Materials*) presenta algunas recomendaciones para determinar esta relación.

El tiempo de reacción (θ_{rx}) se estableció en 36 horas, como promedio de lo que marca la bibliografía, habiéndose realizado también ensayos preliminares a 24, 36 y 48 hrs sin mucha variación en cuanto a la cantidad de material adsorbido.

Por lo que toca a la temperatura (T), la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente dentro de un cuarto aislado que no presentaba muchas fluctuaciones de temperatura.

En cuanto a la velocidad de agitación de la reacción fue la mínima que podía manejarse con el equipo G10 GYROTORY SHAKER, de New Brunswick Scientific Co., Inc. Edison.

Por último, el tiempo y velocidad de separación de las muestras se determinó a partir de pruebas de asentamiento para los suelos arcillosos, utilizando la máxima velocidad de la centrífuga que permitiera la separación sin dañar frascos ámbar de vidrio y septas de teflón. El equipo utilizado fue una SOL-BAT C-300.

La Tabla 15 presenta un resumen de estas condiciones.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Suelos

Los suelos seleccionados para analizar el comportamiento de TCE y PCE fueron de tres tipos.

El primer material fue una mezcla de suelo de la zona del Valle de Chalco con arena para construcción en una proporción de 1:1 en peso. Lo anterior fue con la finalidad de aumentar la permeabilidad del suelo y disminuir el tiempo de experimentación en las pruebas por columnas empacadas (Chávez, 1996). El suelo del Valle de Chalco se pasó por las mallas de 9.52 mm y 4.76 mm de abertura a fin de eliminar partículas muy gruesas y homogenizar más el material. El análisis de este tipo de suelos de acuerdo con el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS) cuyos resultados indican que se trata de un material con 91.3% de finos y 8.7% de arena, clasificándose como arcilloso.

La mezcla de estos dos materiales se humedeció y con ella se empacaron las columnas de acero inoxidable para estudiar el transporte de TCE y PCE. Antes de iniciar el experimento se sacaron muestras de dichas columnas y se les determinó el contenido de agua, la porosidad y el % de saturación, la Tabla 16 muestra el cálculo de estos parámetros para cinco muestras de este material.

TABLA 15. Condiciones de operación							
TIPO DE SUELO	INTERVALO DE CONCENTRACIONES INICIALES BASE ($\mu\text{g/l}$)	RELACION SUELO:SOLUCION	REACCION			SEPARACION	
			θ_{rx} (hrs)	T $^{\circ}\text{C}$	rpm	θ_c (min)	rpm
Arena Ottawa ASTM C778 (Graded Sand)	50 - 2000	1:2 (17g:34ml)	36	22 \pm 3	50 \pm 5	20	2500
Suelo arcillo-arenoso (preparado en laboratorio)	50 - 2000	1:2 (17g:34ml)	36	22 \pm 3	50 \pm 5	45	2500
Suelo arcilloso (terrenos del edificio el Aguila, Cd. de México)	500 - 2500	1:2 (16g:32ml)	36	22 \pm 3	50 \pm 5	45	2500

Tabla 16. Cálculo del contenido volumétrico de agua (θ), de la porosidad (η) y del % de saturación (S) de la mezcla del suelo del Valle de Chalco con arena para construcción (1:1 en peso)											
M	W_r g	W_{rsw} g	W_w g	W_s g	V_t cm ³	V_w cm ³	V_s cm ³	V_v cm ³	θ	η	S
1	3.038	14.86	4.50	7.32	9.12	4.50	2.85	6.27	0.49	0.69	0.72
2	3.257	14.14	3.68	7.20	9.88	3.68	2.80	7.08	0.37	0.71	0.52
3	3.321	14.12	3.93	6.87	9.50	3.93	2.67	6.83	0.41	0.71	0.58
4	3.048	16.51	4.68	8.78	9.50	4.68	3.41	6.09	0.49	0.64	0.76
5	3.430	14.47	3.58	7.46	9.50	3.58	2.90	6.60	0.37	0.69	0.53

M	muestra	V_s	volumen ocupado por el suelo, $V_s = W_s/\rho_s$
W_r	peso del recipiente	V_v	volumen de espacios vacíos, $V_v = V_t - V_s$
W_{rsw}	peso del recipiente más suelo húmedo	ρ_s	densidad real de sólidos
W_w	peso del agua	θ	contenido volumétrico de agua, $\theta = V_w/V_t$
W_s	peso del suelo seco	η	porosidad, $\eta = V_v/V_t$
V_t	volumen total del recipiente	S	% de saturación, $S = \theta/\eta$
V_w	volumen ocupado por el agua en los poros		

El segundo material utilizado fue arena sílica Ottawa 109, clasificación ASTM C778 (Graded Sand). Esta compuesta casi por completo de granos redondeados de cuarzo muy puro. Se clasifica entre la malla 30 y la malla 100 como se indica en la siguiente Tabla. El coeficiente de uniformidad (CU) estimado a partir de estos valores fue de aproximadamente 2, con un tamaño efectivo (TE) de 0.187 mm.

Tabla 17. Granulometría de la Arena Ottawa ASTM C778 (Graded Sand)	
TAMAÑO DE MALLA	% DEL MATERIAL QUE PASA LA MALLA
16	100
30	98 ± 2
40	70 ± 5
50	25 ± 5
100	2 ± 2

FUENTE: ASTM (1991) Standard Specification for Standard Sand.

El tercer material se trata de una arcilla plástica muestreada en terrenos del edificio el Aguila, ubicado en la esquina de Río Tiber y Ave. Paseo de la Reforma de la Cd. de México (Fig. 5). Este suelo arcilloso es de color gris olivo, de consistencia baja a media y se recolectó a una profundidad entre 21.60 y 21.80 m. Las muestras se extrajeron en tubos de acero que se cortaron en tramos de entre 20 y 25 cm, los

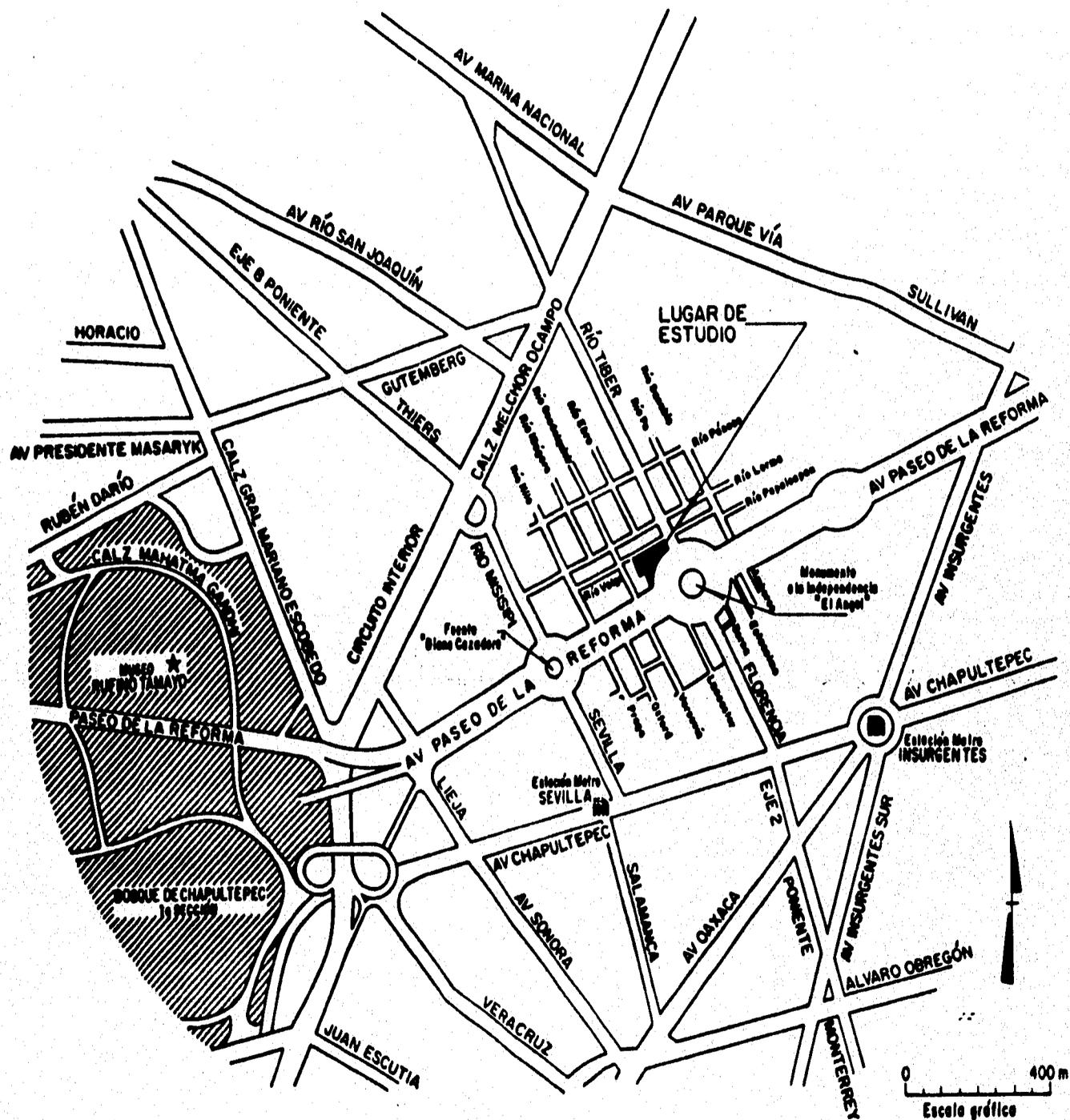


Figura 5. Ubicación del lugar de muestreo de suelo arcilloso

cuales se sellaron en los extremos y se almacenaron en un cuarto húmedo a temperatura constante. El contenido de agua al momento del muestreo varío entre 200 y 300%, y la densidad promedio del suelo fue de 1.2 g/cm₃. Las características de este suelo arcilloso fueron determinadas en los Laboratorios ABC de la Cd. de México. La Tabla 18 presenta los resultados de estas determinaciones.

TABLA 18. Características del suelo arcilloso (muestras de terreno del edificio el Águila)	
PARAMETRO	CONCENTRACION
Humedad	6.95%
pH	8.38
Carbonatos	547.47 mg CaCO ₃ /Kg
Sulfatos	1104.40 mg/Kg
Cloruros	120.7 mg/Kg
Nitratos	32.8 mg/Kg
Fosfatos	282.8 mg/Kg
Hierro	4251.6 mg/Kg
Oxido de sílice	123.47 g/Kg
Potasio	1018.0 mg/Kg
Sodio	360.0 mg/Kg
Plomo	N.D.

En la Tabla 19 se resumen algunas propiedades de estos suelos que intervienen en la ecuación de retardo. La densidad real (ρ_s) se define como la relación de la masa total de las partículas sólidas con respecto a su volumen total, excluyendo los espacios vacíos, también se le llama densidad de partícula. Mientras que la densidad aparente (ρ_b) es la relación que existe entre la masa y el volumen de las partículas de suelo incluyendo los espacios porosos. De esta forma la definición de porosidad queda establecida como:

$$\eta = \frac{\rho_s - \rho_b}{\rho_s} \quad (12)$$

Para las muestras de arena Ottawa y muestras de suelo de terrenos del edificio el águila, la porosidad se determinó con el mismo procedimiento presentado en la Tabla 16.

TABLA 19. Densidad de partícula, densidad aparente y porosidad de los tres tipos de suelos utilizados			
TIPO DE SUELO	DENSIDAD APARENTE ^a , ρ_b (g/cm ³)	DENSIDAD DE PARTICULA ρ_s (g/cm ³)	POROSIDAD, η
Arena Ottawa ASTM C778 (Graded Sand)	1.3	2.65	0.51 ± 0.03
Suelo arcillo arenoso (preparado en laboratorio)	0.8	2.57	0.69 ± 0.05
Suelo arcilloso (muestras del terreno del edificio el Aguila)	0.2703	2.57	0.8948

^a Estimada a partir de la relación $\rho_b = \rho_s(1-\eta)$

3.2.2 Reactivos y soluciones patrón

Por su importancia como contaminantes de las aguas subterráneas, evidenciada por su presencia en acuíferos de países industrializados y en suelo de la cuenca de México, los hidrocarburos alifáticos halogenados seleccionados para este experimento son: el tricloroetileno (TCE) y el Percloroetileno (PCE). En la Tabla 20 se establecen los usos principales y algunas características generales de estos compuestos, mientras que en la Tabla 21 se presentan las propiedades físicas y químicas de los mismos.

TABLA 20. Usos y características generales del TCE y del PCE						
COMPUESTO	Número Registro CAS	Número RTECS	RCRA	DESIGNACION DOT	CONC. DE RIESGO INMEDIATO A LA VIDA O A LA SALUD	USOS
TCE	79-01-6	KX 4550000	U228	1710	1000 ppm (cancerígeno)	Fluido de limpieza en seco; desengrasante y agente de secado de metales y partes electrónicas; solvente de extracción para aceites, grasas y ceras; en la remoción de cafeína; refrigerante y líquido térmico; fumigante; diluyente de pinturas y adhesivos; procesamiento de textiles; como anestésico ; en medicina; en operaciones aeroespaciales; y, en la síntesis orgánica.
PCE	127-18-4	KX 3850000	U210	1897	500 ppm (cancerígeno)	Fluido de limpieza en seco; desengrasante y agente de secado de metales y otros sólidos; solvente para gomas, aceites, grasas y ceras; en la manufactura de tintas de impresión y removedores de pintura; en la preparación de fluorocarbonos y del ácido tricloroacético; y, en la síntesis orgánica.

CAS Chemical Abstract Service
 RTECS Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
 RCRA Resource Conservation and Recovery Act
 DOT Department of Transportation (U.S.)

FUENTE: Montgomery, J. H. and Welkom, Linda M. (1990) y García, M. Ma. del Rosario (1992)

TABLA 21. Propiedades físicas y químicas del TCE y PCE (Montgomery y Welkom, 1980)		
PROPIEDADES	TCE	PCE
Fórmula empírica	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
Apariencia y Olor	Líquido acuoso claro e incoloro, parecido al cloroformo	Líquido incoloro con un olor etéreo dulce o a cloroformo
Punto de Ebullición (°C)	87.2	121.2
Cte. de Henry (atm·m ³ /mol)	0.0091	0.0153
Log K _{oc}	1.81	2.42
Log K _{ow}	2.53	2.60
Solubilidad en agua a 25°C (mg/l)	1100	150
Solubilidad en orgánicos	Soluble en acetona, etanol, cloroformo y éter	Soluble en etanol, benceno, éter y aceites
Densidad específica a 20/4°C	1.4642	1.6227

K_{oc} es el coeficiente de partición obtenido definido como la razón del compuesto adsorbido por unidad de peso del carbón orgánico a la concentración del soluto en la fase acuosa.

K_{ow} es el coeficiente de partición n-octanol/agua, el cual es definido como la razón de la concentración de soluto en la fase n-octanol saturada de agua a la concentración del soluto en la fase acuosa saturada de n-octanol.

Tanto el TCE como el PCE utilizados en el experimento son estándares con el máximo grado de pureza (99.99%). Para la preparación de las soluciones patrón se procedió a preparar estos compuestos de la siguiente forma. Después de abrir las ampollas de 2 ml con el estándar, se prepararon soluciones en metanol con una concentración de 100 000 µg/l. La preparación se hace en muy pocos minutos y de inmediato se guarda en el congelador a menos de 2°C para evitar la volatilización de los compuestos. De esta solución muy concentrada se toman los microlitros necesarios para adicionarlos a los frascos ámbar testigos y a los que contienen muestra de suelo, así como a los viales de control, para proporcionar las diferentes concentraciones requeridas en el experimento.

3.2.3 Lixiviados

Los lixiviados que se utilizaron fueron extraídos de la zona del ex-tiradero de basura conocida actualmente como parque Cuitláhuac, ubicado en Santa Cruz Meyehualco, Iztapalapa. Este tiradero de basura estuvo en servicio por 40 años y se clausuró en 1983. Los lixiviados fueron colectados del pozo TP3-DGSO bajando

una guía con un recipiente de acero de 8 cm de diámetro interno y de 50 cm de altura (incluye una sección cónica de 5 cm) hasta una profundidad entre 4 a 6 m. En la Tabla 22 se presenta la caracterización fisico-química de las muestras de lixiviados realizada por los Laboratorios ABC a solicitud nuestra.

TABLA 22. Caracterización fisico-química de los lixiviados de Santa Cruz Meyehualco			
PARAMETRO	VALOR PROMEDIO	PARAMETRO	VALOR PROMEDIO
pH	8.11	Cl	800
Alcalinidad	7505	N-NH ⁺	1945
DBO ₅	78.75	N _{org}	225
DQO ₅	5583.2	Na	843
ST	22495	K	781
STV	7523	Ca	40
STF	14666	Fe	20
SST	3564	Cu	1.4
SSV	1210	Co	ND
SSF	2354	Mo	ND
SO ₄	708	Mg	259
S	20	Ni	1.4
Compuestos Orgánicos (µg/l)			
Tetrametilpirazina	59	Hexatriacontano	205
4,4-(1-Matiletiliden) bis fenol	212	BTEX	ND

NOTA: Los valores promedio se dan en mg/l, excepto el pH que es adimensional, y la alcalinidad en mg/l de CaCO₃.

ND No detectado.

3.2.4 Metodología

3.2.4.1 Preparación de los suelos

La mezcla de material arcillo arenoso acondicionada en laboratorio y las muestras de suelo arcilloso fueron secados al ambiente durante 5 días. Posteriormente, se tomó 1 kg de cada material y se almacenó en recipientes de plástico recubiertos en su interior con papel aluminio. Otra porción de 1.3 kg del material arcillo arenoso se colocó en cantidades iguales en dos vasos de precipitado de 1 litro, a los cuáles se les agregaron lixiviados en un volumen tal que inundara por completo los suelos, dejando un sobrenadante de 2 cm aproximadamente. Estos, permanecieron 5 días dentro del cuarto frío y posteriormente se secaron otros 5 días al ambiente para guardarse en recipientes como los antes mencionados. La arena Ottawa también recibió el mismo tratamiento con lixiviados.

3.2.4.2. Procedimiento experimental

Las pruebas se realizaron por el método BATCH, para lo cual, se utilizaron pequeños frascos de 40 ml color ámbar como reactores por lotes, con rosca de plástico y sello de teflón. Las corridas se realizaron por compuesto y por tipo de suelo.

Se colocaron 17 g de suelo en cada frasco y se agregaron 34 ml de agua deionizada (para las muestras de suelo arcilloso proveniente de terrenos del edificio el Aguila se utilizaron 16 g de suelo y 32 ml de agua). Los frascos ámbar se prepararon por triplicado para cada concentración base, además de realizar dos testigos antes y después de los triplicados.

Empleando una microjeringa de vidrio se extrajo de la solución patrón del compuesto a ensayar una cantidad tal que nos proporcionara la concentración base especificada tanto en muestras con suelo como en testigos. En la Tabla 23 se presentan los volúmenes de compuesto adicionado a los controles, testigos y a las muestras con suelo.

Las muestras con suelo y testigos se agitaron ligeramente en forma manual y se colocaron en incubación por un periodo de 36 hrs a $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ y a 50 ± 5 rpm en el G10 GYROTORARY SHAKER.

Posteriormente los frascos se centrifugaron por un periodo de 45 minutos a 2500 rpm para separar perfectamente la fase de solución y la sólida (la arena Ottawa se centrifugó por un periodo de 20 minutos).

TABLA 23. Volúmenes (μl) adicionados a controles, testigos y muestras con suelo (soln. patrón de 100 mg/l)				
CONCENTRACION BASE, $\mu\text{g/l}$	CONTROLES I y II	TESTIGOS 1 y 2	MUESTRAS SUELO + 34 ml AGUA	MUESTRAS SUELO + 32 ml AGUA
50	5	20	17.5	---
100	10	40	35	---
500	50	200	175	160
1000	100	400	350	320
1500	150	600	525	480
2000	200	800	700	640
2500	250	1000	---	800

3.2.4.3. Análisis de muestras

De los frascos ámbar se tomó una muestra de 10 ml del sobrenadante utilizando una pipeta volumétrica y se depositó en viales de análisis de 20 ml, se les adicionó 1 ó 5 μ l de tolueno (estándar interno) según la curva de calibración utilizada y se sellaron herméticamente con sello de aluminio y septa de teflón.

La técnica analítica utilizada para determinar las concentraciones de TCE y PCE por cromatografía de gases es la técnica de "head space". Esta consiste en que las muestras en los viales de 20 ml se ponen en un baño de aceite de nugal a una temperatura entre 85 - 90 °C, durante 1 hora. Después se toma una muestra de 100 μ l de la fase gaseosa del vial y se inyecta en el cromatógrafo con el siguiente programa de temperaturas:

TEMPERATURA DEL HORNO: 35°C con incrementos de 8°C/min

TEMPERATURA DEL INYECTOR: 280°C

TEMPERATURA DEL DETECTOR: 280°C

De esta forma, se obtiene el cromatograma que se analiza con la curva de calibración y se obtiene la concentración de cada compuesto en la fase de solución después del tiempo de reacción establecido. Por diferencia con respecto a la concentración inicial (la de los testigos) se calcula la cantidad de compuesto que se adsorbió en el suelo. El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 series II, con un detector de masas 5971A con columna capilar de fenil-metil-silicón reticulado de 25 m y 0.2 mm de diámetro. El tiempo de cada corrida cromatográfica fue de 6 min, y el límite inferior de cuantificación basado en la curva de calibración para menores concentraciones fue de 5 μ g/l.

Los viales de control I y II se realizaron antes y después de las pruebas de testigos y muestras con suelo por cada celda de concentración base, esto con la finalidad de verificar la concentración del frasco de solución patrón del compuesto.

En la Tabla 24 se muestra el número de pruebas que fue requerido para la experimentación a fin de tener un control adecuado (Barone et al., 1992).

TABLA 24. Secuencia de preparación de muestras para las isotermas de adsorción de TCE						
TIPO DE SUELO	CONCENTRACIONES BASE ($\mu\text{g/l}$)					
	50	100	500	1000	1500	2000
S1	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II
S2	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II
S3	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II
S4	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II	11xxx2II

S1: Suelo arcillo arenoso
S3: Arena Ottawa

S2: Suelo arcillo arenoso con lixiviados
S4: Arena Ottawa con lixiviados.

- I y II: Análisis de control de la solución patrón antes y después de la preparación de testigos y muestras con suelo
1 y 2: Testigos; se utilizan para observar pérdidas de orgánicos durante la prueba, y para calcular la concentración inicial C_0
xxx: Muestras con suelo

Con PCE también se siguió esta secuencia, y para las pruebas de muestras de suelo arcilloso (edificio el Aguila) con PCE se procedió de forma similar, pero con concentraciones base en el rango de 500 a 2500 $\mu\text{g/l}$.

Esta forma de proceder con las muestras se realiza debido a que se pretende cuidar lo más posible las pérdidas del compuesto en alguna de las etapas del desarrollo experimental. Esta metodología nos permite establecer un control sobre la concentración patrón con la que se preparan las muestras, pero tiene la desventaja de que al llevarla a cabo es imposible dar la aleatoriedad a las pruebas como para establecer un diseño de experimentos.

CAPITULO 4 RESULTADOS

4. Resultados

4.1 Resultados de las pruebas por "lotes"

En las tablas siguientes se presentan los resultados de los cromatogramas realizados para las pruebas por "lote" con TCE Y PCE para los diferentes tipos de suelos utilizados. Todas las concentraciones de equilibrio en la fase líquida C_w , testigos (1 y 2) y controles (I y II) están dadas en $\mu\text{g/l}$.

Como puede observarse de estas tablas, los valores de C_w en las réplicas no muestran mucha variación, por lo tanto para calcular la concentración del compuesto adsorbida en la masa de suelo C_s se utilizan los valores promedio de C_o y C_w . La relación empleada para realizar esta estimación es la siguiente.

$$C_s = \frac{(C_o - C_w)V}{w} \quad (13)$$

donde:

- C_s concentración adsorbida por el suelo ($\mu\text{g/g}$)
- C_o concentración inicial ($\mu\text{g/l}$)
- C_w concentración de equilibrio del sobrenadante ($\mu\text{g/l}$)
- V volumen de la solución (l)
- w masa del suelo (g)

TCE	TABLA 25. Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso)						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	48.99	47.41	ND	ND	ND	46.09	49.24
100	103.56	91.47	19.22	ND	19.48	90.67	101.97
500	533.48	459.09	133.95	131.62	133.10	468.55	534.77
1000	1089.40	923.72	258.16	285.30	233.53	943.29	1153.26
1500	*2077.68	1369.85	459.73	444.55	442.11	1355.53	1693.66
2000	2282.17	1833.34	664.72	632.55	635.07	1854.41	2230.80

TCE	TABLA 26. Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso) con lixiviados						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	42.22	49.21	ND	ND	16.87	45.30	ND
100	87.19	87.56	ND	ND	23.22	88.55	98.87
500	473.22	474.10	142.67	132.41	137.14	427.74	465.53
1000	971.85	867.11	288.71	286.35	284.96	876.44	925.08
1500	1595.55	1294.04	472.24	460.15	478.58	1307.39	1488.94
2000	2051.51	1901.54	657.06	658.34	689.37	⁰ 1839.74	2009.92

TCE	TABLA 27. Arena Ottawa						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	49.92	48.33	46.33	47.75	47.71	48.27	46.84
100	*159.41	88.05	91.28	69.96	88.17	89.71	93.86
500	486.75	507.41	485.16	527.47	487.72	478.65	459.45
1000	888.73	945.65	946.77	967.43	987.50	918.87	1004.87
1500	1568.62	1398.89	1408.44	1290.04	1410.33	1390.98	1549.40
2000	2162.52	1919.62	1974.74	1945.48	1966.05	1891.97	2080.16

TCE	TABLA 28. Arena Ottawa con lixiviados						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	47.88	49.20	46.45	*17.10	*70.02	47.01	ND
100	93.33	92.14	89.78	91.12	91.73	90.84	98.59
500	478.98	469.11	487.21	473.10	466.60	468.93	ND
1000	1013.84	906.81	961.73	893.03	835.15	893.46	949.78
1500	1527.50	1385.53	1293.06	1308.10	1365.08	1373.31	1515.96
2000	2127.24	ND	1898.31	1963.54	2084.04	1992.70	2045.22

PCE	TABLA 29. Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso)						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	47.60	47.76	6.06	4.99	5.08	43.46	48.18
100	94.01	81.23	15.52	12.80	13.80	80.88	93.44
500	481.71	395.94	49.04	48.46	46.65	389.82	462.51
1000	965.90	795.57	107.11	100.80	97.75	828.18	928.54
1500	1503.27	1295.35	164.22	161.86	165.88	1300.24	1483.47
2000	ND	1739.62	228.50	227.02	226.51	1768.39	2074.96 2038.07

PCE	TABLA 30. Suelo arcillo-arenoso (1:1 en peso) con lixiviados						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	61.59	44.22	6.94	7.01	4.53	47.49	52.51
100	92.19	86.65	12.73	11.75	14.51	82.45	98.42
500	474.16	424.78	54.36	29.09	57.92	431.70	458.21
1000	920.28	860.72	115.16	116.16	118.89	791.72	944.02
1500	1515.64	1316.10	179.98	187.36	186.29	1270.21	1500.49
2000	2005.31	1760.74	261.64	261.19	256.57	1675.91	1986.22

PCE	TABLA 31. Arena Ottawa						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	54.96	*66.40	33.79	49.51	48.47	56.36	51.35
100	93.00	*43.00	80.49	84.96	85.49	92.21	90.56
500	460.24	510.82	415.83	422.83	453.34	522.00	436.41
1000	921.51	1038.04	944.48	988.53	1017.22	995.92	961.93
1500	1501.25	1573.89	1551.58	1569.31	1605.10	1601.54	1492.24
2000	2038.60	2175.03	2084.15	2185.30	2154.33	2232.14	2059.83

PCE	TABLA 32. Arena Ottawa con lixiviados						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 17 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 34 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
50	65.70	51.02	46.21	49.33	50.86	52.25	63.20
100	112.42	90.65	101.44	85.38	*66.52	96.18	90.78
500	*346.05	479.26	477.45	468.52	465.59	524.34	411.57
1000	898.73	960.78	1051.09	1007.89	858.66	988.05	955.88
1500	1586.25	1597.90	1610.16	1562.64	1398.79	1517.49	1630.89
2000	2174.82	2104.25	2128.28	2141.62	2140.35	2052.13	2020.73

PCE	TABLA 33. Suelo arcilloso de terrenos del edificio el Aguila						
	MUESTRA DE SUELO EN X: 16 g VOLUMEN DE AGUA EN X: 32 ml						
CONC. BASE	I	1	C _w			2	II
			X ₁	X ₂	X ₃		
500	420.53	465.62	28.90	21.51	27.36	456.73	455.31
1000	958.35	939.56	35.75	38.94	37.64	971.99	1008.79
1500	1690.70	1464.62	58.32	56.14	59.24	*2261.03	1755.72
2000	2295.33	2010.62	76.01	75.81	79.41	1970.93	2361.41
2500	2945.92	2384.70	99.91	104.02	103.42	2408.07	2844.97

NOTAS:

(*) Dato no considerado en las tablas de promedios

(o) Duplicado después de una toma fallida, se excluye de promedios

ND No detectado

Utilizando los valores promedio presentados en el Anexo 1, se obtienen las siguientes tablas con los valores para C_w. Cabe aclarar que para las corridas con arena Ottawa como fue prácticamente nula la adsorción en algunos casos se presentaron valores negativos de C_w, lo que en las siguientes tablas se establece como "0".

TABLA 34. Concentraciones de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en los suelos arcillo-arenosos					
TCE			PCE		
C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)	C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)
46.75	-----	-----	45.61	5.38	0.080
91.07	19.35	0.143	81.06	14.04	0.134
463.82	132.89	0.662	392.88	48.05	0.690
933.50	259.00	1.349	811.88	101.89	1.420
1362.69	448.80	1.828	1297.80	163.99	2.268
1843.87	644.11	2.400	1754.01	227.34	3.053

TABLA 35. Concentraciones de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en suelos arcillo-arenosos en presencia de lixiviados					
TCE			PCE		
C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)	C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)
47.26	16.87	0.061	45.86	6.16	0.079
88.06	23.22	0.130	84.55	12.99	0.143
450.92	137.41	0.627	428.24	56.14	0.744
871.78	286.67	1.170	826.22	116.54	1.419
1300.72	470.32	1.661	1293.16	184.54	2.217
1901.54	668.26	2.467	1718.33	259.80	2.917

TABLA 36. Concentraciones de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en arena Ottawa					
TCE			PCE		
C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)	C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)
48.30	47.26	0.002	56.36	43.92	0.025
88.88	89.73	0	92.21	83.65	0.017
493.03	500.12	0	516.41	430.67	*0.171
932.26	967.23	0	1016.98	983.41	0.067
1394.94	1369.60	0.051	1587.72	1575.33	0.025
1905.80	1962.09	0	2203.59	2141.26	0.125

*excluido de la gráfica

TABLA 37. Concentraciones de equilibrio y de adsorción de TCE y PCE en arena Ottawa en presencia de lixiviados					
TCE			PCE		
C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)	C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)
48.11	46.45	0.003	51.64	48.80	0.006
91.49	90.88	0.001	93.42	93.41	0.000
469.02	473.64	0	501.80	470.52	0.063
900.14	896.64	0.007	974.42	972.55	0.004
1369.42	1322.08	*0.095	1557.70	1523.86	0.068
1992.70	1981.96	0.021	2078.19	2136.75	0

*excluido de la gráfica

TABLA 38. Concentraciones de equilibrio y de adsorción de PCE en suelo arcilloso		
PCE		
C_o ($\mu\text{g/l}$)	C_w ($\mu\text{g/l}$)	C_s ($\mu\text{g/g}$)
461.18	25.92	0.871
955.78	37.44	1.837
1464.62	57.90	2.813
1990.78	77.08	3.827
2396.39	102.45	4.588

Con los valores promedios obtenidos en las Tablas anteriores es posible calcular el porcentaje de adsorción promedio para cada una de las corridas. En la Tabla 39 se muestran los porcentajes de adsorción para las corridas con suelo arcilloso y arcillo-arenoso. Para arena Ottawa se obtuvieron valores de estos porcentajes en un rango de 0.65 a 4 %.

TABLA 39. Porcentaje de adsorción alcanzado en cada corrida	
CORRIDA	% PROMEDIO DE ADSORCION
Suelo arcillo-arenoso (TCE)	70.9 ± 7.6
Suelo arcillo-arenoso con lixiviados (TCE)	67.3 ± 6.5
Suelo arcillo-arenoso (PCE)	86.7 ± 4.0
Suelo arcillo-arenoso con lixiviados (PCE)	85.7 ± 1.2
Suelo arcilloso (muestras tomadas en el edificio el Aguila)	95.7 ± 1.3

4.2 Coeficientes de distribución y factores de retardo

Los coeficientes de distribución K_d se obtuvieron de acuerdo con la expresión lineal de Freundlich.

$$C_s = K_d C_w \quad (14)$$

De la ecuación anterior, se desprende que K_d corresponde a la pendiente de la recta de regresión obtenida al graficar los valores de C_w , en las abscisas y C_s , en las ordenadas.

En las Figs. 6, 7 y 8 se presentan las isotermas lineales de adsorción para las pruebas por "lotes" en suelo arcillo-arenoso, arena Ottawa y suelo arcilloso. En estas figuras, el coeficiente de distribución se expresa en ml/g. Por otra parte, r^2 es el coeficiente de determinación del ajuste de regresión lineal.

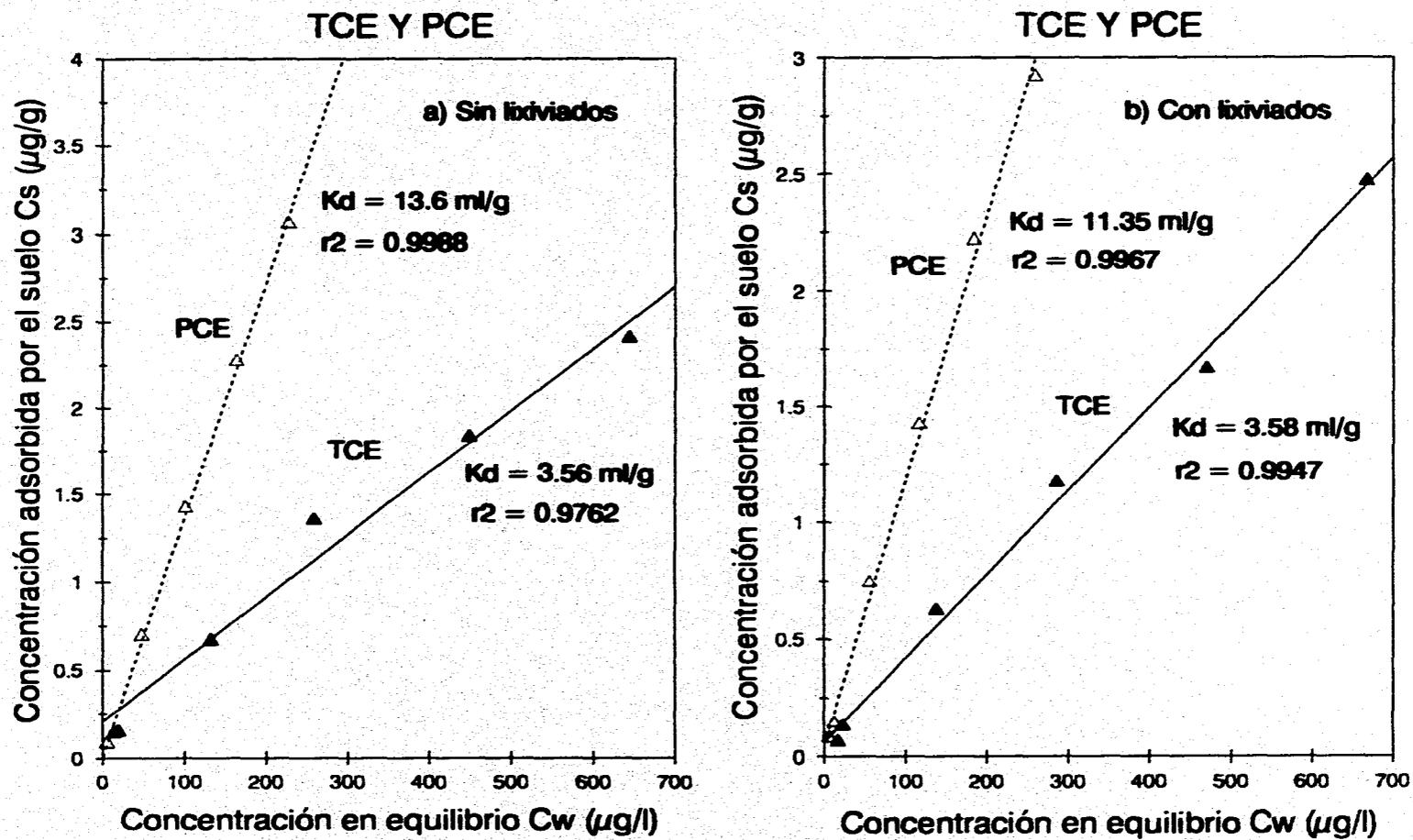


Figura 6. Isothermas de adsorción para suelos arcillo-arenosos

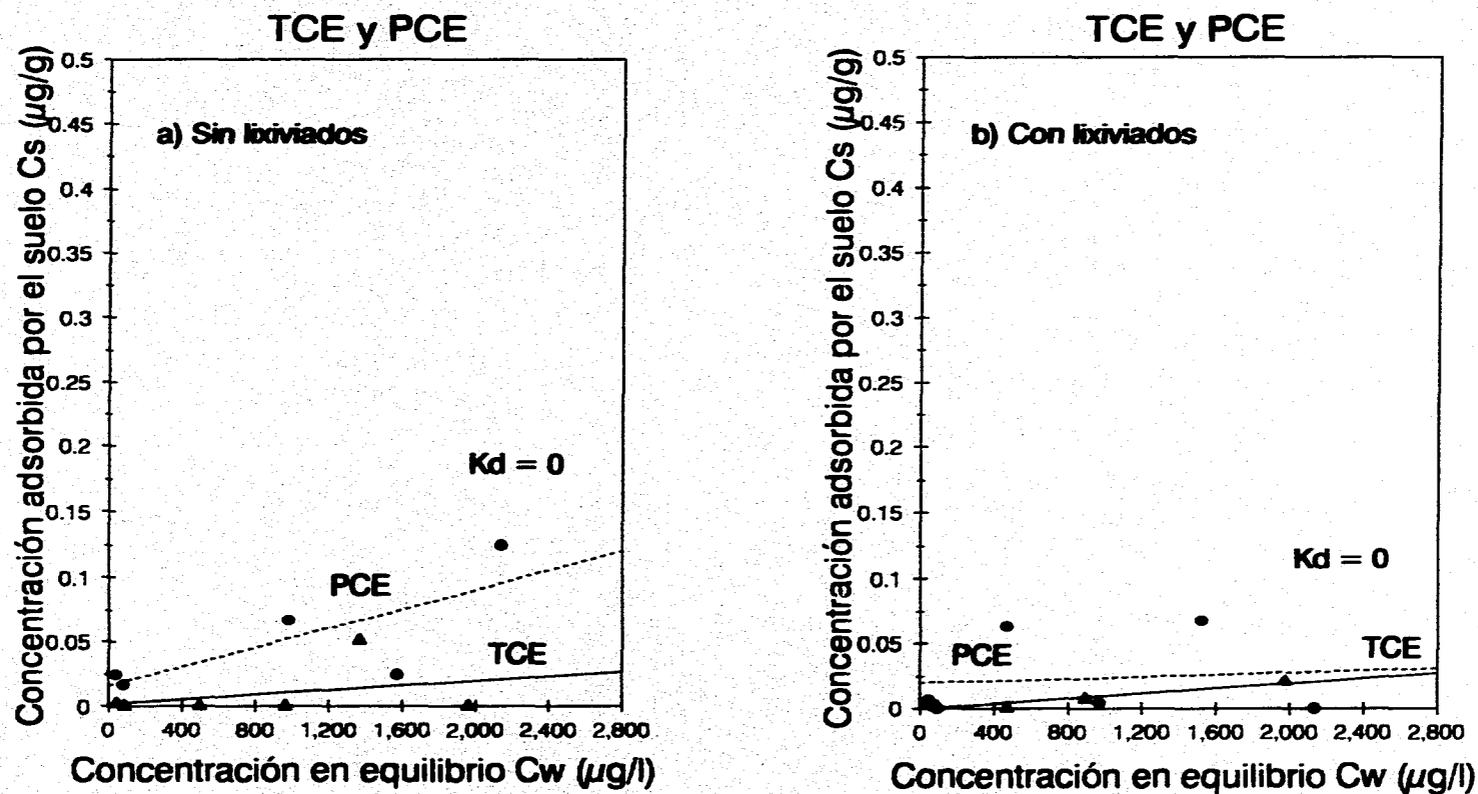


Figura 7. Isothermas de adsorción para arena Ottawa

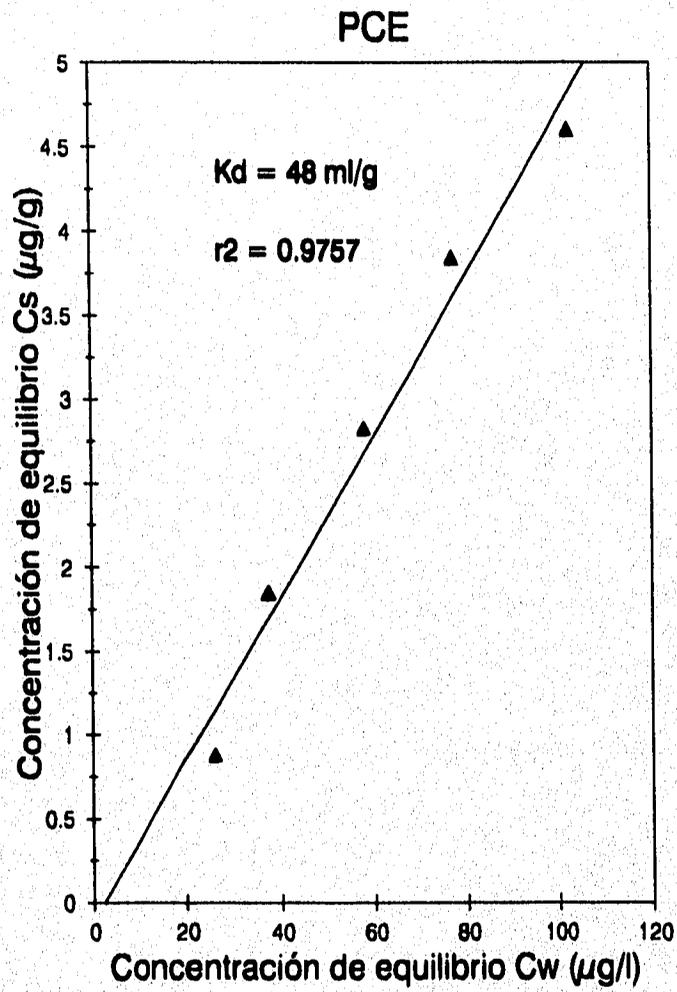


Figura 8. Isotherma de adsorción para suelo arcilloso

La información proporcionada por el ajuste de regresión lineal se resume en la Tabla siguiente.

TABLA 40. Coeficientes de distribución (ml/g) y de determinación				
Tipo de Suelo	TCE		PCE	
	K_d	r^2	K_d	r^2
SUELO ARCILLO-ARENOSO	3.56	0.9762	13.60	0.9988
SUELO ARCILLO-ARENOSO CON LIXIVIADOS	3.58	0.9947	11.35	0.9967
ARENA OTTAWA	9.2E-03	0.1135	3.7E-02	0.5644
ARENA OTTAWA CON LIXIVIADOS	1.0E-02	0.8904	4.0E-03	0.0108
SUELO ARCILLOSO (TERRENOS EDIFICIO EL AGUILA)	*****	*****	48.00	0.9757

***** PRUEBA NO REALIZADA

Considerando un suelo completamente saturado, el factor de retardo se estimó a partir de la siguiente expresión.

$$R = \left[1 + K_d \frac{\rho_b}{\eta} \right] \quad (15)$$

donde:

- R factor de retardo
- K_d coeficiente de distribución
- η porosidad
- ρ_b densidad aparente de la muestra de suelo

A continuación se presentan los factores de retardo calculados a partir de los coeficientes de distribución obtenidos con las isotermas lineales de Freundlich.

TABLA 41. Factores de retardo						
Tipo de Suelo	CARACTERISTICAS DEL SUELO		TCE		PCE	
	ρ_b (g/cm ³)	η	K_d (ml/g)	R	K_d (ml/g)	R
S1	0.76	0.7	3.56	4.8651	13.60	15.7657
S2	0.76	0.7	3.58	4.8869	11.35	13.3229
S3	1.3	0.61	9.2E-03	1.0235	3.7E-02	1.0943
S4	1.3	0.61	1.0E-02	1.0255	4.0E-03	1.0102
S5	0.64	0.75	***	***	48.00	41.96

- S1 SUELO ARCILLO-ARENOSO
- S2 SUELO ARCILLO-ARENOSO CON LIXIVIADOS
- S3 ARENA OTTAWA
- S4 ARENA OTTAWA CON LIXIVIADOS
- S5 SUELO ARCILLOSO (TERRENOS EDIFICIO EL AGUILA)
- *** Valores no determinados

CAPITULO 5
DISCUSION DE RESULTADOS

5. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos para todas las corridas experimentales no mostraron variación sustancial entre los valores replicados de controles, testigos y muestras con suelo. Los pocos valores (10) que presentaron una desviación considerable con respecto a sus réplicas en el caso de muestras con suelo, y a lo esperado para testigos y controles, fueron descartados en el cálculo de valores promedio del Anexo 1. Estos valores excluidos junto con un valor duplicado que también se excluye, representan el 3% de la información obtenida. Debido también a la ubicación de estos valores excluidos en las respectivas corridas, los mismos no representaron relevancia alguna en los cálculos de K_d .

Al utilizar los valores promedio de controles, testigos y muestras con suelo para el cálculo de C_s de las corridas con arena Ottawa se presentaron valores negativos (establecidos como "0" en las Tablas 36 y 37) de esta variable. Esto se debe principalmente a que al ser escasa la cantidad de compuesto adsorbido (por no decir nula), el error intrínscico en la preparación de las muestras fue de mayor peso.

De la Tabla 39 se puede observar que las muestras de suelo arcillo-arenoso sin lixiviado presentaron un porcentaje de adsorción promedio (70.9% y 86.7%, para

TCE y PCE respectivamente) ligeramente mayor que las muestras que contenían lixiviado (67.3% y 85.7%). Sin embargo, el intervalo de error de los mismos es tal que no es posible establecer una diferencia marcada. Además, de estos mismos valores confirmamos que el compuesto que más se adsorbe para un mismo tipo de suelo es el tetracloroetileno (PCE), como era de esperarse debido a los valores de solubilidad de los dos compuestos (Ver Tabla 21). Por otra parte, para el suelo arcilloso de terrenos del edificio el "Aguila" este porcentaje fue de 95.7% para la adsorción de PCE.

El ajuste de regresión lineal de las isothermas de adsorción presentó un excelente coeficiente de determinación, r^2 , (superior a 0.97) tanto para las muestras de suelo arcillo-arenoso como para las del suelo arcilloso. En las muestras con arena Ottawa los valores de estos coeficientes no fueron tan aceptables por los factores ya mencionados.

Los valores de los coeficientes de distribución K_d obtenidos a partir de las isothermas lineales de adsorción nos indican que:

1. La adsorción de los compuestos en muestras de arena Ottawa fue prácticamente nula (valores de K_d cercanos a cero). Lo anterior está de acuerdo con el rango de porcentajes de adsorción obtenidos para este suelo. De los valores tan bajos de K_d se desprenden valores de R aproximadamente de 1. Hutzler et al. (1989) obtuvo valores de 1 para el factor de retardo R en experimentos con TCE en arena Ottawa. Esto se debe a que el contenido de carbono orgánico en la arena estándar es cero.
2. En forma similar a los resultados de porcentajes de adsorción, los valores más altos de K_d para un mismo tipo de suelos fueron los de adsorción de PCE. Además, también se presentan diferencias entre los valores de adsorción de PCE en muestras sin y con lixiviado, 13.6 ml/g y 11.35 ml/g respectivamente. Para TCE las muestras de suelo arcillo-arenoso sin y con lixiviados presentaron valores de K_d de 3.56 ml/g y 3.58 ml/g. Este diferente comportamiento en cuanto a la influencia de los lixiviados en la adsorción tanto de PCE como para TCE puede deberse a la variación de la solubilidad del PCE en la solución con lixiviado, lo cual no sucede con el TCE.

3. El alto valor de K_d para PCE en suelo arcilloso (48 ml/g) comparado con el valor obtenido para PCE en suelo arcillo-arenoso es más de 3 veces mayor. Debido a esto y a el alto porcentaje de adsorción obtenido para el suelo arcilloso, es posible suponer que el contenido de carbono orgánico en esta muestra sea mucho mayor que en el suelo arcillo-arenoso. El contenido de carbono orgánico (f_{oc}) estimado a partir de la Ec. 8 tanto para suelo arcillo-arenoso como para el suelo arcilloso fue de 5% y 18% respectivamente.

En resumen, los resultados nos indican que si existe adsorción de estos compuestos orgánicos en suelo arcillo-arenoso y suelo arcilloso. Además para un mismo compuesto en suelo arcillo-arenoso sin y con lixiviados nos marcan una escasa diferencia tanto en lo que respecta al porcentaje de adsorción como a los coeficientes K_d . De acuerdo a lo anterior, y atendiendo sólo a las variaciones de K_d , a continuación se desarrollan 2 casos de análisis para la comparación de la adsorción en estas situaciones.

- A. Análisis de las diferencias de adsorción de TCE en un suelo arcillo arenoso sin y con la presencia de lixiviados.
- B. Análisis de las diferencias de adsorción de PCE en un suelo arcillo arenoso sin y con la presencia de lixiviados.

Para desarrollar estos casos, fue necesario establecer como variable la relación C_s/C_w . Esta relación fue calculada para todos los valores de C_w y utilizando los valores promedio de C_o (Anexo 1). En la Tabla 42 se presenta la información de esta nueva variable. \bar{y} representa la media de los valores C_s/C_w y S_1 es la desviación estándar.

TABLA 42. Valores de C_s/C_w en suelo arcillo-arenoso			
CASO A: TCE		CASO B: PCE	
SIN LIXIVIADO	CON LIXIVIADO	SIN LIXIVIADO	CON LIXIVIADO
C_s/C_w ml/g	C_s/C_w ml/g	C_s/C_w ml/g	C_s/C_w ml/g
ND	ND	13.1	11.2
ND	ND	16.3	11.1
ND	3.6	16.0	18.3
7.5	ND	8.5	11.3
ND	ND	10.7	12.4
7.4	5.6	9.8	9.7
4.9	4.3	14.0	13.8
4.9	4.8	14.2	ND
5.0	4.6	14.8	12.8
5.2	4.0	13.2	12.4
4.5	4.1	14.1	12.2
6.0	4.1	14.6	11.9
3.9	3.5	13.8	12.4
4.1	3.7	14.0	11.8
4.2	3.4	13.7	11.9
3.6	3.8	13.4	11.1
3.8	3.8	13.5	11.2
3.8	3.5	13.5	11.4
$\bar{y} = 4.91$	$\bar{y} = 4.06$	$\bar{y} = 13.40$	$\bar{y} = 12.17$
$S_1 = 1.26$	$S_1 = 0.61$	$S_1 = 1.96$	$S_1 = 1.81$

Para realizar las comparaciones antes planteadas, se requiere probar o rechazar la hipótesis nula $\mu_1 - \mu_2 = 0$, contra la hipótesis alternativa de que $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$. Sin embargo, los requisitos que se tienen que cumplir para realizar alguna comparación son (Montgomery, 1991):

- a) independencia de los datos
- b) poblaciones con distribución normal
- c) que las variancias de las dos poblaciones muestreadas sean iguales ($\sigma_{12} = \sigma_{22}$).

Para probar la independencia de los datos obtenidos del muestreo se calculan los correspondientes residuos $e_{ij} = y_i - \bar{y}$, y se grafican de acuerdo al orden de muestreo. Si las gráficas muestran tendencia a tener rachas con residuos positivos y negativos indica una correlación positiva, esto implica una violación de la suposición de independencia (Montgomery, 1991) De las Figuras *a* y *b* del Anexo 2 se aprecia que la independencia de las muestras ha sido violada. Por lo general, esto es la consecuencia de no haber hecho la toma de dichas muestras en forma aleatoria.

Para verificar si las poblaciones a comparar presentan un comportamiento de acuerdo a la distribución normal se realizó una estandarización de residuos para encontrar los valores Z estandarizados. En el Anexo 2 se resumen estos resultados y con ellos se comprueba el requisito de normalidad, ya que todos los datos de ambos casos caen a una distancia entre ± 3 . Para esta prueba se utilizó el promedio global de todos los datos, en lugar del promedio de cada tratamiento.

Se decidió emplear la Prueba de Bartlett (Montgomery, 1991) para probar la condición de que las variancias de las poblaciones a comparar sean iguales. Esta prueba es menos sensible a la condición de independencia que la Prueba F convencional de igualdad de variancias, aunque también es un requisito a cumplir. Consiste en calcular una estadística cuya distribución muestral es, aproximadamente, ji-cuadrada con $a-1$ grados de libertad (a representa los tratamientos a comparar, en nuestro caso es 2). La estadística de prueba es

$$\chi^2 = 2.3026 \frac{q}{c} \quad (16)$$

donde

$$q = (N - a) \log_{10} S_p^2 - \sum_{i=1}^a (n_i - 1) \log_{10} S_i^2 \quad (17)$$

$$c = 1 + \frac{1}{3(a-1)} \left(\sum_{i=1}^a (n_i - 1)^{-1} - (N - a)^{-1} \right) \quad (18)$$

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^a (n_i - 1) S_i^2}{N - a} \quad (19)$$

N es el número total de datos y n_i es el número de datos por tratamiento.

La hipótesis nula $H_0 = \sigma_{12} = \sigma_{22}$ se rechaza sólo si

$$\chi_o^2 > \chi_{\alpha, a-1}^2 \quad (20)$$

Considerando un $\alpha = 0.05$ la prueba arroja los resultados que se presentan en la Tabla 43. De estos se desprende que la igualdad de variancias se confirma.

CASO	χ_o^2	$\chi_{0.05,1}^2$	CONCLUSION
A	0.0889	3.841	SE ACEPTA H_0
B	0.1318	3.841	SE ACEPTA H_0

El requisito de independencia de los datos es imprescindible para realizar cualquier comparación, ya que cualquier conclusión que se llegue puede estar influenciada por tendencias o desviaciones experimentales. Considerando esto, y sólo para ejemplificar un posible tratamiento de esta información, se procedió a analizar los datos como si hubiesen sido planteados en un diseño de análisis de variancia por bloques aleatorizados de dos tratamientos con tres replicaciones. Las Tablas 44 y 45 muestran este arreglo para los dos casos presentados. En el Caso A, se excluye la concentración base de 50 ya que sólo se contaba con un dato entre los dos tratamientos.

CONC. BASE	REPLICA 1		REPLICA 2		REPLICA 3	
	S-LIX	C-LIX	S-LIX	C-LIX	S-LIX	C-LIX
100	7.5	5.6	7.45	5.6	7.4	5.6
500	4.9	4.3	4.90	4.8	5.0	4.6
1000	5.2	4.0	4.50	4.1	6.0	4.1
1500	3.9	3.5	4.10	3.7	4.2	3.4
2000	3.6	3.8	3.80	3.8	3.8	3.5

S-LIX: SIN LIXIVIADO

C-LIX: CON LIXIVIADO

Tabla 45. Arreglo de los datos CASO B: Tetracloroetileno						
CONC.	REPLICA 1		REPLICA 2		REPLICA 3	
BASE	S-LIX	C-LIX	S-LIX	C-LIX	S-LIX	C-LIX
50	13.1	11.2	16.3	11.1	16.0	18.3
100	8.5	11.3	10.7	12.4	9.8	9.7
500	14.0	13.8	14.2	13.3	14.8	12.8
1000	13.2	12.4	14.1	12.2	14.6	11.9
1500	13.8	12.4	14.0	11.8	13.7	11.9
2000	13.4	11.1	13.5	11.2	13.5	11.4

S-LIX: SIN LIXIVIADO

C-LIX: CON LIXIVIADO

Esta información se procesó en el programa **SAE** (*Statistical Analysis for Engineers*), el resumen de los análisis de variancias para cada caso se presenta en las Tablas 46 y 47 respectivamente. De acuerdo a estos resultados se concluiría que los tratamientos con y sin lixiviados si presentan diferencias, al menos para los valores de concentraciones base elegidos. En cuanto a los bloques (conc. base), también se observa que presentan diferencias, mientras que los replicamientos son iguales.

Un segundo análisis no paramétrico (Kruskal Wallis) se presenta en el Anexo 3. Dicha prueba no requiere se cumpla con la condición de normalidad. El resultado para el Caso A es la aceptación de igualdad de los dos tratamientos, y para el Caso B la conclusión es que los tratamientos si presentan diferencias, al menos para las concentraciones establecidas en el experimento.

TABLA 46. Resultados del análisis de variancia CASO A						
FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADOS MEDIOS	Fo	Pr(F>Fo)	CONCLUSION DE LA PRUEBA
REPLICACION	2	0.108	0.054	0.267	0.771	ACEPTA Ho
TRATAMIENTOS	1	4.681	4.681	23.046	0.16E-03	RECHAZA Ho
BLOQUES	4	30.671	7.668	37.775	0.50E-04	RECHAZA Ho
ERROR	22	4.468	0.203			
TOTAL	29	39.928				

TABLA 47. Resultados del análisis de variancia CASO B						
FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADOS MEDIOS	Fo	Pr(F>Fo)	CONCLUSION DE LA PRUEBA
REPLICACION	2	4.469	2.234	1.042	0.368	ACEPTA Ho
TRATAMIENTOS	1	12.250	12.250	5.712	0.023	RECHAZA Ho
BLOQUES	5	56.607	11.321	5.279	0.002	RECHAZA Ho
ERROR	27	57.904	2.145			
TOTAL	35	131.229				

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO 6
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. Conclusiones y recomendaciones

El riesgo potencial de contaminación de los acuíferos en México asociado a los compuestos orgánicos clorados es debido al manejo y disposición inadecuados de gran cantidad de productos de uso general de los cuales forman parte estos compuestos. El conocimiento de los mecanismos de transporte y retardo de estos compuestos es importante para poder controlar posibles impactos ambientales producidos por disposición de residuos peligrosos en sitios inadecuados, por aguas residuales industriales sin tratamiento vertidas en suelos, por derrames y fugas de contenedores. La planeación de rehabilitación de suelos y acuíferos también requiere del conocimiento del transporte de los contaminantes para cada situación en particular.

6.1 Conclusiones

De los resultados obtenidos de las pruebas por "lotes" se pueden destacar las siguientes conclusiones:

a) La planeación del experimento si permitió un buen control de las soluciones patrón y de las muestras en su preparación y demás tratamientos. Por desgracia esta forma de realizar la etapa experimental tiene la desventaja de no permitir un mayor manejo de la información por restringir la aleatoriedad en la toma de las muestras y, como consecuencia violar la condición de independencia requerida para el análisis de variancia. Esto último, se compensa con las buenas aproximaciones obtenidas en las réplicas de las corridas y el buen valor del coeficiente de determinación obtenido en las isotermas para el el cálculo de los valores de K_d .

b) Los parámetros obtenidos corroboran la nula adsorción de compuestos en arena Ottawa. También nos indican un porcentaje de adsorción y un valor de K_d mayores para PCE comparados con los de TCE en las pruebas para un mismo tipo de suelo.

c) Existe una posible influencia de los lixiviados en la adsorción de estos compuestos de acuerdo a las corridas realizadas. Dicho efecto en los valores del porcentaje de adsorción para un mismo compuesto fue más notoria en las pruebas para TCE, mientras que en los valores de K_d pudo observarse mejor para PCE. En lo que respecta a esto último, para TCE los valores no presentaron variación significativa.

d) No obstante el análisis de variancia presentado, no se puede concluir en forma contundente que la adsorción de estos compuestos en presencia de lixiviados muestre grandes diferencias, esto para las corridas experimentales hechas.

e) El alto valor de K_d obtenido para la adsorción de PCE en suelo arcilloso nos demuestra que este material es aceptable como cubierta de fondo en un sistema de relleno sanitario.

6.2 Recomendaciones

a) Se recomienda que las pruebas con estos compuestos principalmente en lo que se refiere a la preparación y toma de las muestras se realice en condiciones de temperatura no mayores a los 20°C. De ser posible en cuartos acondicionados, y en el menor tiempo posible, con el fin de evitar pérdidas de compuesto debidas a la volatilidad del mismo.

b) Después de agregar el reactivo de la solución patrón es conveniente agitar ligeramente los frascos ámbar para permitir un contacto inmediato de la solución con el suelo. Así se evita que sólo la parte superior de la muestra de suelo esté en contacto con la solución, ya que el suelo se asienta y compacta en el fondo del frasco. Después de comprobar que no hay fugas se procede a colocarlos en posición horizontal, la cual es la posición más adecuada para el tipo de frascos ámbar utilizados (40 ml).

c) Al tomar las alícuotas para preparar los viales de análisis debe tenerse la precaución de no resuspender partículas de suelo, esto principalmente en muestras de suelo arcilloso.

d) Para hacer aleatoria la etapa de preparación de muestras, sería conveniente intentar mantener sólo una pareja de testigos y otra de controles por bloque de concentración base. De este modo se preparan en forma aleatoria todas las muestras con suelo en cada bloque de cada corrida. Sin embargo, se tiene el riesgo de perder la concentración de testigos, la cual es utilizada como concentración inicial, y por otro lado no es posible verificar de manera inmediata la concentración del frasco de solución patrón. Otra posibilidad es la de aleatorizar solamente la etapa de análisis de muestras, para lo cual un inyector de muestras automático sería muy conveniente.

e) Nuevas investigaciones se requieren para conocer el mecanismo de la influencia de los lixiviados en la de adsorción de los compuestos manejados en este estudio. Lo anterior puede ir encaminado a discutir como influyen otras especies presentes en los lixiviados, el grado de concentración de las mismas, la modificación de condiciones de solubilidad del compuesto en la solución, así como el contenido de carbono orgánico disuelto de los lixiviados.

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS
Y
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA**

Referencias bibliográficas

- ASTM (1988) "Standard Test Method for Determining a Sorption Constant (K_{oc}) for an Organic Chemical in Soil and Sediments", pages 807-813.
- ASTM (1991) "Standard Specification for Standard Sand", pages 335-337.
- BALL, W. P. and Roberts, P. V. (1991) "Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium", Environ. Science & Technology. Vol. 25, No. 7, pages 1223-1237.
- BALL, W. P. and Roberts, P. V. (1991) "Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Intraparticule difussion", Environ. Science & Technology. Vol. 25, No. 7, pages 1237-1249.
- BARONE, F. S., Rowe, R. K., and Quigley, R. M., (1992) "A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil". Journal of Contaminant Hidrology, Vol. 10, pages 225-250.
- BROHOLM, K., Feenstra, Stan and Cherry, J. A. (1993) "Disolution of Heterogeneously Distributed Solvent Residuals, a field experiment". Fourth International kfk/TNO Conference on Contaminated Soil. Berlín, Germany. Pags. 3-7.
- BRUSSEAU, M. L. and PSC Rao (1989a) "Sorption Nonideality During Organic Contaminant Transport in Porous Media". CRC Crit. Rev. Environ. Control 19(1):33-99.
- BRUSSEAU, M. L. and Rao (1989b) "Nonequilibrium and Dispersion During Transport of Contaminants in Groundwater. Field-Scale Processes" in Proceedings, International Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart, Germany, April 1989.
- CANTER, Larry W. and Knox, Robert C. (1985) "Ground Water Pollution Control". Lewis Publishers, Inc. U.S.A. Pages 6, 7, 121, 131, 132, 388-393, 410 y 411.
- CANTER, Larry W., Knox, Robert C. and Fairchild, Deborah M. (1987) "Ground Water Quality Protection". Lewis Publishers, Inc. U.S.A. Pages 125-133, 157-167, 190 y 191.

- CHAVEZ, L. C. (1996) Tesis. "Transporte y Degradación de Compuestos Orgánicos Halogenados (TCE y PCE) en Columnas Empacadas con Suelo". Facultad de Ciencias, UNAM. México, D. F. Pags. 12, 13, 14, 16 y 19.
- CHERRY, J. A. (1990) "Dense Immiscible Phase Liquid Contaminants (DNAPLs) in Porous and Fractured Media". A short course presented by the University of Waterloo. Nov. 26-29, Kitchener, Ontario.
- CHIOU, C. T. (1989) "Theoretical Considerations of the Partition Uptake of Nonionic Organic Compounds by Soil Organic Matter". Published in *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, Soil Science Society of America. Second Printing U.S.A. Pages 1-4.
- CHIOU, C. T., Porter P. E. and Schmedding D. W. (1983) "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water". *Environmental Science Technology*. Vol. 17, No. 4, pages 227-231.
- COHEN, R.M., Mercer, J. W. and Mathews, J. (1993) "DNAPL Site Evaluation". C.K. Smoley, U.S.A. Pages 1-1 to 1-4, 2-1, 3-1, 5-9 to 5-11, 5-32 to 5-41, and 11-1 to 11-2
- CORAPCIOGLU, M. Yavuz, Hussain, M. Akhter, and Hussain, M. Akram (1991) "Methanogenic Biotransformation of Chlorinated Hydrocarbons in Ground Water". *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 117, No. 1, pages 47-65.
- CURTIS, G. P., Roberts, P. V. and Reinhard M. (1986) "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer". 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. *Water Resources Research*. Vol. 22, No. 13, pages 2059-2067.
- DIARIO Oficial de la Federación (13-Dic-1989) "Criterios Ecológicos de Calidad del Agua". México, D.F.
- DIARIO Oficial de la Federación (18-Oct-1993) "Normas Oficiales Mexicanas que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores". México, D. F.
- DIARIO Oficial de la Federación (22-Oct-1993) "Normas Oficiales Mexicanas sobre Residuos Peligrosos, NOM-CRP-001-ECOL/93 y NOM-CRP-003-ECOL/93". México, D. F.

- DIARIO Oficial de la Federación (18-Ene-1996) "Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". México, D.F.
- ECHEVERRIA, Vaquero M. P. (1995) Tesis. "Contaminación de Acuíferos". DEPMI-UNAM. Pags. 1-3, 53-59, 61-65 y 73-77.
- ENVIRONMENTAL Protection Agency, U.S. (1979) "Water related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants". Vol I y II.
- FEENSTRA, S, and J. A. Cherry (1988) "Subsurface Contamination by Dense Non-aqueous Phase Liquids (DNAPL) Chemical". in Proceedings, International Groundwater Symposium, International Association of Hidrology, Halifax, Nova Scotia.
- FREEZE, R. A. and Cherry, J. A. (1979) "Groundwater". U.S.A. Prentice-Hall. Pages 127, 128, 384-408 y 549-553.
- GARBARINI, D. R. and Lion, L. W. (1985) "Evaluation of Sorptive Partitioning of Nonionic Pollutants in Closed Systems by Headspace Analysis". Environmental Science Technology. Vol. 19, pages 1122-1128.
- GARCIA, M. Ma. del Rosario (1992) "Contaminantes tóxicos prioritarios en agua". Universidad Autónoma de Chapingo. 1a. Edición. México, D. F. Pags. 147, 148, 151, 152.
- GILLHAM, R. W., Robin, M. J. L., and Ptacek, C. J. (1990) "A Device for In Situ Determination of Geochemical Transport Parameters. 1. Retardation". Groundwater. Volume 28, No. 5, pages 666-672.
- GILLHAM, R. W. and Rao, P. S. C. (1991) "Transport, Distribution, and Fate of Volatile Organic Compounds in Ground Water". *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, ed. Ram, Christman and Cantor. Lewis Publisher, Inc. Chelsea, pages 141-181.
- HUTZLER, N. J., Crittenden, J.C., Gierke, J. S. and Johnson, Amy S. (1986) "Transport of Organic Compounds with Saturated Ground Water Flow: Experimental Results". Water Resources Research. Volume 22, No. 3, pages 285-295.

- HUTZLER, N. J., Gierke, J. S. and Krause, L. C. (1989) "Movement of Volatile Organic Chemicals in Soils". Published in *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, Soil Science Society of America. Second Printing U.S.A. Pages 373-403.
- INEGI. (1992) "La Industria Petrolera en México". México, D. F. Pags. 23-29, 38, 56, 58, 69 y 70.
- ITURBE, A. R. y Silva, M. A.E. (1992) "Agua Subterránea y Contaminación". Series del Instituto de Ingeniería, No. 539. Pags. 1, 3, 7, 12-19 y 26-33.
- KARICKHOFF, S. W., Brown, D. S. and Scott, T. A. (1979) "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments". *Water Research*. Pergamon Press Ltd., Great Britain. Vol. 13, pages 241-248.
- KNOX, Robert C., Sabatini, David A. and Canter, Larry W. (1993) "Subsurface Transport and Fate Processes". Lewis Publishers, U.S.A. Pages 39-44, 55-65, 71-73, 154 y 156.
- MACKAY, D. M., Roberts, P. V. and Cherry J. A. (1985) "Transport of organic contaminants in groundwater", *Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 19, No. 5, E.U.A., pages 384-392.
- MACKAY, D. M. (1990) "Characterization of the distribution and behavior of contaminants in the subsurface". *Groundwater and soil contamination remediation: Toward Compatible Science*, National Academy Press: Washington D. C. pages 70-90.
- MAZARI, M. H. (1992) "Potential Groundwater Contamination by Organic Compounds in the Mexico City Metropolitan Area". University of California, U.S.A. 53 pp.
- MAZARI, M. H., Saval S, Iturbe R. y Noyola, A. (1996) "Caracterización de sitios del canal en la zona industrial de la subcuenca de Chalco". *Memorias del X Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Toluca, México.
- MaCINTYRE, W. G., Stauffer, T. B. and Antworth, C. P. (1991) "A comparison of sorption coefficients determined using batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material". *Groundwater*. Vol. 29, No. 6, pages 908-913.

- MONTGOMERY, J. H. and Welkom, Linda M. (1990) "Groundwater Chemicals Desk Reference". Lewis Publishers, Inc. U.S.A. Second Printing, pages 524-529 y 543-546.**
- MONTGOMERY, D. C. (1991) "Diseño y Análisis de Experimentos". Grupo Editorial Iberoamérica. México, D. F. Pags. 85-92, 112 y 113.**
- MYRAND, D., Gillham R. W., Sudicky E. A., O'Hannesin S. F. and Johnson R. L. (1992) "Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: Laboratory tests". Journal of Contaminant Hydrology. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Vol 10, pp 159-177.**
- PARKER, J. C., R. J. Lenhard and T. Kuppusamy (1986) "Modeling Multiphase Contaminant Transport in Ground Water and Vadose Zones". In Hydrocarbons in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration (Worthington, Ohio: National Water Well Association, 1986), pp. 189-200.**
- PENG, J., Bewtra, J. K. and Biswas, N. (1995) "Effect of Turbulence on Volatilization of Selected Organic Compounds from Water". Water Environmental Research. Vol. 67, number 1, pages 101-107.**
- PETROLEOS MEXICANOS. Gerencia de Evaluación e Información, Subdirección de Operación e Inversión. Dirección Corporativa de Operaciones. "Memoria de Labores 1992". Pags. 195-197, 205 y 212.**
- PIWONI, M. D. and Banerjee, P. (1989) "Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids". J. Contam. Hydrol., 4: 163-179.**
- PTACEK, C. J. and Gillham, R. W. (1992) "Laboratory and Field Measurements of Non-equilibrium Transport in the Borden Aquifer, Ontario, Canada". Journal of Contaminant Hydrology. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Vol. 10, pages 119-158.**
- ROWE, R. K., Booker, J. R. and Fraser M. J. (1994). "PolluteV6". GAEA Environmental Engineering Ltd., Canadá. Pages 5 - 10**
- SECRETARIA de Desarrollo Social. Instituto Nacional de Ecología. (1992). "Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente 1991-1992". Pags. 60-63.**

**SECRETARIA de Desarrollo Social. Instituto Nacional de Ecología. (1994).
"Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y
Protección al Ambiente 1993-1994". Pags. 113 y 114.**

**SECRETARIA de Desarrollo Social. Instituto Nacional de Ecología (1993)
"Residuos Peligrosos en el Mundo y en México". SERIES
MONOGRAFICAS No. 3. Pags. 3, 4, 14 y 15**

**SCHWILLE, F. (1988) "Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured
Media Model Experiments". Translated by J. F. Pankow. Lewis
Publishers Inc. Chelsea Michigan.**

**VOGEL, Timothy M., Criddle, Craig S. and Mc Carty, Perry L. (1987)
"Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds".
Environmental Science Technology. Vol. 21, No. 8, pages 722-736.**

**WATER Technology, Directory ISSUE (1996) "Treating EPA Regulated
Water Contaminants". pp 231, 232 y 233.**

**WILSON, J. T., Leach, L. E., Henson, M., and Jones, J. N. (1986) "In situ
bioremediation as a groundwater remediation technique". Groundwater
Monitoring Rev., 6(4), 56-64.**

Bibliografía consultada

- ASTM (1987) "Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement Contaminant Sorption by Soils and Sediments", pages 122-125.
- ASTM (1987) "Standard Test Method for Partition Coefficient (N-Octanol/Water) Estimation by Liquid Chromatography", pages 730 - 733.
- BARRET, M. H., Williamson, D. J. and Lerner, D. N. (1994) "A Continuous Flow Method for Calculating Adsorption Isotherms of Organic Pollutants onto Aquifer Materials". *Journal of Contaminant Hydrology*. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam. Vol. 15, pages 15-25.
- BOHN, Henrich L., Mc Neal, Brian L. y O'Connor George A. (1993) "Química del Suelo". Editorial Limusa. Pags. 171, 221-227.
- BUCHTER, B. Davidoff, B., Amacher, M.C., Hinz, C. Iskandar, F.K., and Selim, H. M. (1989) "Correlation of Freundlich K_d and η Retention Parameters with Soils and Elements". *Soil Science*. U.S.A. Vol. 148, No. 5.
- JUAREZ, Badillo Eulalio y Rico, Rodríguez Alfonso (1969) "Mecánica de Suelos". TOMO III. 2a. Edición, México, D. F. Pags. 15-24, 60, 61 y 78.
- LION, L. W., Stauffer, T. B. and MacIntyre, W. G. (1990) *Journal of Contaminant Hydrology*. "Sorption of Hydrophobic Compounds on Aquifer Materials: Analysis Method and the Effect of Organic Carbon". Elsevier Science Publishers, B. V., Amsterdam, Netherlands. Vol. 5, pages 215-234.
- LYMAN, Ott (1984) "An Introduction to Statistical Methods and Data Analysis". Second Edition, Duxburg Press, USA. pp 246-248 y 261-264.
- MANAHAN, Stanley E. (1991) "Toxicological Chemistry *A guide to toxic substances in Chemistry*". 4a. impresión. Lewis Publishers, Inc., pages 236-240.
- MASTERS, M. Gilbert (1991) "Introduction to Environmental Engineering and Science. Prentice-Hall. U.S.A. Pages 55, 116, 194, 155, 156 y 157.

MILLER, Irwin y Freund, John E. (1985) "Probabilidad y Estadística par Ingenieros". Prentice-Hall. 2a. reimpresión. México, D. F. Pags. 298-306, 529 y 531.

NYER, Evan K. (1992) "Groundwater Treatment Technology". Second Edition, U.S.A. Pages 3-14.

PATTERSON, R. J., Jackson, R. E., Graham, B. W., Chaput, D. and Priddle, M. (1985). "Retardation of Toxic Chemicals in a Contaminated Outwash Aquifer". Water Science Technology. Vol. 17, Copenhagen, pages 57-69.

RAIL, Chester D. (1980) "Groundwater Contamination. Sources, Control and Preventive Measures". Technomic Publishing Co. Inc. U.S.A. page 16.

SCHWARZENBACH, R. P. and Westall, J. (1985). "Sorption of Hydrophobic Trace Organic Compounds in Groundwater Systems". Water Science Technology. Great Britain. Vol. 17, pages 39-55.

SCHWEICH, D. and Sardin, M. (1981) "Adsorption, Partition, Ion Exchange and Chemical Reaction in Batch Reactors or in Columns - A Review". Journal of Hydrology. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, Netherlands. Vol. 50, pages 1-33.

SOIL Science Society of America. (1989) "Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils". Publishers: B. L. Sawhney and K. Brown. U.S.A. Publicación especial, No. 22. pp 31-44 y 138-144.

ANEXOS

Anexo 1

TABLAS DE PROMEDIOS Y DESVIACIONES ESTANDAR DE LOS RESULTADOS DE LOS CROMATOGRAMAS

En las Tablas de este anexo todas las concentraciones promedio de controles, de testigos (C_o) y de equilibrio (C_w) se expresan en $\mu\text{g/l}$.

TCE	SUELO ARCILLO-ARENOSO (1:1 EN PESO)					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C_o	MUESTRAS SUELO, C_w			
50	49.12	46.75	---	0.18	0.93	---
100	102.77	91.07	19.35	1.12	0.56	^b 0.18
500	534.13	463.82	132.89	0.91	6.69	1.18
1000	1121.33	933.50	259.00	45.16	13.84	25.90
1500	1693.66	1362.69	448.80	a	10.12	9.55
2000	2246.48	1843.87	644.11	22.18	14.90	17.89

TCE	SUELO ARCILLO-ARENOSO (1:1 EN PESO) CON LIXIVIADOS					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C_o	MUESTRAS SUELO, C_w			
50	42.22	47.26	16.87	a	2.77	a
100	93.03	88.06	23.22	8.26	0.70	a
500	469.38	450.92	137.41	5.44	32.78	5.14
1000	948.47	871.78	286.67	33.07	6.60	1.90
1500	1524.25	1300.72	470.32	75.38	9.44	9.36
2000	2030.72	1901.54	668.26	29.41	a	18.30

TCE	ARENA OTTAWA					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
50	48.38	48.30	47.26	2.18	0.04	0.81
100	93.86	88.88	89.73	a	1.17	2.20
500	473.10	493.03	500.12	19.30	20.34	23.72
1000	946.80	932.26	967.23	82.12	18.94	20.37
1500	1559.01	1394.94	1369.60	13.59	5.59	68.91
2000	2121.34	1905.80	1962.09	58.24	19.55	15.03

TCE	ARENA OTTAWA CON LIXIVIADOS					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
50	47.88	48.11	46.45	a	1.55	a
100	95.96	91.49	90.88	3.72	0.92	0.99
500	478.98	469.02	473.64	a	0.13	10.54
1000	981.81	900.14	896.64	45.30	9.44	63.37
1500	1521.73	1369.42	1322.08	8.16	5.50	37.99
2000	2086.23	1992.70	1981.96	57.99	a	94.23

PCE	SUELO ARCILLO-ARENOSO (1:1 EN PESO)					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
50	47.89	45.61	5.38	0.41	3.04	0.59
100	93.73	81.06	14.04	0.40	0.25	1.36
500	462.11	392.88	48.05	0.57	4.33	1.25
1000	947.22	811.88	101.89	26.42	33.06	4.77
1500	1493.37	1297.80	163.99	14.00	3.46	2.02
2000	2056.51	1754.01	227.34	*26.09	20.34	1.03

PCE	SUELO ARCILLO-ARENOSO (1:1 EN PESO) CON LIXIVIADOS					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
50	52.05	45.86	6.16	0.65	2.31	1.41
100	95.31	84.55	12.99	4.41	2.97	1.40
500	466.19	428.24	56.14	11.28	4.89	^b 2.52
1000	932.15	826.22	116.54	16.78	48.79	1.60
1500	1508.07	1293.16	184.54	10.71	32.45	3.99
2000	1995.77	1718.33	259.80	13.50	59.98	2.81

PCE	ARENA OTTAWA					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
50	53.16	56.36	43.92	2.55	a	8.79
100	91.78	92.21	83.65	1.73	a	2.75
500	448.33	516.41	430.67	16.85	7.91	19.95
1000	941.72	1016.98	983.41	28.58	29.78	36.64
1500	1496.75	1587.72	1575.33	6.37	19.55	27.26
2000	2049.22	2203.59	2141.26	15.01	40.38	51.83

PCE	ARENA OTTAWA CON LIXIVIADOS					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
50	64.45	51.64	48.80	1.77	0.87	2.37
100	101.60	93.42	93.41	15.30	3.91	^b 11.36
500	411.57	501.80	470.52	a	31.88	6.17
1000	927.31	974.42	972.55	40.41	19.28	100.96
1500	1608.57	1557.70	1523.86	31.56	56.86	110.89
2000	2097.78	2078.19	2136.75	108.96	36.85	7.36

PCE	SUELO ARCILLOSO DEL TERRENO DEL EDIFICIO EL AGUILA DE LA CD. DE MEXICO					
	PROMEDIOS			DSC	DST	DSM
	CONTROLES	TESTIGOS C _o	MUESTRAS SUELO, C _w			
500	437.92	461.18	25.92	24.59	6.29	3.90
1000	983.57	955.78	37.44	35.67	22.93	1.60
1500	1723.21	1464.62	57.90	45.98	a	1.59
2000	2328.37	1990.78	77.08	46.72	28.06	2.02
2500	2895.45	2396.39	102.45	71.38	16.52	2.22

En las Tablas anteriores se utilizó la siguiente simbología:

DSC DESVIACION ESTANDAR DE LOS CONTROLES

DST DESVIACION ESTANDAR DE TESTIGOS

DSM DESVIACION ESTANDAR DE LAS MUESTRAS CON SUELO

--- INFORMACION NO ESTIMADA

a SOLO SE CONSIDERO UN DATO

b SOLO SE CONSIDERAN DOS DATOS

c SE UTILIZO UN DUPLICADO DENTRO DE LA MISMA CELDA

Anexo 2

A. PRUEBA DE NORMALIDAD "Z ESTANDARIZADA"

CASO A: Prueba de Normalidad				
CORRIDA	DATO	RESIDUO, e_j	e_j^2	Valor de Z
1	7.5	3.014	9.086	2.776
2	7.4	2.914	8.493	2.684
3	4.9	0.414	0.172	0.381
4	4.9	0.414	0.172	0.381
5	5.0	0.514	0.264	0.474
6	5.2	0.714	0.510	0.658
7	4.5	0.014	0.0002	0.013
8	6.0	1.514	2.293	1.394
9	3.9	-0.586	0.343	-0.539
10	4.1	-0.386	0.149	-0.355
11	4.2	-0.286	0.082	-0.263
12	3.6	-0.886	0.784	-0.816
13	3.8	-0.686	0.470	-0.631
14	3.8	-0.686	0.470	-0.631
15	3.6	-0.886	0.784	-0.816
16	5.6	1.114	1.242	1.026

CONT. CASO A.: Prueba de Normalidad				
CORRIDA	DATO	RESIDUO, e_{ij}	e_{ij}^2	Z
17	4.3	-0.186	0.034	-0.171
18	4.8	0.134	0.099	0.289
19	4.6	0.114	0.013	0.105
20	4.0	-0.486	0.236	-0.447
21	4.1	-0.386	0.149	-0.355
22	4.1	-0.386	0.149	-0.355
23	3.5	-0.986	0.972	-0.908
24	3.7	-0.786	0.617	-0.723
25	3.4	-1.086	1.179	-1.000
26	3.8	-0.686	0.470	-0.631
27	3.8	-0.686	0.470	-0.631
28	3.5	-0.986	0.972	-0.908
SUMA = 125.6		SUMA = 30.674		
PROMEDIO = 4.486		MSE = 1.180	SQR-MSE = 1.086	
ENTRE -1 y +1: $28(0.6827) = 19.12 \Rightarrow 20$ RESIDUOS; HAY 24				
ENTRE -2 y +2: $28(0.9545) = 26.73 \Rightarrow 27$ RESIDUOS; HAY 26				
ENTRE -3 y +3: $28(0.9973) = 27.92 \Rightarrow 28$ RESIDUOS; HAY 28				

MSE: CUADRADO MEDIO DEL ERROR, $MSE = \frac{\sum e_{ij}^2}{N - a}$

SQR-MSE: RAIZ CUADRADA DEL CUADRADO MEDIO DEL ERROR

N: NUMERO TOTAL DE DATOS

a: NUMERO DE TRATAMIENTOS

CASO B: Prueba de Normalidad				
CORRIDA	DATO	RESIDUO, e_{ij}	e_{ij}^2	Valor de Z
1	13.1	0.297	0.088	0.149
2	16.3	3.497	12.230	1.756
3	16.0	3.197	10.222	1.605
4	8.5	-4.303	18.515	-2.160
5	10.7	-2.103	4.422	-1.0567
6	9.8	-3.003	9.017	-1.507
7	14.0	1.197	1.433	0.601
8	14.2	1.397	1.952	0.701
9	14.8	1.997	3.989	1.003
10	13.2	1.397	0.158	0.199
11	14.1	1.297	1.683	0.651
12	14.6	1.797	3.230	0.902
13	13.8	0.997	0.994	0.501
14	14.0	1.197	1.433	0.601
15	13.7	0.897	0.805	0.450
16	13.4	0.597	0.357	0.300
17	13.5	0.697	0.486	0.350
18	13.5	0.697	0.486	0.350
19	11.2	-1.603	2.569	-0.805
20	11.1	-1.703	2.900	-0.855

CONT. CASO B: Prueba de Normalidad				
CORRIDA	DATO	RESIDUO, e_{ij}	e_{ij}^2	Z
21	18.3	5.497	30.219	2.760
22	11.3	-1.503	2.259	-0.754
23	12.4	-0.403	0.162	-0.202
24	9.7	-3.103	9.628	-1.558
25	13.8	0.997	0.994	0.501
26	12.8	-0.003	0.00001	-0.001
27	12.4	-0.403	0.162	-0.202
28	12.2	-0.603	0.363	-0.303
29	11.9	-0.903	0.185	-0.453
30	12.4	-0.403	0.162	-0.202
31	11.8	-1.003	1.006	-0.503
32	11.9	-0.903	0.815	-0.453
33	11.1	-1.703	2.900	-0.855
34	11.2	-1.603	2.569	-0.805
35	11.4	-1.403	1.968	-0.704
SUMA = 448.1		SUMA = 130.990		
PROMEDIO = 12.803		MSE = 3.969	SQR-MSE = 1.992	
ENTRE -1 y +1: 35(0.6927) = 23.89 ⇒ 24 RESIDUOS; HAY 27				
ENTRE -2 y +2: 35(0.9545) = 33.41 ⇒ 34 RESIDUOS; HAY 33				
ENTRE -3 y +3: 28(0.9973) = 34.91 ⇒ 35 RESIDUOS; HAY 35				

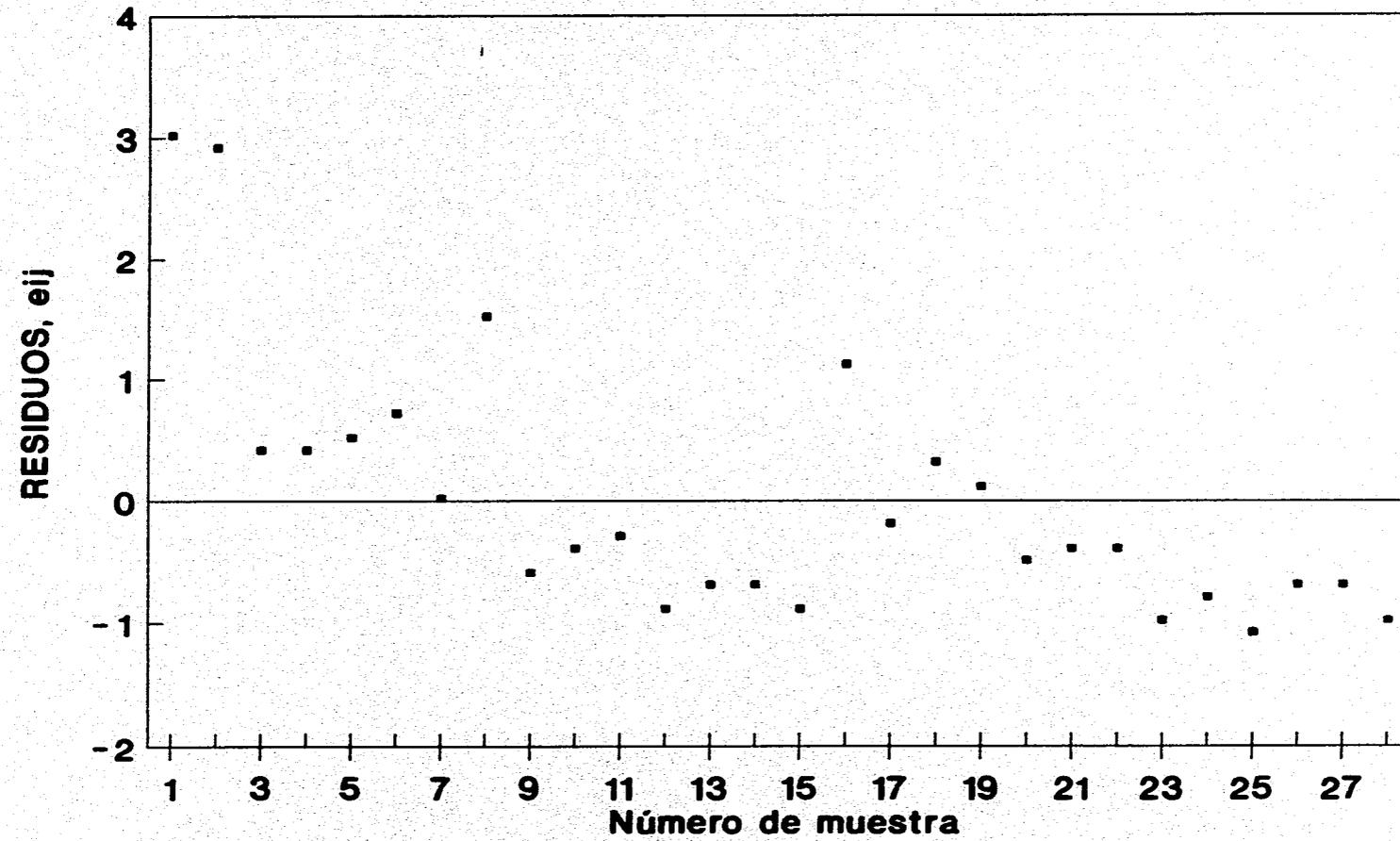
MSE: CUADRADO MEDIO DEL ERROR, $MSE = \frac{\sum e_{ij}^2}{N-a}$

SQR-MSE: RAIZ CUADRADA DEL CUADRADO MEDIO DEL ERROR

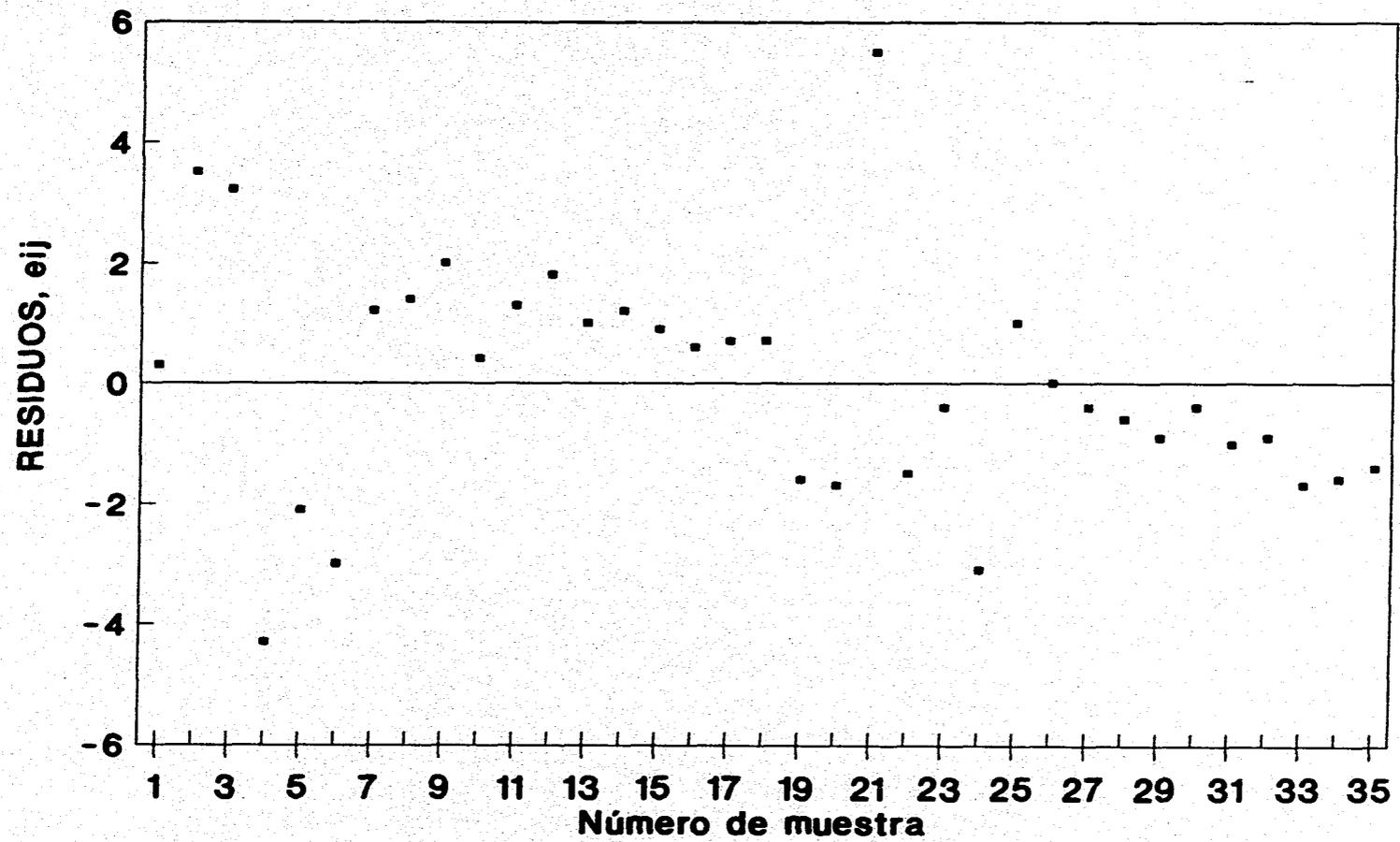
N: NUMERO TOTAL DE DATOS

a: NUMERO DE TRATAMIENTOS

B. PRUEBAS DE INDEPENDENCIA



a) CORRIDAS CON TRICLOROETILENO SIN Y CON LIXIVIADO



b) CORRIDAS CON TETRACLOROETILENO SIN Y CON LIXIVIADO

ANEXO 3

A. VALORES DE RANGOS PARA LAS PRUEBAS NO PARAMETRICAS

Tabla de rangos asignados para pruebas no paramétricas			
CASO A: TCE		CASO B: PCE	
SIN LIXIVIADO	CON LIXIVIADO	SIN LIXIVIADO	CON LIXIVIADO
C_s/C_w (ml/g)	C_s/C_w (ml/g)	C_s/C_w (ml/g)	C_s/C_w (ml/g)
ND (4.5)	ND (4.5)	13.1 (20)	11.2 (8.5)
ND (4.5)	ND (4.5)	16.3 (35)	11.1 (6.5)
ND (4.5)	3.6 (12.5)	16.0 (34)	18.3 (36)
7.5 (36)	ND (4.5)	8.5 (2)	11.3 (10)
ND (4.5)	ND (4.5)	10.7 (5)	12.4 (17)
7.4 (35)	5.6 (33)	9.8 (4)	9.7 (3)
4.9 (29.5)	4.3 (25)	14.0 (28.5)	13.8 (26.5)
4.9 (29.5)	4.8 (28)	14.2 (31)	ND (1)
5.0 (31)	4.6 (27)	14.8 (33)	12.8 (19)
5.2 (32)	4.0 (20)	13.2 (21)	12.4 (17)
4.5 (26)	4.1 (22)	14.1 (30)	12.2 (15)
6.0 (34)	4.1 (22)	14.6 (32)	11.9 (13.5)
3.9 (19)	3.5 (10.5)	13.8 (26.5)	12.4 (17)
4.1 (22)	3.7 (14)	14.0 (28.5)	11.8 (12)
4.2 (24)	3.4 (9)	13.7 (25)	11.9 (13.5)
3.6 (12.5)	3.8 (16.5)	13.4 (22)	11.1 (6.5)
3.8 (16.5)	3.8 (16.5)	13.5 (23.5)	11.2 (8.5)
3.8 (16.5)	3.5 (10.5)	13.5 (23.5)	11.4 (11)
$R_{ij} = 381.5$	$R_{ij} = 284.5$	$R_{ij} = 424.5$	$R_{ij} = 241.5$
$n_1 = 18$	$n_2 = 18$	$n_1 = 18$	$n_2 = 18$

B. PRUEBA DE KRUSKAL-WALLIS

El estadístico de la prueba es:

$$H = \frac{1}{S^2} \left\{ \sum_{i=1}^a \frac{R_i^2}{n_i} - \frac{N(N+1)^2}{4} \right\}$$

donde

n_i número de observaciones en el tratamiento "i"

N número total de observaciones

a número de tratamientos

S^2 varianza de los rangos

R_i suma de los rangos de las observaciones del i-ésimo tratamiento

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} R_{ij}^2 - \frac{N(N+1)^2}{4} \right]$$

R_{ij} rango de la observación "ij"

Las características de la prueba para los dos casos son:

HIPOTESIS NULA (H_0): Los tratamientos son iguales

HIPOTESIS ALTERNATIVA (H_A): Los tratamientos presentan diferencias

NIVEL DE SIGNIFICANCIA EMPLEADO: $\alpha = 0.01$

CRITERIO: Se rechaza la hipótesis nula si,

$$H > \chi_{\alpha, a-1}$$

donde:

$a-1$ es el número de grados de libertad

Los rangos de nuestras poblaciones para los casos A y B se muestran en la Tabla anterior de este mismo anexo.

Los resultados de las pruebas H para los casos A y B se resumen en la siguiente Tabla.

Pruebas H de comparación de variancias							
CASO	n ₁ n ₂ N	ΣR^2_{ij}	S ²	$\Sigma R^2_{i.}/n_i$	H	$\chi^2_{\alpha, n-1}$	CONCLUSION DE LA PRUEBA
A	18 18 36	16155.5	109.56	12582.36	2.385	6.635	Se acepta H ₀
B	18 18 36	16201.0	110.86	13251.25	8.391	6.635	Se rechaza H ₀

Los resultados de la prueba H indican que para el caso A no parecen existir diferencias entre los dos tratamientos. En cuanto al caso B se comprueba que si existe diferencia entre los tratamientos con y sin lixiviados para PCE, generando relaciones C_s/C_w mayores el tratamiento sin lixiviados. Todo lo anterior al menos para las concentraciones base utilizadas.