

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**Facultad de Ingeniería
División de Estudios de Posgrado**

**SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS DE RESTAURACIÓN
EN SUELOS CONTAMINADOS POR
HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS EN DOS
BOCAS, TABASCO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

ING. RUBÉN DARÍO RODRÍGUEZ RIVERA

DIRECTOR: DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES



MÉXICO, D.F. 2000



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.

AGRADECIMIENTOS

- A la Doctora Rosario Iturbe Argüelles por el apoyo proporcionado como directora de Tesis y como persona.
- Al personal de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM que hicieron posible mis estudios de maestría
- A la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM por todas las facilidades que me brindaron para realizar el trabajo de tesis.
- A la Maestra Ana Elisa Silva Martínez por sus invaluable observaciones para realizar el presente trabajo.
- A los sinodales por sus valiosos comentarios.
- A mis amigos y compañeros de la DEPMI y del Instituto de Ingeniería.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	PAG.
1.1 Antecedentes	1
1.2 Características de los Hidrocarburos Poliaromáticos	3
1.3 Objetivo	4
1.4 Alcances	4
CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL ÁREA DE ESTUDIO	5
2.1 Localización y población	5
2.2 Clima	7
2.3 Fisiografía	7
2.4 Geomorfología	7
2.5 Estratigrafía	8
2.6 Hidrología Superficial y Subterránea	9
2.7 Características generales de los sitios contaminados ubicados dentro de la zona de estudio	12
CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS APLICADAS	15
3.1 Técnicas poco factibles de aplicar	15
3.2 Lavado del suelo <i>in situ</i>	17
3.2.1 Surfactantes	18
3.2.2 Micelación	21
3.2.3 Fuerzas que actúan en el subsuelo al aplicar los surfactantes	23
3.2.4 Ventajas y desventajas del lavado de suelo con surfactantes	24
3.2.5 Pruebas requeridas para realizar un diseño efectivo de la técnica	25
3.2.6 Casos de estudio y resultados obtenidos	26



3.3 Estabilización/Solidificación	28
3.3.1 Procesos de estabilización/solidificación	29
3.3.2 Ventajas y desventajas	34
3.3.3 Pruebas requeridas para evaluar la eficiencia de la técnica	36
3.3.4 Casos de estudio y resultados obtenidos	37
3.4 Biorrestauración <i>in situ</i>	38
3.4.1 Factores de influencia en la biorrestauración <i>in situ</i>	39
3.4.2 Metabolismo microbiano	40
3.4.3 Degradación de los hidrocarburos	42
3.4.4 Procesos de biorrestauración <i>in situ</i>	45
3.4.5 Ventajas y desventajas del proceso de biorrestauración <i>in situ</i>	48
3.4.6 Pruebas requeridas para realizar un diseño efectivo de la técnica	48
3.4.7 Casos de estudio y resultados obtenidos	49
CAPÍTULO 4. PRUEBAS REALIZADAS	50
4.1 Muestreo	50
4.2 Protocolo de pruebas	54
4.2.1 Aplicación de surfactantes	54
4.2.2 Pruebas de estabilización	59
4.2.3 Pruebas de biorrestauración	61
4.3 Prueba de campo	63
4.3.1 Aplicación de surfactantes	63
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y NIVELES DE LIMPIEZA	69
5.1 Resultados de las pruebas de laboratorio con surfactantes	69
5.2 Resultados de las pruebas de estabilización	78
5.3 Resultados de las pruebas de biorrestauración	80
5.4 Resultados de la prueba de campo	81
5.5 Volumen de hidrocarburos en el subsuelo	83
5.6 Niveles de limpieza	84



CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE COSTOS Y BALANCES DE MASA	88
6.1 Análisis de costos	88
6.2 Balance de masas	90
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	96
7.1 Conclusiones	96
7.2 Recomendaciones	98
REFERENCIAS	100



FIGURA	PÁGINA
Figura 5.1a. Curvas de concentraciones de hidrocarburos en los efluentes de los cajones dónde se obtuvo una mayor detección de HTPs con el surfactante DEHYDOL LT6 al 5%.	70
Figura 5.1b. Curvas de concentraciones de hidrocarburos en los efluentes de los cajones dónde se obtuvo una menor detección de HTPs con el surfactante DEHYDOL LT6 al 5%.	71
Figura 5.2a. Concentraciones de hidrocarburos en los cajones con suelo dónde se obtuvo una menor detección de HTPs con el surfactante TEXAPÓN N-5 al 2%.	75
Figura 5.2b. Concentraciones de hidrocarburos en un cajón con residuos de la Refinería de Tula con el surfactante TEXAPÓN N-5 al 2%.	76
Figura 6.1. Diagrama que muestra la forma sugerida para aplicar el lavado de suelo con surfactantes	92
Figura 6.2. Diagrama que muestra la forma sugerida para aplicar la estabilización de suelo con cal	94



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
Tabla 2.1.	Características generales de los sitios contaminados	14
Tabla 3.1.	Experiencias con lavado de suelo	26
Tabla 4.1.	Características de los sitios muestreados	52
Tabla 4.2.	Características bacteriológicas del suelo sometido a biorrestauración	62
Tabla 5.1.	Resultados de la primera prueba con surfactantes en suelo (DEHYDOL LT6 al 5%)	72
Tabla 5.2.	Resultados de la segunda prueba con surfactantes en suelo (TEXAPÓN N-5 al 2%)	74
Tabla 5.3.	Análisis estadístico de los resultados (HTPs) del segundo experimento	77
Tabla 5.4.	Resultados de las pruebas de estabilización con cal	79
Tabla 5.5.	Resultados de las pruebas de biorrestauración	80
Tabla 5.6.	Resultados de las pruebas con surfactantes en campo	82
Tabla 5.7.	Cantidades medidas en cada uno de los sitios contaminados	84
Tabla 5.8.	Niveles de limpieza utilizados en algunos estados de los Estados Unidos de Norteamérica	85
Tabla 5.9.	Niveles de limpieza utilizados en Holanda y Canadá	86
Tabla 5.10.	Criterios propuestos a PROFEPA	86
Tabla 6.1.	Costos por tecnología propuesta para cada sitio contaminado	88
Tabla 6.2.	Resumen de las características de los sitios a sanear con la técnica de lavado de suelo <i>in situ</i> (TEXAPÓN N-5 al 2%)	93
Tabla 6.3.	Resumen de las características de los sitios a sanear con la técnica de estabilización con cal (50%-50%)	95
Tabla 7.1.	Tecnologías de restauración propuestas para cada zona	98
Tabla 7.2.	Secuencia de actividades propuestas para cada una de las técnicas a aplicar	99

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Hasta nuestros días, el petróleo continúa siendo la fuente más importante y barata de energía en el mundo, debido a esto, es el producto que más se utiliza. Su manejo y distribución, así como su procesamiento, causa serios problemas al ambiente debido a errores humanos, defectos de materiales o derrames.

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados principalmente por carbono e hidrógeno). Adicionalmente contiene otros compuestos, entre los que se pueden citar pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. El total de hidrocarburos presentes en el petróleo crudo, varía desde un átomo de carbono hasta varios cientos. Debido a la complejidad para identificar toda esta gama de componentes, la industria petrolera los agrupa en familias, así se tiene la de las parafinas, las oleofinas, los nafténicos y los aromáticos (Rosas, 1997). Uno de los parámetros para determinar el grado de contaminación de un sitio afectado por derrames de hidrocarburos, es la determinación de sus Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTPs).

Los constituyentes existentes que conforman el parámetro conocido como HTPs son una mezcla muy compleja de productos químicos derivados del petróleo crudo. Estos compuestos que pueden llegar a ser cientos, presentan características muy particulares y variadas que le confieren ciertos niveles de toxicidad. Los riesgos asociados a la salud y por consiguiente, el establecimiento de los Límites Máximos de Exposición (LME) para los HTPs son generalmente determinados por un esquema de compuestos químicos que se encuentran comúnmente dentro de ellos y para los cuales, se tiene una buena información toxicológica sobre sus efectos. De los compuestos químicos que son incluidos en esta determinación los más importantes son los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno) y los HAPs (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos).



La Terminal Marítima de PEMEX en Dos Bocas, Tabasco al igual que otras muchas instalaciones de este tipo en la República Mexicana, presenta altos índices de contaminación en el suelo y subsuelo, debido a que anteriormente, cuando se realizaba la perforación de pozos petroleros, se utilizaban lodos de perforación cuya formulación se basó en una combinación de metales pesados, los cuales se depositaban en el subsuelo dentro de las propias instalaciones de PEMEX. Además de estos desechos, la existencia de fugas y derrames producidos durante la operación y manejo en las diversas instalaciones de dicha Terminal Marítima ha generado un alto índice de contaminación por hidrocarburos.

De acuerdo con la información proporcionada por el IMP (Instituto Mexicano del Petróleo), el área de estudio muestra las siguientes características:

- ➔ La contaminación está presente en los primeros metros del subsuelo (2 a 5m).
- ➔ Hay una variación marcada en los niveles de contaminación de los hidrocarburos (principalmente Hidrocarburos Poliaromáticos (HAPs)), medidos como HTPs, en las distintas áreas de estudio.
- ➔ Las concentraciones de los metales pesados analizados, de manera general, no guardan proporción con los valores medidos de hidrocarburos.
- ➔ El área contaminada es de 52,845 m² con un volumen aproximado de suelo de 132,608.4 m³.
- ➔ Existen seis zonas dentro de la Terminal Marítima donde se localiza el suelo contaminado: Fosa de Quema, Quemador Estabilizado, Área Frente a Compresoras, Laguna de Oxidación, Presa Provisional y Pozo Mico.

Varias tecnologías innovativas pueden ser aplicadas a la restauración de suelos y agua subterránea contaminada con Hidrocarburos Poliaromáticos (HAPs), los cuales son constituyentes comunes del petróleo crudo, de numerosos productos derivados de este y del carbón. Si bien, las técnicas más comunes de rehabilitación como excavación, confinamiento con paredes de retención o bombeo hidráulico son las más utilizadas, estos métodos no son los más económicos, efectivos, prácticos o aceptables para sanear los sitios. Cabe destacar que muchas de las técnicas más comunes de restauración para suelos contaminados con gasolina no son tan efectivas en un suelo afectado por Hidrocarburos Poliaromáticos.

CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL ÁREA DE ESTUDIO

2.1 Localización y población

La zona de estudio se encuentra ubicada en el Sudeste de la República Mexicana, dentro del Estado de Tabasco. El municipio al cual pertenece es el de Paraíso, el cual representa el 1.6 % de la superficie del estado. Colinda al Norte con el Golfo de México y el municipio de Centla; al Este con este mismo y Jalpa de Méndez; al Sur con los municipios de Comalcalco, Cárdenas y Jalpa de Méndez y al Oeste con el municipio de Cárdenas y el Golfo de México. (INEGI, 1998) (Figura 2.1).

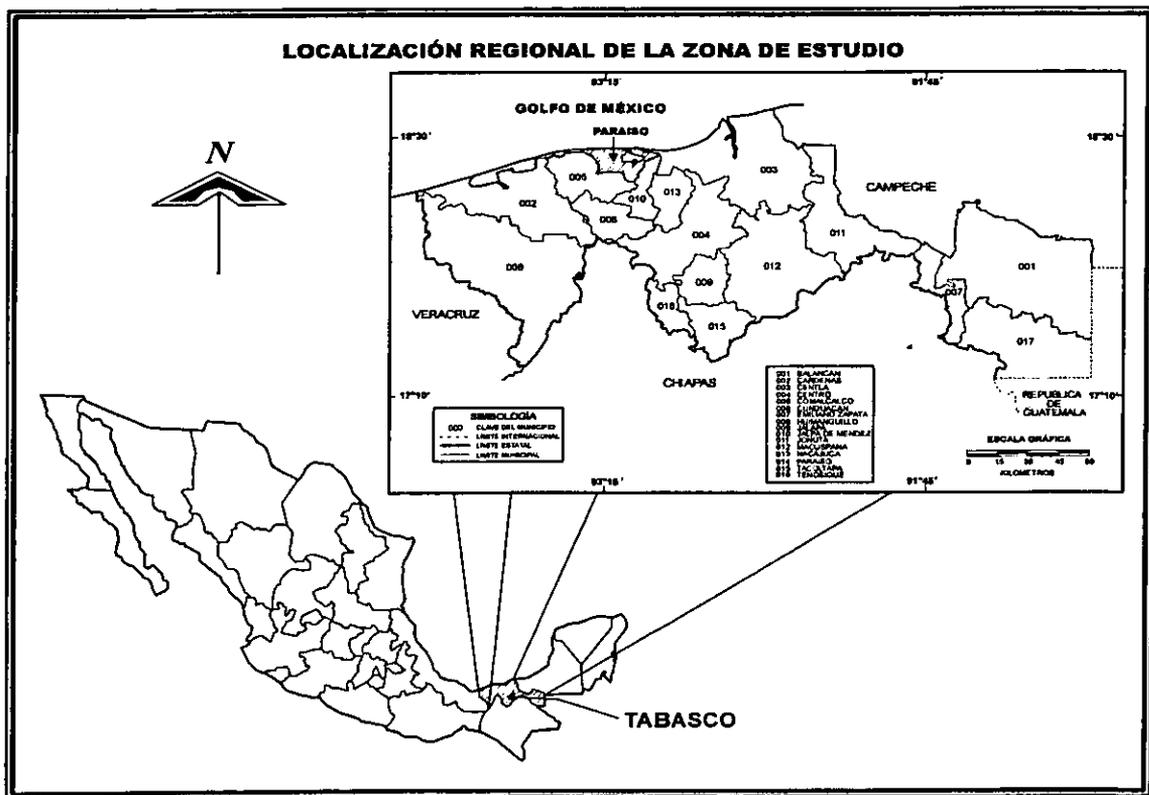


Figura. 2.1 Ubicación regional de la zona de estudio.



La Terminal Marítima de Dos Bocas, se localiza aproximadamente entre las coordenadas $93^{\circ}07'25''$ y $93^{\circ}08'00''$ de longitud Oeste, y $18^{\circ}23'13''$ y $18^{\circ}24'18''$ de latitud Norte.

El acceso al área se lleva a cabo por la Carretera Federal número 187, que parte de la ciudad de Cárdenas, Tabasco en dirección Norte, la cual pasa por el poblado de Comalcalco; a 20 km de esta localidad en la misma dirección, se localiza el poblado de Paraíso de donde continúa una carretera de 5 km de longitud que lleva a la Terminal Marítima de Dos Bocas (Figura 2.2).

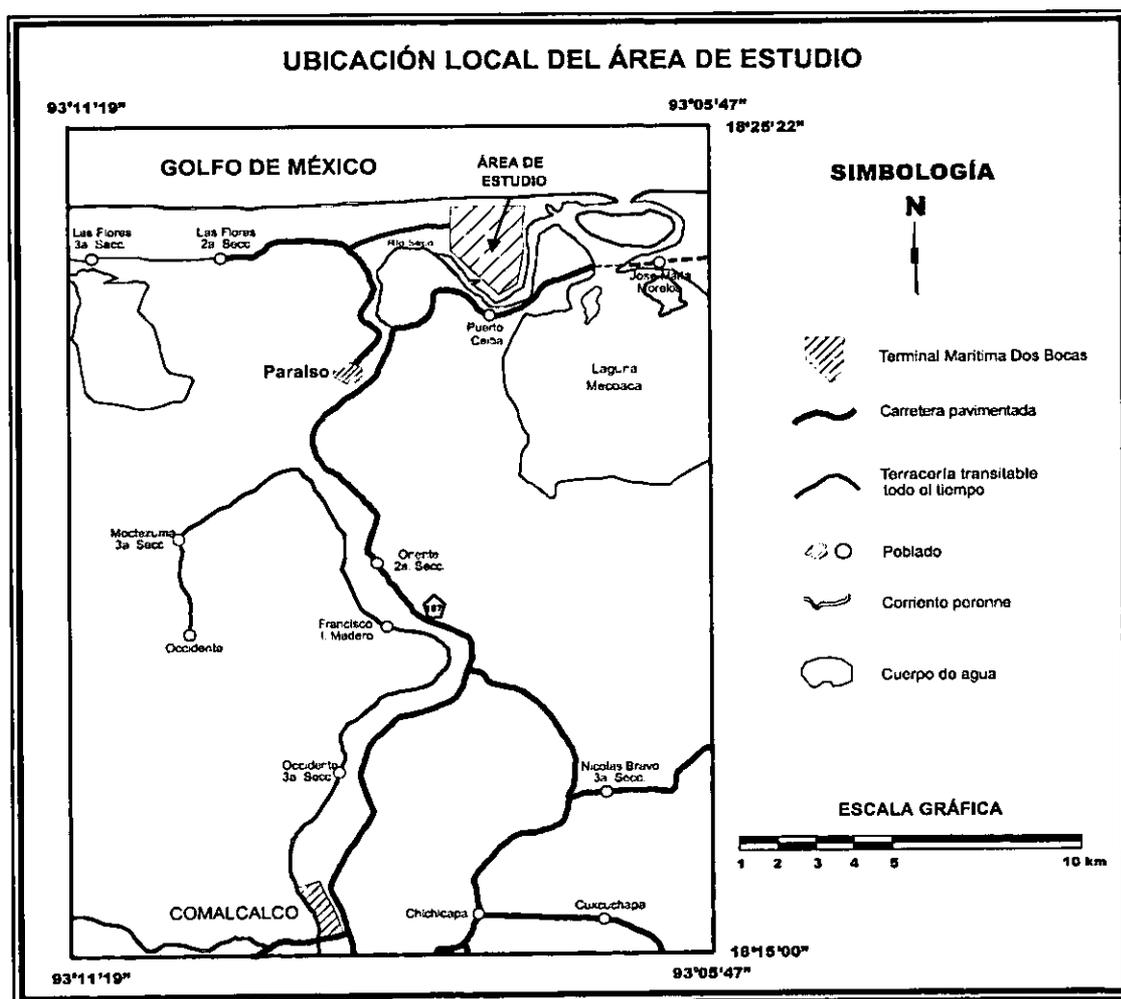


Figura. 2.2 Ubicación local de la zona de estudio.



El municipio de Paraíso cuenta con una población de 65,266 habitantes, de los cuales 20,194 se concentran en el poblado del mismo nombre (censo de 1995). El 33.3% de la población de este municipio se ocupa del sector primario (agricultura, ganadería, silvicultura y pesca), el 27.9% se ocupa del sector secundario (extracción de petróleo y gas, electricidad y agua así como la construcción) y el 34.7% en el sector terciario (comercio y servicios) (INEGI, 1998).

2.2 Clima

El clima predominante es el de tipo cálido húmedo con abundante lluvia de verano, el porcentaje de lluvia invernal es mayor de 10.2 mm. Su promedio de lluvia anual aumenta a 2,200 mm al Oeste y disminuye a 1,900 al Este de la zona de estudio. La temperatura media anual es de 26.7°C ($Am(f)(i')gw''$) (García, 1998).

2.3 Fisiografía

El área que abarca esta región queda comprendida en la Provincia Fisiográfica de la Planicie Costera del Golfo (E: Raiz, 1964). El relieve de esta zona es casi nulo con pocos metros sobre el nivel del mar: En esta región es característica la presencia de innumerables zonas sujetas a inundación (INEGI, 1981b).

La red hidrográfica está constituida por corrientes perennes con patrones de drenaje anostomosado que forman parte de las cuencas del Río Grijalva y Coatzacoalcos las cuales pertenecen a la vertiente del Golfo de México (INEGI, 1981b).

2.4 Geomorfología

El paisaje geomorfológico está constituido por un delta, lomeríos, barras y planicies aluviales. En la porción central se desarrollaron lomeríos en los depósitos arenosos del Mioceno, las planicies aluviales se encuentran con una ligera inclinación al Este y están modificadas por la formación de pantanos y lagunas en las áreas de inundación, existen barras en las zonas litorales que han contribuido a la formación de dunas. El río Grijalva, en su desembocadura, ha formado un delta que está cubierto por arenas retrabajadas por el viento (INEGI, 1981b).



La zona se encuentra en una etapa de senectud para una región húmeda en el ciclo geomorfológico.

2.5 Estratigrafía

En el área afloran depósitos de arenas y suelos que varían del Mioceno al Cuaternario en el tiempo geológico.

El Mioceno está representado por depósitos de arenas marinas que afloran en la porción central del área y el Cuaternario está consignado en los depósitos recientes no consolidados. (Figura 2.3).

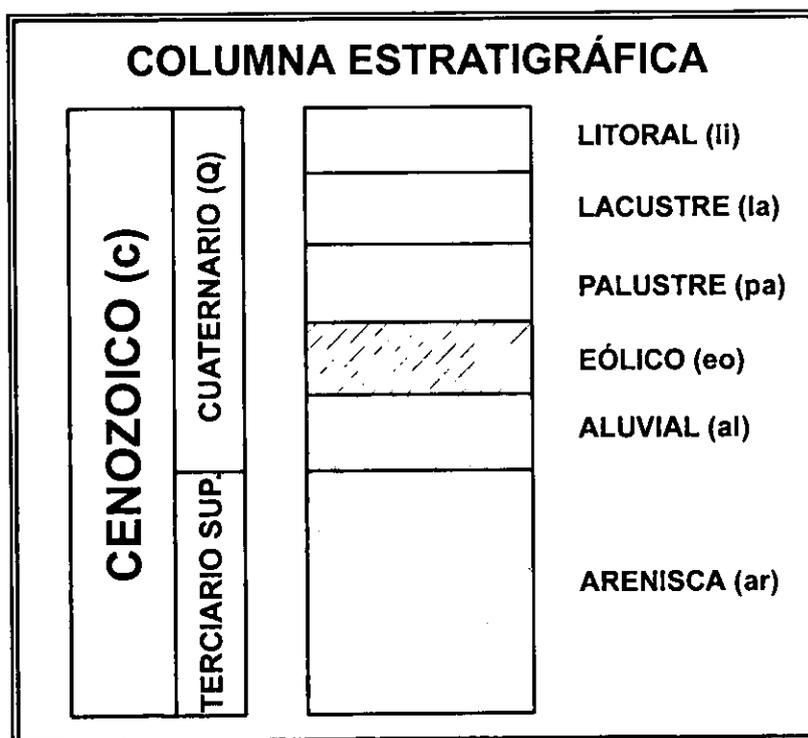


Figura 2.3 Columna estratigráfica de la zona de estudio

La Unidad Litoral (li): Incluye todos los depósitos litorales que se han formado recientemente en la zona de playa. Están constituidos por acumulaciones de arena retrabajadas por las olas, en ciertas localidades se encuentran formando barras modeladas por las corrientes litorales. Dentro de esta unidad se encuentra localizada la zona Terminal Marítima de Dos Bocas (Figura 2.4).

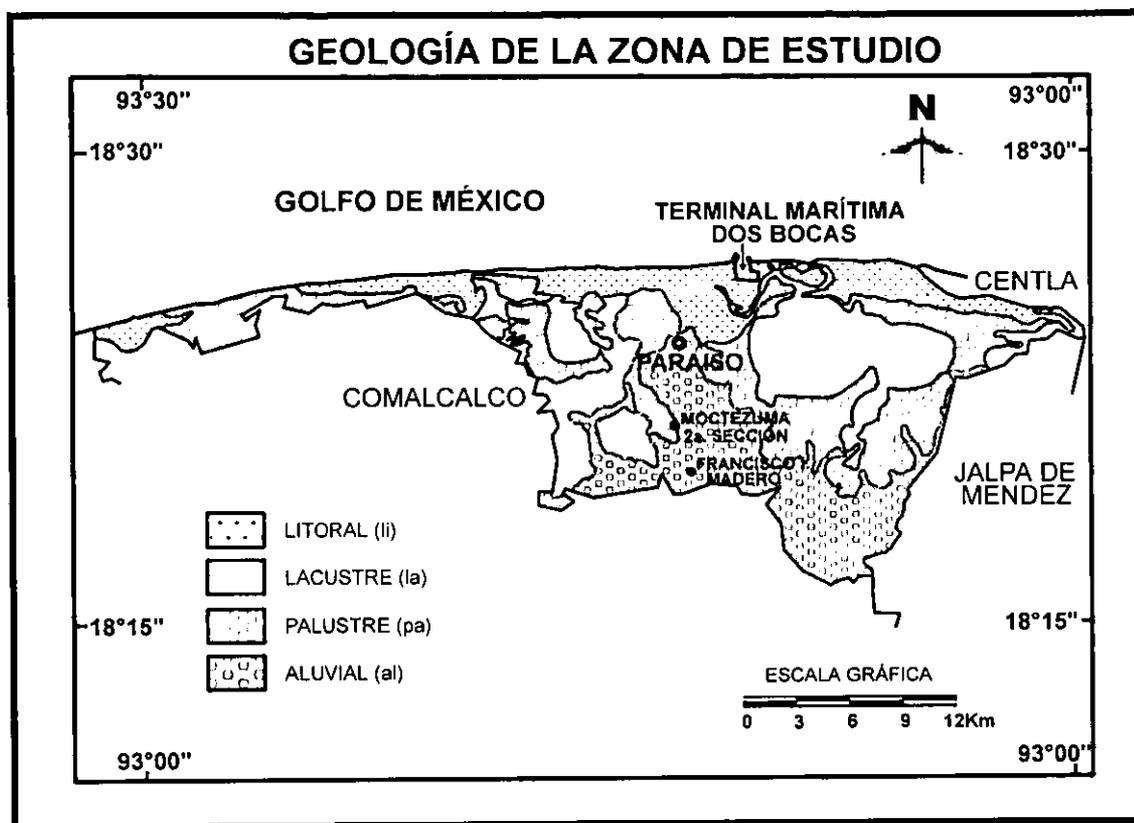


Figura. 2.4 Geología en la zona de estudio.

2.6 Hidrología Superficial y Subterránea

Hidrología Superficial (INEGI, 1981d).

La región presenta un patrón de drenaje anastomático, típico de planicies costeras bajo la influencia de inundaciones y desbordamientos de grandes ríos.

El área está formada por parte de las zonas hidrológicas 29 y 30 denominadas Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta respectivamente, ambas zonas pertenecen a la vertiente del Golfo de México. La primera es una de las más importantes del país en cuanto a agua drenada, comprende la porción del Suroeste de la región, pertenecen a esta cuenca el río Tonalá, Laguna del Carmen y Laguna Machona, además, abarca la totalidad o parte de las siguientes subcuencas: Laguna del Carmen y Machona, río Santana, río Coacajapa y río Tonalá.



La región Grijalva-Usumacinta está compuesta por parte de las cuencas del Río Usumacinta, Laguna de Términos y río Grijalva-Villahermosa, siendo esta última la más importante en cuanto a superficie.

Estas dos regiones constituyen, en su mayoría, una serie de cadenas montañosas muy importantes, tanto en extensión como en altura, y en el área que corresponde a la zona de estudio se caracterizan por ser una franja paralela a la zona costera la cual está compuesta de extensas planicies con pequeñas depresiones distribuidas por toda el área, así como escasos lomeríos que aparecen con mayor frecuencia en la zona centro sur.

Las corrientes que se originan en la Sierra a partir de la meseta central de Chiapas, fluyen con poca pendiente hasta entrar a la planicie aluvial donde los ríos resultan caudalosos y abundantes, los mas destacados son: San Pedro, San Pablo, Usumacinta, Grijalva, Samaria, González, Cuxcuchapa, Santana y Naranjeño, que siguen trayectorias sinuosas, sufren desbordamientos, se dividen en dos o más corrientes, abandonan antiguos cauces o se intercomunican entre sí. De esta forma, en la zona abundan las áreas de inundación y cuerpos de agua tan importantes como las lagunas del Carmen, Machona, Mecoaca, Poh y Astata entre otras.

Las partes bajas y cercanas a la costa, ubicadas al Este y al Oeste de la zona de estudio, presentan suelos con fase salina y sódica, el área restante, en su gran mayoría, la constituyen zonas de inundación y de pantano con niveles freáticos prácticamente sobre la superficie, condiciones que limitan fuertemente las actividades agrícolas y propician el ensalitramiento del suelo.

Sobre el área circundante a la zona de estudio no existen obras hidráulicas de importancia, así como tampoco estanques de aforo que nos permitan conocer los volúmenes drenados, a pesar de que en esta parte desembocan varias corrientes de importancia; sin embargo, aguas arriba de estas mismas corrientes existen aprovechamientos y estaciones de aforo cuyos datos son los que se toman en cuenta para realizar las mediciones.



Hidrología Subterránea (INEGI, 1981c).

Analizando cortes litológicos de aprovechamientos hidráulicos, así como los niveles estáticos de la región, se concluye que los acuíferos de mayor importancia son libres y se ubican en la porción centro-occidental en el área denominada "Plan Chontalpa", la cual consiste en terrenos aluviales formados de materiales de relleno, tales como arcillas, limos, arenas y gravas que sobreyacen a una barrera constituida por lutitas a más de 3,000 metros de profundidad. Las aportaciones al acuífero son de flujo horizontal, provenientes de las partes altas de la sierra, infiltrándose a través del medio poroso que constituye la planicie costera del Golfo de México.

El agua que se extrae tiene una calidad predominantemente dulce, existiendo pocos aprovechamientos con calidad no apta para el consumo humano.

El acuífero ubicado en la zona Chontalpa se explota para fines agrícolas y domésticos principalmente. Para los primeros, los pozos tienen profundidades de 120 metros y para los segundos, son norias cuya profundidad varía entre 12 y 28 metros.

Unidades Geohidrológicas

Se determinan basándose en las características litológicas, grado de fracturamiento y relaciones estructurales. Los materiales se clasificaron en dos grupos, consolidados y no consolidados, asignándoseles tres tipos de posibilidades de contener agua: alta, media y baja.

Unidad de materiales consolidados con posibilidades bajas: No se ubica en la zona de estudio.

Unidad de materiales consolidados con posibilidades medias: En el área de estudio esta unidad se encuentra restringida a dos pequeñas localidades ubicadas en la porción centro-sur, la constituyen areniscas de grano fino a medio con permeabilidad media pertenecientes al Mioceno.

La unidad presenta escasos aprovechamientos con agua de calidad tolerable y el uso a que se destina es doméstico.



Unidad de materiales consolidados con posibilidades altas: En el área de estudio está distribuida ampliamente, ocupa la región centro-occidental de la zona circundante al área de estudio y forma parte de la denominada Región Chontalpa. Los constituyentes sedimentarios son de origen aluvial caracterizados porque en su constitución intervienen materiales arcillosos, arcillo-arenosos, arenosos de grano fino y gravillas semiconsolidadas que se manifiestan a profundidad. La permeabilidad es media, el nivel estático varía de 2 a 4 metros, la calidad del agua es dulce y tolerable, su uso primordial es para el riego y doméstico, el flujo se presenta de Sur a Norte.

Unidad de materiales no consolidados con posibilidades altas: No existe dentro del área de estudio.

Unidad de materiales no consolidados con posibilidades medias: Su distribución se ve limitada a pequeñas áreas ubicadas en la porción oriental, centro-sur y al poniente. La constituye material aluvial arcilloso y arcillo-arenoso, cuya permeabilidad en general es media; existen escasas norias en las cuales el nivel estático es de 8 metros en promedio, el agua es dulce y se usa con fines domésticos. El flujo se realiza hacia el Sur.

Unidad de materiales no consolidados con posibilidades bajas: Está formada por materiales de origen lacustre y palustre en los que predominan las arcillas así como depósitos de litoral constituidos por arenas de grano fino.

Su distribución es muy amplia y ocupa principalmente la porción norte y centro oriental. Los depósitos de litoral que ocupan esta parte presentan una permeabilidad alta, pero sus posibilidades de almacenamiento se encuentran limitadas debido a los espesores reducidos de esta unidad. La mayoría de las norias existentes alcanzan el nivel estático a los 4 metros de profundidad.

2.7 Características generales de los sitios contaminados ubicados dentro de la zona de estudio

Los principales sitios afectados por la contaminación de hidrocarburos en la Terminal de Dos Bocas, Tabasco son seis: Fosa de Quema, Quemador Estabilizado, Área Frente a Compresoras y Presa Provisional ubicados al Noreste de la Terminal; Presa Provisional localizada más al centro y el Pozo Mico que se encuentra al Noroeste de la misma. (Figura 2.5).



La Fosa de Quema es el sitio que menor área contaminada presenta (948 m²), mientras que la mayor superficie contaminada es la que corresponde a la Laguna de Oxidación (22,263 m²). La zona que se presenta con un valor mayor de TPHs es la que pertenece al Pozo Mico (>500,000 mg/kg), mientras que la que presenta un valor menor se ubica en la región que se denominó Presa Provisional (<20,000 mg/kg).

En las zonas que corresponden a la Fosa de Quema y Quemador Estabilizado existen pequeñas franjas de 10 a 15 cm de espesor bajo la superficie del suelo que están formadas en su totalidad por hidrocarburo en su fase sólida.

En lo que respecta a la litología de cada una de las áreas de estudio, es muy similar en cinco de los sitios contaminados (arena de grano fino a medio), a excepción del Pozo Mico en dónde el material predominante son las arcillas. Estas fueron depositadas como desperdicios de los lodos de perforación que una vez utilizados se almacenaban en esa zona.

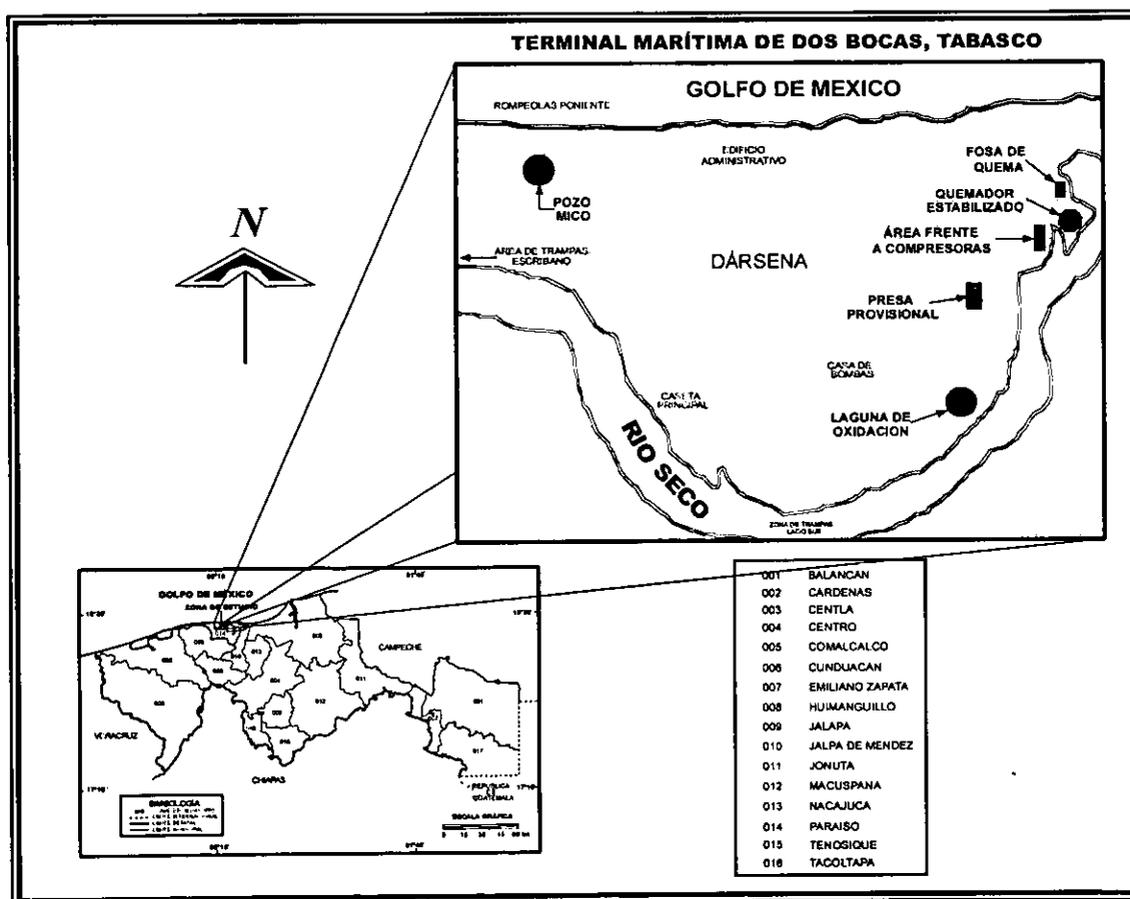


Figura. 2.5 Localización de las áreas contaminadas dentro de la Terminal Marítima de Dos Bocas, Tabasco.



Los cinco sitios restantes se contaminaron debido a fugas o derrames durante el proceso de operación y manejo de las diversas instalaciones de la Terminal Marítima. En la tabla 2.1 se presentan las características generales de cada uno de ellos.

Tabla 2.1 Características generales de los sitios contaminados

SITIO	ÁREA CONTAMINADA (m ²)*	ESPESOR DE LA ZONA CONTAMINADA (m)*	HTPs TOTALES (mg/kg)**	VOLUMEN AFECTADO (m ³)*	TIPO DE SUELO***
FOSA DE QUEMA	948	2.00	133,000	1,896	ARENA FINA CON FRANJAS HIDROCARBURO SÓLIDO
QUEMADOR ESTABILIZADO	7,085	3.00	116,000	21,255	ARENA FINA CON FRANJAS DE HIDROCARBURO SÓLIDO
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS	7,433	2.50	82,000	18,582.5	ARENA MEDIA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
LAGUNA DE OXIDACIÓN	22,263	2.50	83,000	55,657.5	ARENA MEDIA CON ESCASO HIDROCARBURO
PRESA PROVISIONAL	6,730	2.50	20,000	16,825	ARENA FINA A MEDIA CON ESCASO HIDROCARBURO
POZO MICO					
PRESA A	5,892	2.70	90,000	15,908.4	ARENA FINA Y ARCILLA ARENOSA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
PRESA B	1,900	1.00	500,000	1,900	ARCILLA ARENOSA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
PRESA C	584	1.00	57,800	584	ARENA FINA Y ARCILLA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
TOTALES	52,845			132,608.4	

* DATOS PROPORCIONADOS POR EL IMP

**VALOR MEDIDO MAYOR

***LA CLASIFICACIÓN SE REALIZÓ DE FORMA VISUAL, NO SE LLEVÓ A CABO UNA GRANULOMETRÍA A DETALLE

CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS APLICADAS

El proceso de selección de una técnica de tratamiento adecuada inicia con la investigación y evaluación del método para comprobar su factibilidad. Si se llega a la conclusión de que el concepto es útil, el paso siguiente consiste en pruebas de laboratorio. Si se obtienen buenos resultados en las pruebas de laboratorio, se ensaya a pequeña escala sobre el terreno. Si estas condiciones también dan resultado, con frecuencia la técnica pasa a utilizarse a escala natural en lugares contaminados (Iturbe *et al*, 1998b).

El proceso de selección comenzó al descartar las tecnologías que no resultarían eficientes para el saneamiento del lugar, esto se realizó al analizar las características del contaminante (HAPs) y las del suelo y subsuelo. Este tipo de análisis se llevó a cabo para los seis lugares contaminados y se encontró que una o algunas técnicas de restauración resultaron eficientes para un sitio, pero no aplicables para otro.

3.1 Técnicas poco factibles de aplicar

A continuación se mencionan aquellas que son poco factibles de aplicar en la zona de estudio:

- Extracción de vapor, bioventeo, aspersión de aire: Solo debe utilizarse para compuestos volátiles, como solventes y gasolinas y se usa en la zona no saturada. Los contaminantes predominantes en las zonas contaminadas son Hidrocarburos Poliaromáticos, los cuales son poco volátiles por lo que su utilización no se recomienda.
- Paredes y/o barreras hidráulicas: No es una técnica de restauración de suelos contaminados, sino que solo disminuye la migración del agua subterránea contaminada hacia cuerpos de agua o áreas susceptibles de ser contaminadas. Esta técnica puede utilizarse como complemento de otras.



- **Bombeo y tratamiento:** Es muy útil para la remoción de hidrocarburos ligeros que flotan en el manto freático, pero para hidrocarburos adsorbidos en el suelo y localizados encima de la zona no saturada, como sucede en la zona de estudio, no es aplicable.
- **Tratamiento térmico:** Los procesos de destrucción térmica para suelos y lodos contaminados utilizan incineradores de lecho fluidizado, hornos de incineración rotatorios, procesos industriales de altas temperaturas como hornos cementeros y hornos industriales, tratamiento térmico infrarrojo, sistemas de incineración pirolítica y oxidación térmica (Oppelt, 1988).

Es una técnica que implica altas temperaturas y resulta muy eficiente para compuestos orgánicos volátiles, pero al aplicarse a suelos contaminados de tipo arenoso es muy lenta y por consiguiente muy costosa. Debido a los volúmenes de suelo contaminado existentes ($132,608.4 \text{ m}^3$) no se recomienda como tal.

Una opción factible en México es transportar los residuos a hornos cementeros, siempre y cuando el análisis de costos indique que resulta mejor que otra opción. (Iturbe et al, 1998a).

Existen otras técnicas que actualmente se encuentran en experimentación a nivel laboratorio, y en algunos casos a nivel piloto y por tal motivo no es factible todavía su recomendación a escala de campo. Tal es el caso de la técnica electrocinética, vitrificación, así como hierro de valencia cero.

De los procesos de tratamiento de suelo restantes se seleccionaron las técnicas de estabilización, de lavado de suelo con surfactante y de biorrestauración para llevar a cabo el protocolo de pruebas.

Un *protocolo de pruebas* es un método que consiste en probar varias técnicas preseleccionadas que se consideran adecuadas para el saneamiento de un sitio contaminado y tienen el fin de confirmar o desechar la preselección (Iturbe et al, 1998a).



3.2. Lavado del suelo *in situ*

Es una técnica que consiste en inyectar o infiltrar una solución acuosa en el subsuelo donde exista una zona contaminada, posteriormente la solución se recupera junto con los contaminantes y el agua subterránea utilizando pozos verticales o zanjas ubicados aguas abajo del lugar donde se llevó a cabo la inyección o infiltración. Este proceso se continúa aplicando hasta que la concentración de los contaminantes alcance los límites permisibles (USEPA, 1996a).

El tipo de solución que se necesita para el tratamiento depende de los contaminantes que se encuentren en el suelo o subsuelo. La solución de lavado generalmente es uno de los siguientes líquidos: 1) agua o 2) agua con aditivos tales como ácidos, bases o agentes tensoactivos (detergentes). Comúnmente, para compuestos hidrofóbicos se utilizan solventes orgánicos y para hidrofílicos, se usa agua como solvente (USEPA, 1996a).

La mezcla de surfactantes puede estar compuesta de más de un agente tensoactivo e incluir un alcohol y/o una sal (típicamente cloruro de sodio) con el fin de optimar el comportamiento de fase. La solución extraída de agua, surfactante, contaminantes y algunas veces con otros aditivos debe ser tratada y los surfactantes se pueden reciclar (GWRAC, 1996).

El proceso comienza con la perforación de pozos de inyección y de extracción en el suelo contaminado. La cantidad, ubicación y profundidad de los pozos de inyección y de extracción depende de varios factores geológicos y consideraciones técnicas. Los pozos pueden instalarse en forma vertical u horizontal. Además de la colocación de los pozos, hay que trasladar hasta el sitio otros equipos (como un sistema de tratamiento de aguas residuales) o construirlos en el lugar a sanear (USEPA, 1996a), (Figura 3.1).

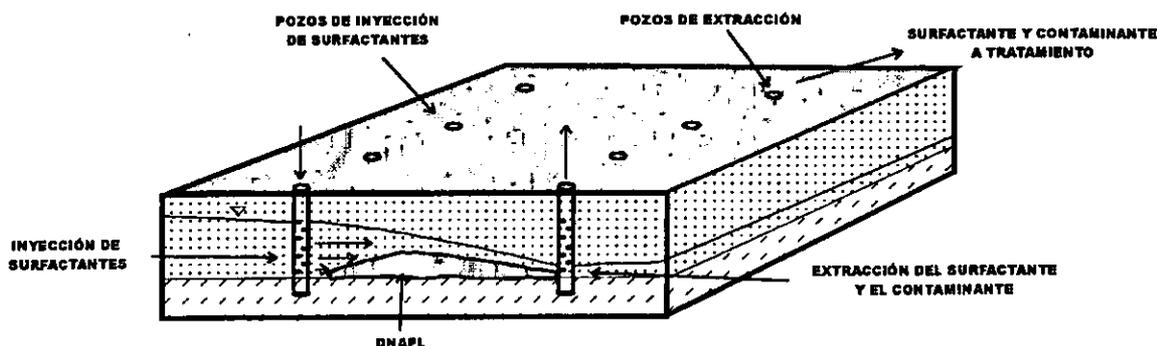


Figura. 3.1 Mecanismo de lavado del suelo con surfactantes (AATDF, 1997).



3.2.1 Surfactantes

Desde las sociedades antiguas hasta nuestros días, la ropa se lava con agentes tensoactivos, en la antigüedad se utilizaban plantas que contenían hojas con la característica de tener agentes saponificadores en ellas. Esos fueron, probablemente los primeros detergentes que la gente utilizó. Actualmente su uso se ha extendido a una gran variedad de industrias y son muy comunes.

La diferencia entre un surfactante y un jabón, en términos generales es que el jabón se fabrica casi en su totalidad con productos naturales, mientras que el surfactante se elabora con sustancias químicas artificiales (Chemistry, New Zealand, 1998a). La producción industrial de detergentes sintéticos tuvo dos grandes fuentes, Estados Unidos en 1930 con la fabricación de alquilarilsulfonatos y Alemania en 1933, debido a la gran demanda que tenían dichos productos en la industria textil. Los factores económicos son los que más han influido en la fabricación del tipo de surfactantes, no obstante, en la década pasada, el factor ambiental pasó a ser uno de los elementos más importantes en la fabricación de dichos agentes tensoactivos.

Los detergentes sintéticos disuelven o tienden a disolver en agua o en otros solventes y para ello requieren diferentes características químicas; deben tener una parte hidrofílica y otra hidrofóbica para ayudar a la sustancia en su acción detergente. Esta capacidad depende del balance del peso molecular entre la porción hidrofílica y la porción hidrofóbica, este se denomina valor HLB y puede variar de 1 en adelante. Un valor bajo de HBL tiende a hacer el compuesto menos soluble en agua y más soluble en aceite (Hsu, 1998).

Los surfactantes y contaminantes pasan al subsuelo por medio de productos de desecho. Las actividades más comunes que originan la acumulación de agentes tensoactivos son: (Klumpp and Schwuger, 1997).

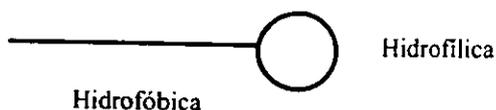
- Aplicación de biocidas y fertilizantes en la agricultura
- Desechos producidos por la actividad agrícola
- Riego con aguas que contengan surfactantes
- Drenajes en mal estado
- Rehabilitación del subsuelo
- Recuperación terciaria de hidrocarburos



Las interacciones entre el suelo y los surfactantes son variadas. Para describir un comportamiento que pueda ser aceptablemente interpretado se requieren múltiples parámetros físicos, químicos y biológicos del suelo. A continuación se describe la forma en que los surfactantes actúan en el subsuelo.

Definición de surfactante

Su nombre corresponde a la abreviación de Agentes de Superficie Activa. Generalmente se forman de una molécula que está constituida de un componente soluble en agua (hidrofilico) y un componente insoluble en agua (hidrofóbico).



La parte *hidrofóbica* está comúnmente formada por hidrocarburos y pueden ser alifáticos, aromáticos o una mezcla de ambos. Las fuentes de los hidrofóbicos son normalmente grasas y aceites naturales, fracciones del petróleo, polímeros sintéticos o alcoholes sintéticos de un relativo alto peso molecular. La parte *hidrofilica* da la clasificación primaria a los surfactantes (aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos) (Chemistry, New Zealand, 1998b). Esta sección está constituida generalmente por sulfatos, sulfonatos o carboxilatos y además, regularmente contienen un succinato o grupo sorbitante. El peso molecular de los surfactantes para usos ambientales varía de 200 g/mol a 2,000 g/mol.

La parte *hidrofilica* o polar es atraída a las moléculas de agua; además, la fuerza de atracción entre el agua y la parte hidrofóbica es muy débil. Como resultado, las moléculas del surfactante se alinean en la superficie e internamente de tal forma que la parte hidrofílica se dirige siempre hacia el agua y la hidrofóbica se separa de ésta.



Clasificación de los surfactantes

Existen cuatro clases principales de surfactantes: *aniónico*, *catiónico*, *no-iónico* y *anfotérico*. Esta clasificación se basa en la naturaleza de su grupo constituyente principal (Chemistry, New Zealand, 1998a).

Aniónico, implica una molécula cargada negativamente. En un surfactante *aniónico* la superficie activa es el anión, éste es neutralizado con un material básico o alcalino, para producir una capacidad de lavado completa.

Considerando los detergentes aniónicos más comunes, se pueden ubicar dentro de los siguientes grupos principales.

Alkil Aril Sulfonatos. Estos son los detergentes más utilizados en el mundo (representan más del 40%). Su fabricación es barata y resultan muy eficientes, el más importante es el DDB (Dodecil benceno), el cual es sulfonado a DDBSA (ácido sulfónico dodecil benceno) y así es utilizado como el detergente base. Entre los más comunes se tiene a la monoetamina, trietamina, hidróxido de potasio, etc.

Sulfatos de alcohol de cadena larga (grasos). Estos se fabrican con alcoholes grasos y sulfatados, se usan extensamente como detergentes de lavandería. Se pueden producir con cadenas de carbón de diferente extensión, pero un alcohol sulfato C_{12} - C_{18} es una buena opción.

Otros grupos. Son los sulfatos y sulfonatos de oleofina, sulfatos y sulfonatos de alfa-oleofina, sulfosuccinatos, sulfonatos alcalinos, ésteres de fosfato, etc.

En general, los detergentes aniónicos se utilizan extensamente en la mayoría de los sistemas detergentes, como líquidos para lavados de vajillas, detergentes líquidos y en polvo de lavandería, champoos, etc. (Klumpp and Schwuger, 1997).

En los surfactantes *catiónicos*, la superficie activa está cargada positivamente. En este tipo de detergentes la parte que funciona como agente es el catión. Se usan ácidos muy fuertes como el clorhídrico para producir el anión Cl^- como el agente neutralizante, si bien en esencia, la no-neutralización toma lugar en el proceso de fabricación.



Estos tienen una baja capacidad surfactante, son tóxicos y su eliminación del agua y del suelo es muy difícil debido a que sus interacciones electrostáticas favorecen su persistencia ya que por lo general, los suelos o los materiales naturales están cargados negativamente. Su uso más común es de germicidas, suavizantes y emulsificantes especiales.

Sus principales compuestos son los grupos amino. Los más ampliamente utilizados son las sales cuaternarias de amonio cuyo fin es principalmente germicida.

Los surfactantes *no iónicos* tienen su grupo principal sin carga eléctrica, los cuales sin embargo, son de naturaleza polar. Estos grupos principales están basados en una cadena de polyoxietileno. La gran mayoría de los detergentes no iónicos son productos condensados u óxido de etileno con un agente hidrofóbico. Este grupo de detergentes es muy amplio y las combinaciones que se pueden llevar a cabo son innumerables. Junto con los aniónicos, son los más utilizados. Se utilizan ampliamente con otro tipo de surfactantes, debido a su facilidad para mezclarse.

Los surfactantes *anfotéricos* tienen dos grupos iogénéticos que producen un catión y un anión. Estos pueden ser anfibolíticos y pueden comportarse como catiónicos, aniónicos o no iónicos dependiendo del pH de la solución. Tienden a comportarse mejor a un pH neutro y se encuentran en shampoos, dermolimpiadores y otro tipo de limpiadores. Son muy estables en condiciones de extrema acidez (Hsu, 1998).

3.2.2 Micelación

Cuando se tienen moléculas de surfactante en una solución diluida en agua, la mayoría son adsorbidas en la interfase aire/agua. Si se adiciona surfactante, éste será adsorbido en la superficie hasta que se llega a la saturación, entonces la tensión superficial es constante aunque se siga incrementando la concentración. Si se adiciona aún más surfactante a la solución, las moléculas de dicho surfactante permanecen en la solución, pero éstas continuarán siendo repelidas del agua, entonces pueden formar ensambles esféricos conocidos como micelas.

Las micelas son esferas que contienen una porción exterior polar (parte hidrofílica del surfactante) y una parte interior no polar (hidrofóbica). La parte polar da a las micelas una alta solubilidad en el agua, mientras que la porción no polar actúa como una fase en donde se da la partición de los compuestos orgánicos (Shiau *et al*, 1994), (Figura 3.2).



La concentración de surfactante a la cual aparecen los primeros micelios se llamada concentración micelar crítica (CMC). Bajo la CMC virtualmente todos los surfactantes disueltos están presentes en forma de monómeros, mientras que sobre la CMC el surfactante en exceso está presente en forma de micelios. La variación de muchas de las propiedades físicas cambia considerablemente con la concentración de surfactantes en solución en exceso de la CMC. La tensión de la superficie es constante sobre la CMC, dicha tensión muestra que mientras más material se adiciona a la solución, la actividad superficial de los surfactantes permanece constante. Esto se explica debido a que las moléculas de superficie activa están asociadas a unidades que llevan a cabo una baja actividad en solución. (Hsu, 1998; Porter, 1991).

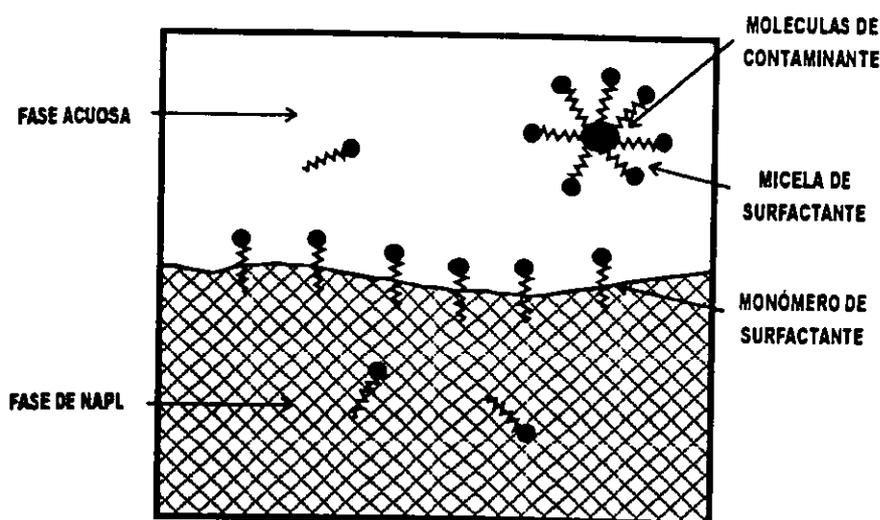


Figura. 3.2. Monómeros de surfactante y micelas en equilibrio con moléculas contaminantes (AATDF,1997).

En general, la micelación se favorece por los siguientes factores:

- 1.- *Al incrementar la parte hidrofóbica del surfactante.* Para surfactantes iónicos la CMC está dada por cada grupo adicional de CH_2 , pero sobre los C_{18} la CMC cambia un poco debido a que la cadena de hidrocarburos puede enrollarse sobre sí misma.
- 2.- *Al disminuir la temperatura.* Esto reduce la energía termal disponible para el rompimiento de la micela además de que la solubilidad disminuye.



3.- *Al adicionar un electrolito.* Este disminuye la repulsión entre los grupos principales con una carga eléctrica en la superficie de la micela (Porter, 1991).

El tamaño de la micela se mide de acuerdo con su *número de agregación*, el cual es el número de moléculas de surfactante asociados con dicha micela. Este número varía usualmente entre 50 y 120 a concentraciones de surfactantes sobre la CMC. El número de agregación aumenta con la concentración de surfactante en solución, temperatura y concentración del electrolito. El aumento en el tamaño micelar está comúnmente acompañado por la transición en la forma micela de una esfera a una línea. Si la hidrofobicidad del surfactante aumenta, su CMC en una solución acuosa generalmente disminuirá.

De forma general a una excesiva dosis de surfactante, se producen micelas a una concentración igual a la diferencia entre la concentración total de surfactante y la CMC. Los valores de surfactante no-iónico tienden a ser menores que los de los aniónicos; con surfactantes anfotéricos, la CMC tiene valores intermedios. La CMC típicamente se encuentra entre 10 mg/L y 2,000 mg/L.

3.2.3 Fuerzas que actúan en el subsuelo al aplicar los surfactantes

Para saber la forma como actúan los surfactantes en el suelo y subsuelo, primero es necesario conocer las fuerzas que afectan el movimiento del agua en el subsuelo. La primera es la fuerza de *gravedad*, que hace que el agua se mueva hacia estratos o capas inferiores. La segunda es la *cohesión*, es la atracción de las moléculas de agua una con otra. Esta fuerza mantiene a las gotas de agua juntas, dicho fenómeno crea una *tensión superficial*, la cual ocasiona que las gotas actúen como si se trataran de una capa delgada y tiende a mantener las moléculas de agua separadas de otras sustancias. La tercera fuerza es la *adhesión*, que es la atracción de las moléculas de agua a otras sustancias. Este fenómeno causa que a este líquido se adhieran a otros objetos, tales como partículas de suelo (Baird and Zuolena, 1998).

Cuando las fuerzas adhesivas entre moléculas de agua y un objeto son más débiles que las fuerzas cohesivas entre las moléculas de agua, la superficie repele el agua y se llaman hidrofóbicos. La adición de surfactantes incrementa la movilización y la recuperación de los hidrocarburos debido a que minimizan la tensión superficial y reducen la tensión interfacial (Hill, 1998).



Algunos de los factores que deben ser evaluados antes de aplicar un tipo de surfactante, incluyen el grado de la solubilización aumentada, disminución en la tensión interfacial, cambios en la viscosidad, degradación del surfactante, sorción del surfactante, formación de la emulsión, efectos de salinidad y precipitación del surfactante (Porter, 1991).

La utilización de un agente tensoactivo es difícil o imposible de aplicar en suelos de grano fino, debido a la dificultad que existe para que los fluidos circulen libremente a través de los poros. Además, la viscosidad y densidad del sistema químico aportado y comúnmente muy diferente a la de los fluidos residentes, puede dar lugar a un desplazamiento hidrodinámicamente inestable dando como resultado un pobre contacto y una baja remoción de contaminante, incluida una afectación debida a la heterogeneidad del subsuelo (AATDF, 1997).

La aplicación de un lavado con surfactantes, es un método agresivo para recuperar contaminantes desde el subsuelo. La ventaja de esta tecnología con respecto a otras formas de restauración, es el potencial para remover grandes cantidades de NAPLs (Líquidos no acuosos) en un tiempo muy corto.

Existen riesgos asociados a la aplicación de esta tecnología, incluyendo el potencial de aumentar la extensión de la contaminación a través de una movilización vertical incontrolada de NAPL y el riesgo potencial de exposición en un intervalo muy corto, que origine un incremento de contaminantes dentro del agua subterránea (AATDF1997).

3.2.4 Ventajas y desventajas del lavado de suelo con surfactantes

El proceso de lavado del suelo ofrece las siguientes ventajas: (GWRTAC, 1997a)

- Como es una técnica *in situ*, se elimina la necesidad de excavar así como el manejo y transporte de grandes cantidades del contaminante original.
- Es sumamente eficaz para el tratamiento de suelos con bajo contenido de limo y arcilla.
- El equipo es portátil y puede llevarse hasta el lugar de las operaciones.
- Si el objetivo de la restauración es mitigar el riesgo a la salud y el medio ambiente, sin llegar a criterios de limpieza tan estrictos, entonces el método por sí sólo puede ser aplicado.



- ➔ Los contaminantes que pueden ser tratados con esta técnica son: Metales pesados, Solventes Halogenados, Aromáticos, Gasolina y otros combustibles, Bifenilos Policlorados y Fenoles (USEPA, 1996a).

A su vez, el proceso de lavado del suelo presenta las siguientes desventajas: (GWRTAC, 1997a)

- ➔ Exige una mayor comprensión de las características geohidrológicas del sitio.
- ➔ Si el objetivo considera restaurar el acuífero hasta niveles de concentración correspondientes a criterios de agua potable, esta técnica, por si sola no funciona.
- ➔ Generalmente, requiere de largos tiempos de aplicación.
- ➔ Si no se tiene un control hidráulico adecuado, existe la posibilidad de migración de contaminantes hacia otros sitios.
- ➔ No funciona para sitios con un alto contenido de limo o arcilla.
- ➔ Los costos pueden ser elevados

3.2.5 Pruebas requeridas para realizar un diseño efectivo de la técnica

Los datos requeridos para el diseño exitoso de un sistema de lavado con surfactantes incluyen: (GWRTAC, 1997a).

- a) *Factores relacionados con el contaminante.* Las características del contaminante que deben ser conocidas incluyen la concentración, distribución horizontal y vertical, adsorción, solubilidad, coeficiente de partición, factores de retardo, presión de vapor y productos de solubilidad. Para inorgánicos, los metales se deben determinar en función de su solubilidad y capacidad de lixiviar.
- b) *Factores relacionados con el sitio.* Los más importantes son permeabilidad del suelo, estructura del suelo y textura, porosidad, contenido de materia orgánica, carbono orgánico total, capacidad de intercambio catiónico y pH.
- c) *Factores hidrogeológicos.* Los más importantes son dirección y variación del flujo subterráneo horizontal y vertical, porosidad, conductividad hidráulica vertical y horizontal, transmisividad, tipo de acuífero y datos de infiltración (precipitación, evaporación, transpiración y percolación).



3.2.6 Casos de estudio y resultados obtenidos

A finales de 1998, se tenían documentados 84 casos de aplicación de la técnica de lavado de suelo; 76 en los Estados Unidos, de los cuales 56 se llevaron a cabo en el campo y 20 se realizaron en laboratorio. Los ocho restantes se ubican principalmente en Canadá (GWRTAC, 1998a).

De estos 84 proyectos, 20 se realizaron a nivel laboratorio, 22 con fines comerciales, los restantes 42 fueron pruebas a nivel piloto. De acuerdo con el avance de los proyectos se tiene que 48 están totalmente finalizados, 1 en pre-diseño, 3 en diseño, 21 en progreso y los restantes 11 por realizarse (GWRTAC, 1998a).

El objetivo de los proyectos antes mencionados es: 35 para sanear suelo y agua subterránea, 29 para remover NAPLs, 3 con el fin de limpiar el agua subterránea, 16 para restaurar el suelo y 1 no especificó su objetivo. Los casos mejor documentados donde se aplicó un tratamiento con surfactantes se presentan a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Experiencias con lavado de suelo

	LUGAR Y PARTICIPANTES	FECHA DE REALIZACIÓN	COMPUESTOS TRATADOS	SURFACTANTE UTILIZADO	TIPO DE TRATAMIENTO REALIZADO	RESULTADOS
1	Base de la fuerza Aérea Canadiense, Ontario, Canadá. Participantes, SUNY Buffalo y la Universidad de Waterloo.	06/1990 a 08/1991.	271 Litros de PCE.	Desconocido.	El tratamiento consistió en tratar una celda de arena de grano medio de 3x3x3 m. Se montaron 5 pozos de inyección y 5 de extracción. La solución de surfactante inyectada fue al 2% y reciclada durante 14 volúmenes de poro.	El PCE residual en la parte alta (1m) se redujo de un valor inicial del 10% a 1%. A una profundidad de 2.5 a 3m de un valor inicial de 20% se redujo al 3%.
2	Corpus Christi, USA. Participantes, SUNY Buffalo y Dupont.	06/1991 a 02/1993.	Tetracloruro de carbono a 1000 mg/lt.	Desconocido.	Zona de arena fina con arcilla de 7.5x 10.5m. Se montaron 6 pozos de inyección y un pozo central de extracción. El surfactante se utilizó a una concentración del 1%. Cuatro fases de tratamiento se llevaron a cabo.	En las primeras dos fases el surfactante no funcionó por lo que se cambió para las restantes. Después de 12.5 volúmenes de poro 280 litros de Tetracloruro de carbono fueron recuperados.



Tabla 3.1. Continuación

	LUGAR Y PARTICIPANTES	FECHA DE REALIZACIÓN	COMPUESTOS TRATADOS	SURFACTANTE UTILIZADO	TIPO DE TRATAMIENTO REALIZADO	RESULTADOS
3	Región Estne. Canadá. Participante, Ecosite Inc.	1993 a 1994.	Más de 160,000 kilos de hidrocarburos.	Noionico, biodegradable.	Volumen aproximado de suelo de 1,800 m ³ . Suelo de arena fina con 10% de limo. Se instalaron 400 pozos de inyección y extracción en 3 zonas distintas.	Se realizaron dos fases de tratamiento, en la primero se inyectó el surfactante durante 50 días y en la segunda durante 60 días. El hidrocarburo recuperado fue de 160,000 kilos.
4	Centro General Motors, USA. Participantes, Centro General Motors NAO.	1991.	Más de 6,000 ppm de PCB y 67,000 ppm de otros hidrocarburos.	Desconocido.	Parcela de 5 acres delimitada por una pared de cemento hasta una profundidad de 18m. El surfactante se aplicó por medio de pozos de inyección y extracción.	El 10% de los contaminantes se recuperaron después de 5.7 volúmenes de poro, después de aplicar otros 2.3 volúmenes de poro se recuperó un 14% adicional.
5	Thouin Sand Quarry, Quebec, Canadá. Participantes, Universidad de Quebec y el Ministerio de Fauna y Medio Ambiente de Canadá.	1995.	Residuos del petróleo y solventes clorados.	Desconocido.	Lugar formado por una capa de arena arcillosa (2m) sobre un estrato de arcilla limosa. El área fue de 4.3 x4.3 m. Se colocó un pozo central de inyección y 4 pozos de recuperación ubicados en los extremos.	El 86% del contaminante se recuperó después de aplicar 0.9 volúmenes de poro.
6	Zona de prueba Traverse, USA. Participantes, Universidad de Oklahoma, Guardia Costera de E.U., Dow Chemical Co. y Midland MI.	1995.	PCE y combustible de avión	2,025 litros de Dowfax 8390 al 60 mM (milimolar).	Sitio formado por arena con alta conductividad hidráulica (hasta 1.5 m día). Se colocaron pozos de inyección en la parte superior y pozos de extracción en la inferior.	Se observó que para que se produzca una remoción alta. El promedio de extracción debe ser de 10 a 15 veces mayor que el de inyección.
7	Planta de Difusión Gaseosa, Piketon, Ohio. USA. Participantes, INTERA, SUNY, Universidad de Texas en Austin.	1996 - ?	DNAPAL, PCBs (aprox. 800 mg/lit de los DNPAL).	Varios.	Experimento en proceso, la contaminación se da en un acuífero libre formado por arenas y gravas.	



Tabla 3.1. Continuación

	LUGAR Y PARTICIPANTES	FECHA DE REALIZACIÓN	COMPUESTOS TRATADOS	SURFACTANTE UTILIZADO	TIPO DE TRATAMIENTO REALIZADO	RESULTADOS
8	Arsenal Picatinny, Nueva Jersey, USA. Participantes, U.S. Geological Survey y Universidad de Virginia, EPA.	1995.	TCE.	Triton X-100.	Sitio ubicado en un campo de golf. Acuífero formado por arena y grava, el nivel freático está a 3m de profundidad. Se instalaron tres pozos de inyección y uno de extracción.	No se señalan.
9	Nueve sitios en la Base Aérea Hill, Utah, USA. Participantes, Universidad de Florida, Universidad de Arizona, Universidad de Clemson, Universidad de Oklahoma.	1994-1996.	NAPAL, compuesto principalmente por combustible de avión.	Ethanol (70%), pentanol (12%) y agua. Isopropanol. Dow fax 8390. Surfactante aniónico.	El tipo de flujo es básicamente el mismo en todos los lugares (área de 3 x 5m). Tres pozos de inyección y cuatro de extracción fueron utilizados.	El flujo fue de aproximadamente un volumen de poro por día. La remoción varió del 65% hasta el 95% de los NAPL.

FUENTE: GWRTAC,1996 y GWRTAC,1998a.

3.3. Estabilización/ Solidificación

La solidificación o estabilización, también se llama fijación de residuos, es un proceso relativamente simple. El material contaminante se homogeniza con una o varias mezcladoras y materiales que capturan o fijan dicho material dentro de una estructura sólida. (Iturbe *et al*, 1998b y Suthersan, 1997). Estas técnicas han sido utilizadas por algún tiempo para tratar sedimentos fuera del sitio, pero recientemente se ha incrementado su aplicación *in situ*.

La *estabilización*, se refiere al proceso que reduce el riesgo de que los residuos contaminen debido a que los convierte en mezclas poco solubles, inmóviles y en formas menos tóxicas. La naturaleza física y las características de manejo de los residuos no cambian necesariamente con la estabilización. Existen dos tipos de estabilización (Iturbe *et al*, 1998b).



a) - La *estabilización química* implica la inmovilización de los residuos tóxicos por medio de una reacción química, para formar compuestos insolubles dentro de una estructura cristalina estable.

b) - La *estabilización física* se refiere al mezclado de lodo o residuo semilíquido con un agente aglutinante, esto con el fin de producir sólidos de granulación gruesa, de consistencia parecida al suelo, que puedan ser transportados hasta el sitio de disposición final.

La solidificación, se refiere al proceso que encapsula el residuo en un monolito sólido de alta integridad estructural. La encapsulación puede ser de partículas contaminantes finas (microencapsulación) o de un bloque que contenga un alto contenido de residuos (macroencapsulación). La solidificación no involucra necesariamente una interacción química entre los residuos y los agentes solidificantes, sin embargo, estos pueden mezclarse mecánicamente a los residuos dentro del monolito. Esta estructura modificada también reduce significativamente la posibilidad de lixiviación, al reducir la movilidad y el área superficial expuesta de desecho, minimizando la posibilidad de contaminación del agua subterránea y superficial.

La encapsulación, involucra el completo recubrimiento de partículas tóxicas o del residuo aglomerado con una nueva sustancia, por ejemplo, el agente aglutinante o aditivo para la estabilización y la solidificación. La microencapsulación es la encapsulación de partículas individuales y la macroencapsulación es la aglomeración de partículas de residuos o materiales microencapsulados (LaGrega *et al*, 1998).

3.3.1 Procesos de estabilización/solidificación

La mayoría de los procesos utilizados en la aplicación de estabilización/solidificación son modificaciones de métodos probados y están enfocados a encapsular o inmovilizar los constituyentes tóxicos, además de que involucra excavación y tratamiento o una mezcla *in situ* (Poon *et al*, 1985; Madrigal, 1998).

1 • Solidificación mediante la adición de cemento. Es la mezcla de materiales contaminados con uno o varios reactivos cementantes, para producir un sólido granular o monolito.



El cemento Portland es el más ampliamente utilizado, este fue originalmente usado para procesos de solidificación de residuos nucleares en los 1950s; también se aplica combinado con ceniza, cal, silicatos solubles, arcillas, y otros materiales. Los desechos que se pueden tratar son: Metales pesados como Cu, Cr, Ni, Pb, Zn y sólidos orgánicos como plásticos y resinas.

2. • Solidificación mediante la adición de cal u otros materiales puzolánicos. La cal y otros materiales puzolánicos se combinan para producir matrices cementadas, que atrapan al residuo física y químicamente.

Las puzolanas se definen como aquellos materiales, que aunque no son cementosos, contienen constituyentes que se combinarán con cal a temperatura ordinaria en presencia de agua, para formar compuestos insolubles que poseen propiedades cementantes.

Se pueden utilizar materiales naturales y artificiales, incluyendo ceniza volcánica, así como arcillas cocidas y mortero quemado. Las puzolanas más comúnmente utilizadas en los procesos de fijación química son la ceniza muy fina y el polvo de horno de cocción de cemento, ambos son residuos por si mismos así que este proceso presenta la ventaja de la co-disposición. Es un proceso barato y relativamente sencillo, aconsejable para desechos (cenizas) de las plantas de energía eléctrica.

3 • Residuos embebidos en materiales termoplásticos tales como la parafina o el polietileno. El residuo se mezcla con un polímero a temperatura elevada, usualmente a los 100 °C. Algunos procesos utilizan suspensiones líquidas y las mezclan con los materiales termoplásticos, mientras se incrementa la temperatura para evaporar el exceso de agua.

Los materiales termoplásticos son plásticos orgánicos capaces de reblandecer y endurecer con el calentamiento y enfriamiento. Estos materiales incluyen el asfalto, betún, polietileno, polipropileno y nylon. Los que más se utilizan son el asfalto y el betún.

Sirve para tratar metales pesados, como Pb, Cd, Cu, Ni o As y es aconsejable para materiales radiactivos.



4 • Microencapsulamiento por termoendurecimiento. Se utilizan materiales que permanecen sólidos después de subsecuentes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Los procesos de microencapsulación involucran la polimerización *in situ*, colocando un recubrimiento impermeable alrededor de las partículas de residuo. Los monómeros orgánicos se mezclan completamente con el residuo y se adiciona un promotor catalizador para iniciar la polimerización, aplicando un mezclado continuo hasta que el catalizador se haya dispersado.

Los desechos que se pueden tratar en este proceso son halogenuros, sulfatos, desechos ácidos y materiales radiactivos.

También es posible tratar residuos metálicos con microencapsulación por medio de polímeros. Este proceso utiliza materiales orgánicos como el betumen, polietileno, parafinas y otros como resinas termofijadoras. Para realizar la encapsulación por medio de la adición de polímeros, se calientan los materiales orgánicos y se mezclan con la matriz contaminante a temperaturas que varían entre los 100 y 200 °C. Los compuestos orgánicos son volatilizados y colectados, y el material tratado se reutiliza o se dispone en un lugar apropiado (GWRTAC, 1997b).

5 • Macroencapsulamiento de residuos con un revestimiento inerte. Consiste en encerrar los materiales residuales dentro de una cubierta impermeable e inerte.

Una de las técnicas simples de macroencapsulación, involucra el uso de cemento Portland ordinario, típicamente empleado cuando se van a disponer residuos de laboratorio como botellas de productos químicos, entre otros. El material, una vez contenido en empaques, se transfiere a un tambor de acero y se llenan los intersticios con una solución de cemento Portland ordinario. El cemento endurecido encierra a los productos químicos y nuevamente se coloca en el tambor que soportó la carga original.

En general, la macroencapsulación involucra el uso de un proceso de estabilización/solidificación que microencapsule el contaminante; para compensar la posibilidad de que éste no quede completamente aislado, se procede a macroencapsular la matriz que lo contiene.



6 •Vitrificación. Este tratamiento es utilizado para inmovilizar los componentes peligrosos de los residuos y transformar el comportamiento químico y físico del mismo. La destrucción de los residuos peligrosos se logra en una cámara de reacción a altas temperaturas y sin oxígeno (termólisis) que permite reducir los compuestos a sus estados elementales o moléculas reducidas como C, H₂ y CH₄.

Las temperaturas empleadas que son de 1200 °C o mayores ocasionan que se forme una masa vítrea la cual engloba al material contaminante. Además, las altas temperaturas destruyen algunos contaminantes orgánicos con pocos productos derivados. Existen tres procesos principales para realizar este tipo estabilización/solidificación.

- a) Procesos Eléctricos, se pueden aplicar *in situ* por medio de energía eléctrica insertando electrodos de grafito (generalmente).
- b) Procesos Termales, requieren una fuente externa de calor.
- c) Procesos de Plasma, pueden lograr temperaturas de más de 5,500 °C por medio de descargas eléctricas.

Los dos primeros procesos de solidificación son los más comúnmente utilizados (adición de cemento y cal u otros materiales puzolánicos), además son adecuados para la mayoría de los residuos inorgánicos. Los costos de tratamiento comparados con los otros procesos, suelen ser más altos. Las técnicas más recientes y costosas se reservan para residuos problemáticos como los radiactivos o algunos con alto contenido orgánico.

Algunos compuestos pueden interferir con el proceso de solidificación; por ejemplo, las sales solubles de magnesio, estaño, cobre y plomo, pueden aumentar el tiempo que se requiere para alcanzar el endurecimiento y disminuyen la resistencia física. Las impurezas, como materia orgánica, limos y algunas arcillas, pueden ocasionar retraso en el endurecimiento.

Los procesos de sorción se basan en el hecho de que un contaminante puede ser atrapado o retenido en un sorbente. En general, los compuestos orgánicos hidrofóbicos no son compatibles con materiales como el cemento. De esta forma, la adición de sorbentes orgánicos que se puedan combinar con residuos de la misma naturaleza antes de ser solidificados por cemento incrementa la capacidad de solidificación de este último. El uso de surfactantes puede ayudar a que el material tóxico sea adsorbido por una porción, mientras que la otra sea compatible con la parte inorgánica del cemento; además pueden ser utilizados para dispersar



residuos orgánicos en una fase acuosa y después ser combinados con cemento para su solidificación (Suthersan, 1997).

Se han tratado una amplia variedad de residuos con los procesos de estabilización y solidificación, entre los que destacan; rebabas metálicas, residuos ácidos provenientes de las industrias de cromado y fundición, lodos de plantas de tratamiento de agua, lodos provenientes de la industria de los alimentos, además de residuos con hidrocarburos (Figura 3.3).

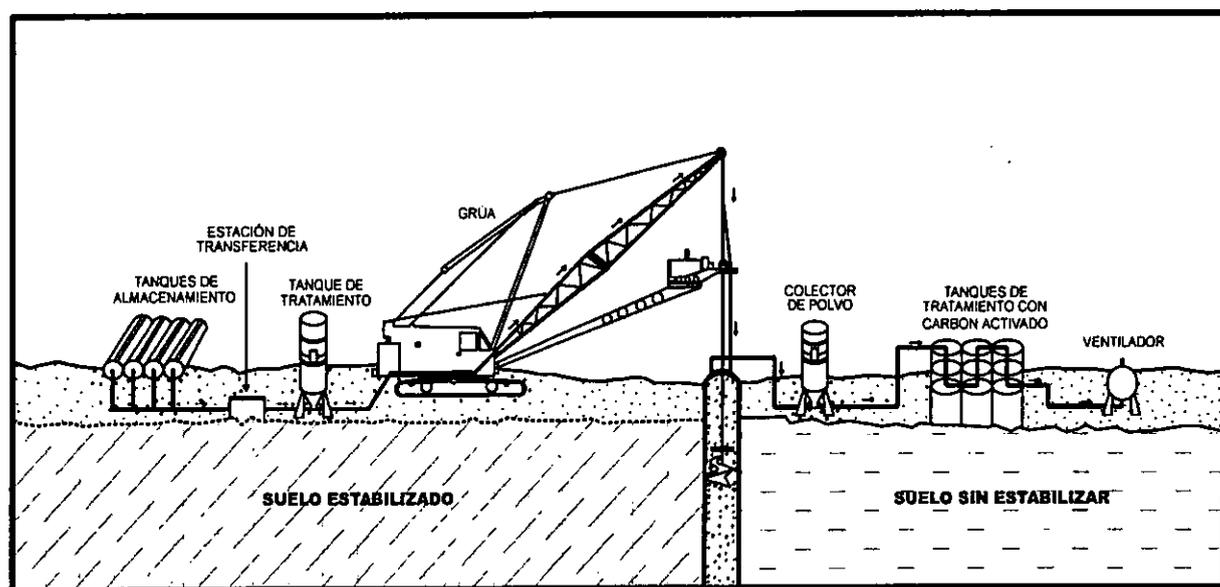


Figura. 3.3. Mezcla de suelo *in situ* para estabilización (Suthersan, 1997).

Los datos disponibles señalan que los procesos de solidificación son más favorables para los residuos inorgánicos, especialmente aquellos que contienen cationes. Los procesos de encapsulación son más eficientes para tratar residuos orgánicos e inorgánicos aniónicos (Batstone *et al*, 1989).



3.3.2 Ventajas y desventajas

Adición de cemento (Madrigal, 1998)

Ventajas:

- ◆ Bajo costo.
- ◆ Las técnicas de mezclado y manejo de cemento están bien establecidas.
- ◆ Se puede conseguir fácilmente el equipo de procesamiento necesario.
- ◆ Las técnicas toleran razonablemente algunas variaciones químicas en los lodos.
- ◆ La resistencia y la permeabilidad del producto final puede variar al controlar la cantidad de cemento que se adiciona al proceso.

Desventajas:

- ◆ Las mezclas de cemento-residuo poco resistentes, son con frecuencia vulnerables a las soluciones ácidas de lixiviado.
- ◆ Se requiere de alguna(s) etapa(s) de pretratamiento, tipos de cementos más caros o aditivos costosos para la estabilización de residuos que contienen impurezas, que afectan el fraguado y curado del cemento.
- ◆ El peso y el volumen del producto tratado se incrementa considerablemente.

Adición de cal

Ventajas:

- ◆ Generalmente los aditivos son muy baratos y fácilmente disponibles.
- ◆ El equipo requerido para el procesamiento es simple de operar y fácil de conseguir.
- ◆ La química de las reacciones puzolánicas está relativamente bien establecida.

Desventajas:

- ◆ El peso y el volumen del producto tratado se incrementa considerablemente.
- ◆ Los lodos estabilizados son vulnerables a soluciones ácidas y a los problemas de curación y fraguado, asociados con la presencia de contaminantes inorgánicos.



Encapsulación termoplástica

Ventajas:

- ◆ Los niveles de migración de contaminantes para esta técnica son menores que para la mayoría de los demás.
- ◆ Son primordialmente resistentes a las soluciones más acuosas.
- ◆ Los materiales termoplásticos se adhieren bien a los materiales incorporados.

Desventajas:

- ◆ Necesitan por lo general equipo costoso y el trabajo de personal experimentado.
- ◆ Se debe tener cuidado al procesar lodos que contengan contaminantes que se puedan volatilizar a bajas temperaturas.
- ◆ Los materiales termoplásticos son inflamables.
- ◆ La naturaleza plástica de las mezclas termoplástico-lodo, requiere del uso de contenedores para el transporte y disposición de material.

Microencapsulación termofija

Ventajas:

- ◆ Únicamente se requieren pequeñas cantidades de aditivos para lograr que la mezcla se fije.
- ◆ Estas técnicas se pueden aplicar a residuos húmedos o secos.
- ◆ La mezcla de residuo-polímero orgánico presenta una densidad menor, en comparación con otras técnicas de fijación.

Desventajas:

- ◆ El proceso solo produce una matriz de resina, en la cual se encuentran atrapados los contaminantes.
- ◆ Algunos polímeros orgánicos son biodegradables.
- ◆ El producto final se coloca generalmente en un contenedor antes de disponerlo.



Macroencapsulación

Ventajas:

- ◆ Los lodos estabilizados por este proceso, se aíslan totalmente de los alrededores y por lo tanto, se pueden contener los contaminantes que sean muy solubles.
- ◆ Como los materiales revestidos son resistentes y químicamente inertes, generalmente no se requiere de un contenedor secundario.

Desventajas:

- ◆ Los materiales empleados en los procesos son caros.
- ◆ Las técnicas requieren de equipo especializado y de tratamiento térmico para formar las chaquetas.
- ◆ Se debe secar el residuo antes de que se pueda aplicar el proceso.

3.3.3 Pruebas requeridas para evaluar la eficiencia de la técnica

Las pruebas físicas requeridas para evaluar un residuo en un proceso de estabilización/solidificación son las siguientes: (Suthersan, 1997)

- a) *Pruebas de las propiedades índice*, las cuales proveen datos que se usan para obtener las características físicas de un material.
- b) *Pruebas de densidad*, estas se utilizan para determinar relaciones de peso volumen entre los materiales.
- c) *Pruebas de permeabilidad*, miden la facilidad con la que el fluido (agua) pasará a través de dicho material.
- d) *Pruebas de esfuerzo*, proveen un parámetro para analizar la efectividad de un proceso de estabilización/solidificación cuando se somete a un esfuerzo mecánico.
- e) *Pruebas de durabilidad*, determinan la influencia de los procesos naturales como lluvia, calor, frío, etc. en la resistencia del material.
- f) *Pruebas de compactación*; determinan el contenido de la mezcla que permitirá la máxima compactación y así lograr una máxima densidad.

Las pruebas químicas recomendadas son:



Pruebas de lixiviación, utilizadas para comparar la efectividad de varios procesos de estabilización/solidificación. La lixiviación de los constituyentes del residuo de la matriz estabilizada se verá influenciada por los siguientes factores:

- a) Composición química del residuo, matriz estabilizada y medio de lixiviación.
- b) Propiedades físicas e ingenieriles de la matriz estabilizada.
- c) Gradiente hidráulico que se presenta en el lugar donde los residuos están estabilizados.
- d) Polaridad de la solución lixiviada y tipo de residuo.
- e) Condiciones de óxido/reducción.
- f) Difusión química volumétrica del residuo o de las especies reactivas.
- g) Concentración de las especies reactivas.
- h) Acumulación de especies de residuos en la solución dentro del poro en la superficie de las partículas.

3.3.4 Casos de estudio y resultados obtenidos

Esta técnica es una de las pocas que son efectivas para tratar metales *in situ*, es poco utilizada para orgánicos debido a la tendencia de estos de ser más inestables y capaces de degradar, pero bajo condiciones controladas se ha demostrado su efectividad. (GWRTAC, 1997b).

La estabilización/solidificación se ha utilizado exitosamente en Japón para estabilizar desechos de plantas de tratamiento de aguas negras, industriales y derrames de hidrocarburos. (Tanal *et al*, 1995).

En la Refinería de Nueva Inglaterra, la compañía ENRECO utilizó esta técnica para estabilizar lodos aceitosos con alto contenido de metales pesados, el volumen tratado fue de 76,460 m³, el aglomerante usado consistió en polvo de horno con un alto contenido de CaO con un 20% en volumen de aglomerante añadido (LaGrega *et al*, 1998).

Otro de los sitios dónde se implementó esta técnica para tratar residuos de hidrocarburos fue en el Amocco Wood River. El material utilizado se señala como una mezcla patentada (Chemfix) con un 15% de volumen de aglomerante añadido (LaGrega *et al*, 1998).

De manera general, se puede señalar que los materiales utilizados para lograr la solidificación de hidrocarburos fueron generalmente cemento, ceniza y cal.



3.4 Biorrestauración *in situ*

La Biorrestauración es uno de los procesos más antiguos de rehabilitación *in-situ*, se practicó comercialmente por primera vez en 1972 (Scalzi, 1997). Las medidas biocorrectivas consisten en el uso de microorganismos naturales (levaduras, hongos o bacterias) para descomponer o degradar sustancias peligrosas en sustancias menos tóxicas (USEPA, 1996b). El proceso puede aplicarse bajo condiciones existentes o con la adición de oxígeno, nutrientes y en algunos casos otras sustancias.

Los procesos biológicos que tienen lugar de manera natural en el ambiente, pueden modificar de manera significativa moléculas de contaminantes en el lugar donde estos son vertidos o durante su transporte dentro del subsuelo. Las transformaciones biológicas, que involucran enzimas como catalizadores, frecuentemente ocasionan una modificación en la estructura y propiedades tóxicas de los contaminantes. Este proceso biológico posiblemente resulte en la conversión completa de la molécula orgánica a productos inorgánicos inocuos o nuevos productos orgánicos. La información disponible señala que los mejores agentes que causan la transformación biológica en el suelo y agua subterránea, son los microorganismos que se encuentran en ese ambiente (Suthersan, 1997).

La biorrestauración ha surgido recientemente como una alternativa tecnológica para la limpieza de suelos, acuíferos y cuerpos de agua contaminados con hidrocarburos, ya que estos, en su mayoría son biodegradables.

La opción más segura es aprovechar la flora autóctona y su actividad se estimula mediante la adición de nutrientes, estos pueden llevar a cabo la biodegradación de diferentes maneras y en distintos hábitats. Comunidades de bacterias y fungi son capaces de degradar una amplia variedad de compuestos sintéticos y probablemente todo producto natural (Saval, 1995).

La biorrestauración requiere de un estudio completo que abarca varias disciplinas, entre las más importantes se pueden señalar la microbiología, química, hidrogeología e ingeniería civil.



3.4.1 Factores de influencia en la biorrestauración *in situ*

Numerosos factores afectan el grado de degradación de los contaminantes derivados de los hidrocarburos en suelos y agua subterránea. Los que más afectan los proyectos son: La disponibilidad de fuentes de carbono, contenido de humedad, pH, temperatura, disponibilidad de nutrientes en el suelo y presencia de especies microbianas (Madrigal, 1998; Scalzi, 1997).

Fuente de Carbono: La ausencia o escasez de una fuente de energía sustentable y disponible puede limitar el crecimiento microbiano. La gran mayoría de los microorganismos de los suelos son heterótrofos y requieren de materia orgánica para obtener su energía.

pH del suelo: El pH puede afectar el comportamiento y la movilidad de los contaminantes debido a la adsorción. Este parámetro puede ser inhibitorio o tóxico en la vida microbiana. Los factores que afectan el pH son tipo y cantidad de materiales orgánicos presentes, porcentajes de suelo-solución y el contenido de sales (electrolitos en el subsuelo). El intervalo de pH óptimo para el crecimiento de los microorganismos es de 6 a 8.

Temperatura del suelo: Los microorganismos tienen enzimas que sufren una desnaturalización cuando la temperatura es mayor a 50 °C por lo que se convierte en limitante de la actividad microbiana. Por otro lado, la actividad microbiológica requiere de agua líquida por lo que se debe mantener la temperatura por arriba del punto de congelación del agua para evitar que se detengan los procesos.

Contenido de humedad del suelo: Los niveles de humedad pueden ser cruciales para el éxito de la biorrestauración *in situ*. Un suelo con un contenido de humedad del 50% es ideal para estos procesos.

Presencia de nutrientes en el suelo: La ausencia de macro y micronutrientes puede limitar un proceso de biorrestauración. Los macronutrientes esenciales son: Carbono, Nitrógeno y Fósforo. Los micronutrientes que son requeridos en pequeñas cantidades, incluyen al Potasio, hierro, azufre, calcio, etc.



3.4.2 Metabolismo microbiano

Bajo condiciones idóneas, durante el proceso de biorrestauración, los compuestos orgánicos se transforman a dióxido de carbono y/o CH_4 , agua, biomasa y sales inorgánicas. Las reacciones de biodegradación involucran oxidación o reducción del contaminante y esto requiere de un oxidante (aceptor de electrones) y un reductor (donador de electrones), los compuestos donadores y aceptores de electrones son llamados sustratos primarios. Muchos compuestos orgánicos, incluyendo la mayoría de los hidrocarburos, pueden ser utilizados por los microorganismos como sustratos primarios. El oxígeno es el aceptor común de electrones y en ausencia de oxígeno los nitratos, sulfatos y el hierro pueden servir como aceptores de electrones (GWRTAC, 1998b), (Figura 3.4).

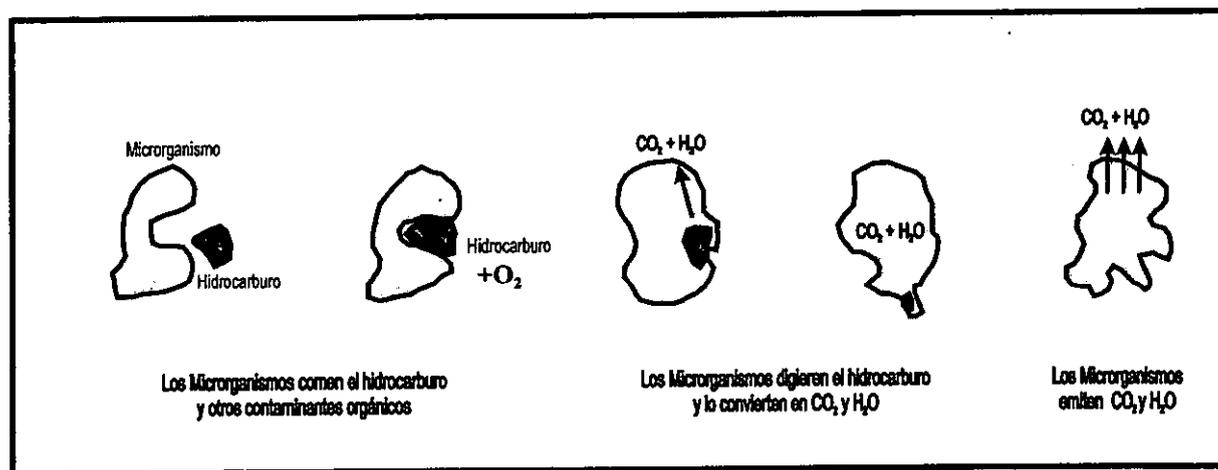


Figura. 3.4 Esquema que muestra la degradación aerobia de los microorganismos en el suelo (USEPA,1996b).

Los factores críticos para establecer y mantener la actividad de las bacterias heterótrofas en el suelo son el control de nutrientes inorgánicos requeridos por dichos microorganismos para su metabolismo celular. La bacteria requiere principalmente de dos nutrientes para realizar sus funciones celulares, nitrógeno y fósforo.

El nitrógeno se requiere por los organismos para utilizarlo en sus componentes microbióticos, ácidos nucleicos y proteínas; forma parte de aproximadamente el 15% de la composición molecular en una célula bacteriana. Su limitación afecta seriamente las funciones metabólicas de los organismos. Las bacterias heterótrofas utilizan casi exclusivamente el nitrógeno que viene en forma de amoníaco (NH_4) (Scalzi, 1997).



El fósforo, en forma de fosfatos inorgánicos, se usa por los microorganismos en la síntesis de fosfolípidos y ácidos nucleicos. Es también esencial para las reacciones de transferencia de energía del ATP. Las enzimas que hidrolizan el fosfato están presentes en casi todos los organismos. En ambientes con escaso fósforo el metabolismo de los microorganismos decrece agudamente, reduciendo su capacidad de utilizar los hidrocarburos que se encuentran en el suelo como fuentes de carbono orgánico. Las fuentes inorgánicas de fósforo se deben aplicar con fuentes de nitrógeno para estimular y mantener el proceso de restauración.

Todavía no se han desarrollado claramente los cálculos de la masa de nutrientes requerida en un proyecto de biorrestauración. Se dice que el proyecto debe mantener una relación de C:N:P de 50:2:1, estas relaciones pueden variar de acuerdo con las características de cada sitio (Scalzi, 1997).

Adicionalmente, se debe tener en cuenta que los suelos van a retener los nutrientes depositados en ellos. Otros micronutrientes se requieren para el crecimiento microbiano, los más destacados son potasio, hierro, azufre, magnesio, calcio y sodio; en la mayoría de los suelos estos elementos trazas están presentes. Cabe destacar que es necesario un monitoreo periódico para detectar si se requiere alguno de los nutrientes.

El control del contenido de la mezcla del suelo es esencial para establecer y mantener un ambiente propicio que promueva la biodegradación natural de los contaminantes en cualquier sitio. También es indispensable controlar el exceso de agua en el suelo, esto se logra excavando trincheras, montículos o pilas con un buen sistema de drenaje. La adición controlada de agua requiere un sistema de riego para mantener un contenido en la mezcla del 30 al 40 % de la capacidad de retención del suelo (Scalzi, 1997).

La naturaleza del suelo juega un papel crítico en la formulación de un plan de restauración efectivo. Numerosos artículos han mostrado que las propiedades adhesivas de suelos arenosos son escasas, mientras que los limos y las arcillas tienen un valor mayor debido a su alto contenido de carbono orgánico, las arenas no permiten una fácil formación de sistemas biológicos.

Los suelos arenosos, requieren la incorporación de un mayor número de cepas, por otra parte es necesario que puedan producir polisacáridos, ya que estos aumentan en una gran parte las propiedades de adhesión entre las células libres y las partículas de arena. Una vez obtenidas estas propiedades, una restauración en un suelo arenoso es más rápida que en otro tipo de suelos. En una proporción masa a masa, menos hidrocarburo es capaz de adherirse a una



partícula de arena. En el caso de limos y arcillas, como el peso molecular y la complejidad de los hidrocarburos son altos, aumenta la adsorción al suelo y la biodisponibilidad de esos compuestos a la actividad microbiana decrece.

3.4.3 Degradación de los hidrocarburos

Hidrocarburos alifáticos (Suthersan, 1997)

Este tipo de compuestos contienen carbono e hidrógeno. Son cadenas rectas o ramificadas de diferente extensión. Están divididos en alcanos, alquenos, alquinos, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos. Una estructura típica de hidrocarburos alifáticos se muestra en la (Figura 3.5).



HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS DE CADENA RECTA O RAMIFICADA



HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS CÍCLICOS

Figura. 3.5 Estructuras más comunes de los hidrocarburos alifáticos.

La degradación potencial de los alcanos está en función de la longitud de la cadena de carbón. Las cadenas cortas son más difíciles de degradar que las cadenas largas. La biodegradación de hidrocarburos alifáticos se debe realizar por un proceso aerobio ya que, de acuerdo con la literatura, la degradación anaerobia es muy incierta (Suthersan, 1997).



La biodegradación aerobia de hidrocarburos alifáticos involucra la incorporación de oxígeno molecular dentro de la estructura de estos. Dicha biodegradación se lleva a cabo por las enzimas de la oxigenasa. La forma más común de degradación en los alcanos es la oxidación al grupo metil. El proceso de oxidación es una secuencia de un alcohol a su correspondiente ácido graso, continuando a su cetona y finalmente a dióxido de carbono y agua. Los hidrocarburos de cadena corta, excepto el metano, son más difíciles de degradar.

La degradación de alquenos es más variada, ya que el ataque microbiano puede llevarse a cabo en el grupo metil o en la doble cadena. Las cadenas rectas insaturadas de hidrocarburos son generalmente, menos difíciles de degradar que aquellas que están completamente saturadas. Hidrocarburos con cadenas ramificadas son menos susceptibles a la degradación y aún más resistentes a ésta son los compuestos cuaternarios de carbono.

Los microorganismos capaces de degradar hidrocarburos alifáticos cíclicos no son tan abundantes en el suelo como aquellos que llevan a cabo la degradación de alcanos y alquenos. La hidroxilación es vital para iniciar la degradación de los cicloalcanos.

Hidrocarburos aromáticos (Suthersan, 1997)

Son aquellos que contienen al benceno como compuesto principal. Pueden ser fácilmente biodegradables, extremadamente resistentes o degradarse a compuestos indeseables. Estas diferencias dependen del número de anillos en su estructura, número de sustituciones, el tipo y además la posición de los grupos sustituidos (Figura 3.6).

Los microorganismos capaces de metabolizar de forma aeróbica los hidrocarburos aromáticos de cadena simple se encuentran en forma natural en el subsuelo. La degradación se lleva a cabo de dos maneras de oxidación. La primera involucra secuencialmente 1) formación de dehidrodiool 2) formación de catecol alcalino 3) fisión en anillo de esos intermediarios oxigenados 4) formación de un aldehído o un ácido y 5) La formación de CO₂ y H₂O.

El segundo mecanismo de degradación de compuestos aromáticos es la oxidación de cualquier alquil que se sustituye en el anillo. La ecuación estequiométrica de degradación del benceno en presencia de oxígeno es la siguiente:





Este tipo de hidrocarburos puede ser transformado bajo varias condiciones anaerobias, tales como desnitrificación, reducción con manganeso, hierro o sulfatos y condiciones metanogénicas.

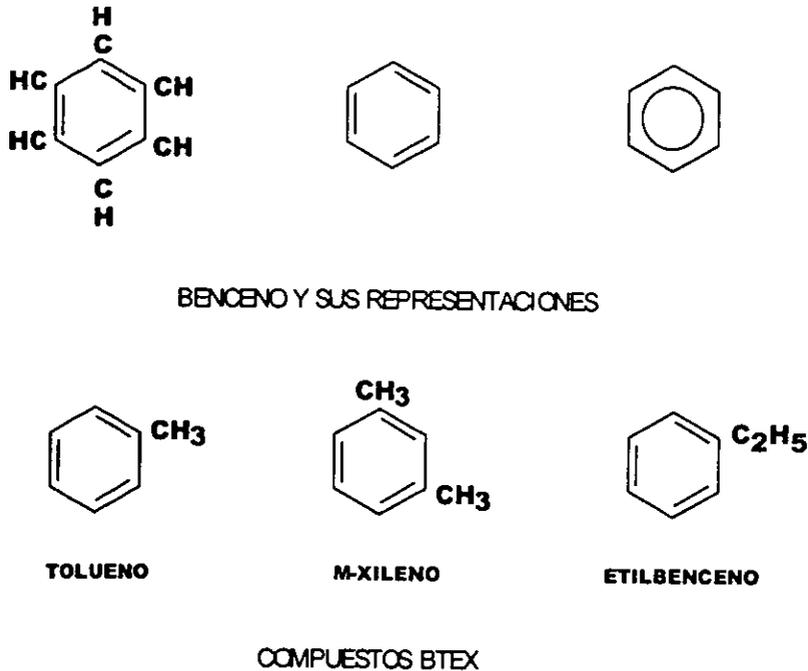


Figura. 3.6 Compuestos más comunes derivados del Benceno.

Hidrocarburos aromáticos polinucleares (Suthersan, 1997)

Son compuestos que tienen múltiples anillos en su estructura molecular. Incluyen compuestos como naftaleno y antraceno y compuestos más complejos como fluoranteno y pireno. La biodegradación depende de la complejidad de la estructura química y de la extensión de la adaptación enzimática. En general, aquellos que contienen dos o tres anillos como el naftaleno, antraceno y fenantreno son degradables a concentraciones que no dañen la salud y el medio ambiente, cuando el O₂ está presente. Compuestos con cuatro anillos como el pireno, son altamente persistentes y considerados recalcitrantes (Figura 3.7).



Los factores que tienen más influencia en la biodegradación de los hidrocarburos aromáticos polinucleares bajo condiciones aerobias o anaerobias son **1)** solubilidad de los hidrocarburos, **2)** número de anillos unidos, **3)** tipo de sustitución **4)** número de sustitución **5)** posición de la sustitución y **6)** naturaleza de los átomos en compuestos heterocíclicos.

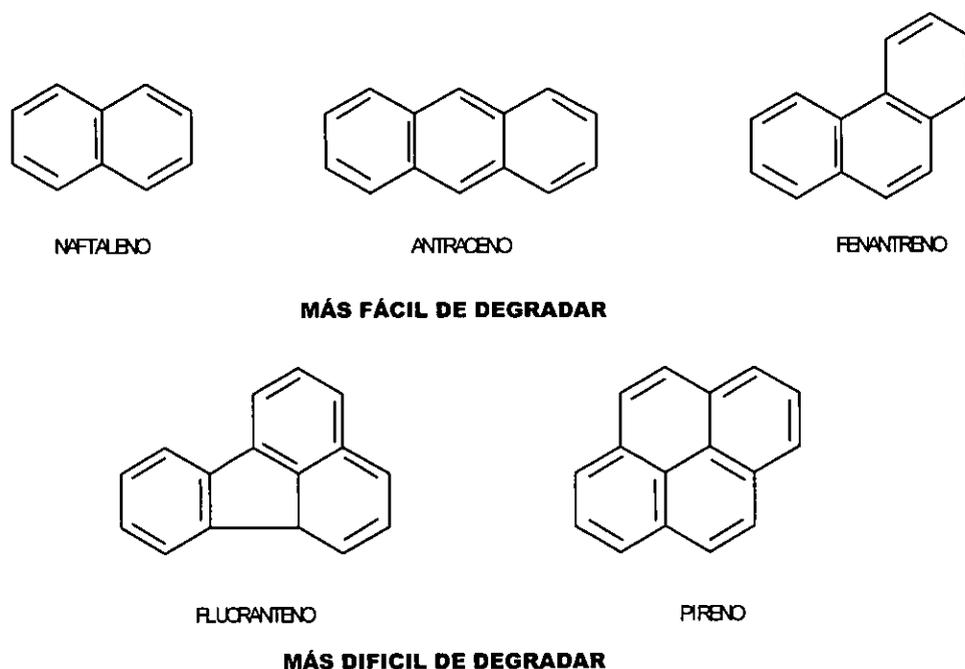


Figura. 3.7 Estructuras más comunes de los hidrocarburos aromáticos polinucleares.

3.4.4. Procesos de biorrestauración *in situ*

Los procesos de biorrestauración *in situ* se pueden clasificar en dos grupos principales: (Madrigal, 1998).

Tratamiento del suelo contaminado:

- ◆ Bioventeo
- ◆ Bioestimulación (Figura 3.8)
- ◆ Tratamiento de suelo (biolabranza)

Tratamiento de agua subterránea contaminada:

- ◆ Aspersión de aire (Air sparging)

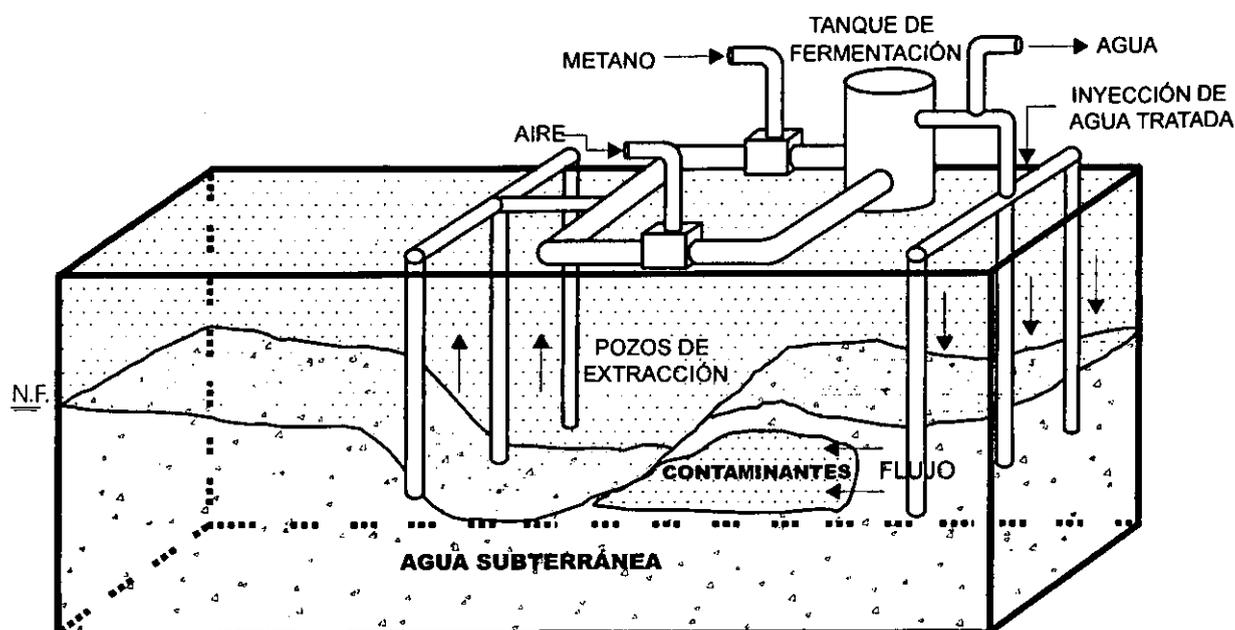


Figura: 3.8 Esquema de la Bioestimulación *in situ* (modificado de Iturbe et al, 1998b).

Bioventeo

Es el término empleado para describir la combinación de tecnología de extracción de vapor del suelo con la biorrestauración. El objetivo es establecer un balance de flujo de vapor y nutrientes en el suelo, para lograr esto se requiere una cantidad adecuada de agua en la zona no saturada para permitir la biodegradación. Este tipo de técnica se aplica a cualquier contaminante que se pueda degradar aeróbicamente.

Es una tecnología muy eficiente en suelos no saturados contaminados con hidrocarburos. Consiste en una aireación forzada, la cual se va reduciendo en intensidad, ya que primero se busca una volatilización y después un incremento de la biodegradación.



Bioestimulación

Consiste en la inyección de nutrientes y oxígeno disuelto al subsuelo para estimular el crecimiento y las actividades microbianas. La aplicación de este tratamiento depende de la permeabilidad, temperatura, disponibilidad de nutrientes y la presencia de poblaciones microbianas nativas en el suelo. Requiere la adición de agua con oxígeno, nutrientes, microorganismos y otros aditivos necesarios para la biodegradación de los hidrocarburos.

Entre sus limitaciones están la reducción de los porcentajes de biorrestauración debido a la temperatura del suelo y los potenciales de migración de los contaminantes a las aguas subterráneas. Se aplica en suelos insaturados. El tiempo requerido para la rehabilitación puede ser mayor de seis años.

Tratamiento del suelo

En esta técnica el suelo se ara e irriga para incrementar su aireación y optimar los niveles de humedad y si es necesario se complementa con la adición de nutrientes inorgánicos. El sitio debe tener la característica de prever la migración de los contaminantes a otros sitios. Se debe cuidar el exceso de humedad, ya que pueden generarse condiciones ácidas si existen compuestos clorados. Se requieren de sistemas de inyección, galerías filtrantes y de rociadores para los sistemas de distribución de los nutrientes. La biolabranza se influencia de manera negativa por la presencia de metales pesados, biocidas, herbicidas y pH menores a 6.

Aspersión de aire

Esta técnica consiste en la introducción de aire por debajo del nivel freático para estimular la rehabilitación del sitio. La tecnología involucra dos mecanismos de trabajo: volatilización y biodegradación. En el mayor de los casos la aspersión de aire es una tecnología híbrida basada en aspectos físicos y biológicos. El sistema de aspersión de aire puede dividirse en dos técnicas distintas; aireación por pozos y la inyección de aire directa al acuífero para suministrar oxígeno y estimular la volatilización y biodegradación de los contaminantes que se encuentren en el agua subterránea.



3.4.5 Ventajas y desventajas del proceso de biorrestauración *in situ*

Los procesos de biorrestauración ofrecen las siguientes ventajas: (Madrigal, 1998)

- ◆ Bajos costos de instalación.
- ◆ No requiere excavación y transportación del suelo.
- ◆ Puede utilizarse en la rehabilitación de grandes extensiones de suelo.
- ◆ El suelo puede ser reutilizado.
- ◆ Los contaminantes son realmente transformados y algunos completamente mineralizados.

Los procesos de biorrestauración presentan las siguientes desventajas: (Madrigal, 1998)

- ◆ Dificultad para monitorear y cuantificar la extensión o grado de biorrestauración.
- ◆ Se pueden producir productos de la biodegradación, los cuales permanecen en el suelo.
- ◆ Puede tomar un largo periodo de operación dependiendo del tipo de contaminante y condiciones ambientales.
- ◆ No tiene éxito en suelos de baja permeabilidad.
- ◆ Los microorganismos pueden inhibirse por la presencia de compuestos tóxicos.

3.4.6 Pruebas requeridas para realizar un diseño efectivo de la técnica

Los datos mínimos requeridos para el diseño exitoso de un sistema de biorrestauración son: (GWRTAC, 1998c).

- a) *Condiciones del sitio*; varias condiciones ambientales pueden inhibir o detener un proceso de biorrestauración. Las más importantes son: distribución del contaminante en el suelo y subsuelo; tipo de suelo (un suelo arcilloso puede limitar la eficiencia de remoción del contaminante), gradiente hidráulico, grado de humedad del suelo, determinar si el número o tipo de microorganismos nativos es el adecuado para realizar la biodegradación; si las condiciones de pH del suelo son adecuadas para el desarrollo de los mismos; cantidad de oxígeno disponible, temperatura, si los nutrientes naturales son suficientes o es necesario agregar alguno (nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, elementos traza, etc.).



- b) *Factores relacionados con los contaminantes:* determinar si la concentración del contaminante es demasiado alta que resulte tóxica para los microorganismos, biodegradabilidad de los contaminantes, capacidad del contaminante de lixiviar y reactividad química.

3.4.7 Casos de estudio y resultados obtenidos

Esta técnica ha sido amplia y exitosamente utilizada para degradar hidrocarburos tales como BTEX, gasolina, creosatos, además de compuestos orgánicos volátiles como tricloroetileno, y percloroetileno; biocidas, solventes y resinas (GWRTAC, 1998c).

Estudios indican que la restauración microbiológica de TNT, bifenilos policlorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se puede llevar a cabo transformando estos compuestos en otros parcialmente metabolizados o como un substrato secundario (Flathman et al, 1994).

Las técnicas de biorrestauración más empleadas son: biopilas, bioestimulación, biolabranza, composta y aspersión de aire.

CAPÍTULO 4. PRUEBAS REALIZADAS

La metodología para sanear un suelo contaminado debe considerar los siguientes pasos (Iturbe y Navarro, 1997):

- 1) Identificación de las fuentes de contaminación y del tipo de contaminante.
- 2) Caracterización del subsuelo e hidrogeología del sitio.
- 3) Parámetros a analizar y técnicas analíticas.
- 4) Tipo de muestreo: suelo, agua, vapores.
- 5) Análisis de riesgo a la salud.
- 6) Definición de los niveles de limpieza.
- 7) Identificación de las técnicas de limpieza para la restauración.
- 8) Protocolo de pruebas (en laboratorio y en campo).

El orden de estos pasos se puede adaptar de acuerdo a las características individuales de los sitios contaminados.

4.1 Muestreo

El muestreo es el aspecto más importante en el trabajo de diagnóstico de un sitio contaminado, ya que con éste se identifica el nivel de contaminación y la extensión dañada. El diseño del muestreo considera los siguientes aspectos:

- Tipo de muestreo: agua, suelo, vapores.
- Ubicación de los puntos de muestreo.
- Número de puntos de muestreo.

Debido al tipo de contaminación existente en el sitio de estudio y los alcances del mismo, únicamente se procedió al muestreo del suelo en la zona no saturada.



Antes de realizar el protocolo de pruebas, se visitó el sitio y se recolectaron las muestras de suelo para llevar a cabo la experimentación en laboratorio. El plan de muestreo (ubicación y número de puntos) se realizó en forma conjunta entre el personal del Instituto de Ingeniería de la UNAM y el del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), ya que este último ya había realizado uno anterior y conocía a detalle cada uno de los sitios a sanear.

Los factores principales tomados en cuenta fueron la profundidad del nivel estático y la dirección del flujo subterráneo, área contaminada, grado de contaminación de cada una de las zonas y tipo de contaminante.

El muestreo se llevó a cabo de forma manual, excavando con picos y palas y guardando el material (30 kg aproximadamente) en sacos de plástico impermeables para evitar fugas (Figuras 4.1 y 4.2).



Figura. 4.1 Aspectos generales del muestreo.

Se realizaron 33 muestreos en total, de acuerdo a la siguiente distribución: en el sitio denominado Fosa de Quema 3, Quemador Estabilizado 5, Área Frente a Compresoras 7, Laguna de Oxidación 4, Presa Provisional 7 y en el Pozo Mico 7. Las características generales del material recolectado en los seis sitios seleccionados se señalan en la **tabla 4.1**.



Figura. 4.2 Forma en que fue empacado el material muestreado.

Tabla 4.1 Características de los sitios muestreados

SITIO	CLAVE	PROFUN- DIDAD DE MUESTREO (m)	HTPs INICIALES (mg/kg)	TIPO DE PRUEBA REALIZADA	DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA
FOSA DE QUEMA	EXTREMO SURESTE	0.5	12,156	SURFACTANTE, ESTABILIZACIÓN, BIORRESTAURACIÓN	ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO SÓLIDO
	PE-2	0.5			ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
	S-1	SUPERFICIE	7645	ESTABILIZACIÓN	HIDROCARBURO SÓLIDO CON ARCILLA ARENOSA
QUEMADOR ESTABILIZADO	SUPERFI-CIAL	SUPERFICIE			ARENA CON HIDROCARBURO SÓLIDO
	S-1	2.2	1,130	ESTABILIZACIÓN BIORRESTAURACIÓN	ARCILLA ARENOSA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	S-3	SUPERFICIE			ARENA CON MATERIA ORGÁNICA Y ESCASO HIDROCARBURO
	S-5	0.5	100,981	SURFACTANTE, ESTABILIZACIÓN	ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	S-5	2.2			ARENA FINA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO



Tabla 4.1. Continuación

SITIO	CLAVE	PROFUN- DIDAD DE MUESTREO (m)	HTPs INICIALES (mg/kg)	TIPO DE PRUEBA REALIZADA	DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA
AREA FRENTE A COMPRESORAS	PE-6	2.5	37,116	ESTABILIZACION, BIORRESTAURACION	ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	JUNTO A CALLE 45	SUPERFICIE			ARENA CON MATERIA ORGÁNICO Y ESCASO HIDROCARBURO
	S-4	2.5	8,800		ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	S-4	3.0	8,680		ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	S-7	2.5	41,782	SURFACTANTE, ESTABILIZACIÓN, ENCAPSULAMIENTO.	ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	S-7	3.2	24,146	SURFACTANTE, ESTABILIZACION	ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	S-8	2.5	9,708		ARENA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
LAGUNA DE OXIDACIÓN	S-1	1.5	1,484	SURFACTANTE	ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
	S-2	1.5			ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
	S-3	1.5	2,857	SURFACTANTE, BIORRESTAURACIÓN	ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
	S-4	1.5			ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
PRESA PROVISIONAL	PE-1	0.5	14,074	SURFACTANTE	ARENA FINA CON ESCASO HIDROCARBURO
	PE-2	1.5			ARENA FINA CON ESCASO HIDROCARBURO
	PP-1	0.5	ND		ARENA FINA CON ESCASO HIDROCARBURO
	PP-4	1.5		ESTABILIZACIÓN	ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
PRESA PROVISIONAL	S-4	2.0			ARENA CON ESCASO HIDROCARBURO
	S-5	1.5			ARENA GRUESA CON ESCASO HIDROCARBURO
	S-6	2.0	13,724	SURFACTANTE, BIORRESTAURACIÓN	ARENA CON HIDROCARBURO
POZO MICO	PRESA A (S-1)	SUPERFICIAL	1,976		ARENA CON MATERIA ORGÁNICA E HIDROCARBURO
	PRESA A (MICO)	SUPERFICIAL			ARENA ARCILLOSA CON ESCASO HIDROCARBURO
	PRESA A (MICO)	1.5	14,330	ESTABILIZACIÓN, ENCAPSULAMIENTO	ARCILLA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO
	PRESA A (S-3)	0.5	14,330	ESTABILIZACIÓN	ARCILLA ARENOSA CON ABUNDANTE HIDROCARBURO



Tabla 4.1. Continuación

SITIO	CLAVE	PROFUN- DIDAD DE MUESTREO (m)	HTPs INICIALES (mg/kg)	TIPO DE PRUEBA REALIZADA	DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA
POZO MICO	PRESA B (S-1)	0.5	17,284	ESTABILIZACIÓN, BIORRESTAURACIÓN	ARCILLA ARENOSA CON ABLUNDANTE HIDROCARBURO
	PRESA C (PE-3)	0.5			AREAN CON ESCASO HIDROCARBURO
	ENTRE PRESA B Y C	SUPERFICIAL	3,965	SURFACTANTE	ARENA CON MATERIA ORGÁNICA E HIDROCARBURO

ND=NO DETECTADO

4.2 Protocolo de pruebas

Como la etapa siguiente a la revisión o selección de una técnica de restauración adecuada, es la evaluación de ésta realizando pruebas de laboratorio. Debido a las características del material contaminante en el área de estudio (las cuales se señalaron en el capítulo 1) y de las técnicas analizadas en el capítulo anterior; las pruebas de laboratorio elegidas fueron: lavado del suelo con surfactantes (dos etapas), estabilización con cal, encapsulamiento y biorrestauración.

4.2.1 Aplicación de surfactantes

Primera etapa

Para las primeras pruebas experimentales se utilizó un surfactante aniónico cuyo nombre comercial es DEHYDOL LT6 (alcohol laúrico). En la prueba final se realizó una solución al 5% (además se experimentó con concentraciones al 2.5% y 10%) y se aplicó en 8 cajones, cada uno con 8 kg de suelo contaminado de los sitios estudiados. La cantidad de suelo a tratar se decidió con base en el material recolectado en campo y de acuerdo al diseño del cajón sobre el cuál se iba a realizar el tratamiento.

Además, se consideró que dicha cantidad es adecuada para un estudio experimental ya que si se utiliza un volumen mayor de suelo los tiempos de experimentación aumentarían por requerirse un número más grande de puntos de muestreo en cada cajón así como un mayor tiempo de aplicación del surfactante.



Los cajones metálicos contruidos para este experimento tienen unas dimensiones de 45 x 30 x 14 cm. En el fondo presentan una pendiente del 1% hacia el centro de los mismos, en este punto se perforó un orificio de $\frac{1}{4}$ " de diámetro con el fin de dar salida al surfactante con el hidrocarburo que se removiera. En dicho orificio se colocó una manguera flexible para colectar la solución a analizar (Figura 4.3).



Figura. 4.3 Cajón en dónde se realizó el experimento de lavado de suelo.

Lo forma en que se empacó el suelo es la siguiente: En el fondo de cada cajón se colocó una cama de gravilla para facilitar el paso de la solución surfactante al orificio de salida. Sobre esta cama, se puso el suelo homogéneamente distribuido tal y como se sacó de las bolsas dónde se recolectó, además se compactó con un rodillo para tener condiciones similares a las del lugar donde se obtuvo la muestra. En la parte superior se colocó una rejilla de cobre del tamaño de los cajones con orificios perforados a lo largo de esta y espaciados cada 5cm para permitir la distribución homogénea de la solución sobre el suelo contaminado. En el extremo de dicha rejilla se tiene una entrada conectada con una manguera flexible hacia el tanque del surfactante donde se aplicó.

Se probaron diferentes formas de alimentación de la solución, con concentraciones al 2,5 y 10% (surfactante/agua), además de ensayarse tiempos distintos de residencia de la solución dentro del suelo. Al realizar las pruebas preliminares solo se utilizaron dos cajones con el suelo proveniente del sitio denominado Frente a Compresora. El gasto inicial fue de 33 ml/min, en dos horas se tuvo una lámina de 3.4 cm y aproximadamente 4 litros de solución alimentada. Una vez alcanzada esta condición, las válvulas de alimentación del surfactante se



cerraban y se dejaba actuar la solución durante 24 horas. Después de ese tiempo, se tomaban muestras de sobrenadante y se abrían las válvulas de salida de manera que el flujo fuera el mismo que con el que se habían alimentado los cajones (33 ml/min). Cuando se terminaban de vaciar los cajones se tomaban muestras del efluente colectado. El mismo procedimiento se iniciaba nuevamente hasta completar 3 días de aplicación (12 litros de surfactante), tiempo después se tomaban muestras del suelo con objeto de determinar si existía un cambio de concentración con respecto a la inicial.

Después de nueve días con este tipo de pruebas se observó que la eficiencia de remoción de hidrocarburos no era adecuada ya que en la superficie del suelo y en el agua recolectada no se notó una disminución en la concentración del contaminante, además, se notó un arrastre notable de las partículas más finas hacia las cubetas. Se cambió el sistema de alimentación y salida del efluente a una forma continua con una velocidad de flujo menor a la utilizada en las pruebas anteriores (7ml/min) y la concentración de surfactante utilizada fue al 5%.

Para lograr esas velocidades de alimentación de surfactante tan bajas se utilizaron válvulas de venoclisis. Con este procedimiento se observó una mayor eficiencia de lavado en los cajones (mayor al 70%), por lo que se decidió realizar el experimento definitivo de la misma forma en todos los cajones.

Al realizar la prueba se preparó la solución surfactante al 5 %, distribuida en cuatro bidones de 60 l de capacidad cada uno. Cada bidón alimentaba a dos cajones a una velocidad de 7 ml/min aproximadamente, de manera que cada cajón recibía una alimentación de 10 litros cada 24 horas. Tanto el influente como el efluente estaban regulados a la misma velocidad de salida. La mezcla de surfactante e hidrocarburo se colectaba en cubetas de plástico. En la bibliografía no se señala que exista algún problema al utilizar este tipo de recipiente, además se realizó a gran escala para evitar los efectos de borde y los parámetros que interesaban eran los del suelo (**Figura 4.4**).

El procedimiento de lavado fue continuo durante siete días y cada 24 horas se tomaban muestras de los efluentes y se desataba el sobrenadante. El último día de prueba, después del muestreo de efluentes, se dejó salir la solución a la misma velocidad pero ahora sin alimentar al cajón con la solución de surfactante, de manera que al siguiente día el suelo estuviera menos saturado y se pudieran tomar muestras de este. El muestreo se realizó en tres partes del suelo, los extremos y en el centro, así como en la parte media del espesor de los cajones. Los resultados se presentarán en el siguiente capítulo.



Figura. 4.4 Sistema de alimentación de los cajones y recolección de los efluentes.

Segunda etapa

En esta etapa se utilizó un surfactante aniónico cuyo nombre comercial es el TEXAPÓN N-5 (Lauril Éter Sulfato de Sodio). Se cambió el surfactante debido a que el primero mostró una remoción aceptable pero no lo suficientemente alta que se esperaba, además, de acuerdo con el proveedor (Henkel) de este segundo agente tensoactivo, el TEXAPÓN N-5 es utilizado con fines industriales para lavar equipo con un alto contenido de grasas derivadas de hidrocarburos y es biodegradable, por lo que se consideró como una buena opción.

Se realizó una solución al 2% y se aplicó a 3 cajones, cada uno con 8 kilos de suelo contaminado. La elección de esta concentración se llevó a cabo por medio de pruebas de solubilidad, además de consultar la bibliografía que señala que la concentración micelar crítica (CMC) adecuada para la aplicación del surfactante se encuentra entre 1×10^{-3} y 1×10^{-5} M (GWRAC, 1996, Sabatini, 1997). La concentración idónea calculada fue de 7×10^{-3} M, esta se obtuvo al conocer el peso molar del surfactante y su superficie activa (proporcionada por el fabricante) con lo cual la concentración micelar crítica calculada fue del 1.33%, para un mejor manejo y mayor seguridad en la dosificación se aplicó al 2%.



Las muestras se colocaron en dos cajones con material proveniente de la zona de estudio y un tercero con una arena con características similares a la del área a sanear. Las muestras de suelo provenientes de Tabasco que se utilizaron fueron las de entre Presa B y C (superficial) y la del Quemador Estabilizado S-5 (2.2 m). el tercer cajón se contaminó con residuos de hidrocarburos provenientes de la Refinería Miguel Hidalgo, ubicada en Tula, Hidalgo. El fin de este último fue el de probar si la técnica y el tipo de surfactante eran adecuados para otro tipo de hidrocarburos, además de que sirvió para comparar su eficiencia de remoción con concentraciones más altas que las obtenidas en las dos primeras muestras.

El modo en que se colocó el suelo fue muy similar a la realizada en la primera etapa del experimento, las diferencias más notables se presentaron cuando en lugar de poner una sola cama de gravilla se colocaron dos, la primera con un diámetro de ½" y la segunda con un diámetro de ¼", el fin primordial de esta modificación fue el de evitar que con un flujo continuo y de bastante tiempo la arena más fina tapara el conducto de salida de la mezcla del surfactante. Otra modificación que se llevó a cabo fue la del flujo y tiempo de aplicación de dicho surfactante, el primero fue de 6 l por día, aproximadamente 4.2 ml por minuto, esto con el fin de dar al cajón un tiempo de retención hidráulica de 24 horas, dicho tiempo de retención se determinó al aplicar un trazador (RODAMINA) en los cajones. La forma en que se controló el flujo de entrada y salida del surfactante se llevó a cabo con la ayuda de válvulas de venoclisis.

El tiempo de aplicación del surfactante fue continuo durante 3 semanas y únicamente cada siete días se dejó salir la solución a la misma velocidad con que se aplicó, pero ahora sin alimentar el cajón con la solución surfactante, de este manera al siguiente día el suelo estaba menos saturado y se podía realizar el muestreo. Dicho muestreo se llevó a cabo en cinco partes del suelo, en los extremos del cajón y la parte central, al llevarlo a cabo solo se quitaba la capa superior que contenía restos de hidrocarburos acumulados por la acción del surfactante y dicho surfactante.(Figura 4.5). Los resultados se analizan en el capítulo cinco.

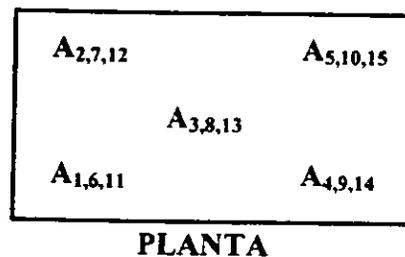


Figura. 4.5 Forma en que se realizó el muestreo en los cajones.



Al realizar las pruebas de estabilización con cal se probaron diferentes proporciones de suelo contaminado – óxido de calcio (1:2, 1:0.5, 2:1 y 1:1); además, a algunas muestras se les agregó Permanganato de Potasio para acelerar la reacción, pero no se observó una eficiencia mayor; se obtuvo una mejor eficiencia al mezclar igual cantidad de suelo contaminado y óxido de calcio. La mezcla se realizó en un intervalo de 3 a 5 minutos, tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción exotérmica en la cual se alcanza una temperatura de 95°C y el material contaminado pierde toda humedad (Figuras 4.6 y 4.7).



Figura. 4.6 Mezcla de suelo con cal para su estabilización.

Una vez enfriado el material, se tomaron las muestras a las cuales se les determinó la concentración de HTPs y posteriormente se les hicieron pruebas de lixiviación. En general con una proporción menor no se obtuvo una eficiencia adecuada, el material presentó grumos y no se alcanzó la reacción exotérmica.



Figura. 4.7 Aspecto del suelo estabilizado con cal (1:1).

4.2.3 Pruebas de biorrestauración

Para llevar a cabo las pruebas de biorrestauración, se tomó una muestra de suelo de cada uno de los seis sitios contaminados (500 gr). Las pruebas se mandaron a los laboratorios Micro Bac de Estados Unidos.

El procedimiento consistió en probar un cultivo de bacterias que mejor se adaptara a las características de cada muestra. De la misma manera se dividió cada una de ellas en dos partes, a una se le agregó un cultivo seleccionado y la otra se dejó como control para conocer la degradación natural sin adición de medio alguno. Las muestras se incubaron a 25°C durante 7 días, no se procedió a tenerlas más tiempo debido al alto costo de este tratamiento.

En la tabla 4.2 se presentan las características bacteriológicas de las muestras, así como el grado de actividad de éstas. Los resultados obtenidos se muestran y son discutidos en el siguiente capítulo.



Tabla 4.2 Características Bacteriológicas del Suelo Sometido a Pruebas de Biorrestauración

MUESTRA	TIPO DE BACTERIA ANALIZADO	NÚMERO DE BACTERIAS PRESENTES	GRADO DE ACTIVIDAD
POZO MICO PRESA B S-1 (0.5m) pH = 6.4			
	PARA-BAC S	MEDIO	MEDIA
	PARA-BAC S + OSNF #1	BUENO	BUENA
	M1000H*	MEDIO	MEDIA
	M1000H* +OSNF#1	MEDIO	MEDIA
	CONTROL	MEDIO	MEDIA
QUEMADOR ESTABILIZADO S-1 (2.2m) pH =6.4			
	PARA-BAC S	MEDIO A BUENO	MEDIA A BUENA
	PARA-BAC S + OSNF #1	BUENO A MUY BUENO	BUENA
	M1000H*	MEDIO A BUENO	MEDIA A BUENA
	M1000H* +OSNF#1	BUENO	BUENA
	CONTROL	MEDIO A BUENO	MEDIA
LAGUNA DE OXIDACIÓN S-3 (1.5m) pH =6.2			
	PARA-BAC S	MEDIO A BUENO	MEDIA
	PARA-BAC S + OSNF #1	BUENO	BUENA
	M1000H*	MEDIO	MEDIA
	M1000H* +OSNF#1	MEDIO A BUENO	MEDIA
	CONTROL	MEDIO	POBRE A MEDIA
FOSA DE QUEMA EXT. SURESTE (0.5m) pH =6.4			
	PARA-BAC S	MEDIO	MEDIA
	PARA-BAC S + OSNF #1	MEDIO A BUENO	BUENA
	M1000H*	MEDIO	MEDIA
	M1000H* +OSNF#1	BUENO	BUENA
	CONTROL	BAJO	POBRE
PRESA PROVISIONAL S-6 (2.0m) pH =6.3			
	PARA-BAC S	MEDIO	POBRE
	PARA-BAC S + OSNF #1	MEDIO	MEDIA
	M1000H*	MEDIO	POBRE
	M1000H* +OSNF#1	MEDIO	MEDIA
	CONTROL	MEDIO A BAJO	POBRE
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS PE-6 (2.5m) pH =6.2			
	PARA-BAC S	BUENO	MEDIA
	PARA-BAC S + OSNF #1	EXCELENTE	MUY BUENA
	M1000H*	MEDIO A BUENO	POBRE
	M1000H* +OSNF#1	EXCELENTE	BUENA
	CONTROL	MEDIO	POBRE



4.3 Prueba de campo

4.3.1 Aplicación de Surfactantes

Con base en los resultados obtenidos en el laboratorio, el poco tiempo disponible para la realización de este estudio, además de la poca accesibilidad al sitio para realizar las pruebas en campo, solo se procedió a efectuar la prueba de lavado *in situ* con surfactantes.

Después de realizar las pruebas con surfactantes en laboratorio, se llevó a cabo una prueba piloto de lavado del suelo *in situ* en uno de los sitios contaminados. De acuerdo con los resultados de las concentraciones iniciales (mayores a 70 000 ppm de HTPs), además de la accesibilidad del sitio, se seleccionó el sitio denominado Quemador Estabilizado en el punto S-5 (Figura 4.8).

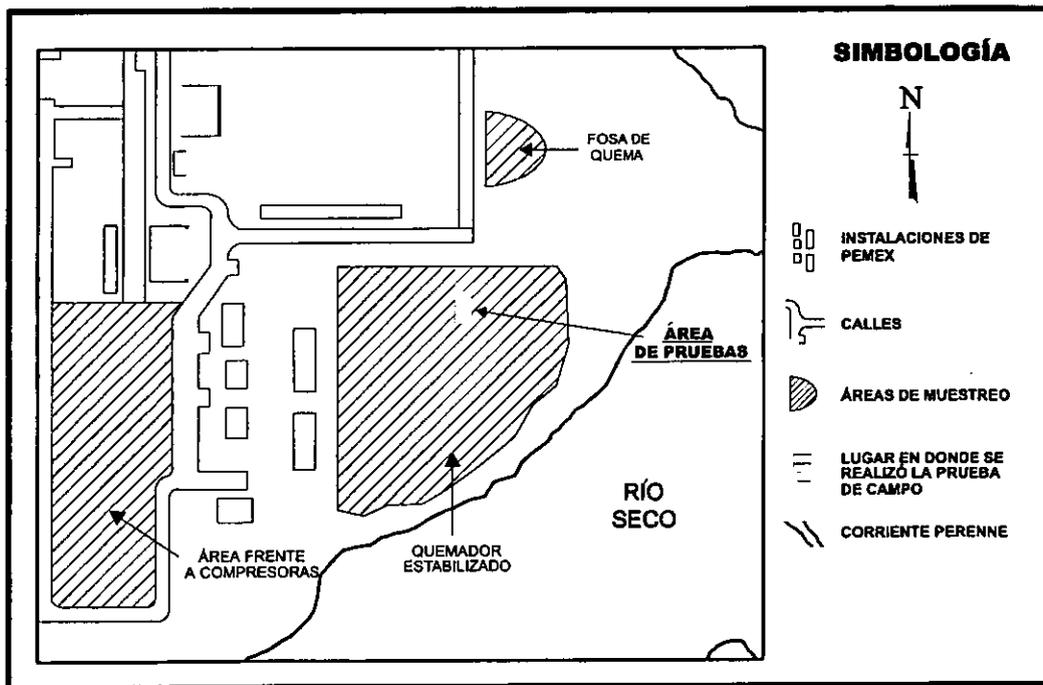


Figura. 4.8 Ubicación del área de prueba con surfactante.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el método de lavado del suelo *in situ* con surfactantes consiste en inyectar o infiltrar una solución acuosa donde exista una zona contaminada, en el lugar donde se tenga un mayor gradiente hidráulico. Posteriormente la solución se recupera junto con los contaminantes arrastrados por la solución surfactante en la



zona de menor gradiente hidráulico, esta recuperación se lleva a cabo ya sea por medio de pozos de extracción a por zanjas excavadas para llevar a cabo dicha recuperación. Este proceso se continúa aplicando hasta que la concentración de los contaminantes alcance los límites permisibles.

Para las pruebas de campo se excavaron dos zanjas, la Z_1 de 5 m de largo x 0.80 m de ancho y con 1.60 m de profundidad. La Z_2 ubicada al sureste de la primera con 1.5 m de largo x 0.70 m de ancho y con la misma profundidad que la zanja 1, ambas se orientaron de la misma manera norte-sur. El extremo sur de la zanja Z_1 , se denominó Z_3 con el fin de diferenciar las muestras obtenidas de la pared de este sitio con respecto a las anteriores que se ubicaron a una menor distancia de los pozos de inyección (Figura 4.9). La orientación de las zanjas se decidió de acuerdo con la dirección de flujo del agua subterránea que es de Noroeste a Sureste.

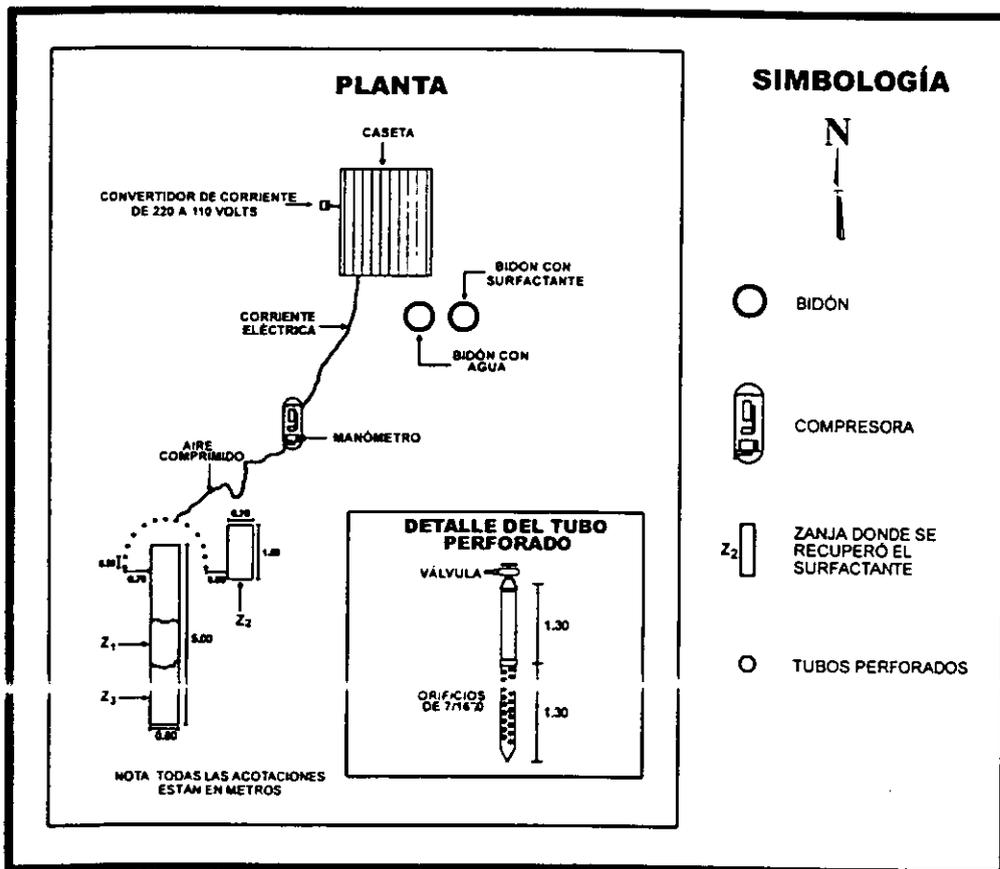


Figura. 4.9 Aplicación del surfactante en campo.



Para inyectar el surfactante se diseñaron y construyeron 13 tubos de acero galvanizado de 2.60 m de largo. En el extremo inferior de cada tubo se instaló una punta acoplada con el fin de que se facilitara la penetración de estos hasta la profundidad deseada. El tramo inferior de cada tubo (1.30 cm) se perforaron orificios de 7/16" de diámetro distribuidos a lo largo de este con el fin de dar salida al surfactante por los orificios. Los tubos se instalaron en forma radial alrededor del extremo norte de la zanja Z_1 a 70 cm de distancia y separados 30 cm con el fin de que 4 de ellos quedaran entre la zanja Z_1 y Z_2 (Figura 4.9).

En la primera etapa de la prueba, los tubos se insertaron a 1.40 m de profundidad, es decir únicamente abarcaron la zona no saturada (1.4 m). La primera prueba se realizó para determinar la dirección y velocidad del flujo subterráneo en el área de estudio, ésta consistió en agregar rodamina como trazador en el extremo superior de cada tubo y medir el tiempo en que este tardaba en salir por la zanja. Se realizaron tres mediciones en cada zanja, en dos puntos diferentes y cada una se repitió dos veces. En la zanja Z_1 se obtuvieron valores de 142, 144 y 145 m/día, siendo el promedio de 144 m/día (1.6×10^{-3} m/s). La zanja Z_2 presentó valores de 167, 168 y 168 m/día, con un promedio de flujo de 168 m/día (1.9×10^{-3} m/s) (Figura 4.10).



Figura. 4.10 Forma en que se aplicó el surfactante en campo.



Una vez determinada la velocidad de flujo horizontal, se tomaron muestras de agua de ambas zanjas y estas se consideraron como las concentraciones iniciales. Posteriormente se iniciaron las pruebas con la solución surfactante a una concentración del 5%, el agente tensoactivo utilizado fue el mismo que el que se usó en la primera fase del experimento en laboratorio, DEHYDOL LT6 (alcohol láurico), no se utilizó el segundo debido a que todavía no se obtenían sus resultados finales en el laboratorio y por el poco tiempo disponible era necesario realizar la prueba.

Se agregó 1 litro de la solución en la parte superior de cada tubo y 2 litros de agua, después se inyectó aire en cada uno de ellos con una presión de 0.7 kg/cm^2 durante 30 segundos. Para esto se utilizó una compresora con una capacidad de 30 kg esta aplicación se repitió 10 veces, después de esto se observaron manchas de hidrocarburos en las zanjas Z_1 y Z_2 y se consideró adecuado para hacer un muestreo y extraer el agua de las zanjas. Después de algunos minutos de aplicación, se observó la aparición de pequeños brotes de surfactante con hidrocarburo (Figura 4.11).

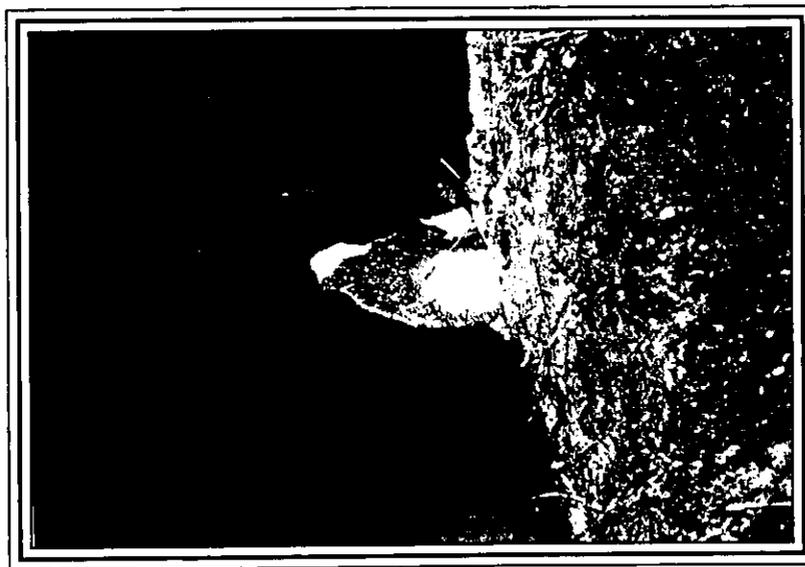


Figura. 4.11 Arrastre de hidrocarburos en la zanja de pruebas.

Después de realizar esta prueba durante 48 horas, los tubos se colocaron a una profundidad mayor de inyección del surfactante a 2.40 metros, el fin primordial de este cambio fue el de realizar el lavado desde la zona saturada, es decir desde un poco más abajo del nivel freático el cual estaba a 1.5 metros de profundidad (Figura 4.12).

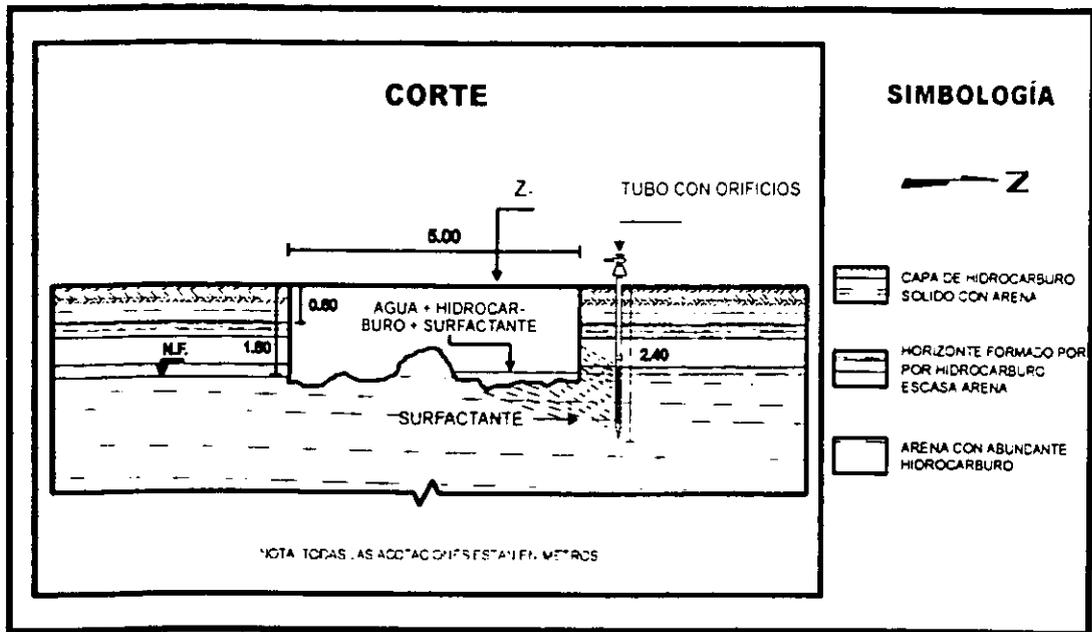


Figura. 4.12 Corte longitudinal de la zanja principal.

Algunos parámetros de aplicación cambiaron, la concentración del surfactante se aumentó al 10% en prevención de una dilución debida al aporte del agua subterránea. El procedimiento fue similar al primer experimento, aplicación de 1 l de surfactante en cada tubo, adición de 1.8 lts de agua e inyección de aire por 30 segundos con una presión de 0.7 kg/cm^2 .

Después de un minuto de aplicar el aire a presión se distinguieron manchas de hidrocarburos en las paredes y fondo de las zanjas. El procedimiento se realizó durante tres días y se observó un cambio de color en el suelo donde se aplicó el surfactante. El muestreo se llevó a cabo cada 24 horas en la mezcla del agente tensoactivo e hidrocarburo y el suelo de las paredes norte y oeste de las zanjas Z_1 y Z_2 durante los tres días de aplicación del surfactante (Figura 4.13), los resultados se muestran en el siguiente capítulo.



Figura. 4.13 Aspecto del arrastre de hidrocarburos en la zanja principal.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y NIVELES DE LIMPIEZA

5.1 Resultados de las pruebas de laboratorio con surfactantes

Primera etapa

Para determinar la concentración de HTPs en suelos y en el líquido efluente de los cajones, se utilizó el método 8015 de la U.S.EPA. El método 8015 determina por cromatografía de gases los hidrocarburos que se encuentran relacionados con los componentes que forman el diesel y la gasolina y se utiliza en sustitución del método 418.1.

Las curvas 5.1a y 5.1b muestran los resultados obtenidos para el efluente y el sobrenadante de los cajones después de haber sido sometidos al lavado con el surfactante DEHYDOL LT 6 al 5%. Se analizaron los componentes que forman el diesel (hasta C₂₅) ya que los que forman parte de la gasolina son en su mayoría volátiles (cadenas de hidrocarburos más cortas C₄-C₁₅) y por el largo tiempo de exposición del suelo contaminado se consideró que estos ya se habían volatilizado en su mayor parte.

La eficiencia de remoción de hidrocarburos se define en este trabajo como:

$$\eta = \frac{(C_o - C_f)}{C_o}$$

Dónde:

η = Eficiencia

C_o = Concentración inicial

C_f = Concentración final

En este caso C_o es igual a cero ya que el agua utilizada era limpia y sin hidrocarburos.



En la figura 5.1a se observan las curvas que muestran los cajones donde se obtuvo una mayor concentración de HTPs en el efluente y en consecuencia una mayor remoción de contaminantes del suelo: Laguna de Oxidación (S-1 a 1.5m). Frente a Compresoras ((S-7 3.2m)y Quemador Estabilizado (S-5 a 3.2m).

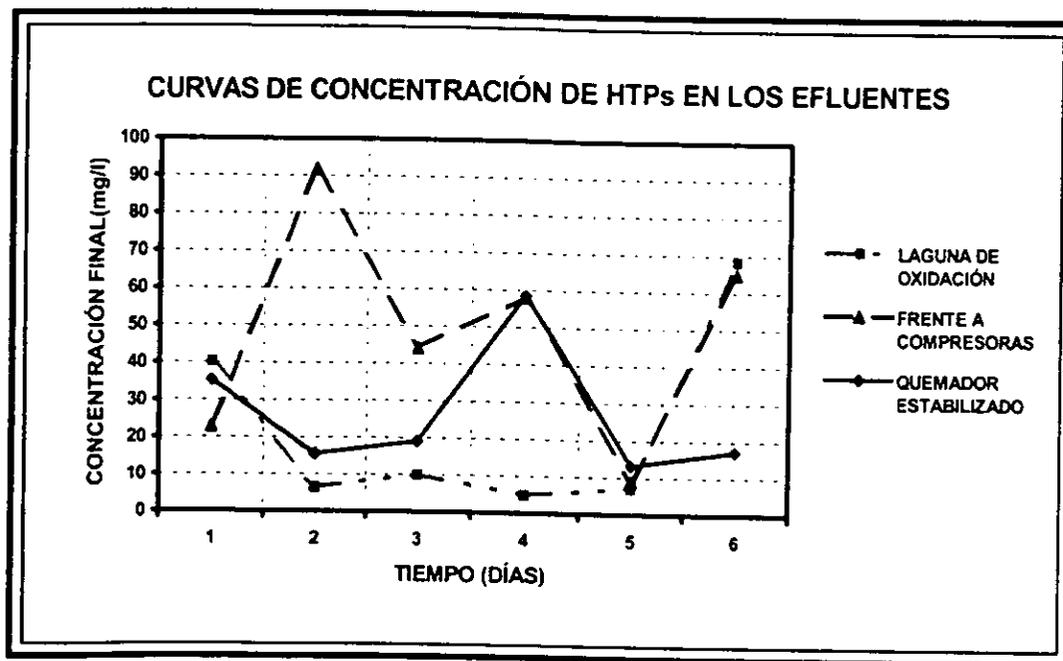


Figura 5.1a. Curvas de concentraciones de hidrocarburos en los efluentes de los cajones donde se obtuvo una mayor detección de HTPs, con el surfactante DEHYDOL LT6 al 5% (método de análisis 8015 de la USEPA).

En la figura 5.1b se presentan los resultados de los cinco cajones restantes donde sus efluentes mostraron valores de HTPs por debajo de los 20 mg/l. Se observa que el Pozo Mico con altas concentraciones iniciales de hidrocarburos, en el efluente tiene valores muy bajos, lo cual indica una pobre remoción. Esta escasa limpieza se debió a que no se logró el arrastre del hidrocarburo, posiblemente debido a que se trata de un suelo más arcilloso que los demás y en donde los hidrocarburos se adsorben en mayor grado a las partículas finas del suelo por lo que su liberación por medio de surfactantes es más difícil. En caso contrario, en la Laguna de Oxidación (S-1 a 1.5m) con una baja concentración inicial de HTPs, se observan concentraciones superiores a los 20 mg/l en el efluente y un poco menores en el sobrenadante 15.6 mg/l, lo cual nos indica una alta remoción. Los demás resultados son congruentes con la contaminación detectada en cada una de las zonas estudiadas.

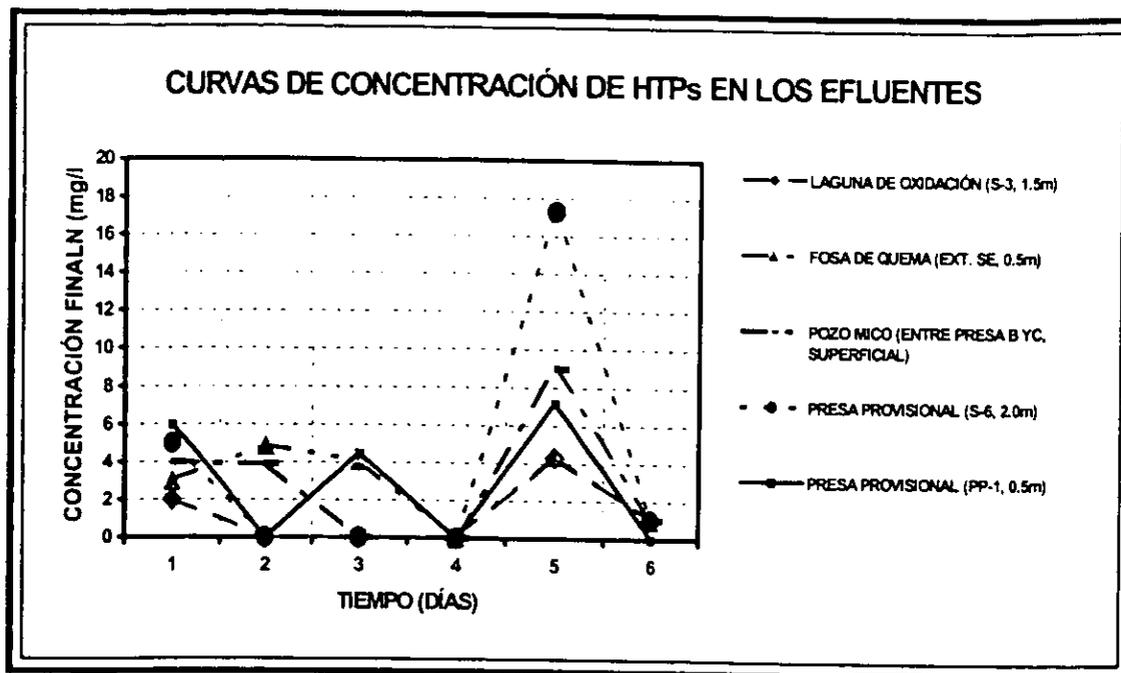


Figura 5.1b. Curvas de concentraciones de hidrocarburos en los efluentes de los cajones donde se obtuvo una menor detección de HTPs, con el surfactante DEHYDOL LT6 al 5% (método de análisis 8015 de la USEPA).

En la figura 5.1b se presentan los resultados de los cinco cajones restantes donde sus efluentes mostraron valores de HTPs por debajo de los 20 mg/l. Se observa que el Pozo Mico con altas concentraciones iniciales de hidrocarburos, en el efluente tiene valores muy bajos, lo cual indica una pobre remoción. Esta escasa limpieza se debió a que no se logró el arrastre del hidrocarburo, posiblemente debido a que se trata de un suelo más arcilloso que los demás y en donde los hidrocarburos se adsorben en mayor grado a las partículas finas del suelo por lo que su liberación por medio de surfactantes es más difícil. En caso contrario, en la Laguna de Oxidación (S-1 a 1.5m) con una baja concentración inicial de HTPs, se observan concentraciones superiores a los 20 mg/l en el efluente y un poco menores en el sobrenadante 15.6 mg/l, lo cual nos indica una alta remoción. Los demás resultados son congruentes con la contaminación detectada en cada una de las zonas estudiadas.

En las curvas de las figuras 5.1a y 5.1b, en general se observa un comportamiento de incremento y disminución de hidrocarburos en el efluente, debido a que el arrastre de hidrocarburos no es homogéneo, sino que se presenta en forma discontinua.



En el caso de los cajones se distingue un arrastre muy fuerte en las primeras 24 horas y disminuye posteriormente, debido posiblemente a la salida de la solución, tanto de la zona baja del cajón como de la más cercana al efluente; después se tiene un incremento que puede originarse por el arrastre de las zonas más alejadas del efluente que se encontraba ubicado en la parte central del cajón.

En lo que respecta a los análisis del suelo tratado, se obtuvieron tres muestras de cada cajón, una en la parte media y otras en los extremos del mismo; en dos de estos también se hizo un muestreo bajo la superficie del suelo, en la parte central (Quemador estabilizado y Área Frente a Compresoras). Las muestras obtenidas también fueron analizadas por el método 8015 de la USEPA.

En la tabla 5.1 se observa que la remoción de hidrocarburos en algunos casos fue muy baja (menos del 30%) Fosa de Quema y Laguna de Oxidación, mientras que en el cajón del Pozo Mico, la remoción detectada fue casi del 100%.

**Tabla 5.1 Resultados de la primera prueba con surfactantes en suelo
(DEHYDOL LT6 al 5%)**

MUESTRA	CLAVE DE MUESTREO	DIESEL FINAL (mg/kg)	REMOCIÓN (%)
FOSA DE QUEMA EXTREMO SE (0.5m) CAJÓN D HTPs=12,156 mg/kg	DS1	6,088	50
	DS2	12,156	0
	DS3	8,577	30
	PROMEDIO=27		
QUEMADOR ESTABILIZADO S-5 (0.5m) CAJÓN C HTPs=100,981 mg/kg	CS1	52,828	48
	CS2	62,489	38
	CS3	56,138	44
	CS4	46,633	54
PROMEDIO=46			
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS S-7(3.2m) CAJÓN B HTPs=24,146 mg/kg	BS1	14,196	41
	BS2	19,775	18
	BS3	11,101	54
	BS4	8,806	64
PROMEDIO=45			
LAGUNA DE OXIDACIÓN S-1(1.5m) CAJÓN A HTPs=1,484 mg/kg	AS1	1,484	0
	AS2	633	57
	AS3	1,203	19
	PROMEDIO=26		



Tabla 5.1 Continuación

MUESTRA	CLAVE DE MUESTREO	DIESEL FINAL (mg/kg)	REMOCIÓN (%)
LAGUNA DE OXIDACION S-3(1.5m) CAJÓN H HTPs=2,857 mg/kg	HS1	700	75
	HS2	2,857	0
	HS3	2,689	6
	PROMEDIO=27		
PRESA PROVISIONAL PP-1(0.5m) CAJÓN G HTPs=14,074 mg/kg	GS2	14,074	0
	GS2	4,587	67
	GS3	11,066	22
	PROMEDIO=30		
PRESA PROVISIONAL S-6(2.0m) CAJÓN F HTPs=13,724 mg/kg	FS1	13,724	0
	FS2	11,678	15
	FS3	2,828	79
	PROMEDIO=31		
POZO MICO ENTRE PRESA B Y C (SUP.) CAJÓN E HTPs=3,965 mg/kg	ES1	N.D.	100
	ES2	67	98
	ES3	279	93
	PROMEDIO=97		

Al comparar este último resultado con los obtenidos para las muestras de agua que pertenecen al mismo sitio, posiblemente todos los hidrocarburos no fueron medidos en el suelo ya que corresponden a cadenas más largas ($C > 25$) y por el método de análisis utilizado no pudieron ser detectados. De manera similar debió haber ocurrido con algunas de las muestras de los cajones restantes.

De la misma manera, debido al largo periodo de permanencia de los hidrocarburos en el suelo, se propició una mayor adsorción de los contaminantes con este y de esta forma la desorción con los agentes tensoactivos es más difícil de lograr en su totalidad.

Segunda etapa

Como se mencionó en el capítulo anterior, en esta etapa se usó un surfactante aniónico (TEXAPÓN N-5). Al igual que en la primera fase del experimento, para determinar la concentración de HTPs en suelos se utilizó el método 8015 de la U.S.E.P.A. La diferencia en la detección fue que se determinaron los componentes que forman el diesel y la gasolina, mientras que en la primera etapa se determinaron aquellos que pertenecen al diesel, esto con el fin de analizar si todavía quedaban algunos volátiles.



Los resultados de esta fase de lavado con surfactantes se indican en la tabla 5.2 y en las figuras 5.2a y 5.2b.

**Tabla 5.2 Resultados de la Segunda Prueba con Surfactantes en Suelo
(TEXAPÓN N-5 al 2%)**

MUESTRA	VALOR (HTPs) 1ª SEMANA	VALOR (HTPs) 2ª SEMANA	VALOR (HTPs) 3ª SEMANA	% DE REMOCIÓN
ENTRE PRESA B y C (SUPERFICIAL) HTPs (INICIALES)= 253.91 mg/kg	A ₁ = 99.62	A ₆ = 54.06	A ₁₁ = 73.21	71,17
	A ₂ = 78.64	A ₇ = 69,16	A ₁₂ = 89,76	64,65
	A ₃ = 86.39	A ₈ = 86,49	A ₁₃ = 97,93	61,43
	A ₄ = 126.83	A ₉ = 65,44	A ₁₄ = 71,13	71,99
	A ₅ = 115.15	A ₁₀ = 66,06	A ₁₅ = 115,30	54,59
			PROMEDIO=	64,76
PRUEBA HTPs (INICIALES)= 24.026.08 mg/kg	B ₁ = 9.022,15	B ₆ = 6.824,86	B ₁₁ = 5.735,73	76,13
	B ₂ = 9.396,77	B ₇ = 6.806,16	B ₁₂ = 3.929,44	83,65
	B ₃ = 10.930,25	B ₈ = 9.690,10	B ₁₃ = 9.115,39	62,06
	B ₄ = 12.677,10	B ₉ = 5.153,19	B ₁₄ = 1.182,73	95,08
	B ₅ = 8.664,00	B ₁₀ = 4.687,57	B ₁₅ = 3.698,46	84,61
			PROMEDIO=	80,30
QUEMADOR ESTABILIZADO S-5 (2.2.m) HTPs (INICIALES)= 332.15 mg/kg	C ₁ = 325.86	C ₆ = 180,72	C ₁₁ = 121,83	63,32
	C ₂ = 308,25	C ₇ = 263,41	C ₁₂ = 111,34	66,48
	C ₃ = 258,44	C ₈ = 156,47	C ₁₃ = 75,31	77,33
	C ₄ = 339,68	C ₉ = 306,58	C ₁₄ = 92,66	72,10
	C ₅ = 270,40	C ₁₀ = 333,36	C ₁₅ = 93,05	71,99
			PROMEDIO=	70,24

En la figura 4.2a se muestran las curvas que indican los cajones donde se obtuvieron menores concentraciones de HTPs en el suelo: Entre Presa B y C (superficial) y Quemador Estabilizado (S-5 a 2.2m).

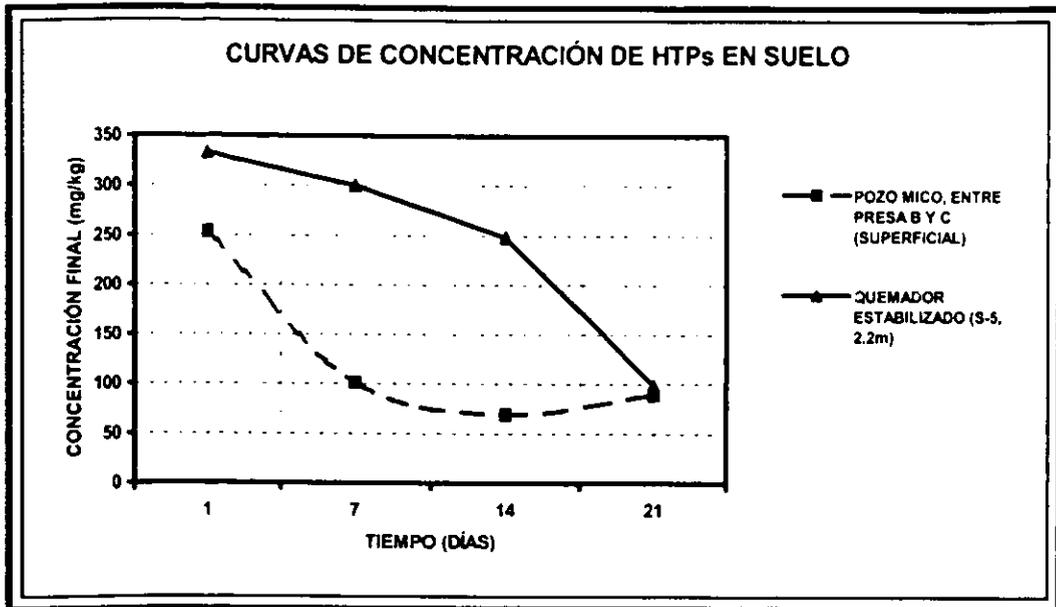


Figura 5.2a. Concentraciones de hidrocarburos en los cajones con suelo donde se obtuvo una menor detección de HTPs con el surfactante TEXAPÓN N-5 al 2% (método de análisis 8015 de la USEPA).

De la tabla 5.2 y la figura 5.2a se observa que la remoción mayor (60%) se llevó a cabo en la primera semana del cajón que corresponde al Pozo Mico, mientras que en las dos siguientes esta disminución en la concentración fue mucho menor (5%), pero se distingue una tendencia que indica que la remoción del contaminante podría continuar. En el cajón que corresponde al sitio denominado Quemador Estabilizado, la remoción que se presentó durante la primera semana de aplicación del surfactante no fue tan grande como en el caso anterior (sólo del 10%); pero en las siguientes semanas la separación de este fue en aumento hasta ser del 70% en la tercera. La razón de este comportamiento podría deberse a que se tratan de dos diferentes tipos de suelos, siendo el primero arcilloso y el segundo arenoso, las partículas del hidrocarburo se adsorben más fuertemente en el suelo de grano fino, de esta manera la liberación de los contaminantes resultó más difícil después de la primera semana cuando se logró una total saturación de los poros en el suelo.

Al igual que el experimento anterior, posiblemente todos los hidrocarburos no fueron medidos en la muestra de suelo ya que pueden pertenecer a cadenas más largas (C_{25} ó mayor) y el método de análisis utilizado no es capaz de detectarlos. Se utilizó este método ya que para detectar cadenas mayores son necesarias temperaturas superiores a $350^{\circ}C$ y el equipo disponible no tiene la capacidad de alcanzarlas.



En la figura 5.2b se presenta el resultado del cajón restante donde se observó una mayor remoción de HTPs en el suelo: Prueba (muestras de residuos de la Refinería de Tula, Hidalgo).

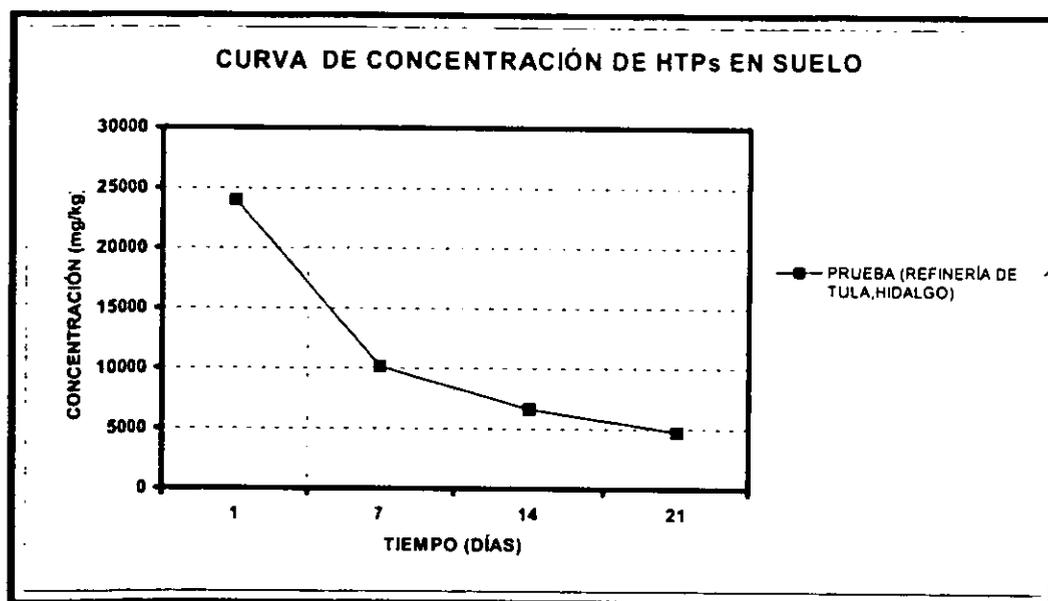


Figura 5.2b. Concentraciones de hidrocarburos en un cajón con residuos de la Refinería de Tula con el surfactante TEXAPÓN N-5 al 2% (método de análisis 8015 de la USEPA).

En la figura anterior se observa un decremento considerable en la concentración de hidrocarburos, este comportamiento se presenta de manera continua y constante. En la primera semana la disminución fue del 57%, mientras que en las dos siguientes el decremento se presentó en menor proporción. De los tres cajones puestos en esta fase del experimento, este último fue el que mayor eficiencia de remoción presentó (80%).

Al realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos (tabla 5.3), se analizó si todos los valores obtenidos están dentro de una distribución t_{95} , debido a que el muestreo en cada cajón fue en un número menor a 30, por lo que no se pudo utilizar la distribución normal

De los 45 datos obtenidos, 12 quedaron fuera de los intervalos de la distribución t_{95} , cabe señalar que el margen fue mínimo y que al aplicar la distribución con el parámetro t_{98} todos los valores (a excepción del B₄ y B₈) quedaron englobados dentro de este intervalo.



Tabla 5.3 Análisis estadístico de los resultados (HTPs) del segundo experimento (Spiegel, 1985 y Montgomery, 1991)

ENTRE PRESA B Y C (SUPERFICIAL)	MEDIA	VARIANZA	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN	INTERVALO DE LA DISTRIBUCIÓN $t_{0.95}$	INTERVALO DE LA DISTRIBUCIÓN $t_{0.99}$
1ª SEMANA	101.33	316.44	17.79	0.18	(79, 124)	(71, 131)
2ª SEMANA	68.24	109.51	10.46	0.15	(55, 82)	(51, 87)
3ª SEMANA	89.47	267.92	16.37	0.18	(69, 110)	(62, 117)
PRUEBA	MEDIA	VARIANZA	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN	INTERVALO DE LA DISTRIBUCIÓN $t_{0.95}$	INTERVALO DE LA DISTRIBUCIÓN $t_{0.99}$
1ª SEMANA	10,138.05	2,208,381.60	1,486.06	0.15	(8290, 11986)	(7646, 12631)
2ª SEMANA	6,632.38	3,077,437.73	1,754.26	0.26	(4451, 8813)	(3690, 9575)
3ª SEMANA	4,732.35	6,906,241.24	2,627.97	0.56	(1465, 8000)	(325, 9140)
QUEMADOR ESTABILIZADO S-5(2.2m)	MEDIA	VARIANZA	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN	INTERVALO DE LA DISTRIBUCIÓN $t_{0.95}$	INTERVALO DE LA DISTRIBUCIÓN $t_{0.99}$
1ª SEMANA	300.53	982.66	31.35	28.88	(261, 340)	(248, 353)
2ª SEMANA	248.11	4,771.94	69.08	63.61	(162, 335)	(132, 365)
3ª SEMANA	98.84	262.03	16.19	14.20	(79, 119)	(72, 126)

Dónde

La media muestral es:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{x}_i}{n}$$

Varianza:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{n}$$

Desviación Estándar:

$$s = \sqrt{s^2}$$

Coefficiente de variación:

$$C.V. = \frac{s}{\bar{x}}$$

Intervalo de confianza para la media muestral \bar{x} :

$$P[\bar{x} - t_{\alpha, n-1} \cdot S_{\bar{x}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\alpha, n-1} \cdot S_{\bar{x}}] = 1 - \alpha$$



$$S_r = \frac{s^2}{n}$$

En esta segunda etapa del experimento, no se realizó el muestreo en el efluente debido a que el fin primordial de esta parte de prueba era analizar los niveles de limpieza alcanzados en el suelo y así estudiar su posible aplicación en la zona contaminada.

Ambas partes del experimento de lavado de suelo con surfactantes ayudaron a analizar el comportamiento de dos tipos de agentes tensoactivos en el mismo suelo contaminado, así como también a detectar los parámetros físicos y químicos a considerar al aplicar este tipo de tratamiento *in situ*.

El intervalo de remoción de hidrocarburos con esta técnica depende del tipo de surfactante y del tipo de suelo, ya que la menor eficiencia de remoción se obtuvo para los suelos contaminados que presentaron mayor contenido de arcilla.

Cabe señalar que a la primera etapa del experimento no se le dio un tratamiento estadístico más profundo debido a que la mayoría de las pruebas se hicieron basadas en la experiencia en donde se conocía la efectividad del tratamiento y otras se llevaron a cabo mediante el ensayo de prueba y error. Estos resultados se tomaron en cuenta para aplicarlos en la segunda fase del experimento.

5.2 Resultados de las pruebas de estabilización

Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizaron once pruebas de estabilización con cal. Las eficiencias de remoción variaron desde un 33 % como valor más bajo, hasta el 85% en otra como un valor más alto. Los resultados de las pruebas de estabilización se muestran en la tabla 5.4.

Las mejores eficiencias se obtuvieron para los sitios del Quemador Estabilizado (82 y 77% y para dos sitios del Pozo Mico (85 y 75%). En los cuatro casos la composición de los suelos fue de arena fina y arcilla con abundante hidrocarburo, por lo que se considera que la estabilización con cal fue más eficiente en suelos de grano fino. Sin embargo, cuando aumenta el contenido de arcilla en el suelo a tratar, el contenido de cal también tiene que aumentar para que se lleve a cabo la reacción, de esta forma el costo para la estabilización de material arcilloso puede resultar muy alto. La menor eficiencia se obtuvo en un tercer sitio del



denominado Pozo Mico, posiblemente debido a que no se alcanzó una reacción completa en la arcilla y era necesario agregar mayor cantidad de cal.

La relación cal-suelo contaminado de donde se obtuvieron mejores resultados fue de 50% - 50%, la cual es una cantidad alta para la cal. En la bibliografía se señala que una relación reactivo-material estabilizado idónea es de 1/6 (LaGrega et al, 1998). Cabe señalar que debido a la alta concentración de hidrocarburos que tiene el suelo cualquiera de las técnicas de restauración empleadas resultará con un costo muy alto.

Para el sitio denominado Laguna de Oxidación no se probó esta técnica debido a la baja concentración inicial de hidrocarburos totales y en pruebas anteriores realizadas para otras zonas contaminadas, la reacción no se llevó a cabo cuando el suelo presenta concentraciones de HTPs menores a 500 mg/kg.

Para esta fase experimental el método de análisis para la detección de HTPs fue el 418.1 de la U.S. EPA. Los resultados se presentan como base seca.

Tabla 5.4 Resultados de las pruebas de estabilización con cal

SITIO	CLAVE	HTPs INICIALES (mg/kg)	HTPs FINALES (mg/kg)	REMOCIÓN (%)
FOSA DE QUEMA	EXTREMO SURESTE (0.5m)	6,271	2,480	60.45
	S-1 (SUPERFICIAL)	7,645	2,340	69.39
QUEMADOR ESTABILIZADO	S-1 (2.2 m)	1,130	255	77.40
	S-5 (0.5m)	100,981	17,845	82.30
AREA FRENTE A COMPRESORAS	PE-6 (2.5m)	37,116	14,246	61.60
	S-7 (2.5m)	41,782	16,270	61.06
	S-7 (3.2m)	16,540	5,540	66.50
PRESA PROVISIONAL	PP-4 (1.5m)		3,200	
POZO MICO	PRESA A (MICO) (1.5m)	14,330	9,612	32.90
	PRESA A (S-3) (0.5m)	14,330	2,150	84.99
	PRESA B (S-1) (0.5m)	17,284	4,230	75.50



5.3 Resultados de las pruebas de biorrestauración

Los resultados observados indican que existió una alta eficiencia de restauración en las muestras tratadas. En la **tabla 5.5** se indican los resultados correspondientes a cada uno de los sitios. Cabe señalar que las muestra analizadas consistieron de 500 gr de suelo contaminado de cada uno de los lugares de estudio. Aún cuando el suelo fue mezclado para tomar las muestras de cada sitio, fue necesario medir nuevamente las concentraciones iniciales de hidrocarburos debido a la aleatoriedad del muestreo. Por lo anterior, las concentraciones iniciales presentadas en la **tabla 5.5** no corresponden a las de la **tabla 5.4**.

Además, dado el bajo volumen de muestra para estas pruebas, se considera que el suelo está en contacto con una alta concentración de microorganismos adaptados en laboratorio. Es decir, las condiciones que tienen en el laboratorio no son las mismas que se van a encontrar en el campo.

Tabla 5.5 Resultados de las pruebas de biorrestauración

MUESTRA	TRATAMIENTO	HTPs INICIALES (mg/kg)	HTPs FINALES (mg/kg)	REMOCIÓN %
FOSA DE QUEMA EXTREMO SURESTE (0.5m)	MI000H + OSNF # 1	39,300	23	99
	CONTROL	45,800	36	99
QUEMADOR ESTABILIZADO S-1 (2.2m)	PARA-BAC + OSNF # 1	3,360	517	85
	CONTROL	1,050	120	88
FRENTE A COMPRESORAS PE-6 (2.5 m)	PARA-BAC + OSNF # 1	38,800	9,140	76
	CONTROL	29,500	7,900	73
LAGUNA DE OXIDACIÓN S-3 (1.5 m)	PARA-BAC + OSNF # 1	141	22	84
	CONTROL	112	12	90
PRESA PROVISIONAL S-6 (2.5m)	PARA-BAC + OSNF # 1	941	182	80
	CONTROL	446	110	75
POZO MICO PRESA B S-1 (0.5m)	PARA-BAC + OSNF # 1	17,900	12,300	31
	CONTROL	67,700	21,500	68



De la tabla anterior se observa que tres de las muestras sometidas a este tratamiento presentaron un valor más alto de remoción para las muestras de control que para aquellas que estuvieron alimentadas por unas cepas de bacterias.

El valor más alto de remoción se presentó en las muestras que corresponden a la Fosa de Quema, mientras que el valor más bajo, como en las pruebas anteriores, está presente en el suelo que corresponde al Pozo Mico.

5.4 Resultados de la prueba de campo

Conforme a los resultados de conductividad hidráulica obtenidos al inyectar el trazador, el valor promedio obtenido fue de 144 m/día (1.6×10^{-3} m/s) para la zanja Z_1 y 168 m/día para la zanja Z_2 , estos valores son cercanos a los reportados en la bibliografía para la conductividad hidráulica de las arenas de tamaño medio a grueso (Freeze and Cherry, 1979).

La **tabla 5.6** muestra las concentraciones de hidrocarburos obtenidas en el agua que salió por las paredes de las zanjas y en el suelo para las pruebas realizadas en campo. Los valores que se obtuvieron en las paredes sin tratar variaron entre 8,000 y 11,000 mg/kg como Diesel, por lo que no es posible compararlos con los valores previos obtenidos como TPHs totales. El método utilizado fue el 8015 de la U.S. EPA.

En la primera etapa, con los tubos colocados en la zona no saturada, se observó un incremento de hidrocarburos en el agua que fluyó hacia ambas zanjas debido al lavado del suelo. En la etapa posterior, los tubos se colocaron a 2.40 m, el agua que fluyó a las zanjas presentó las mismas característica en concentración que en la primera etapa de inyección del surfactante. En la zanja Z_2 , en el cuarto día no se detectó un valor de hidrocarburos debido probablemente a una dilución puntual en el lugar de muestreo, sin embargo al siguiente día la concentración fue mayor (147 mg/kg).

El muestreo para obtener las concentraciones en el suelo, se realizó en las paredes de las zanjas que estaban más cercanas al lugar donde se inyectó el surfactante (suelo tratado) y en aquellas paredes que no estuvieron en contacto con el agente tensoactivo (suelo sin tratar). Los resultados muestran que el surfactante tuvo una alta eficiencia de remoción.



Tabla 5.6 Resultados de las pruebas con surfactantes en campo

SITIO QUEMADOR ESTABILIZA- DO	TIEMPO (DÍAS)	CONCENTRACIONES EN HIDROCARBUROS (DIESEL mg/kg)					
		EN AGUA		EN SUELO			
		ZANJA 1	ZANJA 2	ZANJA 1		ZANJA 2	
				SUELO TRATADO	SUELO SIN TRATAR	SUELO TRATADO	SUELO SIN TRATAR
TUBOS A 1.40 m	1	7.0	5.0				
	2	17.0	10.0				
TUBOS A 2.40 m	3	6.0	7.0				
	4	23.0	N.D.				
	5	31.0	147.0				
	6						
					N.D.	8,386	N.D.

Los resultados obtenidos muestran que esta técnica de restauración puede ser utilizada en la zona de estudio siempre y cuando se haga de manera adecuada. La forma en que se aplicó afectó la estructura original del suelo debido a que la velocidad del flujo del surfactante se aumentó con aire a presión y como consecuencia, el surfactante al salir por las paredes de las zanjas lo llevó a cabo a través de “canales”.

Otra forma de aplicación podría ser por medio de zanjas inundadas con surfactante y aprovechar el gradiente hidráulico para que se realizara el lavado del suelo, de esta manera el flujo a través de éste podría ser más homogéneo. Uno de las inconvenientes de esta técnica sería el tiempo que tardaría en realizarse este lavado y otro los costos que se elevarían demasiado.

Debido a las características del suelo contaminado, el cual presenta una alta estratificación de hidrocarburos sólidos, esta técnica resultaría muy cara ya que requeriría una gran cantidad de surfactantes para realizar la remoción de dichos hidrocarburos, por lo que se recomienda una remoción de las capas que contienen al hidrocarburo sólido para una mayor eficacia del tratamiento.



5.5 Volumen de hidrocarburos en el subsuelo

El petróleo derramado en el suelo tiende a moverse hacia abajo debido a su densidad. Cuando este hidrocarburo se derrama en un suelo constituido por arenas de tamaño medio a grueso, la migración vertical ocurrirá de manera muy rápida, esta migración puede ser mayor si el compuesto contaminante presenta una viscosidad menor. El tamaño del área afectada por la contaminación depende de:

- La cantidad total de producto derramado
- El tiempo del derrame
- La viscosidad, mientras más viscoso el producto, mayor será la distribución lateral
- Heterogeneidad del suelo (distribución del tamaño de grano) y estratificación del suelo

De acuerdo a (Van Eyk, 1997), la máxima profundidad de penetración se puede estimar por medio de la siguiente fórmula:

$$D = (1,000 V) / (A \times R \times k)$$

En dónde:

D = Máxima profundidad de penetración (m)

V = Volumen de hidrocarburo infiltrado (m³)

A = Área de infiltración en la superficie del suelo (m²)

R = Capacidad de retención del suelo (l/m³)

k = Factor de corrección para diferentes viscosidades

Conociendo la máxima profundidad de penetración (proporcionada por el IMP) se puede calcular el volumen de hidrocarburo derramado y así tener una idea general de la cantidad derramada en la zona de estudio.

De la fórmula anterior:

$$V = (A \times R \times k \times D) / 1,000$$

Dónde para suelos arenosos de grano fino a medio: **R** = 25 l/m³ y para suelo de grano fino **R** = 40 l/m³ y **k** = 1 para keroseno, diesel o productos similares.

Las características de los sitios estudiados se presentan en la tabla 5.7.



Tabla 5.7. Cantidades medidas en cada uno de los sitios contaminados

SITIO	ÁREA CONTAMINADA (m ²)	ESPESOR DE LA ZONA (m)	VOLUMEN TOTAL (m ³)	TIPO DE SUELO	VOLUMEN DE HIDROCARBURO DERRAMADO (m ³) *
FOSA DE QUEMA	948	2.00	1.896	ARENA FINA	47.4
QUEMADOR ESTABILIZADO	7,085	3.00	21,255	ARENA FINA	850.2
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS	7,433	2.50	18,582.5	ARENA MEDIA	464.6
LAGUNA DE OXIDACIÓN	22,263	2.50	55,657.5	ARENA MEDIA	1,391.4
PRESA PROVISIONAL	6,730	2.50	16,825	ARENA FINA	1,051.56
POZO MICO					
PRESA A	5,892	2.70	15,908.4	ARENA FINA- ARCILLA ARENOSA	636.3
PRESA B	1,900	1.00	1,900	ARCILLA	76
PRESA C	584	1.00	584	ARENA FINA	14.6
TOTAL	52,845		132,608.4		TOTAL = 4,532.1

* CALCULO OBTENIDO SIN TOMAR EN CUENTA LA EVAPORACIÓN DE LOS COMPUESTOS VOLATILES Y LA BIODEGRADACIÓN.

Conforme a la tabla anterior, se puede señalar que, el volumen de hidrocarburo derramado a través del tiempo sin considerar la biodegradación y la evaporación fue por lo menos de 4,532.1 m³.

5.6 Niveles de limpieza

En México no existe una normatividad que establezca los niveles de limpieza requeridos para el saneamiento de un sitio contaminado; debido a esto se han utilizado normas de otros países para determinar los niveles de concentración permitidos para diferentes contaminantes, las mas usadas son las que pertenecen a los distintos estados en los Estados Unidos de Norteamérica, las cuales fueron definidas de acuerdo a evaluaciones de riesgo a la salud.

Los niveles de limpieza no se aplican de la misma manera para todos los sitios contaminados, estos van a variar de acuerdo a los características geohidrológicas del lugar, el uso previo y posterior del sitio, entorno ecológico, tipo de contaminantes derramados o almacenados y características de toxicidad.



La tabla 5.8 muestra los límites de limpieza en suelos y agua subterránea en algunos de los estados que pertenecen a los Estados Unidos de Norteamérica y que con frecuencia se toman como base para México. De esta tabla se observa que para un mismo parámetro indicador, hay una amplia variación del nivel máximo permisible, también se ve que los concentraciones en suelo son mayores a los que se piden en agua, debido a que se emplean los estándares de agua potable.

Tabla 5.8. Niveles de limpieza utilizados en algunos estados de los Estados Unidos de Norteamérica (ASTM,1996)

ESTADO	CONTAMINANTE	PARAMETRO INDICADOR	LÍMITE PERMISIBLE	
			SUELO (mg/kg)	AGUA SUBTERRÁNEA (mg/l)
ALASKA	DIESEL	HTPs	100	
	BTEX	BTEX	<10	
ALABAMA	GASOLINA	HTPs	100	5 (BENCENO), 1.000 (TOLUENO), 700 (ETILBENCENO)
	DIESEL	HTPs	100	
	ACEITE GASTADO	HTPs	100	
			100	
CALIFORNIA	GASOLINA	HTPs	0.3-1 (BENCENO)	
			0.3-50 (TOLUENO)	
			1-50 (ETILBENCENO)	
			1-50 (XILENOS)	
FLORIDA	GASOLINA	BENCENO		1
		BTEX		50
	DIESEL	NAFTALENOS		100
KENTUCKY	GASOLINA	BTEX (C/U)	1	5
NEBRASKA	GASOLINA	BENCENO	0.005-50	5
	DIESEL	BENCENO	0.005-50	5
TEXAS	BTEX	BTEX	30	
	TPHs	HTPs	100	

Algunos países se han enfrentado con problemas de contaminación ambiental y han desarrollado criterios de limpieza similares a los de Estados Unidos, los más destacados en este ramo son: Holanda, Rusia, Canadá, Inglaterra y Francia.



Tabla 5.9. Niveles de limpieza utilizados en Holanda y Canadá (ASTM,1996)

CONTAMINANTE	SUELO 1 (ppm) (HOLANDA)	SUELO 1 (ppm) (ONTARIO)	SUELO 2 (ppm) (HOLANDA)	SUELO 2 (ppm) (ONTARIO)	SUELO 3 (ppm) (HOLANDA)	SUELO 3 (ppm) (ONTARIO)
GASOLINA HTPs	20		100		800	
BENCENO	0.01	0	0.5	0	5	0
TOLUENO	0.05		3		30	
XILENO	0.05		5		50	
DIESEL						
BENZOPIRENO	0.05	0	1	0	10	0

Dónde el **suelo 1** se considera de uso agrícola, forestal, recreativo y de conservación; el **suelo 2** se refiere a uso residencial y comercial y el **suelo 3** corresponde a uno de uso industrial.

En el año de 1998 la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), organizó un grupo denominado Grupo de Trabajo sobre Restauración de Sitios Contaminados con Materiales y Residuos Peligrosos, el cual ha creado criterios interinos de limpieza para suelos contaminados con base en el uso de suelo. La **tabla 5.10** muestra estos criterios, la clasificación del tipo de uso de suelo es la misma que para la tabla anterior.

Tabla 5.10 Criterios Propuestos a PROFEPA (PROFEPA,1999)

CONTAMINANTE	SUELO 1 (mg/kg)	SUELO 2 (mg/kg)	SUELO 3 (mg/kg)
GASOLINA HTPs	200	200	500
BENCENO	20	20	50
TOLUENO	40	40	100
XILENO	40	40	100
DIESEL HTPs	1000	1000	2000
BENZOPIRENO	0.08	0.08	0.8
BENZO (A) ANTRACENO	0.80	0.80	8
BENZO (B) FLUORANTENO	0.80	0.80	8
BENZO (K) FLUORANTENO	8	8	80
CRISENO	80	80	800



Tabla 5.10 Continuación

CONTAMINANTE	SUELO 1 (mg/kg)	SUELO 2 (mg/kg)	SUELO 3 (mg/kg)
RESIDUOS ACEITOSOS HTPs	1000	1000	2000
BENZOPIRENO	0.08	0.08	0.75
BENZO (A) ANTRACENO	0.80	0.80	7.50
BENZO (B) FLUORANTENO	0.80	0.80	7.50
BENZO (K) FLORANTENO	8	8	75
CRISENO	80	80	750

Los criterios de limpieza, como se ha podido observar varían de un país a otro y hasta de Estado a Estado, como es el caso de los Estados Unidos de Norteamérica. De la misma manera, se distingue una cierta tendencia a establecer los mismos parámetros para todos los países que tienen una reglamentación bien establecida.

De acuerdo con las concentraciones de hidrocarburos obtenidas en algunos sitios de estudio, es difícil que cualquiera de las técnicas probadas logre una disminución en los niveles de concentración menores a 2,000 mg/kg como HTPs, por lo que en algunas de ellas un tratamiento por etapas se considera necesario.

CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE COSTOS Y BALANCE DE MASAS

6.1 Análisis de costos

Para estimar los costos asociados a las técnicas de rehabilitación seleccionadas en este trabajo, la información del grado de contaminación del suelo que sirvió de base fue la proporcionada por el IMP.

En la tabla 6.1 se muestran los costos unitarios y totales relacionados con cada sitio además de las tecnologías de restauración propuestas asociadas a cada uno de los lugares a sanear.

Tabla 6.1 Costos por tecnología propuesta para cada sitio contaminado

SITIO	VOLUMEN (m ³)*	CONCENTRACIÓN (mg/kg)*	TECNOLOGÍA PROPUESTA	COSTO UNITARIO (\$/m ³)	COSTO TOTAL** (\$)
FOSA DE QUEMA	167	6,700	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN	180 Y 1,800	330,660.00
	501	133,000	EXCAVACIÓN E INCINERACIÓN	180 Y 1,300	741,480.00
QUEMADOR ESTABILIZADO	2,800	28,000	LAVADO DE SUELO	2,400	6,720,000.00
	2,500	116,000	EXCAVACIÓN E INCINERACIÓN	180 Y 1,300	3,700,000.00
	376	13,000	LAVADO DE SUELO O BIORRESTAURACIÓN	2,400	902,400.00
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS	1,057	40,000	BIORRESTAURACIÓN	2,300	2,431,100.00
	800	82,000	LAVADO DE SUELO	2,400	1,920,000.00
LAGUNA DE OXIDACIÓN	1,807	83,000	LAVADO DE SUELO O BIORRESTAURACIÓN	2,400	4,336,800.00
	10,215	6,500	ATENUACIÓN NATURAL	800	8,172,000.00
PRESA PROVISIONAL	3,380	20,000	LAVADO DE SUELO O BIORRESTAURACIÓN	2,400	8,112,000.00



Tabla 6.1 Continuación

SITIO	VOLUMEN (m ³)*	CONCEN- TRACIÓN (mg/kg)*	TECNOLOGÍA PROPUESTA	COSTO UNITARIO (\$/m ³)	COSTO TOTAL ** (\$)
POZO MICO PRESA A	2,600	53,000	EXCAVACION Y ESTABILIZACIÓN	180 Y 1,800	5,148,000.00
	2,800	90,000	EXCAVACION Y ESTABILIZACIÓN	2,400	5,544,000.00
	8,660	25,000	EXCAVACION Y ESTABILIZACIÓN	180 Y 1,800	17,146,800.00
PRESA B	100	500,000	EXCAVACION E INCINERACIÓN	180 Y 1,300	148,000.00
	900	56,000	EXCAVACION Y ESTABILIZACIÓN	180 Y 1,800	1,782,000.00
PRESA C	98	57,800	EXCAVACION Y ESTABILIZACIÓN	180 Y 1,800	194,040.00
	244	7,600	ATENUACIÓN NATURAL	800	195,200.00
TOTAL	39,015				67,524,480.00

* DATOS PROPORCIONADOS POR EL IMP

**COSTOS SEÑALADAS POR LA USEPA, 1999

El volumen a tratar considerado, es aquel en donde el suelo presentó concentraciones de HTPs superiores a las 5,000 mg/kg. De acuerdo a lo anterior el volumen obtenido es de **39,015 m³**.

En suelo que presenta concentraciones de HTPs menores a las 8,000 mg/kg, se recomienda la atenuación natural y solo se sugiere realizar un monitoreo periódico para observar su evolución.

En los casos en los que las concentraciones de hidrocarburos son menores a las 10,000 mg/kg el valor de lavado de suelo con surfactantes disminuye a \$1,100/m³. De manera similar para concentraciones superiores a 100,000 mg/kg el costo de la estabilización aumenta a \$2,500.00/m³, debido a que se tiene que agregar más cal.

El importe de la estabilización considera el transporte del residuo tratado a un relleno sanitario o a un confinamiento de residuos industriales a una distancia máxima de 100 km. Para el caso de la incineración, el costo de transporte también se considera para una distancia de hasta 100 km. Si la distancia es mayor, el precio de las técnicas se incrementa.



El valor de la Biorrestauración se obtuvo de acuerdo a los costos de la empresa Petro Bac S.A. de C.V., sin embargo estos pueden variar de acuerdo al tipo de nutrientes utilizados, así como si ésta se lleva a cabo *in situ* o fuera de éste, en cuyo caso el costo aumentaría.

Se estima que el valor de saneamiento de los sitios contaminados es superior a los 67 millones de pesos, este costo puede aumentar o disminuir de acuerdo a las técnicas y compañías utilizadas para realizar la restauración.

6.2 Balance de masas

Es este trabajo las técnicas consideradas en el laboratorio fueron: Lavado de suelo con agentes tensoactivos, Estabilización con cal y Biorrestauración, por lo que solo se analizarán estas tres opciones de saneamiento para los sitios contaminados en la Terminal Marítima de PEMEX en Dos Bocas, Tabasco.

Lavado de suelo

De acuerdo a los datos expuestos en la **tabla 6.1**, el volumen máximo a tratar por medio de la técnica de lavado con surfactantes es de **9,163 m³**, con una concentración media de HTPs de **45,200 mg/kg**.

La densidad media de la arena es de **1,300 kg/m³** (Freeze and Cherry, 1979).

Y como: $\delta = \frac{m}{V}$, entonces; $m = \delta \times V = 1,300 \text{ kg} / \text{m}^3 \times 9,163 \text{ m}^3$

Con lo cual tenemos **11,911.9 toneladas** de material contaminado.

Además, considerando la concentración promedio de hidrocarburos totales de **45.2 g/kg**, se tienen un total de **538.42 toneladas de Hidrocarburos Totales del Petróleo** en un área de **43,511 m²** (de tabla 5.7).



Para poder realizar un cálculo aproximado de agente tensoactivo a inyectar en el subsuelo, se considera el área como un rectángulo y así determinar su volumen de poro. Un volumen de poro es el tiempo requerido para pasar un volumen de solución a través de una zona de interés (GWRTAC; 1996).

1 volumen de poro = Volumen del rectángulo x porosidad del suelo (GWRTAC; 1996).

En el caso de suelos con arena de grano medio su porosidad es de 35% (Freeze and Cherry, 1979).

$$1 \text{ v.p.} = 9,163 \text{ m}^3 \times 0.35 = 3,207.05 \text{ m}^3$$

La cantidad de mezcla surfactante requerida para tratar un suelo contaminado con la técnica de lavado de suelo es de por lo menos 12 volúmenes de poro (GWRTAC, 1998a), por lo que:

$$12 \text{ v.p.} = 3,207.05 \text{ m}^3 \times 12 = 38,484.6 \text{ m}^3.$$

El tiempo requerido será de: $t_v = \frac{\bar{X}}{\bar{V}}$

Dónde:
 \bar{X} = Longitud del área a tratar
 \bar{V} = Velocidad lineal del agua subterránea

Para un suelo con las características antes señaladas, la velocidad lineal es de 156 m/día (dato obtenido de la prueba de campo). La longitud del área a tratar será la raíz cuadrada de $43,511 \text{ m}^2 = 208.6 \text{ m}$

Por lo que: $t_v = \frac{208.6 \text{ m}}{156 \text{ m/día}} = 1.34 \text{ días} \times 12 \text{ días} = 16.08 \text{ días}$. Que es el tiempo de aplicación de surfactante requerido para obtener el grado de limpieza estimado.

La forma sugerida para aplicar la técnica se indica en la figura 6.1

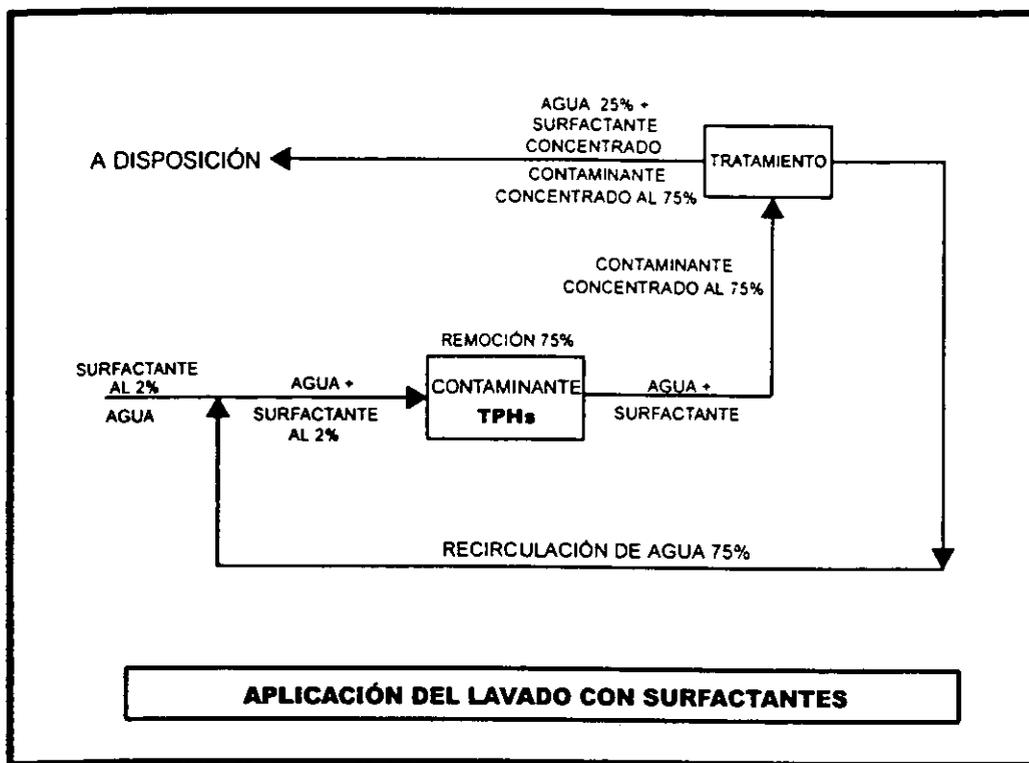


Fig. 6.1. Diagrama que muestra la forma sugerida para aplicar el lavado de suelo con surfactantes.

Volumen de agente tensoactivo y agua a inyectar en el suelo

De los resultados obtenidos, el volumen de agua + surfactante = $38,484.6 \text{ m}^3$, de los cuales el 2% corresponde al agente tensoactivo y el restante 98% a agua. Por lo que el volumen de surfactante = $38,484.6 \text{ m}^3 \times 0.02 = 769.7 \text{ m}^3$ y el de agua = $38,489.6 \text{ m}^3 - 769.7 \text{ m}^3 = 37,714.91 \text{ m}^3$, del cual se va a recircular el 75% = $28,863.45 \text{ m}^3$. (GWRTAC, 1998a).

Cantidad de material contaminado a disponer

De acuerdo a los valores obtenidos, se tiene un volumen total 538.42 toneladas y si se alcanza una remoción promedio del 75%, se tienen 403.815 toneladas de material contaminante (HTPs), las cuales se van a concentrar en un volumen de $9,621.2 \text{ m}^3$ de agua y surfactante.



Si tomamos la densidad de la mezcla de agua + surfactante =1, se tiene que la concentración del líquido a tratar es de 41,971.4 mg/lit como HTPs.

En la tabla 6.2 se muestran los principales valores obtenidos para realizar la limpieza con esta técnica de restauración.

Tabla 6.2 Resumen de las características de los sitios a sanear con la técnica de lavado de suelo *in situ* (TEXAPÓN N-5 al 2%)

SITIO	ÁREA (m ²)	VOLUMEN A TRATAR (m ³)	HTPs INICIALES (mg/kg)	VOLUMEN DE SURFACTANTE A UTILIZAR (AL 2%) (m ³)	VOLUMEN DE AGUA A UTILIZAR (m ³)	VOLUMEN DE SURFACTANTE + AGUA A TRATAR O DISPONER (m ³)
QUEMADOR ESTABILIZADO	7,085	2,800	28,000	235.2	11,524.8	2,940
		376	13,000	31.6	1,547.6	394.8
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS	7,433	800	82,000	67.2	3,292.8	840
LAGUNA DE OXIDACIÓN	22,263	1,807	83,000	151.8	7,437.6	1,897.4
PRESA PROVISIONAL	6,730	3,380	20,000	283.9	13,912.1	3,549
TOTALES	43,511	9,163	45,200	769.7	37,714.9	9,621.2

Estabilización con cal

De acuerdo a los datos expuestos en la tabla 6.1, el volumen a tratar por medio de la técnica de estabilización con cal es 15,225 m³, con una concentración media de HTPs de 48,083 mg/kg, en un área de 9,324 m².

La densidad media de la arcilla es de 1,700 kg/m³ (Freeze and Cherry,1979).

Y como: $\delta = \frac{m}{V}$, entonces; $m = \delta \times V = 1,700 \text{ kg} / \text{m}^3 \times 15,225 \text{ m}^3$

Con lo cual tenemos 25,882.5 toneladas de material contaminado.



Además, considerando la concentración promedio de hidrocarburos totales de 48.083 g/kg, se tienen un total de 1,244.5 toneladas de Hidrocarburos Totales del Petróleo.

Como la dosis óptima obtenida de cal a utilizar es la misma, por lo tanto se requieren 25,882.5 toneladas de cal.

La forma sugerida para aplicar la técnica se muestra en la figura 6.2.

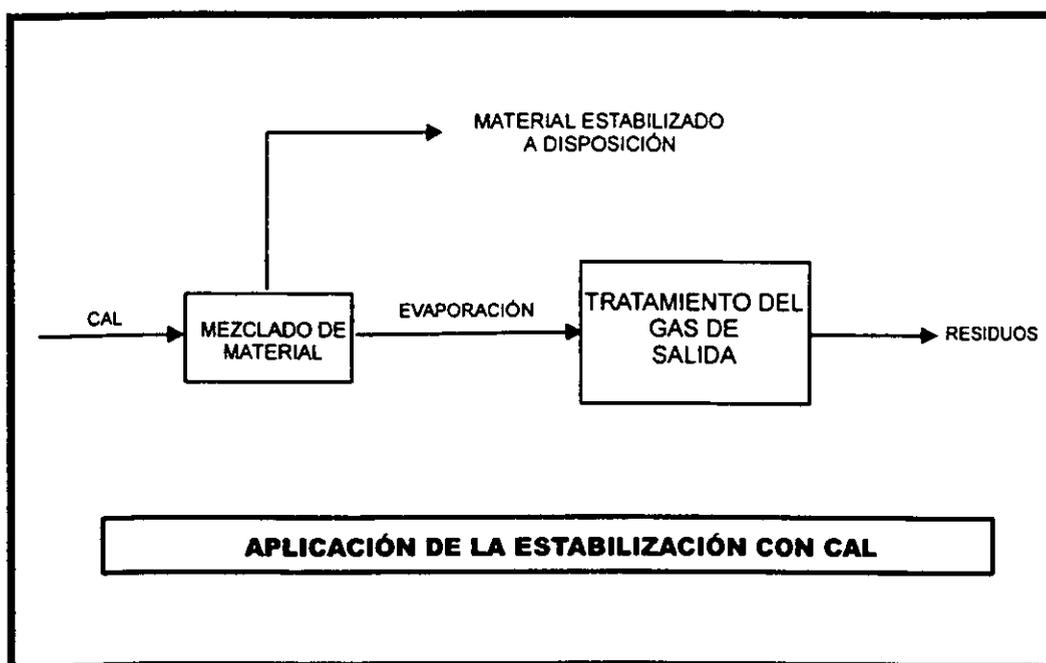


Fig. 6.2. Diagrama que muestra la forma sugerida para aplicar la estabilización del suelo con cal.

De los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio realizadas, se tiene que el promedio de remoción de HTPs alcanzado es del 67% el cuál en su gran mayoría es evaporado por la reacción exotérmica que se lleva a cabo. Por lo que la concentración del gas de salida a tratar es de $1,244.5 \times 0.67 = 833.8$ toneladas.

La concentración final del suelo tratado es de 15.86 g/kg, la cual es alta pero al realizar las pruebas de lixiviación se observó que este material no tiene peligro de lixiviar ya que se encuentra totalmente estabilizado.



En la tabla 6.3 se muestran los valores obtenidos para lograr la restauración con esta técnica.

Tabla 6.3 Resumen de las características de los sitios a sanear con la técnica de estabilización con cal (50%-50%)

SITIO	ÁREA (m ²)	VOLUMEN A TRATAR (m ³)	HTPs INICIALES (mg/kg)	VOLUMEN DE CAL A UTILIZAR(m ³)	VOLUMEN DE SUELO TRATADO (m ³)
FOSA DE QUEMA	948	167	6,700	167	334
POZO MICO PRESA A	5,892	2,600	53,000	2,600	5,200
		2,800	90,000	2,800	5,600
		8,660	25,000	8,660	17,320
POZO MICO PRESA B	1,900	900	56,000	900	1,800
POZO MICO PRESA C	584	98	57,800	98	196
TOTALES	9,324	15,225	48,083	15,225	30,450

Biorrestauración

En esta técnica de restauración es imposible realizar un balance de masas en este momento, ya que este depende de varios factores que van a variar de acuerdo al tipo de técnica empleada por la compañía encargada de aplicarla.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan las conclusiones y recomendaciones para las tecnologías a aplicar en cada uno de los sitios estudiados, considerando que los niveles de limpieza a alcanzar después de aplicar las técnicas de restauración son de 2, 000 mg/kg para HTPs de acuerdo con los criterios interinos publicados por PROFEPA.

7.1 Conclusiones

Lavado con surfactantes

Este proceso tuvo una buena eficiencia de remoción en la mayoría de los lugares que corresponden a las zonas de estudio, los sitios que presentaron mejores resultados en suelo fueron: El Pozo Mico en su parte superficial (97%) para el primer surfactante (DEHYDOL LT6), mientras que para el segundo agente tensoactivo (TEXAPÓN N-5), el promedio de remoción en los dos sitios probados fue de casi el 70% (Entre presa B y C y Quemador Estabilizado).

Los resultados obtenidos del cajón con suelo contaminado con restos de hidrocarburos de la Refinería de Tula, Hidalgo, el cuál fue lavado con el segundo surfactante, muestran que la remoción fue muy eficiente en un tiempo muy corto de aplicación (80%). Mientras más transcurre este, mayor es la adsorción del contaminante por el suelo y en consecuencia el lavado es menos eficiente.

Se demostró que, mientras el suelo es más arenoso, mayor es la factibilidad de remoción del contaminante por medio del método de lavado con surfactantes. Además, se comprobó que el segundo agente tensoactivo (TEXAPÓN N-5), resultó ser más eficiente que el primero (DEHYDOL LT6) en más del 30%.

Cabe señalar que los tiempos de aplicación de esta técnica van a diferir ya que las concentraciones de HTPs en los sitios dónde se recomienda aplicar esta técnica no son las mismas. Además, como se mencionó en el capítulo 3, en algunos lugares se considera



necesario aplicar otra técnica de restauración como complemento para llegar a los niveles de contaminación máximos permitidos por la legislación.

El experimento más exitoso correspondió al cajón con suelo contaminado con hidrocarburos de la Refinería de Tula debido a que el tiempo de contacto del suelo con los hidrocarburos fue menor que el de Tabasco probado previamente, esto fue debido a un mayor tiempo de adsorción del contaminante y en consecuencia, una mayor dificultad para la desorción con el lavado de suelo.

Estabilización con cal

En las once pruebas de estabilización con cal que se realizaron, la remoción de hidrocarburos varió del 33 al 85%, resultando más efectiva en los lugares dónde el suelo estaba formado principalmente por arena fina y arcilla. Sin embargo, al aumentar el contenido de esta última en el suelo, la cantidad de cal utilizada para estabilizar aumentó en la misma proporción.

La relación suelo-cal en que se obtuvieron mejores resultados fue del 50%-50% que resulta una cantidad muy elevada de cal y por lo tanto muy costosa.

La concentración final del suelo tratado es mayor a 2,000 mg/kg como HTPs que es la que establece la legislación; sin embargo, al realizar las pruebas de lixiviación se observó que este material no lixivía ya que se encuentra totalmente estabilizado.

Biorrestauración

Bajo condiciones ideales, la biorrestauración fue muy efectiva para casi todos los sitios contaminados (mayor al 70%) a excepción del Pozo Mico (31%), esto debido a que se trata de suelo arcilloso con un alto contenido de hidrocarburos.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el laboratorio, se puede señalar que esta técnica es muy eficiente para cuatro de las seis zonas contaminadas. Una de las restricciones se presenta en los lugares con alta concentración de HTPs (mayor a 50,000 ppm), en este caso se debe utilizar otro método de restauración previo para que ésta sea efectiva.

Los resultados obtenidos seguramente van a variar de acuerdo con la empresa y método de biorrestauración utilizado, por lo que estos valores no se deben de considerar constantes. Por otra parte, el costo de la biorrestauración es muy elevado con la técnica que utilizó la empresa **MicroBac**.



7.2 Recomendaciones

En la tabla 7.1 se presentan los volúmenes a tratar y las actividades recomendadas para obtener una limpieza efectiva en la zona de estudio.

Tabla 7.1 Tecnologías de restauración propuestas para cada zona

SITIO	VOLUMEN A TRATAR (m ³)*	CONCENTRACIÓN (mg/kg)*	PROFUNDIDAD (m)*	TECNOLOGÍA PROPUESTA
FOSA DE QUEMA	167	6,700	1.00 A 1.25	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
	501	133,000	1.25 A 2.00	EXCAVACIÓN E INCINERACIÓN EN CEMENTERA
QUEMADOR ESTABILIZADO	2,800	28,000	2.00 A 3.00	LAVADO DE SUELO
	2,500	116,000	SUPERIOR A 3.00	EXCAVACIÓN E INCINERACIÓN EN CEMENTERA
	376	13,000	SUPERIOR A 3.00	LAVADO DE SUELO O BIORRESTAURACIÓN
ÁREA FRENTE A COMPRESORAS	1,057	40,000	1.00 A 2.00	BIORRESTAURACIÓN
	800	82,000	2.00 A 3.00	LAVADO DE SUELO
LAGUNA DE OXIDACIÓN	1,807	83,000	1.50 A 2.00	LAVADO DE SUELO O BIORRESTAURACIÓN
	10,215	6,500	2.00 A 2.50	ATENUACIÓN NATURAL
PRESA PROVISIONAL	3,380	20,000	2.00 A 2.50	LAVADO DE SUELO O BIORRESTAURACIÓN
POZO MICO:				
PRESA A	2,600	53,000	1.00 A 2.00	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
	2,800	90,000	SUPERIOR A 2.0 m	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
	8,660	25,000	1.50 A 2.70	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
PRESA B	100	>500,000	SUPERIOR A 0.25	EXCAVACIÓN E INCINERACIÓN
	900	56,000	SUPERIOR A 1.00	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
PRESA C	98	57,800	SUPERIOR A 1.00	EXCAVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN
	244	7,600	SUPERIOR A 1.50	ATENUACIÓN NATURAL
TOTAL	39,015			

* Datos proporcionados por el IMP

De la tabla 7.1 se observa que el volumen a tratar es de 39,015 m³ contaminados



En los sitios denominados como Fosa de Quema y Quemador Estabilizado, existen horizontes de hidrocarburos que presentan concentraciones superiores a 100,000 mg/kg, es este caso se recomienda remover estos estratos y transportarlos a una cementera para su incineración.

Se sugiere realizar pruebas de estabilización con otro tipo de agente estabilizante para así tener otros parámetros de comparación con este tipo de técnica.

En unas zonas del área de la Laguna de Oxidación y Presa Provisional, donde la concentración de hidrocarburos es menor a los 8,000 mg/kg se recomienda la atenuación natural con un monitoreo anual.

En la tabla 7.2 se presenta la secuencia de actividades sugeridas para obtener una limpieza efectiva en la zona de estudio.

Tabla 7.2 Secuencia de actividades propuestas para cada una de las técnicas a aplicar*

SURFACTANTES	CAL	BIORRESTAURACIÓN	INCINERACIÓN
COMPRA DE MATERIAL	COMPRA DE MATERIAL Y TRANSPORTE	CONSTRUCCIÓN DE LA PLANILLA	EXCAVACIÓN
ELABORACIÓN DE POZOS Y ZANJAS	EXCAVACIÓN	EXCAVACIÓN	COLOCACIÓN DEL SUELO EN CONTENEDORES
INSTALACIÓN DE EQUIPO	MEZCLADO	MEZCLADO E INÓCULO DE ALGÚN NUTRIENTE	TRANSPORTE AL SITIO DE INCINERACIÓN
OPERACIÓN DE EQUIPO	ANÁLISIS	ANÁLISIS	INCINERACIÓN
BOMBEO Y TRATAMIENTO DEL SURFACTANTE	TRANSPORTE A UN RELLENO SANITARIO	REFORESTACIÓN	REFORESTACIÓN
ANÁLISIS	REFORESTACIÓN		

*Iturbe et al, 1998a

El costo mínimo total calculado para tener un saneamiento adecuado en la zona de estudio en 1999 fue de aproximadamente \$65,000,000.00.

REFERENCIAS

- AATDF (Advanced Applied Technology Development Facility).(1997). **Technology practices manual for surfactants and cosolvents**. Internet home page <http://clu-in.gov/aatdf/toc.htm>
- ASTM (American Society for Testing and Material). (1996). **Cleanup criteria for contaminated soil and groundwater**. Edited by Buonicore, Anthony. U.S.A.
- Baird and Zublema. (1998). **Using wetting agents (nonionic surfactants) on soil**. Internet home page <http://ces.soil.ncsu.edu/soilscience/publications/soilfacts>
- Batstone, R.; Smith, J. and Wilson, D. (1989). **The safe disposal of hazardous wastes. The special needs and problems of developing countries**. World Bank technical Paper No. 93. Vol. II, p.1-30.
- Chemistry New Zealand. (1998a). **Detergent chemistry introduction**. Internet home page <http://www.chemistry.co.nz/introduction.htm>
- Chemistry, New Zealand.(1998b). **Detergent classification**. Internet home page http://www.chemistry.co.nz/detergent_class.htm
- DFO. (1998). **Description and propierties of PAHs**. <http://www.qc.dfo.ca/iml/en/env/bilans/hap/hap01.htm>.
- Flathman, Paul; Jerger, Douglas and Eaber, Jurgen H. (1994). **Biorrmediation Field Experience**. Ed. Lewis Publishers. U.S.A.
- Freeze, Allan and Cherry John. (1979). **Groundwater**. Ed. Prentice-Hall. UK.
- García, E.. (1988). **Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen**. Ed. Offset Larios. México, D.F.



- GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center).(1996). **Surfactants/Cosolvents**. Technology Evaluation Report. Prepared by Chad T. Jafvert. U.S.A.
- GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). (1997a). **In situ Flushing**. Technology Overview Report. Prepared by Roote, Diane. U.S.A
- GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). (1997b). **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater**. Technology Evaluation Report. Prepared by Cynthia R. E. and David A. D. U.S.A.
- GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). (1998a). **In situ Flushing**.. Technology Status Report. Prepared by Roote, Diane. U.S.A
- GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). (1998b). **Technologies for dense nonaqueous phase liquid source zone remediation**. Technology Status Report. Prepared by Fountain, John C. U.S.A
- GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). (1998c). **In situ Bioremediation**. Technology Overview Report. Prepared by Van Cauwenberghe, Lisbeth and Roote, Diane. U.S.A
- Hill, E.A. (1998). **Surfactants**. Internet home page http://clean.rti.org/sf_gen.htm
- Hsu, D. (1998). **Introduction, types of surfactants. Micellization** Internet home page <http://www.geocities.com/capecanaveral/3521/page1.htm>
- INEGI. (1981a). **Carta Topográfica E15-5 (Frontera)**, escala 1:250 000. México.
- INEGI. (1981b). **Carta Geológica E15-5 (Frontera)**, escala 1:250 000. México.
- INEGI. (1981c). **Carta hidrológica de Aguas Subterráneas E15-5 (Frontera)**, escala 1:250 000. México.



- INEGI. (1981d). **Carta hidrológica de Aguas Superficiales E15-5 (Frontera)**, escala 1:250 000. México.
- INEGI. (1998). **Cuaderno estadístico municipal Paraíso estado de Tabasco**. Aguascalientes, México.
- Iturbe, A. R.; Flores, T.C.; Flores, S. R.; Rodríguez, R. R. D. y Chavez, L.C. (1998a). **Elaboración del protocolo de pruebas para la selección de las tecnologías óptimas de restauración de suelos contaminados en la Terminal de PEMEX en Dos Bocas, Tabasco**. Proyecto del Instituto de Ingeniería. UNAM. No.8340. México.
- Iturbe, A. R.; Castro, R. A.; e Madrigal, M. I. (1998b). **Técnicas de rehabilitación de suelos y acuíferos**. Series del Instituto de Ingeniería. UNAM. No.612. México.
- Iturbe, A. R.; G. I. Navarro. (1997). **Lineamientos para la evaluación y saneamiento de sitios contaminados por hidrocarburos en México**. Seminario Internacional sobre restauración de sitios contaminados. INE-SEMARNAP, México.
- Klumpp, Erwin; Ohann, and Schwuger. (1997). **Physicochemical Interactions of surfactants and contaminats in soil in Detergentes in the enviroment**. Pp. 39-64. Edited by Milan Johan Chwuger. U.S.A.
- LaGrega, D.M.; Buckingham, L.P. and Evans, C. J. (1998). **Gestión de Residuos Tóxicos**. Ed. McGraw-Hill. Barcelona, España, pp. 641-648.
- Madrigal, M. I. (1998). **Alternativas para la rehabilitación de sitios contaminados con hidrocarburos en México**. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería-DEPFI, UNAM. México. pag. 196.
- Montgomery, J. (1991). **Diseño y análisis de experimentos**. Grupo Editorial Iberoamérica,. México, D.F.
- Oppelt, T. (1988). **A profile of hazardous waste thermal destruction facilities; Performance and prospects**, en: Harry, M. Freeman. Incinerating hazardous wastes. Technomic Publishing Company, p.3. U.S.A.



- Poon, C. S.; Peters, C. J. and Perry, R. (1983). **Youlth of stabilization processes in the control of toxic wastes.** Effluent and Water Treatment Journal, Vol. 23. No. 11. U.S.A.
- Porter, M.R. (1991). **Handbook of Surfactants.** Ed. Blackie, Glasgow and London. England.
- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (1998). **Criterios interinos de restauración de suelos contaminados con hidrocarburos.** Internet home page <http://www.profepa.gob.mx>.
- Rosas, J.J y M.N. Rodríguez. (1997). **Gasolinas.** Internet home page <http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprdr11.htm>.
- Sabatini, D; et al. (1997). **Design of a surfactant remediation field demostrattion based on laboratory and modeling studies.** Ground Water. Vol 35, #6. pp. 954-963.
- Saval, S. (1995). **Biorremediacion de suelos contaminados, en: PEMEX: Ambiente y energía. Los retos del futuro.** UNAM/PEMEX, México.pp:
- Scalzi, M. (1998). **Bioremediation can produce predictable reproducible results.** Internet home page <http://www.sggcleanup.com/bio/biorem.html>
- Shiau, Bor-Jier; Sabatini, D.A. and Harwell J.H. (1994). **Solubilization and microemulsification of clorinated solvents using direct food additive (eobile) surfactants..** Ground-Water. Vol. 32 No.4 pp.561-569
- Shuthersan, S. S. (1997). **Remediation engineering (design concepts)..** Ed. Lewis Publishers. U.S.A. pp.362.
- Spiegel, M. R. (1985). **Probabilidad y Estadística.** Serie Schaumm. México, D.F.
- Tanal, V. (1995). **Lime stabilization and disposal of contaminated dredge harbor sediments.** In Geoenviroment 2000 volume 2. New Orleans, Lousiana. U.S.A. pp 1381-1395.



- TNRCC, Laboratory (1998). **Method for Total Petroleum Hydrocarbons**. TNRCC method 1005. U.S.A.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1996a). **Guía del ciudadano. Enjuague del suelo in situ**. Internet home page: <http://clu-in/citguide/spanflus.htm>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), (1996b). **Guía del ciudadano. Medidas Biocorrectivas**. Internet home page: <http://clu-in/citguide/spanbio.htm>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), (1999). **Hazardous waste clean up information. Data base**. Internet home page: <http://clu-in.com>
- Van Eyk, (1997). **Petroleum Bioventing**. Ed. A.A. Balkema. Rotterdam, Holland.