

01177

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

14



FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

APLICACIÓN DE SURFACTANTES EN SUELOS CONTAMINADOS
CON HIDROCARBUROS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

P R E S E N T A:
ING. JOSÉ LUIS ORANTES GÓMEZ

DIRECTORA: DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

abril de 2002



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.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y el Instituto de Ingeniería de la UNAM por el apoyo financiero otorgado durante mis estudios de posgrado.

A los miembros del jurado por sus comentarios y sugerencias para la realización de este trabajo.

A la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM, especialmente al Grupo de Saneamiento de Suelos y Acuíferos, por compartir sus experiencias conmigo.

ÍNDICE	
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	v
ANEXOS	vi
NOMENCLATURA	vii
RESUMEN	ix
I INTRODUCCIÓN	1
I.1 <i>Introducción</i>	2
I.2 <i>Justificación</i>	5
II OBJETIVOS	7
II.1 <i>Objetivo general</i>	8
II.2 <i>Objetivos específicos</i>	8
II.3 <i>Alcances</i>	9
III MARCO TEÓRICO	10
III.1 <i>Marco legal de la contaminación de suelos con hidrocarburos</i>	11
III.2 <i>Descripción de la tecnología</i>	14
III.2.1 <i>Aplicación de surfactantes en suelos contaminados</i>	16
III.2.2 <i>Situación actual de la tecnología</i>	19
III.2.2.1 <i>Experiencias con lavado de suelo</i>	19
III.3 <i>Características de los suelos adecuadas para la aplicación de surfactantes</i>	22
III.4 <i>Generalidades de los hidrocarburos</i>	24
III.5 <i>Surfactantes</i>	30
III.5.1 <i>Propiedades y estructuras de los surfactantes</i>	30
III.5.1.1 <i>Formación de micelas</i>	33
III.5.1.2 <i>Degradación y toxicidad de los surfactantes</i>	40
III.6 <i>Adsorción</i>	42
III.6.1 <i>Isotermas de adsorción</i>	43

IV MÉTODOS EXPERIMENTALES	47
IV.1 Pruebas para la selección de surfactantes	49
IV.1.1 Determinación de la Concentración Micelar Crítica de tres surfactantes	49
IV.1.2 Evaluación de las eficiencias de remoción de HTP del suelo con tres surfactantes en suelo arenoso de refinería	50
IV.2 Pruebas para evaluar el efecto del proceso de adsorción	53
IV.2.1 Adsorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos	53
IV.2.2 Desorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos mediante soluciones surfactantes	57
IV.3 Modelos experimentales	57
IV.3.1 Cajones experimentales	58
IV.3.1.1 Pruebas con suelo arenoso contaminado artificialmente	58
IV.3.1.2 Pruebas con suelo arenoso contaminado de refinería	60
IV.4 Técnicas analíticas	
IV.4.1 Características físicas y químicas del suelo	60
IV.4.2 Método de extracción de HTP del suelo	63
IV.4.3 Determinación de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	63
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
V.1 Pruebas para la selección de surfactantes	65
V.1.1 Determinación de la Concentración Micelar Crítica de tres surfactantes	65
V.1.2 Evaluación de las eficiencias de remoción de HTP del suelo con tres surfactantes en suelo arenoso de refinería	67
V.2 Pruebas para evaluar el efecto del proceso de adsorción	72
V.2.1 Adsorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos	72
V.2.1.1 Determinación de los coeficientes de distribución y factores de retardo para los dos tipos de suelos	73
V.2.2 Desorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos mediante soluciones surfactantes	78

V.3 Interpretación de la efectividad del tratamiento en los modelos experimentales	79
V.3.1 Cajones experimentales	79
V.3.1.1 Pruebas con suelo arenoso contaminado artificialmente	79
V.3.1.2 Pruebas con suelo arenoso contaminado de refinería	82
VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	86
VI.1 Conclusiones	87
VI.2 Recomendaciones	90
VII BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXO I	101
ANEXO II	105

ÍNDICE DE FIGURAS

1	Molécula representativa del surfactante aniónico lauril sulfato de sodio	31
2	Variación de las propiedades físicas de los surfactantes	35
3	Representación esquemática de la determinación de la CMC	37
4	Esquema experimental para la evaluación de las eficiencias de remoción de HTP con tres surfactantes	52
5	Esquema experimental para la construcción de las isotermas de adsorción en dos tipos de suelos	56
6	Esquema experimental del proceso de lavado de suelo	59
7	Concentración Micelar Crítica de los tres surfactantes utilizados	65
8	Eficiencias de remoción de HTP con tres tipos de surfactantes utilizados	70
9	Dosis de surfactante aplicados en el lavado de suelos	71
10	Isoterma lineal de adsorción de diesel en suelo arenoso	74
11	Isoterma lineal de adsorción de diesel en suelo arcilloso	75
12a	Análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en suelo del cajón D	81
12b	Análisis de Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP) en suelo del cajón M	82
13	Análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo del cajón con suelo de refinería	84
14	Análisis de la concentración de surfactante del cajón con suelo de refinería	85

ÍNDICE DE TABLAS

1	Criterios de concentración del contaminante de acuerdo al uso de suelo	13
2	Caracterización fisicoquímica de productos del petróleo	26
3	Especificaciones de la gasolina reformulada	27
4	Especificaciones del diesel	28
5	Valores de la concentración micelar crítica de algunos surfactantes típicos en solución acuosa	34
6	Propiedades de los surfactantes utilizados	49
7	Parámetros fisicoquímicos de los suelos utilizados	54
8	Condiciones de operación para las isotermas de adsorción	55
9	Eficiencias de remoción de los surfactantes utilizados	67
10	Resultados de adsorción de diesel en suelo 1 (arenoso)	72
11	Resultados de adsorción de diesel en suelo 2 (arcilloso)	73
12	Factores de retardo de los tipos de suelos	76
13	Concentración desorbida de diesel en suelo 1 después del lavado	78
14	Concentración desorbida de diesel en suelo 2 después del lavado	79
15	Resultados obtenidos de HTP en el suelo de los cajones D y M	80
16	Resultados obtenidos de HTP en el suelo de refinería	83

ANEXO I

A.I.1	CMC para el surfactante aniónico lauril eter sulfato de sodio (Texapón No. 5)	102
A.I.2	CMC para el surfactante no iónico nonilfenol polioxietileno (Surfacpol 906)	103
A.I.3	CMC para el surfactante no iónico monooleato de sorbitán polioxietilénico (Canarcel TW 80)	104

ANEXO II

A.II.1	Perfil cromatográfico de HTP del suelo inicial (20,000 ppm)	106
A.II.2	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No 5 (0.5 CMC)	106
A.II.3	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (0.5 CMC)	107
A.II.4	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfacpol 906 (0.5 CMC)	107
A.II.5	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No 5 (50 CMC)	108
A.II.6	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (50 CMC)	108
A.II.7	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfacpol 906 (50 CMC)	109
A.II.8	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No 5 (100 CMC)	109
A.II.9	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (100 CMC)	110
A.II.10	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfacpol 906 (100 CMC)	110
A.II.11	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No 5 (300 CMC)	111
A.II.12	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (300 CMC)	111
A.II.13	Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfacpol 906 (300 CMC)	112

NOMENCLATURA

ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
BHL	Balance Hidrofílico Lipofílico
CEE	Comunidad Económica Europea
CMC	Concentración Micelar Crítica del surfactante en solución (mg L ⁻¹ ó mM)
Co	Concentración inicial de la muestra de suelo (mg g ⁻¹)
Cs	Concentración adsorbida por el suelo (mg g ⁻¹)
Cw	Concentración de equilibrio del compuesto en la fase líquida (mg L ⁻¹)
DDB	Dodecil benceno
DDBSA	Ácido sulfónico dodecil benceno
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental)
foc	Fracción de carbono orgánico
HPA	Hidrocarburos poliaromáticos
HTP	Hidrocarburos Totales de Petróleo
IEC	International Equipment Company
In Situ	En el lugar
Kd	Coefficiente de distribución ó constante de adsorción de Freundlich (ml g ⁻¹)
LGEEPA	Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
meq	miliequivalentes
MO	Materia orgánica
n	Exponente de Freundlich
OECD	Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo
PCB	Bifenilos policlorados
POE	Polioxietilénico
PROFEPA	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
ppm	Partes por millón
PVC	Policloruro de Vinilo (por sus siglas en inglés)

NOMENCLATURA (Continuación)

r^2	Coefficiente de determinación de ajuste de regresión lineal
R	Radio medio del anillo del tensiómetro
R	Factor de retardo
rpm	Revoluciones por minuto
SAAM	Sustancias Activas al Azul de Metileno
SACT	Sustancias Activas al Tiocianato de Cobalto
SM	Arena limosa
SW	Arena bien graduada
SUCS	Sistema Unificado de Clasificación de Suelos
T	Temperatura (°C)
V	Volumen de la solución (L)
W	Masa del suelo (g)
W_w	Peso del suelo húmedo (g)
W_o	Peso del suelo seco (g)
θ_c	Tiempo de centrifugado (min)
θ_x	Tiempo de agitación (hrs)
γ	Tensión superficial (din cm ⁻¹)
η	Porosidad
v	Promedio de la velocidad lineal del agua subterránea (m d ⁻¹)
v_c	Velocidad de la masa del contaminante retardado (m d ⁻¹)
θ_w	Contenido de humedad (%)
ρ_b	Densidad aparente de la muestra de suelo (g cm ⁻³)
ρ_s	Densidad real de la muestra de suelo (g cm ⁻³)

RESUMEN

En México, las actividades propias de la industria petrolera y el incremento en el uso del petróleo como fuente de energía, ha ocasionado el deterioro progresivo de la calidad del medio ambiente, al contaminar grandes extensiones de suelo y aguas.

Entre las alternativas que existen para la limpieza de suelos contaminados con hidrocarburos, el lavado de suelos con surfactantes es una opción muy atractiva por tener un gran potencial para remover rápidamente los contaminantes. El objetivo de esta investigación fue evaluar la técnica de lavado de suelos, utilizando surfactantes aniónicos y no iónicos en suelos arenosos y arcillosos artificialmente contaminados con hidrocarburos, además de un suelo contaminado, proveniente de una refinería.

Estos estudios consistieron en la realización de pruebas para la selección de los surfactantes empleados en los procesos de lavado, mediante la obtención de la concentración micelar crítica (CMC) y determinar la eficiencia a diferentes concentraciones de la solución surfactante para remover los hidrocarburos totales del petróleo. Dichas pruebas se realizaron en viales de 40 ml y cajones experimentales en dos tipos de suelos. Además, se determinó el coeficiente de adsorción del diesel (K_d) para el suelo arenoso con un valor de $K_d = 0.5 \text{ ml g}^{-1}$ y para el suelo arcilloso, se obtuvo un valor de $K_d = 1.4 \text{ ml g}^{-1}$ y el factor de retardo (R) fue de 2.9 para el suelo arcilloso y de 2.6 para el suelo arenoso. La adsorción del contaminante fue mayor en el suelo arcilloso, en comparación a la observada en el suelo arenoso. Los surfactantes no iónicos presentaron una CMC más baja y una mejor eficiencia de remoción.

El lavado de suelos con surfactantes mostró ser una buena técnica para remover los contaminantes, alcanzando una eficiencia de remoción mayor al 90 %. Sin embargo existe una limitación del proceso de lavado en la desorción de los contaminantes del suelo, quizá atribuible a una desorción selectiva. La naturaleza del suelo, el surfactante utilizado y el tipo de contaminante, son los factores fundamentales a considerarse en los estudios de lavado de suelos.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I INTRODUCCIÓN

I 1 Introducción.

Históricamente la humanidad ha utilizado el suelo como receptor de residuos ya que las formas tradicionales de deshacerse de éstos, no llegaban a superar la capacidad de asimilación del suelo, sin provocar efectos desfavorables para el ambiente; sin embargo, los cambios operados en la sociedad actual han provocado un aumento considerable de los tipos de residuos, su cantidad y peligrosidad, de forma tal, que resulta ineficaz la práctica tradicional de disponerlos o de incorporarlos al suelo de manera incontrolada, superando su capacidad de asimilación y de depuración natural. Los problemas de salud pública, la optimización de los usos del suelo y de calidad ambiental, obligan a buscar soluciones satisfactorias para el manejo y eliminación de residuos. La contaminación constituye uno de los aspectos más importantes en la degradación de los suelos, ya que afecta su capacidad para desarrollar una serie de funciones, tales como la de actuar como filtro regulador durante la recarga de acuíferos y protección de éstos, como medio para la producción de alimentos agrícolas y pecuarios, como productor de recursos forestales, además, es donde se llevan a cabo los ciclos biológicos, biogeoquímicos y constituye un hábitat biológico y reserva para la preservación de especies.

Actualmente los casos de contaminación del suelo se han incrementado de manera importante

en muchas partes del mundo, esto se debe en la mayoría de los casos, al manejo inadecuado de residuos y procesos industriales, en donde no se cuenta con un control estricto para su disposición y descargan sus productos contaminantes sobre el suelo y las aguas.

La tendencia antropocéntrica de conceptualizar al ambiente como todo lo que rodea al ser humano sin incluirlo en el mismo, ha inducido a aprovechar los recursos naturales de manera no sostenible y, a utilizar métodos de producción con satisfactores poco eficientes debido a que generan una enorme cantidad de materias primas subutilizadas, que al no poder reingresarlas a su sistema de origen, se convierten en residuos. El problema adquiere mayor dimensión debido a que, casi por regla general, no existen otros procesos en los que estos residuos puedan ser reutilizados o económicamente no es competitiva. Además, los desechos representan en sí un precio negativo ya que hay que pagar por tratarlos o disponerlos en algún sitio autorizado para tal fin (*Cancino et al., 1998*).

Los sitios en los que por lo general se disponen los residuos de origen industrial son terrenos inapropiados como patios traseros de las industrias, lo que origina contaminación del suelo. Asimismo, se presentan en muchos sitios fugas en tuberías, ductos, tanques y contenedores subterráneos; o bien, derrames accidentales de sustancias químicas desde su extracción hasta su transporte. También se presenta contaminación por aguas residuales descargadas sin un tratamiento previo, por fugas de alcantarillado, por lixiviación en rellenos sanitarios y tiraderos a cielo abierto. Todo esto limita el uso del suelo de acuerdo con los fines destinados.

Dentro de los contaminantes que frecuentemente se encuentran en el suelo, están los hidrocarburos provenientes de la industria del petróleo, debido a fugas y derrames que ocurren durante las operaciones de; extracción, refinación, transferencia y comercialización de estos productos. Generalmente los productos de este tipo que causan contaminación son el petróleo, combustóleo, gasolina, diesel y turbosina. Estos, presentan características químicas distintas, ya que las cadenas de los hidrocarburos que los constituyen pueden ser cortas como el caso de la gasolina o largas o muy ramificadas, lo cual dificulta su remoción del suelo. Particularmente

en México¹, se presentan graves problemas de contaminación en suelos debido a que ha sido un país productor de petróleo desde hace más de 60 años y los efectos de las actividades petroleras realizadas durante ese tiempo, han traído consigo la contaminación de un gran número y diversidad de nichos ecológicos durante décadas, al no considerarse la repercusión que causarían el manejo y desecho de los hidrocarburos al infiltrarse en el subsuelo.

Los principales problemas de contaminación de suelos y acuíferos en México, son los ocasionados por derrames de hidrocarburos como: petróleo crudo, combustóleo, gasóleo, gasolina, diesel, turbosina, lodos aceitosos y aceites lubricantes gastados, entre otros. Cada uno de estos productos tiene su propia complejidad química, y la situación se torna aún más compleja cuando los contaminantes se presentan en forma de mezcla o se encuentran intemperizados. En general, los hidrocarburos tienen menor densidad que el agua, por lo que tienden a flotar cuando están en contacto con ésta (*Kostecki y Calabrese, 1992, Saval, 2000*)

Las actividades propias de la industria petrolera conllevan efectos ambientales indeseables a lo largo de la producción, el procesamiento, el almacenamiento y la distribución de hidrocarburos y productos petroquímicos. Estos efectos se manifiestan como emisiones al aire, descargas al agua, generación de residuos peligrosos y derrames de hidrocarburos (*PEMEX, 1999*).

Para todos los beneficios que el petróleo y sus derivados brinda a la sociedad moderna, existe un riesgo inherente en la extracción, almacenamiento temporal, transporte y uso. Es debido al manejo de hidrocarburos del petróleo que muchas industrias tienen en la actualidad una responsabilidad muy grande con respecto a los impactos ambientales sobre el suelo. Las tomas clandestinas, derrames accidentales, así como fugas en ductos, tuberías y tanques de almacenamiento de petróleo y sus derivados han impactado el ambiente causando contaminación de grandes extensiones de suelo² y el deterioro de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos (*Saval, 1997*).

¹ De acuerdo con el Centro Nacional para la Prevención de Desastres (1999), dentro de las sustancias involucradas con mayor frecuencia en accidentes, durante el período 1990-1999, la gasolina (180 casos) y el diesel (60 casos) ocuparon el 3° y 6° lugar respectivamente (*SEMARNAT, 2001*)

² La Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA, 2000), señala que aproximadamente el 11 % de los principales residuos detectados en sitios abandonados pertenecen a hidrocarburos.

1.2 Justificación

Como consecuencia del incremento en el uso del petróleo como fuente de energía y como materia prima, ha surgido en las últimas décadas el fenómeno de la contaminación ambiental, lo cual ha ocasionado el deterioro progresivo de la calidad del medio ambiente generando una amenaza a la salud, así como la extinción de gran cantidad de especies vegetales y animales. Esta situación, obliga a la sociedad de manera global para encontrar medidas efectivas que contrarresten los efectos negativos del avance tecnológico.

En México, la industria petrolera ha desarrollado desde hace varios años, programas para evaluar la contaminación del suelo y agua subterránea en sus instalaciones, así como la aplicación de técnicas para la restauración del suelo; sin embargo, aun se requiere probar muchas técnicas ya que la mayoría de las establecidas en la literatura son muy costosas y en muchos casos con bajas eficiencias.³

La limpieza de los hidrocarburos liberados al ambiente, ha sido una tarea muy difícil, muchas agencias gubernamentales y organizaciones privadas han invertido recursos financieros significativos para el desarrollo de nuevas tecnologías para su restauración. Actualmente una de las tecnologías prometedoras es el uso de surfactantes para movilizar y solubilizar los contaminantes de la superficie y del subsuelo (*Sun y Puri, 1997*).

La adición de agentes tensoactivos al suelo, recientemente se ha sugerido como una técnica innovadora para reducir la tensión interfacial y mejorar la fase de separación de los compuestos orgánicos que se encuentran adsorbidos en los suelos, facilitando su movilidad y biodisponibilidad para ser transformados por los microorganismos (*Laha y Luthy, 1992*).

³ Petróleos Mexicanos, con objeto de prevenir, controlar o remediar la contaminación ambiental que pudiera tener origen en la actividad petrolera y con el propósito de favorecer el desarrollo sustentable de esta industria, estableció un fondo para desarrollar proyectos multidisciplinarios de investigación y desarrollo en medio ambiente y seguridad que estudien de una manera integral todos estos aspectos.

West y Harwell (1992) han estudiado surfactantes por su habilidad para actuar como agentes lavadores de suelo y como facilitadores para el saneamiento del subsuelo contaminado por los hidrocarburos derramados. La utilización de surfactantes parece ser una estrategia prometedora en el saneamiento de suelos

En México, para los casos de saneamiento de suelos contaminados con hidrocarburos, la rehabilitación requiere procesos capaces de desorber contaminantes que no sólo se encuentran en altas concentraciones, sino que además han permanecido por largos períodos de tiempo debido a actividades inadecuadas que permiten su infiltración en el subsuelo. Las técnicas fisicoquímicas como el lavado de suelos con surfactantes, son opciones capaces de lograr el saneamiento de suelos contaminados con hidrocarburos

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

II OBJETIVOS

II.1 Objetivo general.

- ◆ Evaluar la aplicación de surfactantes en suelos contaminados con hidrocarburos de una refinería a nivel laboratorio

II.2 Objetivos específicos.

- ◆ Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) en solución utilizando tres surfactantes.
- ◆ Evaluar la capacidad de remoción de hidrocarburos empleando tres surfactantes
- ◆ Evaluar el efecto de la adsorción del diesel utilizando dos tipos de suelos.
- ◆ Evaluar el efecto de la desorción del diesel con el surfactante seleccionado en dos tipos de suelos.
- ◆ Evaluar la aplicación de la tecnología en modelos experimentales con dos tipos de suelos contaminados con mezcla de hidrocarburos.

II.3 Alcances

El trabajo está enfocado a evaluar la aplicación de surfactantes comerciales en suelos contaminados con hidrocarburos, con los siguientes alcances:

- ◇ Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) en solución de dos surfactantes no iónicos (Canarcel TW 80 y Surfapol 906) y un aniónico (Texapón No 5), por el método de desprendimiento del anillo.
- ◇ Evaluar la remoción de hidrocarburos con la solución surfactante aniónica y las dos soluciones no iónicas, con diferentes valores de CMC.
- ◇ Determinar la adsorción del diesel en suelos arcillosos y arenosos.
- ◇ Determinar la desorción del diesel en suelos arcillosos y arenosos, mediante la solución surfactante que obtuvo mayor porcentaje de remoción.
- ◇ Evaluar la aplicación de la tecnología en modelos experimentales utilizando suelos contaminados con hidrocarburos de la refinería Fco. I. Madero, y con suelos contaminados de manera artificial.

CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO

III MARCO TEÓRICO

III.1 Marco legal de la contaminación de suelos en México.

Por decreto constitucional, en 1988⁴ surge la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) y sus reformas en 1996⁵. Esta ley, partiendo de las bases para garantizar el derecho de toda persona a vivir en un medio ambiente adecuado para su desarrollo, salud y bienestar, considera en varios artículos la protección al suelo como recurso natural, como se menciona en el artículo 1° de esta ley, establecer las bases para: "... la preservación y, en su caso, la restauración del suelo, el agua y los demás recursos naturales, de manera que sean compatibles la obtención de beneficios económicos y las actividades de la sociedad con la preservación de los ecosistemas". Específicamente en el Título Cuarto de Protección al Ambiente del Capítulo IV de *Prevención y control de la contaminación del suelo*, en el artículo 134 establece los siguientes criterios:

"I.- Corresponde al Estado y la sociedad prevenir la contaminación del suelo"

"II.- Deben ser controlados los residuos en tanto que constituyen la principal fuente de contaminación de los suelos",

"III.- Es necesario prevenir y reducir la generación de residuos sólidos, municipales e

⁴ Publicada en el Diario Oficial de la Federación el día 28 de enero de 1988

⁵ Publicada en el Diario Oficial de la Federación el día 13 de diciembre de 1996

industriales; incorporar técnicas y procedimientos para su reuso y reciclaje, así como regular su manejo y disposición final eficientes”;

“IV.- La utilización de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas, debe ser compatible con el equilibrio de los ecosistemas y considerar sus efectos sobre la salud humana a fin de prevenir los daños que pudieran ocasionar, y”

“V.- En los suelos contaminados por la presencia de materiales o residuos peligrosos, deberán llevarse a cabo las acciones necesarias para recuperar o restablecer sus condiciones, de tal manera que puedan ser utilizados en cualquier tipo de actividad prevista por el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable”

También en el artículo 136 se establece que los residuos que se depositen o infiltren en el suelo deben cumplir ciertas condiciones para evitar la contaminación del suelo, provocar alteraciones nocivas en el proceso biológico o que perjudiquen su aprovechamiento, uso o explotación y que generen riesgos y problemas a la salud.

En este capítulo de *Prevención y control de la contaminación del suelo*, se menciona que la principal fuente de contaminación del suelo son los residuos sólidos, cuando son sólo uno de los diversos ejemplos de contaminación que existen. Como lo menciona Saval (1995), la LGEEPA no considera otros contaminantes que se derraman a consecuencia de las actividades industriales, como los residuos del procesamiento de petróleo, incluyendo combustibles y petroquímicos.

En ningún reglamento ni norma oficial mexicana se mencionan criterios para la evaluación de suelos contaminados ni para el saneamiento de los mismos. Los únicos parámetros que existen publicados se refieren a la definición de residuo peligroso y, en este caso, es aplicable solo al vertido o descarga, no al suelo mismo, dado que los suelos contaminados no pueden ser considerados como residuos (Iturbe et al, 1998)

Lo anterior refleja la carencia o falta de reglamentos y normas precisas en la problemática de los derrames de hidrocarburos en suelos. La LGEEPA no ha determinado los criterios para

evaluar los suelos y aguas subterráneas contaminadas, y tampoco se han establecido los niveles de saneamiento. Sin embargo, como una respuesta a la falta de una normatividad que estableciera los niveles de limpieza con criterios objetivos y los métodos de análisis adecuados, se creó por gestiones de la PROFEPA el "Grupo de Trabajo sobre Restauración de Sitios Contaminados con Materiales y Residuos Peligrosos" donde participaron el Instituto Nacional de Ecología; la UNAM a través del Instituto de Ingeniería, el Programa Universitario del Medio Ambiente, y la Facultad de Química; la UAM y el IPN, de donde surgieron los criterios interinos de restauración de suelos contaminados con hidrocarburos y, se hizo una clasificación con base en el uso del suelo, como se muestra a continuación en la tabla No. 1.

Cabe señalar que son sólo criterios interinos y, que hasta la fecha, ha sido común consultar también los niveles de saneamiento recomendados en referencias internacionales, por lo tanto, siguen existiendo vacíos en la legislación, al no dársele al suelo el valor que tiene como recurso natural, además que no se ha enfatizado la necesidad de sanear las zonas afectadas.

Tabla No. 1 Criterios de concentración del contaminante de acuerdo al uso de suelo

Uso del suelo	Agricultura, Forestal Recreativo de conservación	Residencial Comercial	Industrial	Método analítico
	HTP mg kg ⁻¹ (ppm)	HTP mg kg ⁻¹ (ppm)	HTP mg kg ⁻¹ (ppm)	
Gasolina	200	200	500	EPA 8015B
Benceno*	20	20	50	EPA 8240
Tolueno	40	40	100	u
Xilenos	40	40	100	8260B
Diesel	1000	1000	2000	EPA 8015B
Benzopireno*	0.08	0.08	0.80	EPA 8310, 8100 u 8270
Benzo(a)antraceno*	0.80	0.80	8.0	
Benzo(b)fluoranteno*	0.80	0.80	8.0	
Benzo(k)fluoranteno*	8.00	8.00	80.0	
Criseno*	80.0	80.0	800.0	

* Compuestos cancerígenos

Fuente: Aprobado en la III reunión del Grupo de Trabajo, 15 de abril de 1998.

III.2 Descripción de la tecnología

La aplicación de las tecnologías de rehabilitación representa un costo muy elevado y aún no se ha comprendido la idea de que es menos costoso controlar la contaminación o evitarla que limpiar. Aunque cada día se conocen más técnicas de rehabilitación, es necesario conocer en cada caso cuál o cuales pueden ser más efectivas y adecuadas según las características del subsuelo y el tipo de contaminante que se quiere limpiar. Existen tecnologías muy prometedoras que aún se encuentran en estudio y otras que, aunque pueden tener ventajas, son sumamente costosas y por ello de pocas posibilidades de aplicación. En México es importante adaptar las tecnologías existentes para que su funcionamiento sea óptimo en las condiciones específicas del sitio de aplicación (Iturbe et al., 1998).

Algunos autores presentan dos categorías para la clasificación de las tecnologías de restauración de suelos contaminados, de acuerdo con su forma de operación o aplicación, es decir, pueden ser tratamiento *in situ* donde el suelo contaminado se trata en el lugar donde se encuentra, y tratamiento fuera del sitio donde el suelo se remueve del lugar y se lleva a otra parte para su tratamiento (Rorty et al., 1992).

De acuerdo con su principio de operación se clasifican en tratamientos físicos, químicos, biológicos y térmicos (Kofi, 1996).

- Tratamiento físico Los materiales químicos presentes en los sitios contaminados se pueden tratar por medio de procesos de separación y purificación. Este tipo de técnicas generalmente no alteran la composición química de los contaminantes, solo separan o concentran los materiales tratados aprovechando las diferencias en las características físicas como densidad, presión de vapor, tamaño de partícula. Los procesos físicos rara vez se usan como la opción de tratamiento final para cualquier material contaminado. Generalmente los objetivos de la mayor parte de los tratamientos físicos consisten en separar los materiales peligrosos de los que son considerados como menos peligrosos.

- Tratamiento químico. Algunos compuestos químicos o materiales contaminados se pueden separar o transformar en menos peligrosos mediante procesos que involucran el uso de reacciones químicas, presentando un menor grado de dificultad para ser removidos del suelo y son más fácilmente tratados

- Procesos biológicos. Estos procesos consisten en el uso de microorganismos naturales o desarrollados para degradar los compuestos químicos presentes en el suelo. Estos pueden transformar materiales tóxicos en elementos no peligrosos como agua, bióxido de carbono y otros productos inocuos. Generalmente no tiene efecto sobre sustancias inorgánicas disueltas, inclusive en niveles significativos de estas sustancias llegan a inhibir la actividad biológica o aún a eliminar a los microorganismos.

- Tratamientos térmicos. Estas tecnologías emplean calor para destruir o transformar los contaminantes de interés. Estos procesos a través del control de la temperatura y del oxígeno disponible, convierten los materiales peligrosos en dióxido de carbono, agua y otros productos de combustión. La degradación térmica es aplicable a materiales contaminados que contienen concentraciones significativas de compuestos orgánicos y que pueden ser utilizados a través de los diferentes tipos de incineración

Sin embargo, debido a que en muchos casos la misma metodología se puede aplicar dentro o fuera del sitio, y a la gran cantidad de combinaciones que existen, las tecnologías más utilizadas de acuerdo con la literatura, son las siguientes:

- Flujo y lavado del suelo con soluciones surfactantes
- Extracción de vapor
- Microencapsulamiento
- Solidificación y estabilización
- Vitrificación
- Tratamiento térmico
- Extracción del agua subterránea y tratamiento (bombeo y tratamiento)
- Biorremediación

- Utilización de metales de valencia cero
- Rehabilitación electrocinética

Existen además medidas de contención con el objetivo de prevenir o reducir significativamente el tránsito de la contaminación en el suelo o agua subterránea. En general, estos métodos son desarrollados cuando existen grandes extensiones de superficies contaminadas, donde es imposible excavar y remover los contaminantes debido a un riesgo potencial o altos costos.

En años recientes, se ha puesto mucha atención al uso de tecnologías que impulsen la restauración de suelos con menor costo y en menor tiempo. Entre las alternativas que existen para la limpieza de suelos contaminados con hidrocarburos, el flujo y lavado de suelo con surfactantes se ha perfilado como una opción muy atractiva por tener un potencial para remover rápidamente una fracción de masa del contaminante. Esta tecnología puede aplicarse *in situ* o fuera del sitio contaminado, y se ha desarrollado en la industria petrolera para facilitar la recuperación de hidrocarburos, por lo general se usa en combinación con otras tecnologías de tratamiento como carbón activado, biodegradación o precipitación química, que destruyen los contaminantes o los remueven del líquido de extracción y del agua subterránea (Freeman y Harris, 1995).

III 2.1 Aplicación de surfactantes en suelos contaminados.

El potencial para aumentar la remoción de los contaminantes de un medio poroso, usando fluidos químicos es ampliamente reconocido y ha sido aplicado en reservas petroleras desde mediados de 1920. A finales de 1970 se incrementó el interés en el uso de sistemas químicos similares para mitigar el riesgo que representan los contaminantes en el subsuelo. Su uso a gran escala es limitado, principalmente en aplicaciones ambientales donde es relativamente nueva y se encuentra en la fase de demostración, por lo que es necesario evaluar su efectividad para lograr los objetivos de restauración y aplicación en un sitio dado (Lowe et al., 1999).

El lavado de suelo ha sido propuesto como una tecnología de saneamiento para suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo y otros compuestos orgánicos hidrofóbicos (Nash, 1987; Nash y Traver, 1988; Nunno et al., 1988; Esposito et al., 1989; Abdul et al., 1992; West y Harwell, 1992; Pheiffer, 1990; Sabatini et al., 1997).

El lavado de suelo con surfactantes, es un método de saneamiento o proceso de extracción que consiste en remover del suelo los contaminantes que en él se encuentran. Esta técnica consiste en agregar una solución con surfactantes a fin de que ésta limpie el suelo de dichos contaminantes. Cuando se trata de lavado de suelo *in situ*, generalmente esta solución química se mezcla en el mismo lugar y se introduce en el suelo a través de pozos de inyección verticales u horizontales o mecanismos de irrigación, de tal manera que se percole a través de la matriz del suelo y absorba los contaminantes a su paso, estos contaminantes son arrastrados verticalmente a través del suelo, hasta llegar al nivel freático para después migrar con el flujo del agua subterránea y posteriormente recuperar la mezcla del contaminante y surfactante aguas abajo, a través de pozos de extracción o mediante zanjas de recuperación y darle un tratamiento para separar el surfactante y reciclarlo hasta que se obtengan los niveles de limpieza requeridos.

Un pozo de inyección se utiliza para introducir el fluido de lavado dentro de los suelos contaminados con una profundidad y separación específicos para el sitio. Los pozos de inyección o extracción son generalmente diseñados para penetrar completamente la zona no saturada hasta llegar a la zona capilar, éstos son normalmente construidos de Policloruro de Vinilo (PVC, por sus siglas en inglés). La cantidad, ubicación y profundidad de los pozos de inyección y de extracción depende de varios factores geológicos y consideraciones técnicas. Si la profundidad de la zona no saturada es menor de 3 m y el área del sitio contaminado no es muy grande, es más recomendable utilizar un sistema horizontal de tuberías que el sistema convencional de pozos, éstos son instalados en trincheras u orificios horizontales. La superficie de la columna perforada por los pozos verticales o la de las trincheras para pozos horizontales es normalmente cubierta con una lechada de cemento y bentonita (Freeman y Harris, 1995).

Una vez que la solución ha hecho contacto con los contaminantes, se incrementa la solubilidad acuosa de éstos y se acelera la tasa de disolución en el agua subterránea; posteriormente, la solución que ya contiene al contaminante se bombea para su tratamiento en donde la solución tratada puede reciclarse al sistema. Este proceso se continúa aplicando hasta que la concentración de los contaminantes alcancen los límites permisibles. (Lowe *et al.*, 1999).

La solución de lavado remueve los contaminantes por solubilización, formación de emulsiones o por reacción química. Los procesos de lavado de suelo aceleran una o más reacciones geoquímicas que alteran la concentración del contaminante en el agua subterránea como: adsorción-desorción, oxidación-reducción, ácido-base, solución-precipitación, biodegradación.

La efectividad de los procesos de lavado de suelo fue sintetizada recientemente en una revisión crítica de tecnologías de tratamiento físico/químico para suelos y sedimentos contaminados por compuestos orgánicos (Fox, 1996). El lavado de suelos con surfactantes, puede ser utilizado en forma preliminar o simultánea a los procesos de saneamiento y es recomendable para la desorción de contaminantes tales como metales pesados e hidrocarburos, ambos en altos niveles de concentración. Los factores a tomarse en cuenta para su aplicación son la eficiencia en la recuperación, reúso y la eliminación del surfactante utilizado y adsorción de los surfactantes en el suelo.

Dependiendo de la formulación química particular, los surfactantes pueden provocar una movilización física de los contaminantes. Sin importar que el mecanismo de remoción primaria sea solubilización, movilización o una combinación de las dos. Los fluidos deben ser recuperados del subsuelo y tratados en el sitio o en otro lugar para su disposición (Lowe *et al.*, 1999)

La aplicación de la solución con surfactante es un método rápido de recuperación de contaminantes del subsuelo. La ventaja de esta tecnología comparada con ciertas tecnologías de saneamiento de suelos, es la capacidad que tiene para remover grandes cantidades del contaminante en un periodo relativamente corto. Sin embargo, pueden existir riesgos asociados

con la aplicación de esta tecnología, como el de extender la contaminación a través de una migración vertical no controlada debido a que no se recupere adecuadamente la solución con el surfactante y el contaminante, e incrementar la concentración de contaminantes en el agua subterránea, y en el caso de la utilización de pozos verticales la posible necesidad de contener a largo plazo los contaminantes no recuperados (*Lowe et al., 1999*).

Para llevar a cabo el lavado de suelos con surfactantes, se realiza una evaluación inicial de la aplicación, caracterización del sitio, estudios de laboratorio, simulación numérica, demostración en campo y aplicación a gran escala.

III 2.2 Situación actual de la tecnología

III.2.2.1 Experiencias con lavado de suelo.

En octubre de 1997, en Estados Unidos existían 29 proyectos de demostración en campo, de éstos, uno ha sido aplicado como una acción de restauración en el sitio, otros han sido aplicados con el objetivo primario de evaluar una tecnología innovadora o determinar la eficacia del lavado con surfactante para remediar un sitio específico. Los proyectos restantes se han enfocado a una investigación básica referente a la efectividad de los alcances específicos de lavado con surfactante. El reducido número de aplicaciones a gran escala indica que en la técnica de lavado con surfactantes hay todavía mucho por hacer y, ésta aún se encuentra en desarrollo. Esta distinción es importante porque indica que las aplicaciones actuales de lavado con surfactantes, requerirán un nivel significativo de pruebas para un sitio específico (*Lowe et al., 1999*).

A continuación, se presentan algunos estudios que se han realizado en la técnica con surfactantes, para la remoción de contaminantes y los resultados obtenidos:

Ellis et al. (1985), probaron varios surfactantes comerciales aniónicos y no iónicos, con suelos arenosos contaminados con bifenilos policlorados (BPC) y con hidrocarburos totales de petróleo. Los surfactantes no iónicos fueron los que dieron mejores resultados al lograr remociones de 93 % para hidrocarburos y 98 % para BPC con una concentración óptima del surfactante de 0.75 %.

Valsaraj y Thibodeaux (1989), evaluaron los coeficientes de distribución para el dodecil sulfato de sodio (surfactante iónico) y 11 compuestos orgánicos hidrofóbicos no polares. Ellos observaron una correlación lineal entre la hidrofobicidad de los contaminantes y el coeficiente de distribución

Vignon y Rubin (1989), discutieron a nivel laboratorio la optimización de los sistemas surfactantes para mejorar la solubilización del antraceno y los bifenilos usando surfactantes alquil y alquifenoletoxilados

Ang y Abdul (1991), realizaron estudios en laboratorio para determinar la eficiencia de remoción en un suelo arenoso contaminado con aceite de transmisión automática, a diferentes concentraciones de un surfactante etoxilado, conocido comercialmente como Witconol SN70. El lavado con agua sola tuvo una eficiencia de remoción de 25 %, mientras que la solución surfactante al 0.5 %, 1% y 2% obtuvo una remoción del contaminante de 55 %, 60 % y 73 %, respectivamente. También observaron que a mayor concentración de solución surfactante, se obtuvo una remoción más alta del contaminante, aunque inicialmente la solución de lavado al 0.5 % tuvo una mayor remoción que a una concentración del 1 % y 2 % de la solución.

West y Harwell (1992), resumieron que las soluciones surfactantes pueden mejorar potencialmente la remoción de contaminantes al incrementar la solubilidad de los compuestos orgánicos hidrofóbicos y pueden reducir la tensión interfacial entre el contaminante y el agua subterránea, incrementando la movilidad del contaminante para ser recuperado en la fase líquida.

Abdul et al. (1992), evaluó 4 grupos de surfactantes comerciales aniónicos y no iónicos, a diferentes concentraciones (0.1 %, 0.25 %, 0.5 % y 1 %) en un suelo arenoso contaminado con aceites de transmisión automática. Los resultados demostraron que los surfactantes removieron entre 56 y 84 %, en todos los surfactantes la concentración de 0.5 % fue la que obtuvo una mejor remoción, mientras que en otras concentraciones, se removió entre 37 % y 76 %. El lavado de suelo con agua sola removió únicamente el 23 %

Edwards et al. (1991, 1992), discutieron el uso de surfactantes alquil y alquilfenol etoxilados (surfactantes no iónicos) para mejorar la solubilización de los hidrocarburos poliaromáticos (HPA). Ellos observaron una correlación entre el coeficiente de distribución y la hidrofobicidad del contaminante, evidenciando un coeficiente de distribución más alto. La solubilidad de los HPA se incrementó linealmente en diferentes dosis de surfactantes por arriba de la concentración micelar crítica (CMC).

Sun y Puri (1997), investigaron la solubilización y movilización de los hidrocarburos poliaromáticos (HPA) de un suelo limoso arcilloso, con la aplicación de tres surfactantes comerciales, es decir, un aniónico, un surfactante no iónico y un catiónico. Los experimentos por lotes demostraron que el surfactante no iónico, inició transportando los HPA del suelo a la fase acuosa, aún en concentraciones muy por debajo de la CMC, y que a mayores concentraciones de este surfactante, la movilización de los HPA a la fase acuosa se incrementó, teniendo un gran potencial en el saneamiento de suelos contaminados con HPA. Los surfactantes aniónicos y catiónicos no demostraron ningún efecto de solubilización, sino hasta después de alcanzar la CMC. En este experimento también se demostró que la descomposición de los surfactantes fue más significativa con el paso del tiempo que el de los HPA.

En general, el lavado con surfactante es aplicable potencialmente en sitios de permeabilidad alta a media, en o por debajo del nivel freático, donde se obtendrá la remoción del contaminante. El interés principal del lavado con surfactante es el potencial para remover rápidamente una gran fracción de masa del contaminante comparada con otras tecnologías.

El porcentaje exacto de remoción del contaminante requerido para satisfacer cada uno de los objetivos de restauración dependerá de las condiciones específicas del sitio que es actualmente el tema de muchas investigaciones (Lowe et al., 1999). El tiempo requerido para completar un proyecto de lavado con surfactante, es en función de la permeabilidad de la zona objetivo, heterogeneidad de la zona objetivo, el número de volúmenes de poro requeridos y el lapso entre la aplicación y la recuperación en el sistema.

III 3 Características de los suelos adecuadas para la aplicación de surfactantes

El vocablo suelo se deriva de la palabra latina "solum" que significa piso y se define como el material orgánico y mineral no consolidado de la superficie del terreno que sirve como medio natural para el desarrollo de las plantas. Los suelos se forman de la constante disgregación de las rocas como resultado del intemperismo y la erosión. No existe aún una cuantificación que diga hasta dónde exactamente se extiende el suelo, pero para cuestiones de contaminación se considera que es todo el material intemperizado desde la superficie hasta la roca madre (*Fuller y Warrick, 1988*).

Uno de los parámetros más importantes requeridos en la fase de planeación de una restauración, es la naturaleza y tipo de suelos en la cual se encuentra la contaminación. Durante la fase de planeación y, como una parte de la investigación inicial del sitio, consiste en determinar el tipo de suelos y estructuras del subsuelo que éste presenta. Esta información es muy importante para conocer la probable distribución de los contaminantes (*Cole, 1994*).

En la mayoría de los sitios, existe una gran variedad de materiales, dando lugar a la heterogeneidad, es decir que tanto su composición como sus propiedades -en magnitud y dirección- varían de un punto a otro. El grado de heterogeneidad que pueda tener un sitio específico podría ser el factor de control para determinar el grado al cual la mezcla de una sustancia química arrojada puede entrar en contacto con la región contaminada del subsuelo. El éxito o fracaso y el potencial para la aplicación de una tecnología de saneamiento en particular dependerá del grado y tipo de heterogeneidad presente en el subsuelo.

El subsuelo puede generalmente ser dividido en depósitos no consolidados como arena, grava, limo y arcilla y materiales consolidados tales como rocas fracturadas. Los materiales no consolidados formados por arena y grava pueden ser altamente permeables y ofrecen poca resistencia tanto al flujo del agua como de los contaminantes, es decir, los suelos arenosos o de grano grueso, secos y con bajo contenido de carbono orgánico son más rápida y fácilmente limpiados mediante lavado con surfactantes, que un suelo de grano fino y con alto contenido de carbono orgánico, ya que los compuestos se adsorben más a las partículas del suelo, mientras

que los otros contienen una gran proporción de limo y arcilla y pueden ser relativamente⁶ impermeables. (Lowe et al., 1999; Cepeda, 1991)

En general, los depósitos contienen cantidades apreciables de materiales con baja permeabilidad, tales como arcilla y limo, y algunos depósitos de estratos de roca fracturadas que no permiten la aplicación de surfactantes. Esta situación geológica no es adecuada para el lavado con sustancias químicas debido a la gran cantidad de tiempo que se requeriría para pasar el volumen especificado de fluido a través de la zona contaminada (Lowe et al., 1999)

El lavado con surfactantes es más conveniente en zonas de moderada a alta permeabilidad, donde grandes volúmenes de fluido pueden penetrar a la zona objetivo en un tiempo razonable, un suelo de baja permeabilidad ($K < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) limitará la habilidad del surfactante a percolar a través de la matriz del suelo. Por eso esta técnica es más efectiva en suelos con permeabilidad de $K > 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. El grado de remoción de contaminante que ocurra durante un lavado con surfactante, deberá ser mejor para las zonas que muestren menor heterogeneidad.

El proceso típico de formación de los suelos permite la creación de capas o estratos por lo que su variabilidad tiende a ser más alta con respecto a la profundidad que en desplazamiento horizontal; Por lo anterior, la factibilidad de la aplicación del lavado de suelo está basado en:

considerar que las condiciones del suelo altamente **variables** pueden ocasionar inconsistencias durante el proceso. También los suelos con alto **contenido orgánico** pueden inhibir la desorción de los contaminantes, presentando en particular una alta afinidad por los compuestos

⁶ Recientemente, se pensaba que la mayoría del subsuelo con depósitos de arcilla estaban relativamente libres de fracturas, y por lo tanto proporcionaban una barrera a la migración de los contaminantes. Actualmente, se entiende, sin embargo, que la mayoría de los depósitos de arcilla cercanos a la superficie contienen claras rutas de flujo preferenciales, sin tomar en consideración que esto ocurra abajo o arriba del nivel freático. Los depósitos de arcillas fracturadas, proporcionan un camino para la migración de los contaminantes entre las unidades geológicas, y no se puede tener un control geológico del movimiento vertical del contaminante durante el esfuerzo de la restauración (Lowe et al., 1999).

orgánicos no polares. Algunos contaminantes orgánicos pueden adsorberse a las arcillas y por consiguiente son difíciles de remover durante el proceso de lavado; la baja **permeabilidad** reduce el nivel de percolación y lixiviación; los suelos con alta **capacidad de intercambio catiónico** pueden disminuir la movilidad del contaminante y atenuar el tratamiento de metales; el **contenido de humedad** del suelo puede afectar la cantidad del fluido de extracción, los suelos secos requerirán inicialmente más líquido de lavado para movilizar los contaminantes. Por eso es muy importante conocer las características del suelo por el efecto significativo que tienen en la aplicabilidad del sistema de lavado de suelo con surfactantes.

III 4 Generalidades de los hidrocarburos

Típicamente los hidrocarburos constituyen del 50 al 90 % del petróleo. Los hidrocarburos del petróleo pueden dividirse en cuatro clases: saturados, aromáticos, asfaltenos (fenoles, ácidos grasos, cetonas, ésteres y porfirinas) y resinas (piridinas, quinolinas, carbazoles, sulfóxidos y amidas) (Jobson et al., 1974; Leahy y Colwell, 1990).

La composición química del petróleo o crudo es bastante compleja y variable. Esto se refleja en la variedad de materia orgánica que contienen, la cual fue originalmente formada por complejos procesos químicos y bioquímicos que tuvieron lugar durante la transformación del petróleo. El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados principalmente por carbono e hidrógeno). Adicionalmente contiene algunos elementos minoritarios, entre los que se pueden citar pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno, así como trazas de metales (PEMEX, 1997).

Es una mezcla compleja porque dada la capacidad del átomo de carbono de formar cuatro enlaces con otros átomos de carbono, se pueden organizar como cadenas o como ciclos. Las cadenas se conocen como compuestos alifáticos, y consisten en sucesiones de átomos de carbono unidos entre sí por enlaces sencillos (alcanos), dobles (alquenos) o triples (alquinos) mientras que el resto de las valencias son ocupadas por hidrógenos. Los alcanos son la familia más numerosa en el petróleo crudo y se conocen como parafinas, pueden ser lineales o ramificadas y su longitud varía de 1 a 40 carbonos, aunque se ha logrado detectar cadenas de

60 carbonos. Los ciclos pueden ser saturados, donde varios carbonos se unen entre sí por medio de enlaces sencillos, ó pueden ser aromáticos, donde algunos carbonos del ciclo están unidos por enlaces dobles. Los ciclos saturados se conocen como ciclo-alcanos, ciclo-parafinas o naftenos y son un componente minoritario del petróleo crudo. Los compuestos aromáticos son derivados del benceno, un anillo de seis carbonos unidos por tres enlaces sencillos y tres enlaces dobles alternados. Los anillos pueden encontrarse fusionados entre ellos o sustituidos con cadenas alifáticas. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos comprenden del 10 al 25 % del petróleo crudo y son las fracciones más pesadas. (Valderrama, 2001).

El total de hidrocarburos que típicamente están presentes en el petróleo crudo, varían desde un átomo de carbono hasta varios cientos. (PEMEX, 1997). Los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) comprenden un amplio conjunto de compuestos, desde los hidrocarburos de cadenas cortas hasta los más largos, como el tetraoctano que tiene 40 átomos de carbono (Suthersan, 1997).

El éxito de un saneamiento depende en gran parte de las características del contaminante. Los hidrocarburos del petróleo como la gasolina, diesel, lubricantes, y aceite crudo contienen varios tipos de compuestos orgánicos. Los aceites crudos pueden contener fracciones largas de asfaltenos polares y resinas conteniendo nitrógeno, azufre u oxígeno. Los productos refinados como los combustibles de hidrocarburos del petróleo y residuos de aceites contienen principalmente hidrocarburos saturados e insaturados. Para describir y comparar los productos del petróleo, se usan los puntos de ebullición y el número de carbonos. Estas características y sus usos se resumen en la tabla No 2

Tabla No. 2 Caracterización fisicoquímica de productos del petróleo

Producto	Intervalo de carbonos	Intervalo del punto de ebullición (°C)	Uso
Gases	C ₁ a C ₅	Hasta 30	combustible
Gasolina	C ₄ a C ₁₂	25 a 215	combustible
Keroseno y combustibles de avión	C ₁₁ a C ₁₃	150 a 250	combustible
Diesel y aceites	C ₁₀ a C ₂₀	160 a 400	combustible
Aceites pesados	C ₁₉ a C ₂₅	315 a 540	combustible
Aceites de motor y otros aceites lubricantes	C ₂₀ a C ₄₅	425 a 540	aceites lubricantes y grasas
Residuos	> 40	> 560	asfaltos

Fuente: ASTM, 1995

Los productos del petróleo como la gasolina y el diesel difieren uno de otro por el intervalo de hidrocarburos que los integran. La técnica utilizada para la determinación de HTP es la propuesta por la EPA 418.1. La gasolina y el diesel son mezclas complejas de hidrocarburos destilados del petróleo, que contienen alrededor de 150 compuestos diferentes. La gasolina se caracteriza por contener hidrocarburos con bajo peso molecular que son volátiles en comparación de los que están presentes en el diesel. La pérdida de los componentes volátiles en un combustible permite diferenciar un producto fresco de otro antiguo (Kostecki y Calabrese, 1992; Saval, 1997).

La gasolina es un combustible compuesto de fracciones ligeras de petróleo. La composición típica de la gasolina es de 4 a 8 % para alcanos, 2 a 5 % de alquenos, 25 a 40 % de isoalcanos, 3 a 7 para cicloalcanos, 1 a 4 % cicloalquenos, y 20 a 50 % de aromáticos (Fahnestock et al., 1998).

Los principales hidrocarburos aromáticos que se presentan en gasolina son: benceno (C₆H₆), tolueno (C₇H₈), etilbenceno (C₈H₁₀), y xilenos (C₈H₁₀), conocidos en grupo como BTEX. También, se encuentran algunos aromáticos más pesados y aun pequeñas cantidades de hidrocarburos poliaromáticos (HPA) (ASTM, 1995).

Tabla No 3 Especificaciones de la gasolina reformulada

PARÁMETRO	ESPECIFICACIONES
Aromáticos, % vol. Máx.	25
Olefinas, % vol. Máx.	9.2
Benceno, % vol. Máx.	1.0
Presión de vapor Reid (psi), máx.	6.7-7.6
Azufre, ppm, máx.	50-100
Temp. de destilación de 90 %, °C máx.	165
Índice de octano, (R+M)/2	87

Fuente: PEMEX, 1997

El diesel es una combinación compleja de hidrocarburos producidos por la destilación del crudo (Tabla No. 4). Contiene principalmente hidrocarburos con 10 a 20 átomos de carbono. La composición aproximada para el combustible diesel es de 64 % de alifáticos, 1 a 2 % de olefinas y 35 % de aromáticos, principalmente bencenos y naftalenos. Las concentraciones de BTEX generalmente son bajas. La gasolina y el diesel contienen menos del 5 % de hidrocarburos poliaromáticos (Kostecki y Calabrese, 1992; ASTM, 1995; Fahnestock et al., 1998).

Los contaminantes de hidrocarburos pueden entrar al ambiente como resultado de eventos como fugas, derrames o descargas a la superficie. Las características que determinan el transporte y distribución depende de las diferentes afinidades de acuerdo con los tipos de suelo y contaminantes. Es decir las propiedades físicas y químicas del suelo y el tipo de combustible influyen en la migración de los hidrocarburos y en el estado físico en que se encuentran (Shou et al., 1990).

Tabla No. 4 Especificaciones del diesel

PROPIEDADES	UNIDADES	ESPECIFICACIONES
Viscosidad Cinemática a 40 °C	Centistokes (cst)	1 9 a 4 1
Peso específico a 20/4 °C	gml ⁻¹	0 83
Temperatura de inflamación	°C	45 Mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	- 9 0
Carbón Ramsbottom, (a 10 % de residuo)	% peso	0 25 Máximo
Contenido de azufre total	% peso	0 05 Máximo
Aromáticos totales	% volumen	30 Máximo
Número de cetano	cetano	48 Mínimo
Índice de cetano	cetano	48 Mínimo
Agua y sedimento	% volumen	0.05 máximo
Cenizas	% peso	0 01 máximo
Color ASTM	visual	

Fuente: PEMEX, 2001 (Especificación No 301/98)

Los tipos de hidrocarburos presentes definirán su grado de hidrofobicidad reflejado en el coeficiente octanol/agua, el cual nos describe la tendencia de un compuesto químico orgánico a acumularse en la fase polar (agua) o en la fase no polar (octanol) y se relaciona con la partición (sorción) de un compuesto químico entre el agua y el medio poroso. El coeficiente de carbono orgánico mide el potencial de adsorción del contaminante en el suelo (Knox et al., 1993).

El tipo de suelo determinará el contenido de materia orgánica y con ello su afinidad por los hidrocarburos como lo menciona Bhandari et al., (2000), que el contenido de materia orgánica es el primer factor que rige las interacciones entre los contaminantes orgánicos y las partículas del suelo. Los compuestos o sustancias más volátiles, en especial con número de carbonos menor a cinco, estarán preferentemente en fase gaseosa bajo condiciones normales, los compuestos con mayor número de carbonos se repartirán en el agua subterránea, en los espacios vacíos ocupados por aire y en el suelo dependiendo de su solubilidad, debido a que ésta es un indicador de la movilidad química del contaminante en el suelo, de la adsorción, de

la constante de la ley de Henry que indica la habilidad de un compuesto a volatilizarse del medio acuoso o de un suelo semisaturado y de la presión de vapor que es un parámetro que determina la susceptibilidad de los contaminantes a la volatilización. Los hidrocarburos se caracterizan por su baja solubilidad en agua disminuyendo al aumentar su peso molecular (Shou et al., 1990).

En general, al aumentar el número de carbonos (tamaño molecular) se observa un mayor punto de ebullición, menor presión de vapor, mayor densidad, menor solubilidad en el agua, mayor adhesión a los suelos y menor movilidad en el subsuelo. Para los hidrocarburos de petróleo con más de diez átomos de carbono, sean inmóviles en el subsuelo, debido a bajas solubilidades, bajas presiones de vapor, y fuerte tendencia a absorberse a la superficie del suelo, excepto cuando se encuentran en fase no acuosa (ASTM, 1995).

Una característica típica de migración de los hidrocarburos es, inicialmente, el movimiento vertical de los hidrocarburos en el suelo, hasta que alcanza el nivel del agua subterránea, después es una dispersión horizontal. La infiltración hacia el subsuelo reduce la evaporación de los hidrocarburos volátiles. Las partículas del suelo pueden reducir, por absorción, la toxicidad efectiva de los compuestos del petróleo, pero la absorción y adsorción por las sustancias húmicas probablemente contribuyan a la formación de residuos persistentes (Bossert y Bartha, 1984).

El petróleo inicia la migración, principalmente de forma descendente bajo la influencia de las fuerzas gravitacionales. Durante esta parte, las fuerzas capilares producen alguna migración lateral (Freeze y Cherry, 1979; Calabrese y Kosteki, 1991). En la zona vadosa, los hidrocarburos altamente volátiles tienden a volatilizarse y llegar a ser parte del ambiente de la zona vadosa. Aquellos hidrocarburos que tienen una gran afinidad por la matriz sólida del suelo en la cual están migrando tienden a adsorberse (Madrigal, 1998).

Los hidrocarburos que son muy solubles en agua, tienden a disolverse en la zona vadosa, cuyas partículas de suelo se cubren y migran en el interior de los poros, creando una fase

residual. Si el volumen de hidrocarburos introducido al subsuelo excede la capacidad residual de la zona vadosa, éste continuará migrando verticalmente hasta alcanzar el nivel freático o alguna unidad geológica de baja permeabilidad donde se acumulará y extenderá lateralmente. Esta fase separada de hidrocarburo junto a la fase que permanece adsorbida a la matriz del suelo constituyen una fuente de contaminación al manto freático. La parte de hidrocarburo que se encuentra sobre la superficie del manto freático o de la zona capilar, migrará verticalmente con las fluctuaciones estacionales del nivel freático, creando una zona de alta concentración de hidrocarburos, comúnmente referida como zona de mancha (*Calabrese y Kosteki, 1991; Cole, 1994*)

El petróleo, combustóleo, aceites gastados y los desechos petroleros presentan alta viscosidad, por lo que tienden a permanecer en la superficie. Por su color y aspecto, se hacen evidentes a simple vista. La contaminación provocada por derrame de combustibles destilados como gasolinas, turbosina, kerosina, diesel y gasóleo tiene baja viscosidad, lo que les permite infiltrar fácilmente en el subsuelo. Durante su trayectoria los combustibles son adsorbidos por el material geológico hasta que alcanzan el nivel del agua subterránea, ahí se dispersan de acuerdo a la dirección del flujo, creando de esta manera manchas de contaminación que pueden abarcar importantes extensiones (*Calabrese y Kosteki, 1991; Saval, 2000*)

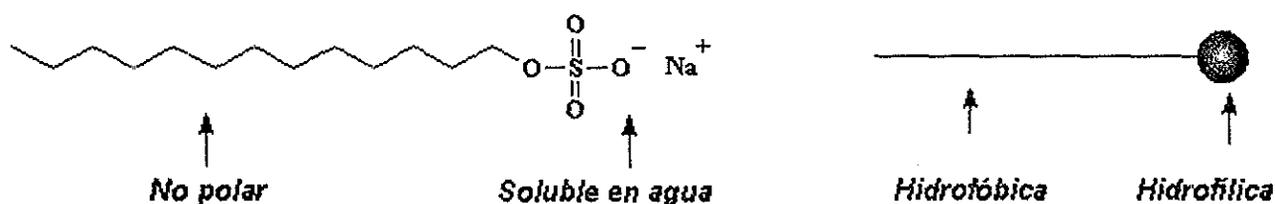
III.5 Surfactantes

III.5.1 Propiedades y estructura de los surfactantes

El nombre de surfactante corresponde a la abreviación de Agentes de Superficie Activa. Un agente tensoactivo es una molécula que consta de una porción hidrofóbica (insoluble en agua) unida a una parte hidrofílica (soluble en agua), la cual puede ser de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Debido a la naturaleza bipolar de dichas moléculas, los agentes tensoactivos tienden a congregarse entre dos fases inmiscibles separadas por una tensión superficial particular, propiedades fisicoquímicas por las cuales presentan un gran potencial para aplicarse en los procesos de saneamiento de suelos (*Toral, 1973; Kosaric et al., 1987*).

Los agentes tensoactivos, son compuestos químicos que tienen el potencial de alterar las propiedades del fluido en las interfases. El uso de los surfactantes para sanear los contaminantes orgánicos en el subsuelo es un área de aplicación relativamente nueva, su uso en los sistemas subsuperficiales datan de 1963 cuando los sulfonatos de petróleo fueron patentados y se difundió ampliamente su uso, exaltando sus efectos para recuperar aceite (Lowe *et al.*, 1999). Los surfactantes incrementan drásticamente la solubilidad de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos y/o pueden aumentar significativamente la movilidad de los contaminantes reduciendo la tensión interfacial entre los contaminantes y el agua subterránea.

Los surfactantes se clasifican generalmente de acuerdo con la naturaleza del grupo de su cabeza hidrofílica (aniónicos, catiónicos y no iónicos), la parte hidrofóbica (cola) tiene una cadena de hidrocarburos que contiene 12 o más átomos de carbono. Las fuentes de los hidrofóbicos son normalmente grasas y aceites naturales, fracciones del petróleo, polímeros sintéticos o alcoholes sintéticos de un relativo peso molecular alto, mientras que la parte hidrofílica (cabeza) son iónicos o polares. Esta sección está constituida por sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carboxilatos, (fig No 1). (Torral, 1973; Sage, 1997; Frey *et al.*, 1998; Lowe *et al.*, 1999).



FUENTE: Adaptado de Parrish, 1996

Fig. No. 1 Molécula representativa del surfactante aniónico Lauril sulfato de sodio

Los surfactantes para usos ambientales tienen un peso molecular que varía de 200 a 2000 g mol^{-1} . En solución, los surfactantes tienden a concentrarse en las interfases aire/agua, donde la cabeza hidrofílica puede ser hidratada en el agua; sin embargo, la parte hidrofóbica necesita

que no se rompa la estructura del enlace de hidrógeno del agua estando sumergida en la fase acuosa. En las concentraciones de la interfase aire/agua de la solución, los surfactantes son capaces de reducir la energía libre del sistema y, en consecuencia, se incrementa su estabilidad (Lowe *et al.*, 1999)

Los surfactantes **aniónicos** tienen una molécula cargada negativamente. En un surfactante aniónico la superficie activa es el anión. Estos compuestos tienden a ser buenos disolventes y son relativamente no tóxicos. Considerando los detergentes aniónicos más comunes, se pueden ubicar dentro de los siguientes grupos principales (Geller, 1995; Campbell, 1998; Lowe *et al.*, 1999):

Alkil aril Sulfonatos. Estos son los detergentes más utilizados en el mundo (son más del 40 %). Su fabricación es barata y resultan muy eficientes, el más importante es el Dodecil benceno (DDB), el cual es sulfonado a ácido sulfónico dodecil benceno (DDBSA) y, así es utilizado como el detergente base. Entre los más comunes se tiene a la monoetalamina, trietalamina, hidróxido de potasio, etc. (Campbell, 1998)

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 carbono de diferente extensión, pero un alcohol sulfato C_{12} - C_{18} es una buena opción (Campbell, 1998).

Otros grupos. Son los sulfatos y sulfonatos de oleofina, sulfatos y sulfonatos de alfa-oleofina, sulfosuccinatos, sulfonatos alcalinos, ésteres de fosfato, etc. (Campbell, 1998).

En general, los detergentes aniónicos se utilizan extensamente en la mayoría de los sistemas detergentes, como líquidos para lavado de vajillas, detergentes líquidos y en polvo de lavandería, shampoos, etc.

La superficie activa de los surfactantes **catiónicos** está cargada positivamente. En este tipo de detergente la parte que funciona como agente es el catión. 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 como germicidas, suavizantes y emulsificantes especiales. Sus principales compuestos son los que presentan grupos amino. Los más ampliamente utilizados son las sales cuaternarias de amonio cuya acción es principalmente germicida (Geller, 1995; Campbell, 1998; Lowe et al., 1999).

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 polioxietileno. 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 (Geller, 1995; Campbell, 1998; Lowe et al., 1999).

III.5.1.1 Formación de micelas

Por su naturaleza, una molécula de surfactante puede disolverse en agua como un monómero adsorbido en la interfase líquido-gas o formar parte de una micela. 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 distribución de los compuestos orgánicos (Shiau et al., 1994; Butler y Hayes, 1998).

Las micelas se forman porque cuando se tienen moléculas de una solución surfactante diluida en agua, la mayoría son adsorbidas en la interfase aire/agua; pero si se agrega más surfactante, éste será adsorbido en la superficie hasta que se llega a la saturación, a partir de este momento la tensión superficial será constante aunque se siga incrementando la concentración y las moléculas del surfactante permanecen en la solución, pero serán repelidas

del agua, formando entonces ensambles esféricos conocidos como micelas (Lowe et al., 1999; IASR, 2001)

La concentración del surfactante a la cual aparecen las primeras micelas es llamada Concentración Micelar Crítica (CMC); por debajo de ésta virtualmente todos los surfactantes disueltos están presentes en forma de monómeros, mientras que por encima de este valor, el surfactante existe en la forma micelar. La CMC generalmente se encuentra entre 10 mg L⁻¹ y 2000 mg L⁻¹ (Tanford, 1980; Geller, 1995; Lowe et al., 1999). Los valores de la CMC para algunos surfactantes típicos en solución acuosa, se presentan en la tabla No. 5.

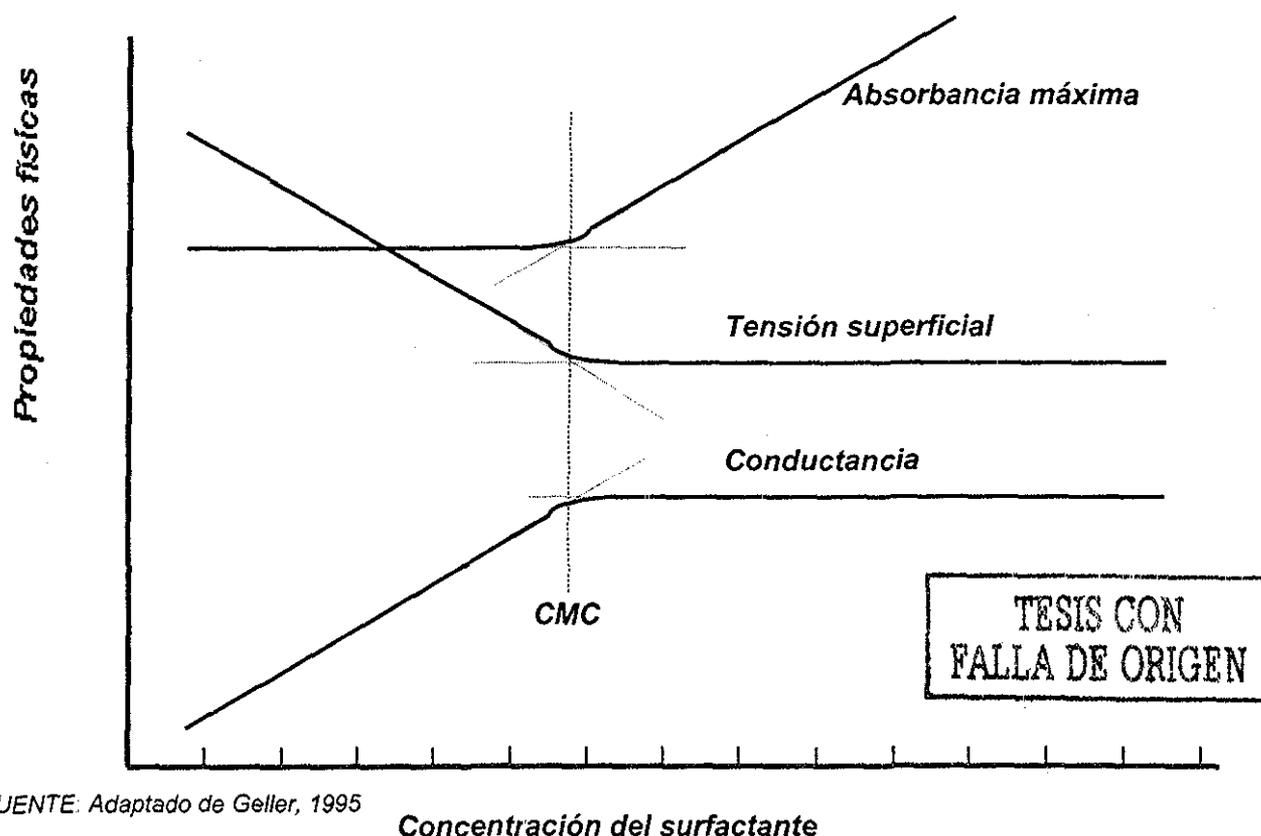
Tabla No. 5 Valores de la CMC para algunos surfactantes típicos en solución acuosa

SURFACTANTE	CMC (mg L ⁻¹)	REFERENCIA
Witconol 2722	13	Pennell et al. (1993)
Triton X-100	130	Kile y Chiou (1989)
Triton X-114	110	Kile y Chiou (1989)
Triton X-405	620	Kile y Chiou (1989)
Brij 35	74	Kile y Chiou (1989)
Dodecil sulfato de sodio	2100	Kile y Chiou (1989)
Synperonic NP4	23.7	Narkis y Ben-David (1985)
Marlophen 86	32.5	Narkis y Ben-David (1985)
Synperonic NP9	48.9	Narkis y Ben-David (1985)
Marlophen 810	55.4	Narkis y Ben-David (1985)
Mezcla 1:1 de Rexophos 25/97 y Witconol NP100	2000	Longino y Kueper (1995)

Fuente: Lowe et al., 1999

La variación de muchas de las propiedades físicas cambia considerablemente con la concentración de surfactantes en solución por arriba de la CMC, como se puede observar en la figura No. 2. La tensión superficial es constante por arriba de 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. La conductividad constante de una solución micelar iónica por arriba de la CMC muestra que la concentración de moléculas de superficie activa libres permanece constante al agregar el surfactante. El incremento en la máxima absorbancia por encima de la CMC es también indicativo de la

formación de grandes unidades (micelas en solución) Las observaciones de estas propiedades físicas son usadas en la determinación de la CMC de los surfactantes (Toral, 1973; Geller, 1995)



FUENTE: Adaptado de Geller, 1995

Concentración del surfactante

Fig. No. 2 Variación de las propiedades físicas de los surfactantes

La CMC ha sido frecuentemente usada como un punto de referencia en la medición del efecto del surfactante en el transporte de masa. Es una constante característica de un surfactante, marca el principio de solubilización atrapando las moléculas hidrofóbicas de un soluto en el núcleo de la micela (Sun y Puri, 1997)

El tamaño de la micela se mide de acuerdo con su *número de agregación*, el cual es el número de moléculas de surfactante asociados a dicha micela. Este número varía usualmente entre 50 y 120 a concentraciones de surfactante superiores a la CMC. El número de agregación

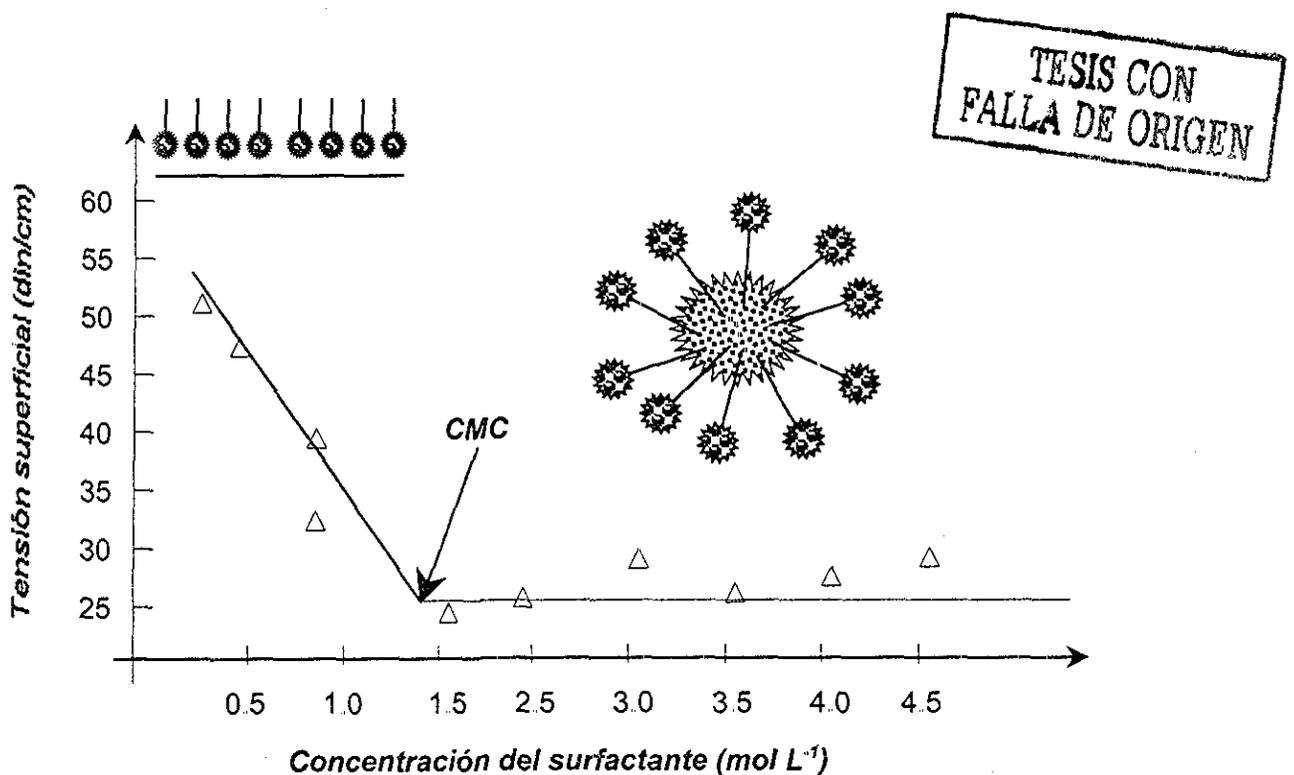
aumenta con la concentración de surfactante en solución, temperatura y concentración del electrolito. El aumento en el tamaño micelar está comúnmente acompañado por la transición en la forma micelar de una esfera a una línea. Si la hidrofobicidad del surfactante aumenta, su CMC en una solución acuosa generalmente disminuirá. Los valores del número de agregación del surfactante no iónico tienden a ser menores que los de los aniónicos (*Shiau et al., 1994*).

El número de *balance hidrofílico-lipofílico (BHL)*, es una indicación de la fuerza o intensidad relativa de las porciones hidrofílicas e hidrofóbicas de la molécula y, pueden ser usadas para caracterizar la afinidad relativa de los surfactantes para las fases acuosa y orgánica. Un número alto de BHL generalmente indica una buena solubilidad del surfactante en agua, mientras que un número bajo de BHL indica una baja solubilidad acuosa y una relativa afinidad alta o preferencia del surfactante para la fase orgánica o aceitosa (*Shiau et al., 1994; Campbell, 1998; Lowe et al., 1999*). Los valores de BHL para algunos surfactantes comerciales, generalmente se encuentran entre 2 y 17, aunque en algunos casos, se encuentran mayores a 40.

La solubilización es uno de los mecanismos para el lavado de suelos. La elevada solubilización del surfactante es resultado de la división del contaminante dentro del núcleo hidrofóbico de las micelas del surfactante. Cuando el número de micelas en solución se incrementa, la solubilización también se incrementa, debido a esto las concentraciones de surfactante arriba de la CMC son necesarias para que esto sea significativo (*Rosen, 1989; West y Harwell, 1992; Knox et al., 1997; Butler y Hayes, 1998; Deshpande et al., 1999*). Es decir, que por encima de la CMC, las soluciones surfactantes pueden solubilizar sustancias insolubles, por incorporarlas en el interior de las micelas (*Toral, 1973*).

Para valores inferiores a la CMC, todo el surfactante presente en solución se encuentra en forma de monómeros los cuales incrementan la tensión superficial de la solución, mientras que a valores superiores todo el surfactante se encuentra en forma micelar (*Tanford, 1980; Chu y So, 2001*).

El valor de la CMC es característico para cada surfactante, y puede determinarse experimentalmente mediante diversos métodos, que permiten comparar la tensión superficial (dinas cm^{-1}) con la dosificación del surfactante (mol L^{-1}), obteniendo curvas como la mostrada en la figura No. 3, donde el punto de inflexión corresponde a la CMC. Esto se debe a que cuando hay dos fases en contacto, la superficie de contacto, límite entre las dos fases, puede considerarse como una interfase. La medición experimental de la concentración micelar crítica es una herramienta útil para determinar la cantidad de concentración de surfactante necesaria.



FUENTE: Adaptado de Tanford, 1980

Fig No. 3 Representación esquemática de la determinación de la CMC

La tensión superficial es una propiedad común a todas las interfases, es una fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el seno de éste. Los fenómenos interfaciales son tan manifiestos que confieren a las superficies propiedades especiales, cuyas aplicaciones son muy diversas en campos de la ciencia y la técnica aumenten día a día.

El fenómeno de tensión superficial se debe a las fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del líquido; es decir, las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido son atraídas hacia el seno del mismo por las moléculas interiores. La fuerza resultante que actúa en un plano tangente a la superficie, por unidad de longitud, se denomina tensión superficial (Toral, 1973).

Para la medición de la tensión superficial existen varios métodos experimentales, entre otros son (Altamirano, 1999):

- a) Ascenso capilar doble.
- b) Tamaño o peso de las gotas.
- c) Estalagmómetro
- d) Desprendimiento del anillo o tensiómetro de du Nouy.

a) El *ascenso capilar* mide la diferencia de altura Δh entre dos tubos capilares de radio r_1 y r_2 y la tensión superficial se calcula por la siguiente ecuación:

$$\gamma = \Delta h \rho_x k$$

donde γ es la tensión superficial del líquido a medir, ρ_x es la densidad de la sustancia a medir y k es el líquido de referencia (agua) y, se calcula con los valores reportados de la tensión superficial del agua (72.8 dinas cm^{-1}), la densidad del agua (0.9983 g cm^{-3}) y la diferencia de altura entre los dos tubos capilares, o sea $k = \gamma_{\text{agua}} / \Delta h \rho_{\text{agua}}$

b) El *tamaño o peso de las gotas* consiste en medir el peso o volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo estrecho montado verticalmente

La tensión superficial se calcula por la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{mg\beta}{2\pi D}$$

donde γ es la tensión superficial del líquido a medir, m es la masa de una gota del líquido,

g es la gravedad, D es el diámetro del tubo y β es el factor de corrección y depende del cociente $r/V^{0.333}$; r = radio del tubo y V = volumen del líquido.

c) El estalagmómetro es un tubo de vidrio con una punta en capilar. Al formarse lentamente una gota del líquido contenido en el capilar, la gota caerá cuando su peso sea mayor que la fuerza debida a la tensión superficial que sostiene a la gota adherida a la superficie. Con el estalagmómetro se puede relacionar las tensiones superficiales de dos líquidos de densidad conocida con la siguiente fórmula:

$$\frac{N_R \gamma_R}{\rho_R} = \frac{N_X \gamma_X}{\rho_X}$$

ρ_R = densidad del líquido de referencia.

ρ_X = densidad de la sustancia a medir.

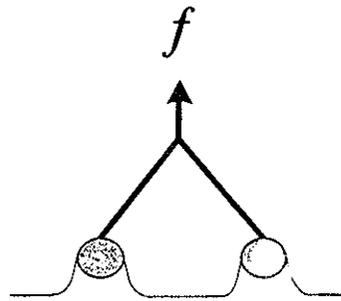
γ_R = tensión superficial del líquido de referencia

γ_X = tensión superficial de la sustancia a medir.

N_R = número de gotas del líquido de referencia.

N_X = número de gotas del líquido a medir

d) El método de desprendimiento del anillo o tensiómetro de du Noüy es el que se utilizó en este trabajo y, consiste en medir la fuerza necesaria para desprender un anillo horizontal de alambre de la superficie del líquido. El equipo más utilizado es la **balanza de torsión (du Noüy)** (Sun y Puri, 1997; Chu y So, 2001). ASTM D1331-89.



Para un sistema idealizado, la fuerza necesaria para romper la película líquida está relacionada con la tensión superficial por la expresión:

$$\gamma = \frac{f \beta}{4 \pi R}$$

donde γ es la tensión superficial del líquido a medir, f es el empuje aplicado al anillo en dinas, β es un factor de corrección y R es el radio medio del anillo. La duplicación del perímetro $2\pi R$ se debe a que hay dos líneas de separación entre el líquido y el alambre, una en el exterior y otra en el interior del anillo. Este tratamiento se cumple para líquidos de ángulo de contacto cero y para una situación ideal en donde el anillo sostiene una capa cilíndrica de líquido antes de desprenderse. Para tener un ángulo de contacto cero y, por tanto, constante, se utilizan anillos de platino cuidadosamente limpios con ácidos fuertes o flameándolos. Es importante que el anillo repose plano en una superficie tranquila.

III 5.1 2 Degradación y toxicidad de los surfactantes.

Durante la etapa activa del surfactante, la biodegradación no es deseable porque disminuiría la cantidad de surfactante activo disponible para la remoción de los contaminantes. Sin embargo, cuando el flujo del surfactante ha completado el proceso de lavado, es preferible eliminar

cualquier residuo de surfactante que se encuentre. La biodegradabilidad se convierte entonces en un factor a considerar si el tratamiento biológico de los fluidos producidos es planeado. La concentración del surfactante juega un papel importante en la degradación. A mayor concentración, los surfactantes pueden ser tóxicos a los microorganismos y, pueden impedir el crecimiento o llegar a eliminarlos. El origen de la concentración depende del tipo de surfactante usado y de las especies de bacterias presentes en el subsuelo. Si el surfactante no representa ningún riesgo a la salud humana y al ambiente, entonces es preferible que cualquier residuo de surfactante se biodegrade. La mayoría de los surfactantes podrían biodegradarse, dependiendo de las condiciones ambientales en el subsuelo después del lavado. Por ejemplo, si hay un suministro continuo de oxígeno en las aguas subterráneas, se llevaría a cabo la biodegradación aerobia. Por el contrario, si la cantidad de oxígeno no es la adecuada, se llevaría a cabo la biodegradación anaerobia o anóxica (Aronsteln, 1991; Lowe et al., 1999; Rosen y Li, 2001)

En estudios realizados para evaluar la biodegradabilidad de tensoactivos, por medio de la incubación de muestras con un inóculo de lodos activados (por un período de ocho días), se obtuvieron para los tensoactivos no iónicos, eficiencias de biodegradabilidad de 82 %, determinadas con las sustancias activas al tiocianato de cobalto (SACT). Para los tensoactivos aniónicos se obtuvieron eficiencias de biodegradabilidad de 100 %, determinadas con la técnica de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) (Moreno, 1998).

También la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (OECD) de la CEE ha propuesto diferentes ensayos para evaluar la biodegradabilidad, uno de ellos es el OECD-Screening Tests. Este método es de tipo estático, donde una muestra de tensoactivo se coloca en un recipiente que contiene agua natural sembrada con bacterias y se aérea durante 19 días. Se efectúa la dosificación del surfactante a los 5, 12 y 19 días evaluando la velocidad de degradación. Esta prueba permite evaluar la biodegradabilidad primaria del tensoactivo en cuestión, el cual permite determinar la presencia de propiedades tensoactivas. Para que un tensoactivo se considere biodegradable, debe degradarse en un 80 % en un plazo inferior a los 19 días (Frey et al., 1998).

Toxicidad

La toxicidad de los surfactantes a los humanos, microorganismos y a las diferentes formas de vida acuática varía ampliamente. Los surfactantes catiónicos, a menudo son más tóxicos que los surfactantes aniónicos o no iónicos. El reconocimiento de que un surfactante es tóxico puede ser una gran limitante en el uso de esta tecnología; sin embargo, en las diversas pruebas que se han realizado y, en las que se menciona que los surfactantes presentan una actividad estrogénica, definitivamente aún no se ha demostrado (Lowe et al., 1999). Por ingestión accidental se tiene una baja toxicidad oral; por contacto y absorción en la piel, puede causar ligera irritación; por inhalación no presenta ninguna toxicidad.

Formación de macroemulsiones.

Una macroemulsión es una dispersión indeseable de dos líquidos inmiscibles tales como el contaminante y agua. Cuando un líquido es dispersado en el otro, las pequeñas gotas proporcionan una gran cantidad de superficie interfacial. Con líquidos puros, las gotas podrían unirse rápidamente, y dos fases separadas minimizarían el área interfacial (Lowe et al., 1999).

Los surfactantes deben tener un favorable coeficiente de separación para el proceso de extracción, baja volatilidad en condiciones al ambiente, baja toxicidad, de manejo fácil y seguro, que sea recuperable para su reuso, contar con una alta solubilidad en el agua, y si reacciona con el contaminante, no deben producirse compuestos tóxicos.

III.6 Adsorción.

La capacidad de sorción de los suelos puede ser por adsorción, que se refiere a la retención de los contaminantes (u otra sustancia) por la superficie del material sólido, o por absorción, que se refiere a la retención del contaminante en el interior de la masa del sólido y no a la superficie del mismo.

Dada la gran importancia de los fenómenos de adsorción, éstos han sido estudiados ampliamente, tanto para suelos como para sistemas más sencillos. Se conoce que a mayor área superficial mayor capacidad de adsorción. Debido a la energía cinética de las partículas,

hay un aumento en la temperatura, lo cual disminuye su adsorción; este es un antecedente para que los estudios de adsorción se realicen en condiciones de temperatura constante, obteniendo curvas que por esta condición se denominan isotermas.

La adsorción se define como la condensación de vapores o solutos (adsorbatos) sobre la superficie de un sólido (adsorbente) mediante fuerzas de enlace físicas o químicas. También se refiere a la adherencia de iones o moléculas contenidas en una solución sobre la superficie de sólidos (Cohen et al., 1993). El proceso de adsorción involucra la retención de un soluto en la fase sólida por medio de una distribución entre la fase sólida y la acuosa. El soluto se adsorbe fuertemente en la superficie del material de tal forma que retarda su movimiento a través de las zonas no saturada y saturada (Iturbe y Silva, 1992). El grado de adsorción es relativo al tipo o naturaleza química del contaminante y al tipo de suelo, es decir, dependerá de las características físicas y químicas de los compuestos disueltos (adsorbato) y de las características del suelo (adsorbente), tales como pH, temperatura y contenido de materia orgánica. En suelos arenosos, en general la adsorción es relativamente baja con respecto a la adsorción en suelos arcillosos y limosos o en suelos ricos en sedimentos orgánicos.

La adsorción de compuestos se puede medir a pequeña escala en pruebas de laboratorio por lote y en experimentos de desplazamiento en columnas y a gran escala en pruebas en campo o en caja con gradientes naturales o forzados. Para las pruebas por lote (batch) se utilizan muestras discretas en condiciones que maximizan el contacto entre la solución y los sólidos.

III.6.1 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción se realizan, comúnmente, variando la concentración en solución de la sustancia de interés, con una cantidad constante de suelo (adsorbente) y manteniendo constante la temperatura (Fassbender, 1987). Las isotermas de adsorción describen de manera conveniente y cuantitativa, la adsorción del soluto en los sólidos a temperatura y presión constantes. Una isoterma de adsorción muestra la cantidad de adsorbato (solute), adsorbido en función de su concentración de equilibrio. Hay gran variedad de formas de estas isotermas, dependiendo de la afinidad del adsorbente (sólido) por el adsorbato (Bohn et al., 1993).

El método consiste en colocar muestras de suelo en viales con diferentes concentraciones del compuesto a medir y se agitan durante un tiempo, a temperatura constante, hasta que se obtenga el equilibrio entre las fases. Posteriormente se centrifugan y del sobrenadante se toman las muestras para analizar el compuesto que permanece en la solución, y por diferencia de concentración con respecto a la original se obtiene la concentración adsorbida en el suelo, de esta manera al graficar la concentración adsorbida en la masa de suelo (C_s) contra la concentración de equilibrio en el sobrenadante (C_w) se obtendrá una isoterma lineal o no lineal y de ésta se calcula el coeficiente de distribución K_d . (Curtis et al., 1986; Bedient et al., 1994; García, 1996).

Las pruebas para obtener isotermas deben realizarse a una temperatura constante y que de preferencia coincida con aquella que se tendrá en la aplicación a gran escala. La razón es que dicha variable afecta a la solubilidad del soluto y, por lo tanto, cambia la concentración en el equilibrio. Una isoterma puede expresarse gráficamente y en función de distintas variables.

Existen varios modelos para las isotermas de adsorción, algunos de ellos lineales lo cual permite un manejo muy práctico. Las ecuaciones de isotermas, se han derivado a partir de estadística termodinámica o de manera empírica. Los modelos para isotermas más conocidos son los de Langmuir, Freundlich, Toth y Myers. Cada una de ellos se emplea para distintos tipos de soluto y solventes por lo que debe seleccionarse la más adecuada en cada caso. La ecuación lineal de Freundlich es la isoterma más utilizada para compuestos orgánicos debido a que por lo general es la que mejor se ajusta (Bedient et al., 1994).

La ecuación de Freundlich es la siguiente:

$$C_s = K_d C_w^{1/n}$$

en donde

K_d es la constante de adsorción de Freundlich ó coeficiente de distribución.

n es el exponente de Freundlich (igual a 1 para los casos lineales).

C_s es la concentración adsorbida del soluto en la superficie del adsorbente (mg g^{-1}).

C_w es la concentración del soluto en el líquido (mg L^{-1}) después de la adsorción y una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

A cada valor de C_w , corresponde un valor de C_s , con el logaritmo de ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$\text{Log } C_s = \log K_d + 1/n \log C_w$$

que corresponde a la ecuación de una línea recta, donde n es la pendiente y K_d es la ordenada al origen. $\text{Log } K_d$ es una constante; la representación de $\text{Log } C_s$ (en la abscisa) con $\log C_w$ (en la ordenada), generalmente resulta en rectas con una pendiente " n ", cuyo valor, calculado en muchos sistemas, se refleja en números entre 0.1 y 1. (*Freeze y Cherry, 1979; Fassbender, 1987*)

Los principales parámetros para medir el grado de adsorción son el coeficiente de distribución ó constante de adsorción de Freundlich K_d y el factor de retardo R . El coeficiente de distribución expresa la relación de equilibrio entre la fase sólida y la líquida y corresponde a la pendiente de la isoterma lineal de Freundlich ($n = 1$). Esta relación se expresa como:

$$K_d = C_s/C_w$$

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

El factor de retardo R es independiente de la concentración y se debe a las características del contaminante y del suelo y como su nombre lo indica, considera el retraso de la migración del compuesto de interés (causado por adsorción) con respecto a la velocidad del agua subterránea. El factor de retardo está influido por el coeficiente de distribución. Cuanto mayor sea la afinidad del soluto con la fase del suelo, el soluto será adsorbido en mayor grado y el valor de K_d será mayor. Los solutos que se adsorben más son aquellos que presentan un comportamiento hidrofóbico acentuado (*Iturbe y Silva, 1992*).

Cuando la distribución del contaminante puede ser descrita con una isoterma lineal, el factor de retardo puede ser expresado a partir de la siguiente expresión (Freeze y Cherry, 1979; Calabrese y Kostecki, 1991, Bedient et al., 1994, Lowe et al., 1999).

$$R = v/v_c = 1 + K_d \rho_b / \eta$$

Donde:

v promedio de la velocidad lineal del agua subterránea.

v_c velocidad de la masa del contaminante retardado.

R factor de retardo.

K_d coeficiente de distribución.

ρ_b densidad aparente de la muestra de suelo.

η porosidad.

Por ejemplo, un factor de retardo de 10, indica que el contaminante se mueve a una velocidad de 10 veces más lento que la velocidad del agua subterránea. En una fase disuelta, la máxima velocidad de cualquier contaminante, es la velocidad del agua subterránea, la cual podría representarse por un factor de retardo de 1.

La estimación de estos parámetros es muy importante porque indican la reducción o retardo causado por el proceso de adsorción de los compuestos contaminantes disueltos en el subsuelo, o si disminuye con respecto a la velocidad del agua, dichos parámetros intervienen en las ecuaciones de los modelos de contaminación de suelos y aguas subterráneas.

CAPÍTULO IV MÉTODOS EXPERIMENTALES

IV MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las pruebas de laboratorio realizadas en este estudio generaron información específica enfocada a la aplicación potencial de la tecnología de lavado de suelo con surfactante a escala de campo, evaluando la rapidez y eficiencia en la limpieza del suelo. Estos experimentos consistieron en la realización de pruebas para la selección de los surfactantes empleados en los procesos de lavado, con base en la determinación de la concentración micelar crítica, así como las eficiencias a diferentes valores de CMC para remover los contaminantes de la matriz del suelo. Posteriormente, se realizaron pruebas para determinar por isotermas, la adsorción del contaminante o constante de distribución K_d , en dos tipos de suelos. Además, en este estudio, se hicieron pruebas de lavado en cajones experimentales con diferentes tipos de suelos, para determinar el comportamiento de los surfactantes que tuvieron un mayor porcentaje de remoción de contaminantes.

El resultado de estos experimentos es relevante en la técnica de lavado de suelos, ya que permiten conocer mejor el comportamiento de los elementos que intervienen para lograr la adecuada aplicación en campo y seleccionar la opción más viable técnica y económicamente.

IV 1 Pruebas para la selección de surfactantes.

Para esta investigación se utilizaron tres tipos de surfactantes, un aniónico y dos no iónicos. Sus propiedades relevantes se muestran en la Tabla No. 6.

Tabla No 6 Propiedades de los surfactantes utilizados

Surfactante	Nombre químico	Clasificación	Actividad (%)	Peso molecular	pH	BHL
Texapón ¹ No. 5	Lauril Eter de sulfato sodio	Aniónico	30.0	440	6.5– 7.5	--
Canarcel ² TW 80	Monooleato de sorbitán POE (20)	No iónico	97.0	1308	5 – 7	15.0
Surfacpol ³ 906	Nonil fenol polioxietile Nado	No iónico	99.5	483	6 – 8	11.0

Fuente: 1 Henkel Mexicana, S. A. de C. V.; 2 CANAMEX, S. A. de C. V.; 3 Polaquimia, S. A. de C. V.

IV.1.1 Determinación de la Concentración Micelar Crítica de tres surfactantes.

Para obtener la CMC, se utilizó el método de desprendimiento del anillo, que como se mencionó anteriormente, consiste en medir la fuerza necesaria para desprender un anillo horizontal de alambre de la superficie del líquido. El equipo utilizado para medir la tensión superficial de las soluciones a diferentes concentraciones del surfactante fue un tensiómetro du Nouÿ automático, marca Krüss modelo K12, en el cual la lectura de la tensión superficial se obtiene de manera directa. Se analizaron tres tipos de surfactantes comerciales, el aniónico Lauril eter sulfato de sodio (Texapón No. 5) y dos no iónicos, un Nonilfenol polioxietileno (Surfacpol 906) y el Monooleato de sorbitán polioxietilénico (Canarcel TW 80).

Para cada surfactante, se prepararon 15 soluciones a diferentes concentraciones diluidas en agua y colocadas en matraces de 200 ml, agitando de manera homogénea para facilitar el mezclado. Las muestras se analizaron en un intervalo amplio de concentraciones, iniciando de 0 (obteniendo el valor de la tensión superficial del agua) hasta la concentración en la cual la tensión superficial del surfactante permanecía constante. La tensión superficial se usa como un indicador para determinar la CMC para sistemas con y sin suelo (Liu y Luthy, 1992).

Para el surfactante aniónico se prepararon concentraciones de 0 – 5.13 mM (2258 mg L⁻¹), debido a que entre estos valores es donde se da el punto de inflexión, y a partir de ese valor la tensión superficial permanece constante (fig. Al.1); de la misma manera se preparó para el surfactante no iónico Nonilfenol polioxietileno (Surfactol 906) donde el intervalo de concentraciones fue de 0 – 20.11 mM (9715 mg L⁻¹) (fig. Al.2), y finalmente el no iónico Monooleato de sorbitán polioxietilénico (Canarcel TW 80) las concentraciones fueron de 0 – 2 mM (2616 mg L⁻¹) (fig. Al.3). La discusión de los resultados se presenta en el siguiente capítulo.

IV.1.2 Evaluación de las eficiencias de remoción de HTP del suelo con tres surfactantes en suelo arenoso de refinería.

Una vez determinadas las CMC en esta investigación para los tres surfactantes aniónicos y no iónicos, se procedió a evaluarlos para determinar la eficiencia del lavado de suelo contaminado con hidrocarburos de petróleo. El lavado de suelo se realizó con concentraciones del surfactante por debajo y por arriba de la CMC. Las muestras de suelo utilizado provienen del suelo arenoso descrito en la tabla No. 7.

En algunos casos los valores bajos de CMC de los surfactantes no iónicos hacen a estos compuestos, candidatos atractivos, en contraste la baja sorción y el mayor potencial de solubilización de los surfactantes aniónicos hace la preferencia de éstos. Cuando se va a seleccionar un surfactante es recomendable evaluar ambos surfactantes aniónicos y no iónicos para concentraciones por arriba y por debajo de la CMC (*Deshpande et al , 1999*).

Las muestras de suelo seleccionado se secaron al aire libre durante 24 horas, previamente se tomó el peso inicial, posteriormente, se colocaron en la estufa a 105 °C por 24 horas. La diferencia entre el peso inicial y final es el contenido de humedad del suelo. Las características del suelo contaminado (suelo 1) se encuentran en la tabla No. 7 y fueron determinadas en laboratorio.

El procedimiento para los experimentos en lote de lavado de suelo para evaluar las eficiencias de remoción, consistió en preparar el suelo contaminado, mezclándolo de manera homogénea y después se tomaron tres muestras del suelo para análisis de la concentración inicial de HTP medida por cromatografía de gases. Posteriormente, se colocaron muestras de este suelo, a una relación constante suelo-surfactante de 6 g/30 ml a diferentes concentraciones de surfactante (0.5, 50, 100, 300 veces la CMC), en viales por triplicado de 40 ml a temperatura ambiente (23 °C).

Los viales fueron agitados por 30 minutos en un equipo de agitación lenta (150 rpm) y se dejaron sedimentar por 24 horas. Después de ese tiempo las muestras se centrifugaron a una velocidad de 2000 rpm durante 15 minutos con el equipo IEC Centra MP4 para separar la solución de la fase sólida, se tomaron las muestras de suelo por triplicado y se depositaron en viales de análisis de 40 ml, se sellaron herméticamente con sello de aluminio y septa de teflón para determinación de los HTP por cromatografía de gases y la diferencia con respecto a la concentración inicial dará el valor del contaminante desorbido. El desarrollo del experimento se muestra en la figura No. 4.

Las concentraciones del surfactante utilizadas, iniciaron por debajo de la CMC (0.5) hasta arriba de la misma (300). Los resultados se analizan en el siguiente capítulo de esta investigación (Tabla No. 9).

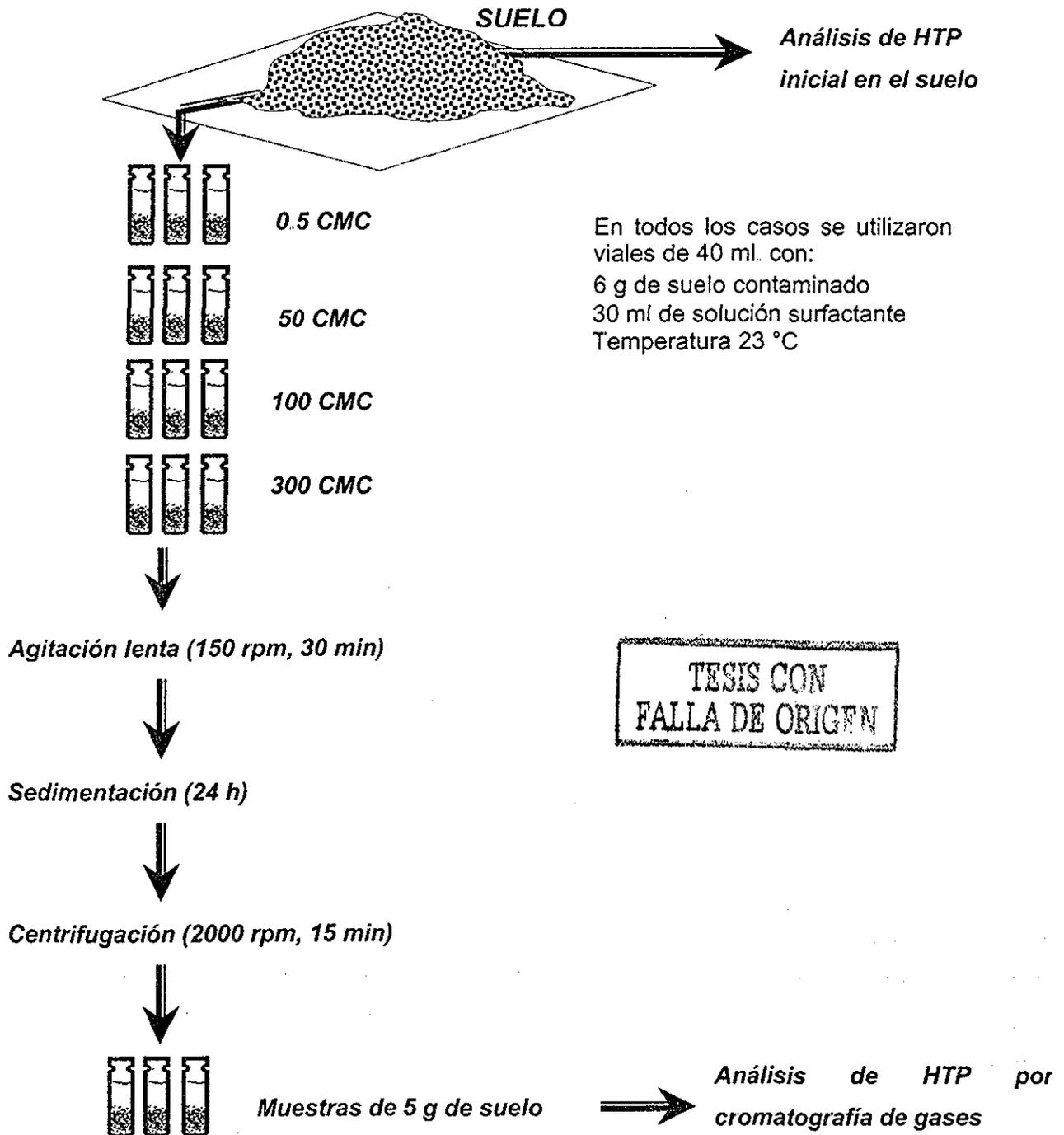


Fig. No.4 Esquema experimental para la evaluación de las eficiencias de remoción de HTP con tres surfactantes

IV.2 Pruebas para evaluar el efecto del proceso de adsorción.

IV.2.1 Adsorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos

Con la finalidad de determinar los coeficientes de distribución K_d para diesel y los factores de retardo R , en un suelo arenoso (suelo 1) y en un suelo con un mayor contenido de materia orgánica (suelo 2) a partir de isothermas lineales de adsorción, se realizaron las siguientes pruebas por lotes en laboratorio

Se colocaron las muestras de suelo en viales de 40 ml con rosca de plástico y sello de teflón y con concentraciones variables de diesel en solución; los viales se agitaron durante 48 horas en un agitador de baja velocidad, a temperatura constante, hasta que se obtiene el equilibrio entre las fases sólida-líquida. Después se centrifugaron y del sobrenadante se tomaron las muestras para analizar el compuesto que permanece en la solución; por diferencia de concentración con respecto a la original se obtiene la concentración adsorbida en el suelo. Con este procedimiento se obtiene una isoterma lineal o no lineal y de ésta se calcula el coeficiente de distribución K_d (Curtis et al , 1986; García, 1996).

Para este experimento se utilizaron dos tipos de suelo; el suelo 1 que consiste en un suelo arenoso, que de acuerdo con el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS) y con base en el análisis de la curva de granulometría, contiene 92.1 % de arena y 7.9 % de finos, indicando que es una arena bien graduada con granos finos limosos (SW-SM). El suelo 2 es una arcilla plástica de color gris olivo, de consistencia baja a media. Los parámetros calculados se resumen en la tabla No. 5. Para la utilización de estos suelos en los diferentes experimentos, se limpió de hojas, raíces y piedras; posteriormente se secó a temperatura ambiente y se tamizó en mallas del No. 10. Las técnicas analíticas utilizadas para determinar éstos y otros parámetros se presentan al final del presente capítulo.

Tabla No 7 Parámetros fisicoquímicos de los suelos utilizados (sin contaminar)

DESCRIPCIÓN	SUELO 1* (Arenoso)	SUELO 2* (Arcilloso)
Densidad aparente ρ_b (g cm ⁻³)	1.52	0.88
Densidad real, ρ_s (g cm ⁻³)	2.89	2.57
Porosidad, η	0.47	0.66
Fracción de carbono orgánico, f_{oc} (g carbono orgánico/g de suelo)	0.0096	0.0253
pH del suelo	6.85	7.30
Humedad (%)	4.45	23.50

* Determinaciones realizadas en el Laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Para este caso, la relación suelo-solución se estableció de 1:1.5 considerando los resultados de investigaciones anteriores y tomando en cuenta además, el volumen de los viales y la densidad de los suelos, para permitir el máximo llenado y evitar pérdidas con la posible conformación de una fase vapor en el interior del frasco, por esa razón, se colocaron 20 g de suelo en cada vial y se agregaron 30 ml de pentano como extractante del diesel (las condiciones de operación para las isotermas se resumen en la tabla No. 8).

Los viales se prepararon por triplicado para cada concentración en solución y se colocaron en agitación por un período de 48 horas, a la temperatura ambiente dentro del laboratorio (García, 1996) a una velocidad de agitación de 50 rpm⁷ con el equipo giratorio Orbit Water Bath Shaker, Lab-Line Instruments (Cat. No. 3535). A las 48 horas de agitación, las muestras se centrifugaron a 2000 rpm con el equipo IEC Centra MP4, durante 15 ó 20 minutos dependiendo del tipo de suelo, con la finalidad de separar las partículas finas de suelo suspendidas en la fase líquida. Finalmente de los viales se tomó una muestra de 20 ml del sobrenadante, utilizando una pipeta volumétrica y se depositó en viales de análisis de 40 ml, y se sellaron

⁷ Para evitar la posible sedimentación, los viales se cambiaban de posición cada 12 horas

herméticamente con sello de aluminio y septa de teflón para su análisis por cromatografía de gases (el desarrollo del experimento se presenta en la figura No 5) y manteniendo por triplicado las muestras de suelo en los viales para determinar posteriormente la capacidad de desorción del surfactante (Cap. IV.2.2)

Tabla No 8 Condiciones de operación para las isotermas de adsorción

Tipo de suelo	Intervalo de concentraciones iniciales (mg L^{-1})	Relación suelo:solución 20g : 30 ml	Condiciones experimentales de operación			Fase de separación	
			θ_x (hrs)	T ($^{\circ}\text{C}$)	rpm	θ_c (min)	rpm
Arenoso	459 – 7994	1 : 1.5	48	21 \pm 3	50 \pm 5	15	2000
Arcilloso						20	2000

θ_c = tiempo de centrifugado

θ_x = tiempo de agitación

Posteriormente, se obtiene el cromatograma que se analiza con la curva de calibración y se obtiene la concentración de cada compuesto en la fase de solución después del tiempo de reacción establecido. Por diferencia con respecto a la concentración inicial se calcula la cantidad de compuesto que se adsorbió en el suelo (Tablas No. 10 y 11). El límite inferior del intervalo de concentración base para la determinación de las isotermas se estableció considerando el límite mínimo de cuantificación del cromatógrafo en función de la curva de calibración empleada. Las concentraciones utilizadas para ambos suelos fueron de 459, 898, 1737, 5859, 7994 ppm.

Suelo arenoso

Suelo arcilloso



$C_{diesel} = 459 \text{ mg L}^{-1}$

$C_{diesel} = 898 \text{ mg L}^{-1}$

$C_{diesel} = 1737 \text{ mg L}^{-1}$

$C_{diesel} = 5859 \text{ mg L}^{-1}$

$C_{diesel} = 7994 \text{ mg L}^{-1}$



En todos los casos se utilizaron viales de 40 ml. con:
20 g de suelo no contaminado
30 ml de pentano como extractante del diesel
Temperatura 21 °C



Blanco, misma condiciones per sin suelo

↓
Agitación lenta (50 rpm, 48 hrs)

↓
Centrifugación (2000 rpm, 15-20 min)

↓
extracción de 20 ml de sobrenadante

↓
Análisis de HTP por cromatografía de gases

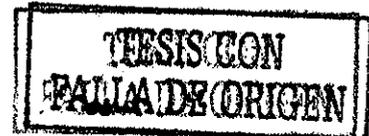


Fig. No.5 Esquema experimental para la construcción de las isotermas de adsorción en dos tipos de suelos.

IV.2 2 Desorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos mediante soluciones surfactantes.

La adsorción de los surfactantes sobre las superficies de sólidos (suelo) puede disminuir la concentración de los surfactantes libres en solución acuosa. La adsorción del surfactante en la superficie de las partículas del suelo es de gran importancia ya que a mayor adsorción, el surfactante podría no tener la capacidad de solubilizar al contaminante del suelo. El grado de sorción del surfactante en un sistema acuoso depende grandemente de la naturaleza del grupo de su cabeza hidrofílica (Lowe *et al.*, 1999)

Con la finalidad de determinar la capacidad de desorción del surfactante en el mismo suelo contaminado, se realizaron las siguientes pruebas por lotes en laboratorio. De las concentraciones base utilizadas en las pruebas de adsorción del diesel en el suelo determinadas en los viales de 40 ml (459, 898, 1737, 5859, 7994 ppm), se obtuvieron las concentraciones adsorbidas por el suelo (Cs) y a partir de estas concentraciones, se agregaron 20 ml de surfactante al 0.4 por ciento en los mismos viales y se colocaron en el equipo de agitación por 48 horas a 50 rpm y se centrifugaron durante 15 minutos a 2000 rpm para separar las partículas finas de suelo suspendidas en la fase líquida. Posteriormente, se desechó el sobrenadante y se agregaron 20 ml de agua a cada vial. Se colocaron nuevamente en el equipo de agitación a 50 rpm durante 48 horas, se eliminó el sobrenadante y se tomó una muestra de suelo para su análisis por cromatografía. Por diferencia con respecto a la concentración de diesel que se adsorbió en el suelo (Cs) se calculó la cantidad del diesel que se desorbió del suelo (Tablas No. 13 y 14).

IV.3 Modelos experimentales.

Una vez determinadas las características de los suelos evaluados para la aplicación de surfactantes; de haber determinado la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes y encontrado las eficiencias de remoción de los mismos, así como los efectos de adsorción del diesel y surfactante en el suelo, se procedió a realizar las pruebas de lavado pero ahora a pequeña escala en cajones experimentales. Para estas pruebas se decidió utilizar uno de los surfactantes no iónicos que mayor remoción obtuvo (el Nonilfenol polioxietileno, surfacpol 906) al 0.4 por ciento, equivalente a 100 veces la CMC. El otro surfactante utilizado fue el

aniónico Lauril eter sulfato de sodio (Texapón No. 5) que fue el que tuvo menor eficiencia y que se decidió utilizar a 300 veces la CMC que equivale al 5 por ciento, y donde obtuvo el mayor porcentaje de remoción.

IV.3.1 Cajones experimentales.

IV.3.1.1 Pruebas con suelo arenoso contaminado artificialmente

Las muestras de este suelo se contaminaron exclusivamente para este experimento. El suelo se preparó y mezcló en 2 cajones de pequeña escala construidos de lámina galvanizada calibre 30, de 14 cm de alto x 30 cm de ancho x 46 cm largo, éstos presentan una pendiente de aproximadamente 2 por ciento hacia el centro de los mismos, donde se encuentra un orificio de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro al cual se le colocó una válvula para conectar una manguera que diera salida al surfactante con los contaminantes removidos, como se muestra en la figura No.6 y recuperarlos y analizarlos posteriormente. Estos cajones se identificaron cada uno como D y M. En el cajón D se agregaron 10 Kg de suelo contaminado con diesel con una concentración inicial de HTP de 58,216 ppm, simulando las concentraciones de hidrocarburos presentes en algunas regiones contaminadas del país. Posteriormente se aplicó una solución de tensoactivo no iónico (surfactol 906) al 0.4 por ciento con flujo continuo de 6 ml / min. (8.6 litros / día) hasta alcanzar 200 litros.

En el cajón M se agregaron también 10 Kg de suelo contaminado con una mezcla de diesel y gasolina con una concentración inicial de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) de 38,856 ppm, posteriormente se aplicó una mezcla de solución de tensoactivos no iónicos (surfactol 906 y 1306) al 0.4 por ciento con flujo continuo de 6 ml / min. hasta alcanzar 200 litros.

En ambos casos el suelo se homogeneizó diariamente y se reguló el flujo a 6 ml / min. por 24 días hasta completar 200 litros, manteniendo el nivel del surfactante a 1 cm por arriba de la superficie del suelo; también se obtuvieron muestras de suelo cada 6 días en la parte profunda del cajón, en una cantidad aproximada de 200 g (tabla No. 15 y fig No. 14 y 14a), y además se tomó una muestra de la solución acuosa por la válvula inferior del reactor para determinar la desaparición del surfactante. Los resultados se presentan para su análisis en el capítulo siguiente.

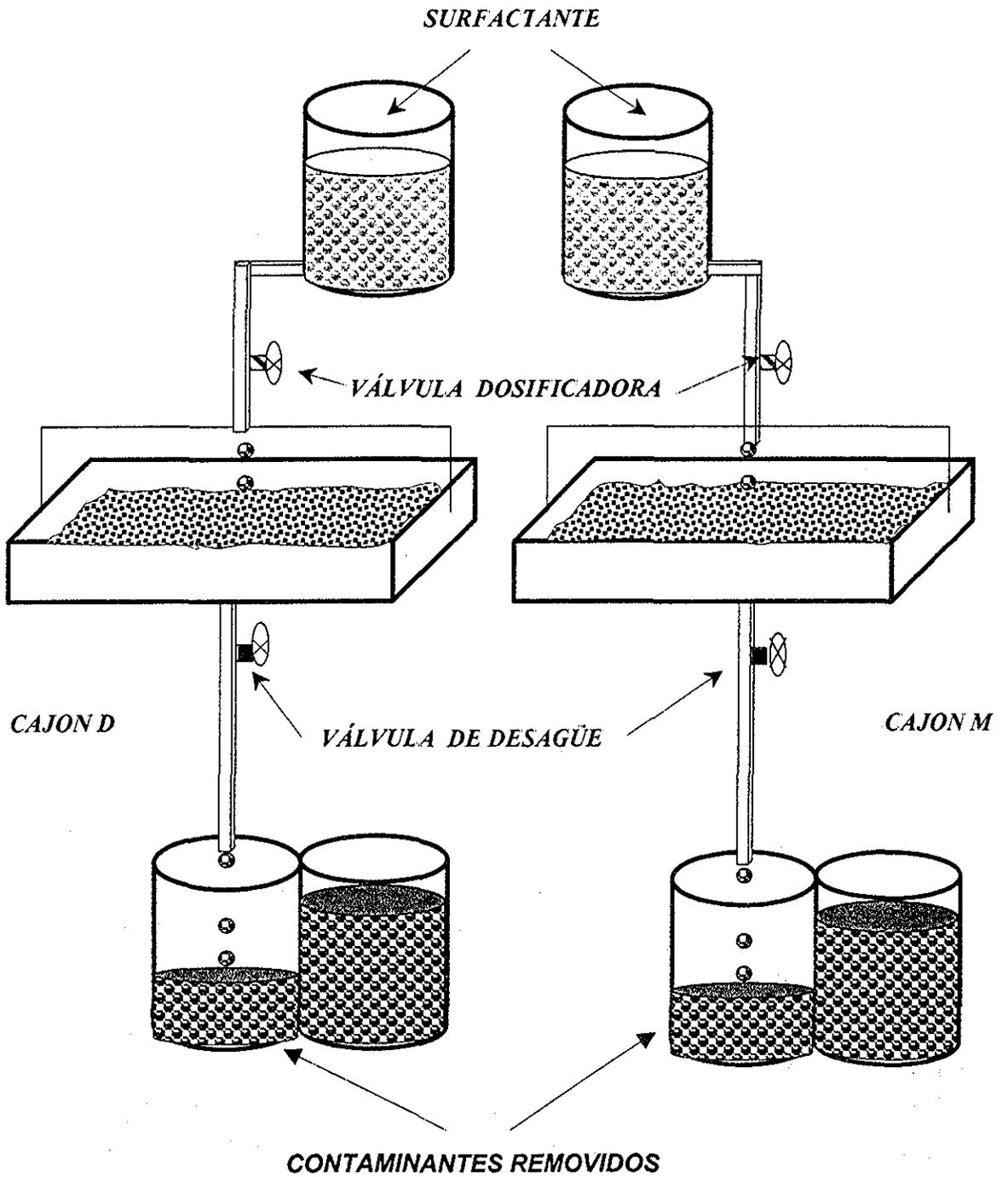


Fig. No 6 Esquema experimental del proceso de lavado de suelo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.3.1.2 Pruebas con suelo arenoso contaminado de refinería.

A diferencia del suelo anterior, las muestras de este suelo provienen de un sitio contaminado con mezcla de hidrocarburos que pertenecen a una refinería. Esta es una zona donde se han mezclado los residuos contaminantes con suelo del lugar. El experimento consistió en trabajar con suelo del sitio problema. Las muestras de suelo contaminado obtenidas de la refinería, se prepararon y mezclaron de manera homogénea y, posteriormente, se colocaron en un cajón de pequeña escala similares a los ya descritos.

El procedimiento consistió en colocar 4 kg de suelo homogéneamente distribuido en el cajón y en agregar 4 litros de solución surfactante aniónico (Texapón No.5) al 5 %, quedando el nivel de solución a 1 cm por arriba de la superficie del suelo para mantenerlo inundado. Previamente, se tomó una muestra de la concentración inicial de la solución surfactante y una muestra de suelo para determinar la concentración inicial de HTP. El surfactante se dejó actuar durante 72 horas, esto con la finalidad de tener un mayor tiempo de contacto entre el surfactante y el suelo contaminado y, de esta manera facilitar el proceso de lavado. Pasado ese tiempo se abrió la válvula para dar paso a la solución surfactante con los hidrocarburos removidos, este procedimiento se realizó 5 veces hasta pasar 20 litros del surfactante en 15 días. Se tomaron dos muestras de suelo (Tabla No. 16 y fig No. 15) al final de cada lavado, totalizando 10 muestras para análisis de hidrocarburos totales de petróleo. Posteriormente se aplicaron tres lavados de suelo con 15 litros de agua en cada lavado con una frecuencia de 72 horas para cada uno y además se tomó una muestra de la solución acuosa en cada lavado para su análisis en laboratorio con base en la técnica de surfactantes aniónicos como Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM) (fig No. 16) Posteriormente, se determinó la eficiencia de remoción, los resultados se presentaron en el siguiente capítulo de esta tesis.

IV.4 Técnicas analíticas.

IV.4.1 Características físicas y químicas del suelo.

Las características fisicoquímicas del suelo (tabla No. 7) se evaluaron a través de la determinación del contenido de humedad, densidad real, densidad aparente, porosidad, pH, porcentaje de carbono orgánico, de acuerdo con las metodologías descritas a continuación:

Humedad (ASTM D2216). Se determinó por el método gravimétrico, que consiste en tomar muestras de suelo con el contenido de humedad del momento de muestreo. Las muestras se pesan húmedas, luego se secan en una estufa a una temperatura de 105 °C durante 24 horas hasta que alcancen peso constante. Estas muestras se vuelven a pesar para determinar el porcentaje de humedad, al aplicar la siguiente ecuación (Gavande, 1991; Ortiz y Ortiz, 1990):

$$\theta_w = \frac{(W_w - W_o)}{W_o} \times 100$$

θ_w contenido de humedad con base en el peso seco (%).

W_w peso del suelo húmedo (g).

W_o peso del suelo seco (g).

Densidad aparente (ρ_b). Se determinó en suelo seco mediante el método de la probeta (Domínguez y Aguilera, 1990; Gandoy, 1992), el cual tiene la ventaja de ser muy rápido. Este método consiste en tamizar el suelo seco con una malla del no. 10 (2 mm), posteriormente se coloca en una probeta de volumen (10 ml) y peso conocidos y se golpea 10 veces suavemente pero de manera firme sobre una superficie y se agrega nuevamente suelo a la probeta para alcanzar el nivel de volumen marcada. Después se coloca en la balanza analítica para obtener el peso del suelo, restándole previamente el peso de la probeta. La densidad aparente se obtiene entonces al aplicar la fórmula:

$$\rho_b = \frac{m}{V}$$

ρ_b densidad aparente (g cm^{-3}).

m peso del suelo seco (g).

V volumen de la probeta (cm^3).

Densidad real (ρ_s) (ASTM D854-83). Se determinó por diferencia de volúmenes relacionados con su peso a través del método del picnómetro. La masa es determinada pesando directamente el suelo, y el volumen de manera indirecta por el cálculo de la masa y la densidad del agua desplazado por la muestra de suelo (Dominguez y Aguilera, 1990 ; Gandoy, 1992).

$$\rho_s = \frac{W_s}{V_s}$$

ρ_s densidad real (g cm^{-3}).

W_s peso de las partículas del suelo (g).

V_s volumen de las partículas del suelo (cm^3).

donde

$$W_s = W_{\text{pic+suelo}} - W_{\text{pic}}$$

$$V_s = \frac{W_{\text{pic+agua}} - W_{\text{pic}}}{\rho_{\text{agua}}} - \frac{W_{\text{pic+suelo+agua}} - W_{\text{pic+suelo}}}{\rho_{\text{agua}}} = \frac{\text{peso.del.agua.desplazada.por.partículas.del.suelo}}{\text{densidad.del.agua}}$$

$W_{\text{pic+suelo}}$ = peso del picnómetro + peso del suelo

W_{pic} = peso del picnómetro

$W_{\text{pic+agua}}$ = peso del picnómetro + peso del agua

$W_{\text{pic+suelo+agua}}$ = peso del picnómetro + peso del suelo + peso del agua

Porosidad (η). Se calculó por la diferencia relativa porcentual entre la densidad real y la densidad aparente, de acuerdo con la siguiente fórmula (Gavande, 1991; Gandoy, 1992):

$$\eta = \frac{\rho_s - \rho_b}{\rho_s}$$

ρ_s = densidad real (g cm^{-3}).

ρ_b = densidad aparente (g cm^{-3}).

pH (ASTM D4972-89). Se midió por determinación potenciométrica del suelo en agua desionizada, utilizando una relación 1:2, con 30 minutos de agitación y 60 minutos de reposo. El suelo es tamizado con una malla del No. 10 (2 mm) para separar la fracción gruesa del suelo.

Carbono orgánico. Se cuantificó por el método de Walkley-Black mediante la oxidación con dicromato de potasio (K_2CrO_7) a 150 °C y se determinó por titulación con sulfato ferroso el dicromato de potasio gastado, con la siguiente fórmula se obtuvo el porcentaje de carbono orgánico:

$$\% \text{ C Orgánico} = \frac{(\text{meq } K_2CrO_7 \text{ agregados} - \text{meq } FeSO_4 \text{ gastados}) * 0.336}{\text{peso de la muestra en g}}$$

El porcentaje de materia orgánica (%M.O.) se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ M. O.} = \% \text{ C orgánico} * 1.72$$

IV.4.2 Método de extracción de Hidrocarburos Totales de Petróleo del suelo.

El contenido de HTP se evaluó por el método EPA 418.1 y para diesel por el método EPA 8015, inyectando la muestra a un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 Series II acoplado a un espectrómetro de masas 5971 A, con inyector a 280 °C, temperatura del detector selectivo de masas a 280 °C, se usó una columna capilar de fenil metil silicona reticulado de 25 m de longitud y 0.2 mm de diámetro. Se empleó un programa de temperatura de 50 a 280 °C, con incrementos de 5 °C por minuto, durante un periodo de 49 min. El gas acarreado fue helio con un flujo de 50 ml/min.

IV.4.3 Determinación de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM) (ASTM D2330-88).

Para los surfactantes aniónicos se utilizó la técnica de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM). Este método se basa en la reacción de las sustancias surfactantes con el azul de metileno, que da lugar a la formación de una sal azul, soluble en cloroformo, cuya intensidad de color es directamente proporcional a su concentración. La intensidad de color se mide en un espectrofotómetro, a una longitud de onda de 650 nm (APHA et al., 1992).

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1 Pruebas para la selección de surfactantes.

V.1.1 Determinación de la Concentración Micelar Crítica de tres surfactantes

Se analizaron tres tipos de surfactantes, el aniónico lauril éter sulfato de sodio (Texapón No. 5) y dos no iónicos, el nonilfenol polioxietileno (Surfacpol 906) y el monooleato de sorbitán polioxietilénico (Canarcel TW 80).

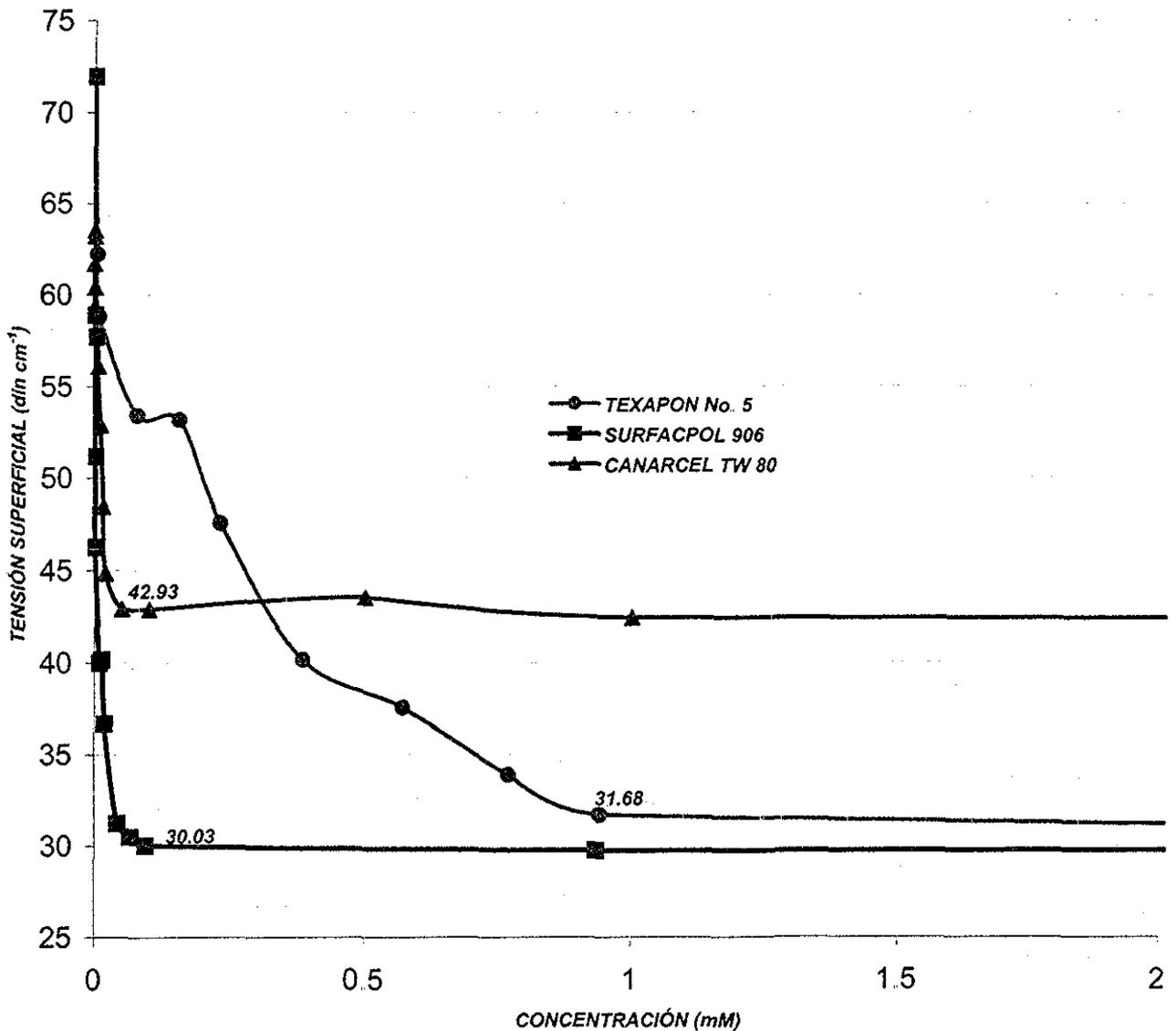


Fig. No 7 Concentración micelar crítica (CMC) de los tres surfactantes utilizados

Como se observó en la fig No. 7, donde se presenta los valores de la CMC para los tres surfactantes, se encontró que para el surfactante aniónico texapón No. 5, analizado en un intervalo de 0 – 5 mM, la tensión superficial empezó a ser constante en $31.68 \text{ din cm}^{-1}$, por lo que el valor que le corresponde de Concentración Micelar Crítica⁸ es de $9.409 \times 10^{-1} \text{ mM}$. (414 mg L^{-1})

El surfactante no iónico nonilfenol polioxietilenado (surfacpol 906), se analizó en un intervalo de 0 – 20 mM, encontrándose que la tensión superficial es constante a partir de $30.03 \text{ din cm}^{-1}$, por lo que el valor de la CMC es de $9.337 \times 10^{-2} \text{ mM}$ (45.1 mg L^{-1}) señalada en la fig No. 7.

El segundo surfactante no iónico, monooleato de sorbitán polioxietilénico (canarcel TW 80), se analizó en un intervalo de 0 – 2 mM siendo la tensión superficial constante a partir de $42.93 \text{ din cm}^{-1}$ y el valor de la CMC es de $5 \times 10^{-2} \text{ mM}$ (65.4 mg L^{-1}) como se observa también en la figura No. 7.

Como se señaló en la figura anterior, el punto de quiebre en la curva de la tensión superficial indica la formación de micelas, ya que a esta concentración, la solución está saturada con monómeros de surfactante. Después de que se alcanza la CMC en la solución, la tensión superficial permanece relativamente constante, sugiriendo que el número de moléculas de surfactante transferidas entre la fase acuosa y el suelo han alcanzado el equilibrio como se mencionó anteriormente en la fig No. 3. Las micelas pueden incrementar enormemente la solubilidad aparente. El lavado de suelo es principalmente influenciado por las micelas del surfactante disponibles en el sistema y en el contenido orgánico del suelo (Chu y So, 2001).

Es importante señalar que los valores de las CMC de los surfactantes no iónicos fueron mucho más pequeños que el del surfactante aniónico, coincidiendo con lo expresado por Fendler y Fendler (1975), Attwood y Florence (1983), Shiau et al., (1994) y Deshpande et al., (1999) en cuanto a que los surfactantes no iónicos típicamente presentan valores más bajos de la CMC que los de tipo aniónico.

⁸ Para mayor detalle, la tabla de resultados de las concentraciones y los valores de la tensión superficial de éste y los demás surfactantes, se presentan en el anexo A1.

V.1.2 Evaluación de las eficiencias de remoción de HTP del suelo con tres surfactantes en suelo arenoso de refinería.

Los resultados de las variaciones en las concentraciones de los tres tipos de surfactantes utilizados en esta investigación, así como su comportamiento en la remoción de los hidrocarburos totales del petróleo del suelo arenoso contaminado de refinería, se presentan y analizan en la siguiente tabla.

Tabla No. 9 Eficiencias de remoción de los surfactantes utilizados.

Surfactante	Nombre químico	Tipo	CMC (mg L ⁻¹)	Concentraciones de Surfactantes			SUELO		
				No. veces CMC	%	mg L ⁻¹	HTP* Inicial (ppm)	HTP* Final (ppm)	% remoción
Texapón No 5	Lauril Eter sulfato de sodio	Aniónico	414.0	0.5 CMC	0.02	207	20000	10737	46
				50 CMC	2.07	20700		8777	56
				100 CMC	4.14	41400		7239	64
				300 CMC	12.42	124200		5168	74
Canarcel TW 80	Monooleato de sorbitán POE (20)	No iónico	65.4	0.5 CMC	0.003	32.70	20000	11614	42
				50 CMC	0.33	3270		8314	58
				100 CMC	0.65	6540		4817	76
				300 CMC	1.96	19620		3348	83
Surfacpol 906	Nonil fenol polioxietileno	No iónico	45.1	0.5 CMC	0.002	22.55	20000	9503	52
				50 CMC	0.23	2255		9622	52
				100 CMC	0.45	4510		3416	83
				300 CMC	1.35	13530		2367	88

* Los datos presentados son el promedio de las muestras por triplicado.

De acuerdo con los valores obtenidos (Tabla No. 9 y Fig. No. 8) para el lavado de suelo, se puede observar que por debajo de la Concentración Micelar Crítica, o sea para valores de 0.5 veces la CMC, el surfactante no iónico surfacpol 906 presenta una mayor remoción (52 %), seguido del aniónico Texapón No. 5 con un 46 % y al final, el Canarcel TW 80 con un 42 %.

Para dosificaciones de surfactante de 50 veces la CMC, el que presenta el valor más alto de remoción es el de tipo no iónico (Canarcel TW 80) y en un nivel ligeramente inferior se encuentra el Texapón No. 5 y, al final el surfacpol 906. Al comparar estos porcentajes de remoción con respecto a la dosificación anterior se observa que el de mayor incremento (16 %) fue el Canarcel TW 80, seguido del Texapón No. 5, y el aniónico surfacpol 906 prácticamente no presentó variación con respecto a la dosificación anterior (permanece en 52 %, y siendo además el más bajo para esta dosificación).

Para concentraciones de 100 veces la CMC el surfactante aniónico surfacpol 906 presenta un incremento bastante significativo (83 %), con respecto al inmediato inferior Canarcel TW 80 (76 %) y, finalmente el Texapón No. 5 con 64 %. Si se compara con respecto a la dosificación anterior, el surfacpol 906 es el que tuvo un mayor incremento (31 %) en la eficiencia de remoción al pasar de 52 a 83 %.

Para valores de 300 CMC es el surfactante aniónico surfacpol 906 el que presenta nuevamente un mayor porcentaje de remoción con 88 %, el surfactante Canarcel TW 80 presentó un porcentaje de 83 % y finalmente el aniónico Texapón No. 5 con un 74 %.

Si se analizan los resultados con respecto a la dosis de surfactante utilizadas (Tabla No. 9 y Fig No. 9), el surfactante no iónico surfacpol 906 es el que tiene también las dosis más bajas, debido a que la CMC de este surfactante es más pequeña y logrando con ésta, eficiencias de remoción más altas con respecto a los otros surfactantes. Es importante observar que en las primeras dos dosis aplicadas (2255 y 2255 mg L⁻¹) de este surfactante, el porcentaje de remoción no cambia (52 %), sin embargo, a la concentración de 4510 mg L⁻¹, la eficiencia de remoción aumenta considerablemente (83 %) y, posteriormente a pesar de triplicar la dosis de surfactante (13530 mg L⁻¹) sólo se incrementa un 5 %, alcanzando una eficiencia del 88 %, lo anterior refleja que existe un rango de concentraciones en la cual se adquiere la máxima capacidad de remoción, y posteriormente el incremento en la eficiencia de lavado se reduce, debido quizá a la dificultad que presentan los hidrocarburos para desorberse del suelo y a que estos hidrocarburos tienen una menor solubilidad.

El segundo surfactante con la dosis más baja fue también un tensoactivo no iónico, el Canarcel TW 80; logrando eficiencias de remoción ligeramente inferiores al surfacpol 906, pero superiores al surfactante aniónico. El comportamiento que mantiene este surfactante es similar al anterior, es decir que va aumentando rápidamente su capacidad de remoción a medida que se incrementa su concentración, pero al final disminuye dicha capacidad.

El surfactante aniónico Texapón No. 5 fue el que presentó una CMC más grande y por tanto la dosis para dicho surfactante fue mayor y los porcentajes de remoción son aceptables pero más bajos que los anteriores. Para este caso el surfactante mostró un aumento progresivo y gradual hasta el final de las dosis aplicadas.

Es importante señalar que en esta investigación los surfactantes que presentaron una mayor remoción de HTP, fueron los no iónicos, a pesar de tener una CMC más baja, y particularmente el surfacpol 906 fue el mejor al lograr un porcentaje de remoción más alto con una concentración de la solución surfactante más baja. Esto representa una ventaja si se considera lo expresado por Sun y Puri (1997), que señalan que grandes cantidades de residuos surfactantes dejados en el suelo causan problemas para su post-tratamiento; sin embargo la elección final debe hacerse tanto en función del costo, como de los porcentajes de remoción requeridos dependiendo de los niveles de limpieza de suelos que se pretendan alcanzar. Sin embargo, para este caso no hubo diferencia significativa en cuanto los costos de los surfactantes comerciales, pues los tres presentaron precios muy similares.

Las muestras de suelo arenoso contaminadas con hidrocarburos de refinería, se analizaron en el laboratorio mediante cromatografía de gases con la finalidad de identificar la concentración de los HTP presentes, antes y después de la aplicación de los tres surfactantes utilizados a diferentes concentraciones (Tabla No. 9). Algunos perfiles cromatográficos obtenidos en la realización de esta prueba, se presentan en el Anexo II

No. VECES VALOR DE CMC	PRUEBAS DE LAVADO DE SUELO CON:		
	TEXAPÓN No. 5 HTP (ppm)	SURFACPOL 906 HTP (ppm)	CANARCEL TW 80 HTP (ppm)
0	20000	20000	20000
0.5	10737	9503	11614
50	8777	9622	8314
100	7239	3416	4817
300	5168	2367	3348

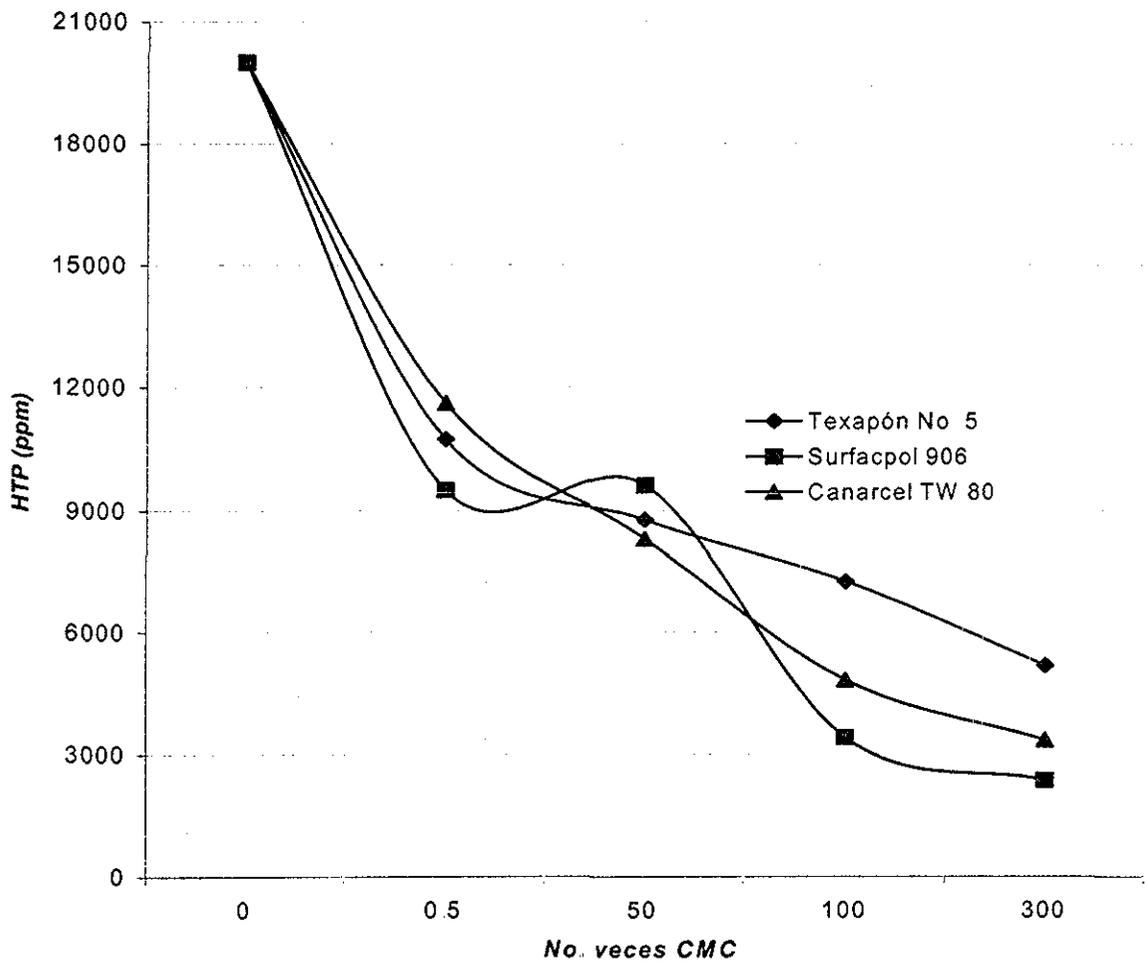


Fig. No 8 Eficiencias de remoción de HTP con tres tipos de surfactantes utilizados.

Surfactante	Dosis (mg L ⁻¹)	% remoción
Texapón No 5	207	46
	20700	56
	41400	64
	124200	74
Canarcel TW 80	32.7	42
	3270	58
	6540	76
	19620	83
Surfacpol 906	22.55	52
	2255	52
	4510	83
	13530	88

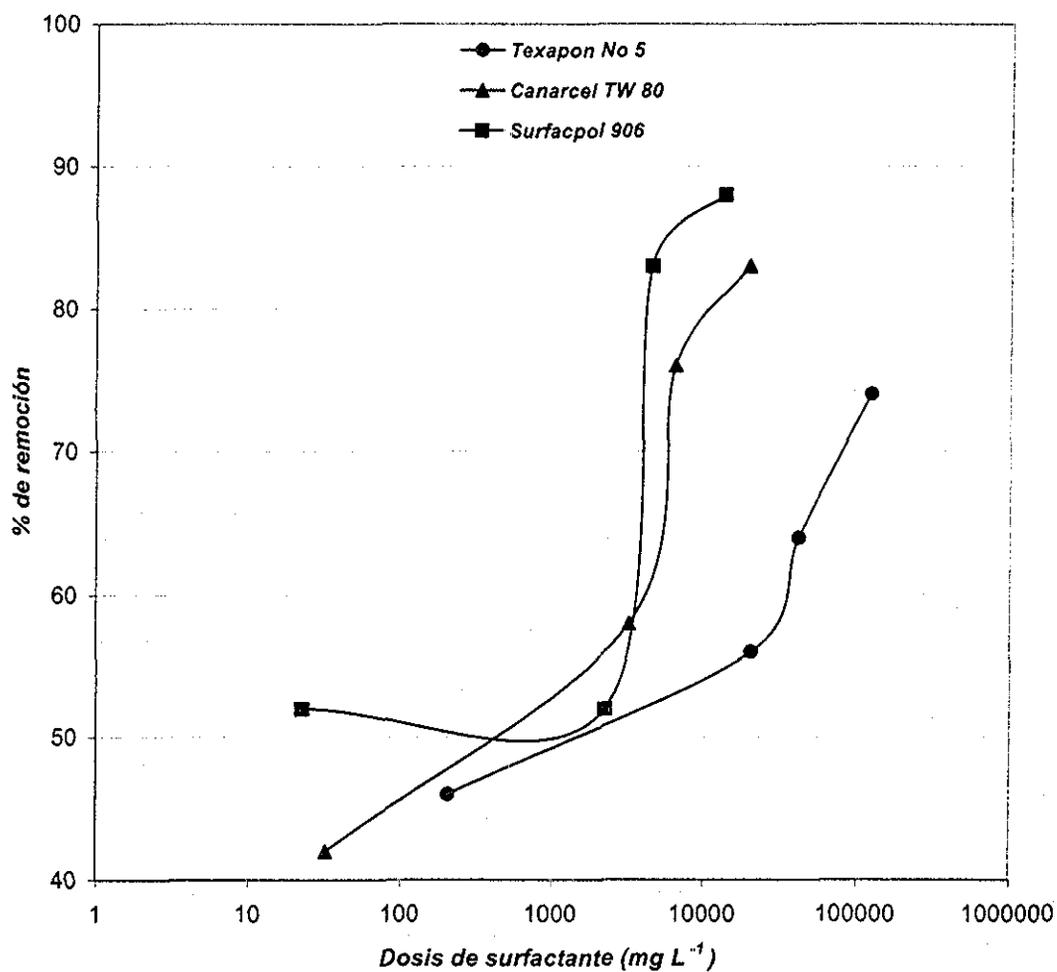


Fig. No. 9 Dosis de surfactante aplicados en el lavado de suelos.

V.2 Pruebas para evaluar el efecto del proceso de adsorción

V.2.1 Adsorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos.

Los resultados de los cromatogramas realizados para las pruebas por lote con diesel en los suelos arenosos y arcillosos utilizados, se presentan en las Tablas No. 10 y 11.

Para calcular la concentración del compuesto adsorbida en la masa de suelo C_s , se empleó la siguiente relación (Chu y So, 2001):

$$C_s = \frac{(C_o - C_w)V}{W}$$

Donde

C_s = concentración adsorbida por el suelo ($mg\ g^{-1}$)

C_o = concentración inicial de la muestra de suelo

C_w = concentración de equilibrio del sobrenadante ($mg\ L^{-1}$)

V = volumen de la solución (L)

W = masa del suelo (g)

Tabla No. 10 Resultados de adsorción de diesel en suelo 1(arenoso)

CONCENTRACIÓN DE DIESEL INICIAL $C_o (mg\ L^{-1})$	CONCENTRACIÓN DE EQUILIBRIO DEL SOBRENADANTE $C_w (mg\ L^{-1})$				CONCENTRACIÓN DE DIESEL ADSORBIDA POR EL SUELO $C_s (mg\ g^{-1})$	VOLUMEN V (L)	MASA W (g)
	1	2	3	\bar{X}			
458.96	412.80	409.90	407.60	410.10	0.07329	0.030	20
898.29	484.21	504.44	494.10	494.25	0.60606		
1736.82	1418.80	1600.50	1509.20	1509.50	0.34098		
5858.77	4545.40	4479.80	4611.40	4545.53	1.96986		
7994.25	5515.00	5859.90	5687.40	5687.43	3.46023		

Tabla No 11 Resultados de adsorción de diesel en suelo 2 (arcilloso).

CONCENTRACIÓN DE DIESEL INICIAL C_o (mg L ⁻¹)	CONCENTRACIÓN DE EQUILIBRIO DEL SOBRENADANTE C_w (mg L ⁻¹)				CONCENTRACIÓN DE DIESEL ADSORBIDA POR EL SUELO C_s (mg g ⁻¹)	VOLUMEN V (L)	MASA W (g)
	1	2	3	\bar{X}			
458.96	383.25	371.18	377.17	377.20	0.12264	0.030	20
898.29	438.51	436.56	437.95	437.67	0.69093		
1736.82	1249.85	1125.42	1001.54	1125.60	0.91683		
5858.77	3007.00	3590.03	3298.50	3298.51	3.84039		
7994.25	4235.71	4195.10	3979.01	4136.61	5.78646		

V.2.1.1 Determinación de los coeficientes de distribución y factores de retardo para los dos tipos de suelos.

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

$$C_s = K_d C_w$$

De la ecuación anterior, se obtuvo el valor de K_d a través de la gráfica con C_w en el eje de las abscisas y C_s en la de las ordenadas, cuya pendiente de la recta corresponde al coeficiente mencionado.

En la fig. No. 10 se presenta la isoterma lineal de adsorción para las pruebas por lotes del suelo arenoso contaminado. El coeficiente de distribución se expresa en ml g^{-1} . El coeficiente r^2 es el coeficiente de ajuste de regresión lineal.

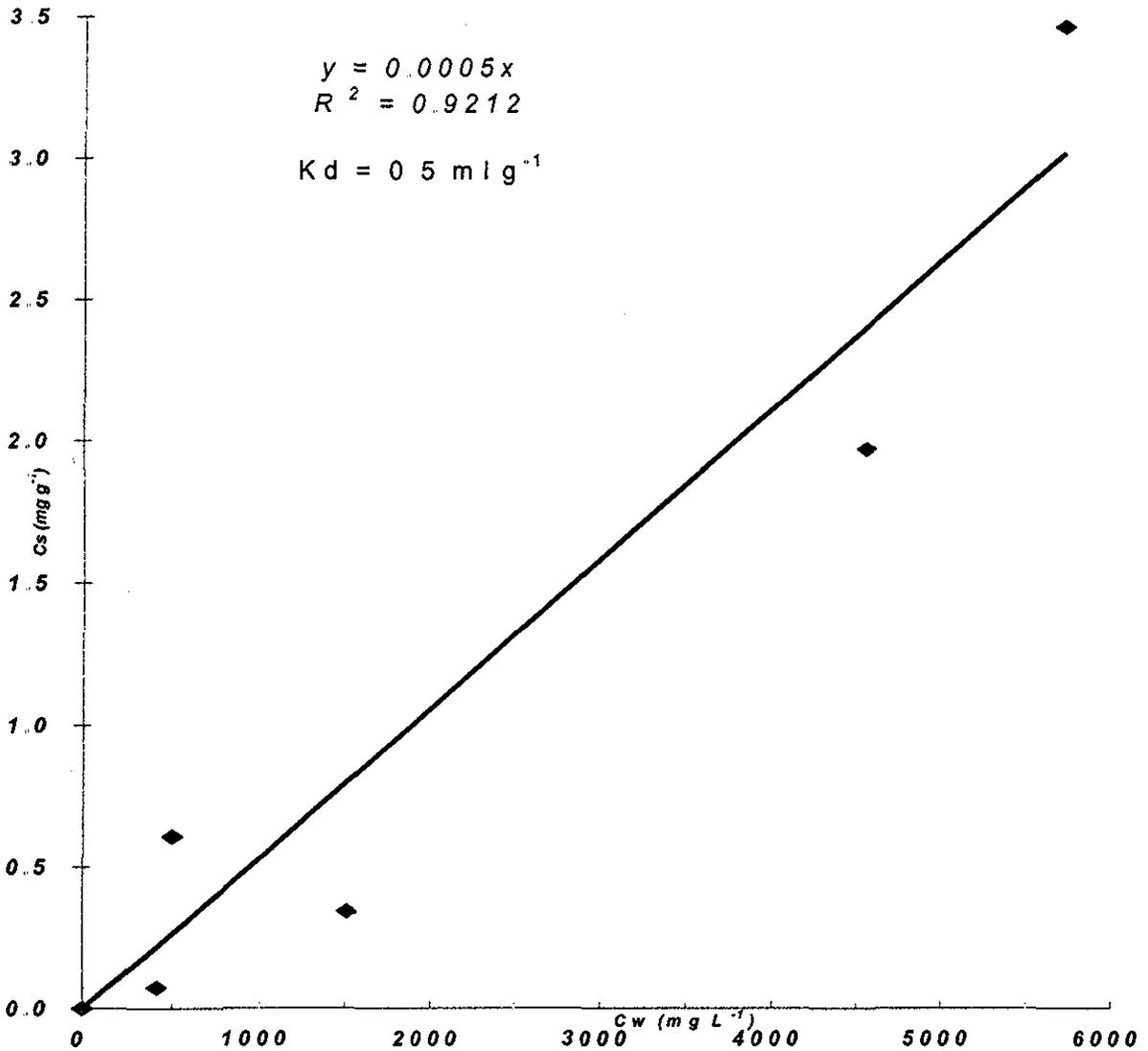


Fig. No. 10 *Isoterma lineal de adsorción de diesel en suelo arenoso*

En la fig. No. 11 se presenta la isoterma lineal de adsorción para las pruebas por lotes del suelo arcilloso contaminado. El coeficiente de distribución se expresa en ml g^{-1} . Por otra parte, r^2 es el coeficiente de determinación de ajuste de regresión lineal.

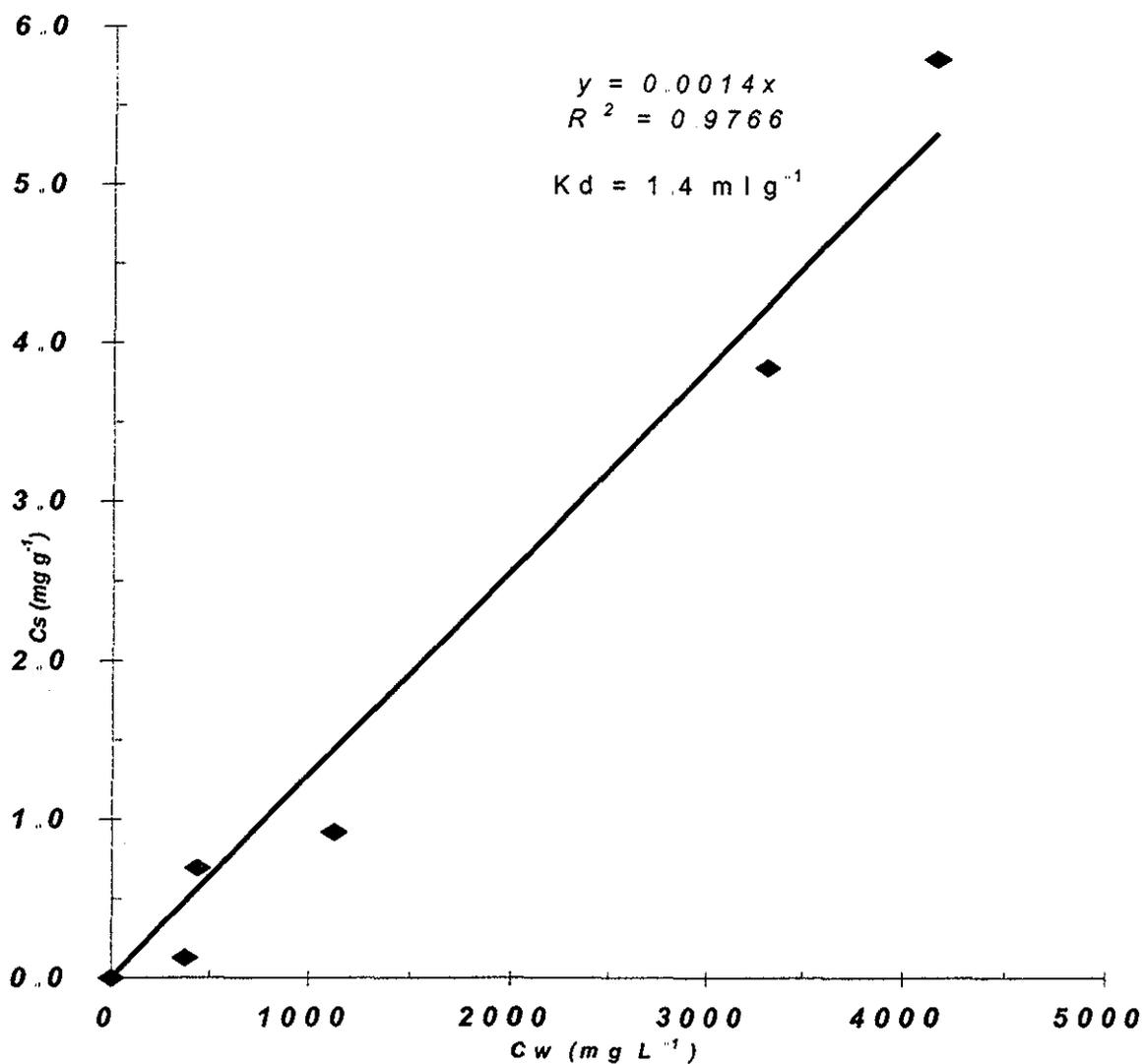


Fig. No. 11 *Isoterma lineal de adsorción de diesel en suelo arcilloso*

Tabla No. 12 Factores de retardo (R) de los tipos de suelos

Tipo de suelo	Características del suelo ¹⁾				Diesel	
	% M.O.	ρ_b (g cm ⁻³)	ρ_s (g cm ⁻³)	η	Kd (ml g ⁻¹)	R
Suelo arenoso	0.0096	1.52	2.89	0.47	0.5	2.6
Suelo arcilloso	0.0253	0.88	2.57	0.66	1.4	2.9

1) Datos provenientes de la Tabla No. 7

Las figuras 10, 11 y tabla No. 12 presentan los valores de Kd obtenidos de las pruebas en lote para suelo arenoso y arcilloso a partir de isotermas de adsorción. Como se observa en estas figuras, los coeficientes de correlación r^2 presentan valores adecuados (0.92 y 0.98) para el suelo arenoso y arcilloso respectivamente, indicando que son aceptables para considerar una relación lineal y, por lo tanto, se ajustan al modelo lineal de adsorción de Freundlich.

El valor del coeficiente de distribución Kd para la muestra de suelo arenoso, resultó un poco más bajo, en comparación con el del suelo arcilloso. El promedio de adsorción para este suelo fue de 24 %. Para las muestras de suelo arcilloso con un coeficiente de distribución mayor que el del suelo arenoso, se obtuvo un valor promedio de adsorción de 39 %. Es importante mencionar que el suelo arcilloso tiene un % de materia orgánica más grande, coincidiendo con lo expresado por diversos autores (Karickhoff et al., 1979; Iturbe y Silva, 1992; Chiou et al., 1983; García, 1996), donde señalan que el Kd de diversos compuestos orgánicos se incrementa con la fracción de carbono orgánico del suelo, es decir, a mayor contenido de carbono orgánico en el suelo o sedimento, corresponde a un valor mayor de Kd. Estos valores indican que para un suelo arcilloso con un Kd más alto, la masa del contaminante migrará una distancia más corta con respecto a la zona de inicio durante un período de migración especificada y, para el suelo arenoso, migrará a una mayor distancia al ser menos afectado por reacciones químicas y tener una mayor movilidad, como se puede observar también en los valores obtenidos del factor de retardo.

El factor de retardo se calculó a partir de los coeficientes de distribución obtenidos con las isotermas lineales de Freundlich. Es importante observar en la tabla No 12 que el retardo del contaminante será siempre mayor en un suelo arcilloso que en un suelo arenoso, coincidiendo con lo expresado por Lowe et al., (1999); Calabrese y Kostecki, (1991), que establecen que los materiales no consolidados formados por arena y grava pueden ser altamente permeables y ofrecen poca resistencia tanto al flujo del agua como de los contaminantes, mientras que los que contienen una gran proporción de limo y arcilla, pueden ser relativamente impermeables. Los valores obtenidos de R para esta investigación, en ambos casos, son considerados con una alta movilidad ($R < 10$), de acuerdo a la clasificación dada por Calabrese y Kostecki⁹, (1991); esto se debe a que el diesel es considerado un combustible destilado con baja viscosidad, lo que le permite infiltrarse fácilmente en el suelo, aunque de manera ligeramente más lenta en el suelo arcilloso.

En la tabla No. 10, también se observa que en un suelo arcilloso se tendrá una mayor porosidad que un suelo arenoso, pero de menor tamaño de poro y una densidad aparente más baja debido al arreglo del tamaño de las partículas cada vez más pequeñas, como lo menciona Seoáñez (1999) que un suelo de textura arcillosa tiene una porosidad alta, de la que casi toda corresponde a la porosidad capilar o microporosidad, es decir con un diámetro reducido donde no discurre el agua por gravedad y a la porosidad residual, es decir, con poros ocluidos, sin comunicación con el exterior ni con otros poros, con lo que la aireación es deficiente; Para un suelo arenoso se tiene un exceso de porosidad eficaz o macroporosidad, es decir, con un diámetro elevado, donde se desarrolla la mayoría de las transferencias de aire y agua, por lo que cuenta con una aireación adecuada.

La densidad de partícula o real presenta el mismo comportamiento, es decir, es menor en un suelo arcilloso que en el suelo arenoso, y en ambos suelos la densidad real siempre será mayor que la densidad aparente, debido a que esta última considera, además del volumen de los sólidos, el de los espacios porosos del suelo. La porosidad para el suelo arenoso, se encuentra

⁹ Los valores para los factores de retardo, los clasificaron como: movilidad baja para $R > 100$, movilidad media para $100 > R > 10$ y movilidad alta para $R < 10$.

dentro de los valores representativos determinados para una arena con granos finos limosos en estudios realizados por Lambe y Whitman (1991) y Berry y Reid (1993) De la misma forma para el suelo arcilloso, la porosidad encontrada, está dentro de los valores reportados por Jiménez (1951), Lambe y Whitman (1991) y Seoáñez (1999), para una arcilla blanda ligeramente orgánica.

V 2.2 Desorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos mediante soluciones surfactantes.

Con los valores obtenidos en la Tabla No. 10 para la concentración de diesel que se adsorbió en el suelo arenoso, se calculó la cantidad de este contaminante que se desorbió. Este valor se determinó restando la concentración adsorbida por el suelo (C_s) con el promedio de las muestras de suelo después de lavado (Tabla No 13).

Tabla No. 13 Concentración desorbida de diesel en suelo 1(arenoso) después del lavado

No.	CONCENTRACIÓN ADSORBIDA POR EL SUELO (C_s) ($mg\ g^{-1}$)	MUESTRAS DE SUELO DESPUÉS DE LAVADO			PROMEDIO ($mg\ g^{-1}$)	CANTIDAD DESORBIDA ($mg\ g^{-1}$)
		X_1 ($mg\ g^{-1}$)	X_2 ($mg\ g^{-1}$)	X_3 ($mg\ g^{-1}$)		
1	0.07329	0.28392	0.22927	0.28146	0.26488	0
2	0.60606	0.27518	0.27349	0.27660	0.27509	0.33097
3	0.34098	0.27163	0.27125	0.27420	0.27236	0.06862
4	1.96986	0.30723	0.27218	0.28960	0.28967	1.68019
5	3.46023	0.33907	0.25880	0.35170	0.31652	3.14371

Es interesante observar que después del lavado con surfactantes y agua, e independientemente de la concentración inicial del contaminante adsorbido (C_s) por el suelo, en esta serie de muestras (0.07329 a 3 46023), las concentraciones promedio finales determinadas son muy similares (0.26488 a 0.31652)

De la misma manera se procedió para el suelo arcilloso, es decir, utilizando ahora los valores de la Tabla No 11, se determinó la cantidad de diesel que se desorbió al restar la concentración inicial adsorbida por el suelo (C_s) con el promedio de las muestras de suelo después de lavado (Tabla No. 14).

Tabla No. 14 Concentración desorbida de diesel en suelo 2 (arcilloso) después del lavado

No.	CONCENTRACIÓN ADSORBIDA POR EL SUELO (C_s) (mg g^{-1})	MUESTRAS DE SUELO DESPUÉS DE LAVADO			PROMEDIO (mg g^{-1})	CANTIDAD DESORBIDA (mg g^{-1})
		X_1 (mg g^{-1})	X_2 (mg g^{-1})	X_3 (mg g^{-1})		
1	0.12264	0.27140	0.27179	0.27250	0.27190	0
2	0.69093	0.27400	0.27433	0.27480	0.27438	0.41655
3	0.91683	0.27146	0.27577	0.28054	0.27592	0.64091
4	3.84039	0.29424	0.29208	0.29688	0.29440	3.54599
5	5.78646	0.31204	0.35136	0.33170	0.33170	5.45476

De manera semejante al suelo arenoso, se observó que después del lavado con surfactantes y agua e independientemente de la concentración inicial de contaminante adsorbido por el suelo arcilloso (C_s) (0.12264 a 5.78646), las concentraciones promedio finales son muy similares (0.27190 a 0.33170).

Por otro lado, es importante señalar que en el cálculo de la cantidad desorbida de las tablas 13 y 14, para las muestras No.1, se presentaron valores negativos (marcadas como "0"), esto se debe principalmente a la escasa cantidad de compuesto adsorbido, siendo el error intrínseco en la preparación de las muestras de mayor peso que los valores obtenidos

V.3 Interpretación de la efectividad del tratamiento en los modelos experimentales

V.3.1 Cajones experimentales

V.3.1.1 Pruebas con suelo arenoso contaminado artificialmente.

De acuerdo con los resultados observados en la tabla No. 15 y fig. No 12a y 12b se puede señalar que para el cajón o reactor D se obtuvo una remoción final de 94 % y para el M fue de 90 % de HTP. Es importante mencionar que el perfil de concentraciones y la eficiencia de remoción de los HTP, se ajustó a una curva exponencial con la ecuación general $Y = A \exp^{(Bt)}$ donde los valores para el cajón D fue para $A = 38536$, $B = -0.1171$ y un coeficiente de regresión de $r^2 = 0.8812$. De la misma manera para el cajón M se obtuvieron valores de 30695 y -0.1017 para A y B respectivamente, con un coeficiente de regresión $r^2 = 0.8752$.

Tabla No. 15 Resultados obtenidos de HTP en el suelo de los cajones D y M

MUESTRA	No. días	Cajón D		Cajón M	
		HTP (ppm)*	% Remoción	HTP (ppm)*	% Remoción
Inicial	0	58216.54	0.0	38856.21	0.0
2	6	16477.77	71.70	18560.37	52.23
3	12	5246.43	90.99	5136.36	86.78
4	18	4543.67	92.20	4326.87	88.86
5	24	3306.81	94.32	3809.17	90.20

* Los datos presentados son el promedio de las muestras por triplicado

Con base en un análisis de las eficiencias de remoción para los procesos en términos de mg HTP/g de surfactante, se tiene para el cajón D 549,097 mg de HTP removidos y tomando en consideración que para esta operación se aplicaron 200 litros de solución surfactante al 0.4 %, el cual equivale a 800 g de surfactante, se obtuvo una eficiencia de 686.4 mg HTP/g de surfactante.

De la misma manera para el cajón M se obtuvieron 350,470 mg HTP removidos y se aplicaron 200 litros de solución surfactante al 0.4 % equivalente a 800 g de surfactante y se obtuvo una eficiencia de 438.1 mg HTP/g de surfactante.

Es importante mencionar que en ambos cajones experimentales, las curvas obtenidas (fig No. 12a y 12b) muestran una gran similitud y los valores obtenidos permiten observar una disminución en las eficiencias de remoción a medida que se prosigue con el número de lavados, teniendo un comportamiento similar al reportado por Edwards et al., (1994 a y b) para sistemas ideales de suelo-solución micelar, en estudios realizados con un solo hidrocarburo y un surfactante no iónico.

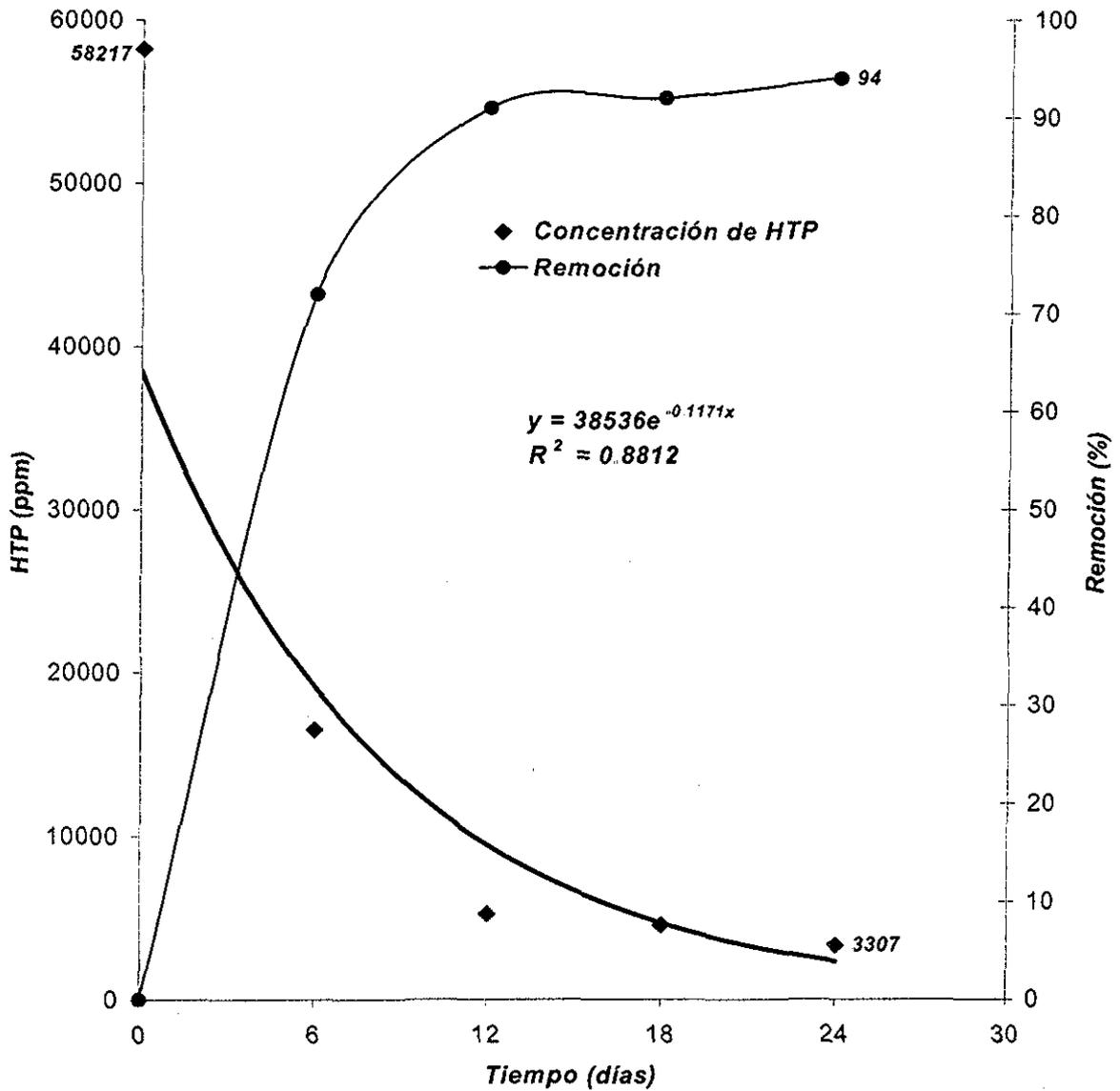


Fig. No. 12a Análisis de Hidrocarburos Totales del Petróleo en suelo del cajón D.

Cabe señalar que las muestras para las pruebas realizadas en estos cajones experimentales, fueron contaminadas exclusivamente para este experimento, teniendo una mayor remoción de hidrocarburos de menor peso molecular y de cadena corta, debido quizás a la contribución de factores como la volatilización, y por ser además de reciente contaminación se presentan menos adsorbidos en el suelo, facilitando su remoción durante el proceso de lavado.

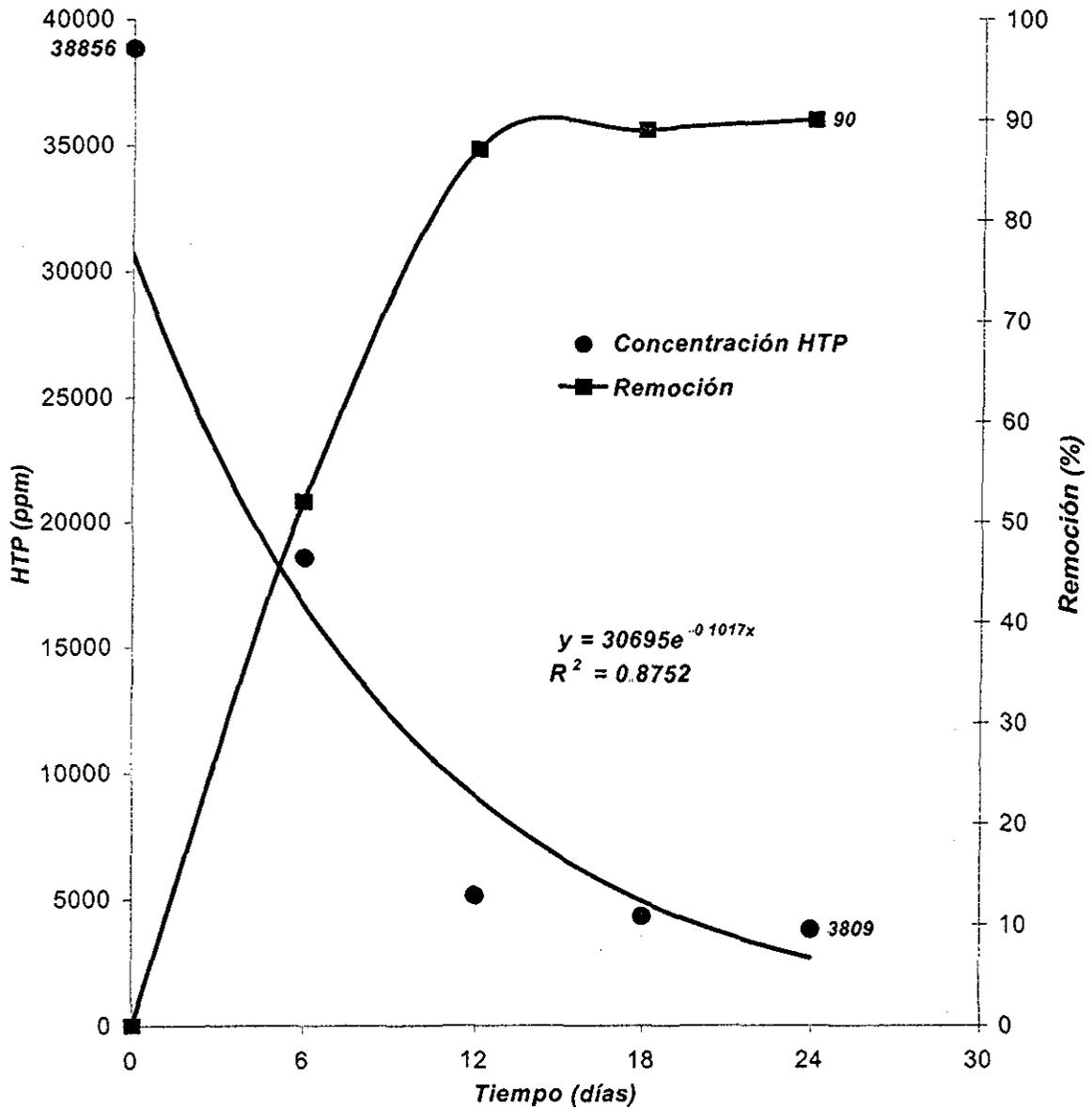


Fig. No. 12b Análisis de Hidrocarburos Totales del Petróleo en suelo del cajón M.

V.3.1.2 Pruebas con suelo arenoso de refinería

Con base en los resultados observados de las muestras del suelo de refinería colocadas en reactores de pequeña escala, en donde se aplicaron 5 lavados cada 72 horas y apoyados con los datos del reactor o cajón se puede observar de la tabla No. 16 y fig. No. 15 los porcentajes

de remoción de HTP, hasta obtener finalmente una remoción del 84 %. Si se realiza un análisis de la eficiencia de remoción para el suelo de refinería en términos de mg HTP/g de surfactante, se tiene que para este experimento se obtuvo 13,012 mg de HTP removidos y considerando que se aplicaron 20 litros de solución surfactante aniónico al 5 %, el cual equivale a 1000 g de surfactante se alcanzó una eficiencia de 13.0 mg HTP/g de surfactante. La cinética del proceso de lavado fue ajustada a la curva exponencial mediante la ecuación general $Y = 3893.4 e^{(-0.1284t)}$ y con un coeficiente de regresión $r^2=0.9316$.

Tabla No. 16 Resultados obtenidos de HTP en el suelo de refinería

MUESTRA No.	TIEMPO (días)	Solución surfactante en suelo de refinería		Cajón con suelo de refinería	
		ABS*(mg L ⁻¹)	% Surfactante removido	HTP (ppm)*	% Remoción
Inicial	0	93.64	0.0	3858.25	0.0
2	3	78.24	16.44	2546.56	34.00
3	6	6.35	93.22	1699.96	55.94
4	9	1.48	98.42	1698.79	55.97
5	12	ABS* = sulfonato de alquil benceno de sodio		632.94	83.60
6	15			605.25	84.31

* Los datos presentados son el promedio de las muestras por triplicado

El suelo de la refinería ha estado contaminado durante mucho tiempo por lo que los hidrocarburos que permanecen como contaminantes del suelo son de mayor peso molecular y se encuentran mejor adsorbidos, lo que hace más difícil su remoción, coincidiendo con lo expresado por Sun y Puri (1997) y Bhandari et al., (2000), que a un peso molecular alto los hidrocarburos son más persistentes y tóxicos.

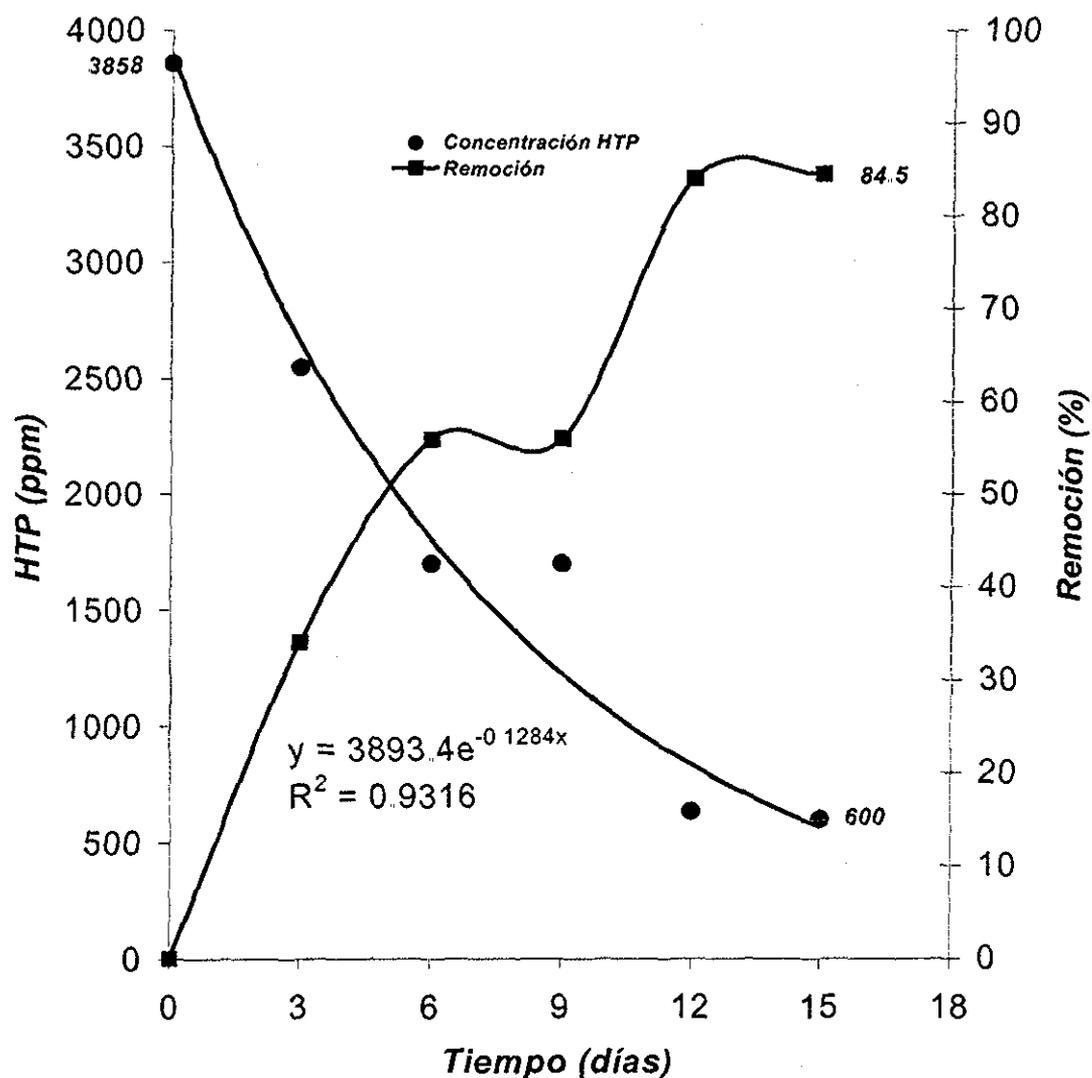


Fig. No 13 Análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo del cajón con suelo de refinería.

Posteriormente, se realizaron tres lavados de suelo con agua para remover la solución surfactante que se encontraba en el suelo del reactor, analizada por medio de la técnica de SAAM, alcanzando un porcentaje de remoción del 98 %, como se observa en la fig. 14. Esto indica que el surfactante puede removerse casi en su totalidad, sin generar problemas en el suelo.

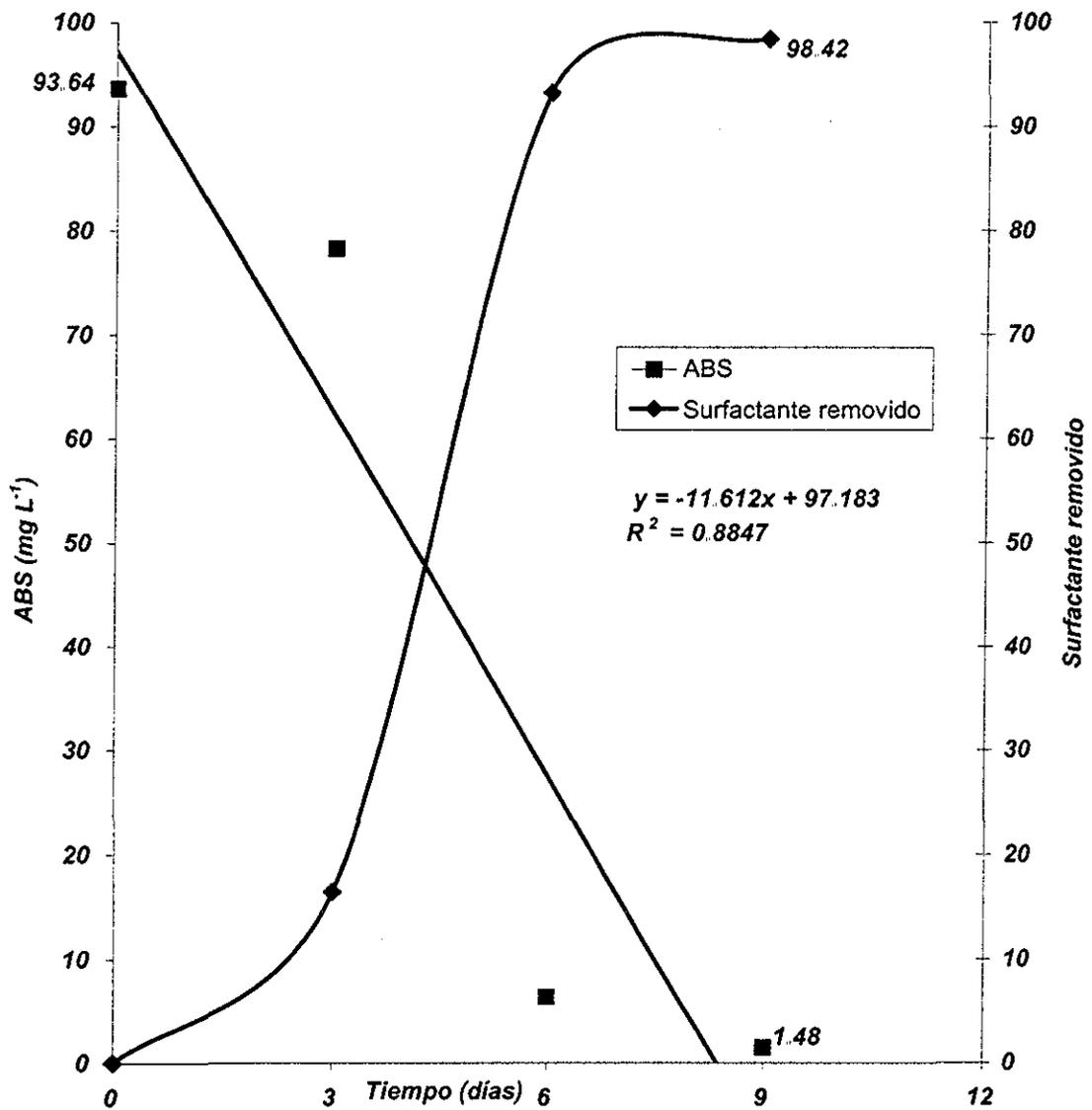


Fig. No. 14 Análisis de la concentración de surfactante del cajón con suelo de refinería.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VI.1 CONCLUSIONES

- La aplicación de surfactantes en suelos contaminados con hidrocarburos mostró ser una buena técnica para remover los hidrocarburos totales del petróleo (HTP), al observar que las concentraciones iniciales de HTP presentes en el suelo contaminado disminuyeron significativamente. Se observó que en las pruebas de lavado para determinar las eficiencias de remoción de hidrocarburos realizadas en viales de análisis con tres tipos de surfactantes, se obtuvo una eficiencia mayor al 80 %. Posteriormente, en las pruebas realizadas en los modelos experimentales con suelo arenoso contaminado artificialmente con diesel y gasolina (cajones D y M), se obtuvo una eficiencia mayor al 90 % en el día 24 y para los cajones con suelo arenoso contaminado por las actividades propias de la refinería, se obtuvo una eficiencia superior al 80 % en 15 días, muy similar a la eficiencia alcanzada en los viales de análisis con el mismo suelo de refinería.

- De los tres surfactantes empleados en esta investigación, todos demostraron una buena eficiencia en la remoción de hidrocarburos, sin embargo, el surfactante no iónico surfacpol 906 tuvo un valor menor en la concentración micelar crítica (CMC) de 45.1 mg L^{-1} , y además demostró ser excelente en el lavado de suelo, al alcanzar el porcentaje mayor de remoción de hidrocarburos con 88 % para el suelo de la refinería, y una remoción de 94 % para el suelo arenoso contaminado artificialmente. Los surfactantes no iónicos, demostraron al igual que en la investigación realizada por Ellis et al (1985), tener mejor capacidad de arrastre de hidrocarburos que el surfactante aniónico, el cual a su vez, presentó un valor más alto de CMC (414 mg L^{-1}) en comparación con los no iónicos.

Los surfactantes no iónicos son los más empleados en la tecnología de lavado, debido a que en el caso de los iónicos, tienden a ser adsorbidos en forma irreversible por la arcilla presente en el suelo (surfactantes catiónicos) o presentan valores muy altos de CMC (surfactantes aniónicos), y también ambos tipos de surfactantes iónicos muestran una mayor toxicidad para los microorganismos que los no iónicos (Aronstein et al., 1991; Laha y Luthy, 1992). Además al igual que Deshpande et al., (1999) la observación visual demostró no tener una fase de separación o precipitación de los surfactantes en las soluciones de lavado,

- En las pruebas para evaluar la adsorción del diesel en suelos arenosos y arcillosos, se observó que la concentración de diesel adsorbida, fue mayor en el suelo arcilloso que en el suelo arenoso. Esto se demostró en las pruebas realizadas para la determinación del coeficiente de distribución (K_d) para los dos tipos de suelos, es decir, para el suelo arenoso se obtuvo un valor de $K_d = 0.5 \text{ ml g}^{-1}$ y para el suelo arcilloso arcilloso, un valor de $K_d = 1.4 \text{ ml g}^{-1}$, demostrando en estas pruebas que el valor de K_d resultó ser mayor en el suelo arcilloso, también se encontró que este suelo tiene la fracción de carbono orgánico (foc) más grande (0.0253) que en un suelo arenoso (0.0096) y, como consecuencia de lo anterior, el factor de retardo del contaminante será siempre mayor en un suelo arcilloso ($R=2.9$) con materia orgánica que en un suelo arenoso ($R = 2.6$). Esto se debe a que en los suelos arenosos y de permeabilidad media a alta son los más fáciles de tratar porque no tienen fuerte afinidad por los compuestos orgánicos, además permiten la migración rápida de agua debido a su gran interconexión de poros.

- Es importante destacar que en las pruebas para la desorción de diesel en suelos arenosos y arcillosos, se observó que independientemente de la concentración inicial del diesel presente en las muestras de suelo, permanece una concentración residual del contaminante muy similar en ellas de aproximadamente 0.28 mg g^{-1} en promedio, para ambos suelos. Lo anterior, es indicativo de la limitación del proceso de lavado en la desorción de los HTP más pesados y complejos en el suelo. Esto quizás puede atribuirse a una desorción selectiva debida a una mayor complejidad en la estructura de las diferentes moléculas residuales al final de cada lavado en el suelo, lo que dificulta su transferencia de la fase sólida a la fase líquida. Por todo lo anterior sería importante analizar cada uno de los grupos presentes en la mezcla de hidrocarburos, mostrando así cuales serían las fracciones preferentemente desorbidas y emulsificadas durante el lavado.
- De los diferentes porcentajes de remoción que se obtuvieron en las pruebas de los modelos experimentales para un suelo contaminado por las actividades propias de una refinería con respecto a un suelo contaminado deliberadamente o expresamente para esta investigación, se puede señalar que ambas pruebas tuvieron eficiencias de remoción altas y aceptables, sin embargo fue más difícil la limpieza del suelo de la refinería, por la influencia que tiene el tiempo de contaminación, pues la naturaleza y composición de los hidrocarburos contaminantes del suelo cambia con el tiempo debido a procesos como la volatilización, lixiviación y a reacciones fotoquímicas en sus componentes provocado por los rayos solares y originando de esta forma que los hidrocarburos que persisten después de estos procesos es más difícil su remoción. Este fenómeno se debe a que presentan una fuerte sorción con el suelo, así como una baja biodisponibilidad, siendo una limitante para su degradación. Además, si se considera que los hidrocarburos que persisten son los de mayor peso molecular y que éstos presentan una menor solubilidad, entonces se tienen limitantes para su remoción o degradación.
- Finalmente, en las pruebas de desorción de la solución surfactante del suelo, se obtuvo un porcentaje de remoción del 98 %, indicando que el surfactante puede removerse casi en su totalidad, sin causar mayores problemas en el suelo.

VI.2 RECOMENDACIONES

- Es conveniente evaluar la concentración micelar crítica (CMC) en presencia de suelo, ya que este valor resulta muy interesante para el proceso de lavado de suelos.
- Para el lavado de un suelo, además de conocer sus propiedades, es importante determinar su interacción con un mayor espectro de surfactantes con diferentes valores de BHL y buscando aquellos que presenten la menor sorción con el suelo, así como bajos valores de CMC.
- Es importante tomar en cuenta que debido a la heterogeneidad del suelo y los contaminantes, siempre se requerirán de pruebas experimentales para la elección final del sistema a utilizar, por eso es conveniente experimentar con otros reactores, como puede ser por ejemplo con columnas empacadas con suelo, para estudiar el proceso de lavado.
- Evaluar la toxicidad del suelo antes y después del proceso.
- La tecnología de lavado de suelos, debe estar enfocado en procesos o técnicas que permitan recuperar de manera sencilla y barata a los surfactantes para así ser reutilizados, aumentando de esta manera la eficiencia con respecto a la cantidad total de surfactante utilizado. Además se debe estudiar la biodegradabilidad microbiana de estos surfactantes.
- Aplicar una técnica de fraccionamiento por cromatografía que permita cuantificar los diferentes grupos de hidrocarburos presentes en el suelo, antes y después del lavado.

CAPÍTULO VII BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA



- **Abdul A. S., Gibson T. L., Ang C. C., Smith J. C. y Sobczynski R. E.** (1992). " *In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site*". Ground Water, vol. 30, No. 2, pp. 219-231
- **Altamirano L. E.** (1999). "Tensión superficial". SEINET-Facultad de Química, UNAM. <http://redquimica.pquim.unam.mx/academico/fs/fs.htm>. pp1-11
- **Ang C. C. y Abdul A. S.** (1991) "Aqueous Surfactant Washing of Residual Oil Contamination from Sandy Soil". GWMR, USA, pp 121-127
- **APHA, AWWA, WPCF.** (1992). "Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales". Ediciones Díaz de Santos, España. pp 5-63 a 5-78
- **Aronstein B. N., Calvillo Y. M. y Alexander M.** (1991). "Effect of Surfactants at Low Concentrations on the Desorption and Biodegradation of Sorbed Aromatic Compounds in Soil". Environ. Sci. Technol, Vol 25, No. 10. pp 1728-1731
- **ASTM.** American Society for Testing and Materials. (1995) "Standard Guide for Risk-Based corrective Action Applied at Petroleum Release. ASTM Designation: E 1739-95.
- **Attwood D. y Florence A. T.** (1983) "In surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology". Chapman and Hall, New York, USA, pp. 345-450
- **Bedient P. B., Rifai H. S. y Newell C. J.** (1994). "Ground Water contamination. Transport and remediation". Prentice Hall PTR, USA. pp. 425-433, 485,491
- **Berry P. L. y Reid D.** (1993). "Mecánica de suelos" McGraw-Hill Interamericana, Colombia. pp. 23-28
- **Bhandari A., Novak J. y Dove D.** (2000). "Effect of soil washing on petroleum hydrocarbon distribution on sand surfaces" Journal of Hazardous Substance Research. Vol 2, No. 7, Kansas State University. pp. 1-10

- **Bossert I. y Bartha R.** (1984). *"The fate of petroleum in soil ecosystems"*. Ed. R. M. atlas. Macmillan Publishing Company, USA. pp. 435-473

- **Butler E. C. y Hayes K. F.** (1998). *"Micellar Solubilization of Nonaqueous Phase Liquid Contaminants by Nonionic Surfactant Mixtures: Effects of Sorption, Partitioning and Mixing"*. Water Research, Vol. 12, No. 5, Elsevier Science Ltd Great Britain.

- **Calabrese E. J. y KostECKI P. T.** (1991). *"Hydrocarbon contaminated soils"*. Lewis Publishers, Inc., Vol. 1, USA. pp. 149 -164, 167-178

- **Campbell A.** (1998). *"Detergent Chemistry: Classifications"*. <http://www.chemistry.co.nz/surfactants.htm>. pp 1-2

- **Cancino M. A., Rodriguera J. D., Muñoz J. M.** (1998). *"Restauración de suelos contaminados. El papel de la auditoría"* Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. <http://www.profepa.gob.mx/saa/audita40.htm>. pp. 1-7

- **Cardona G. S. A.** (2000). *"Optimización del proceso de activación de coque de petróleo con ácido fosfórico para remover plata y mercurio presentes en agua"*. Tesis, DEPMI, UNAM. pp 96.

- **Cepeda D. J. M.** (1991) *"Química de suelos"*. Editorial Trillas, México. pp. 11-57.

- **Chu W. y So W. S.** (2001). *"Modeling the two stages of surfactant-aided soil washing"*. Water Research, Vol. 35, No. 3, Elsevier Science Ltd. Great Britain. pp. 761-767

- **Chiou, C. T. Porter P. E. y Schmedding D. W.** (1983). *"Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water"*. Environmental Science Technology. Vol. 17, No. 4., pp. 227-231

- **Cohen R. M., Mercer J. W. y Mathews J.** (1993). *"DNAPL Site Evaluation"* CRC Press, C. K Smoley, USA.

- **Cole G. M.** (1994). *"Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites"*. CRC Press, USA. pp. 19-23, 76-88,173, 222-252

-
-
- **Curtis G. P., Roberts P. V. y Reinhard M.** (1986). "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer". Sorption of organic solutes and its influence on mobility Water Resources Research. Vol 22, No. 13. pp. 2059-2067
- **Deshpande S, Shiao B. y Sabatini.** (1999). "Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing" Water Research, Vol. 33, No. 2, Elsevier Science Ltd Great Britain.
- **Dominguez R. y Aguilera H. N.** (1990). "Metodología de análisis físico-químicos de suelos". Técnicas de laboratorio, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. pp. 1-3, 8.
- **Edwards D. A., Luthy G. R., y Liu Z.** (1991). "Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions". Environ. Sci. Technol, Vol. 25, No. 1. pp. 127-133.
- **Edwards D. A., Luthy G. R., y Adeel Z.** (1994a) "Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system". Environ. Sci. Technol, Vol. 28. pp. 1550-1560
- **Edwards D. A., Luthy G. R., y Liu Z.** (1994b) "Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs, and soil". J. Environ. Eng, Vol. 120. pp. 23-38
- **Ellis W. D., Payne J. R., McNabb G. D.** (1985) "Treatment of Contaminated Soils with Aqueous Surfactants". EPA/600/2-85/129, U.S. EPA, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, NJ, USA.
- **Esposito P., Hessling J., Locke B., Taylor M., Szabo M., Thumau R., Rogers C., Traver R. y Bartha E.** (1989). "Results of treatment evaluations of a contaminated synthetic soil". J Air and Waste Management Association, USA. pp 294-304
- **Fahnestock F. M, Wickramanayake, Kratzke R. J. , Major W. R.** (1998). "Biopile design, operation, and maintenance handbook for treating hydrocarbon contaminated soils". Battelle Memorial Institute, USA. pp.17-22

- **Fassbender, Hans W.** (1987). "Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina". Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, Costa Rica. pp 135-143
- **Fendler J. H. y Fendler E. J.** (1975). "Catalysis in micellar and macromolecular systems". Academic Press, New York, USA.
- **Fox, R. D.** (1996). "Physical/chemical treatment of organically contaminated soils and sediments". J Air and Waste Management Association. pp 391-413
- **Freeman M. H. y Harris F. E.** (1995). "Hazardous Waste Remediation Innovative Treatment Technologies" Technomic Publishing Company, Inc. USA, pp. 103-111, 121,131
- **Freeze, R. A. y Cherry, J. A.** (1979) "Groundwater". Prentice – Hall, New Jersey, USA, pp 402-407, 444-447.
- **Frey M. G., Tullio L., y Marino P.** (1998). "Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil argentina. Anexo I. Tensoactivos". CEPIS-REPAMAR. <http://www.cepis.org.pe/eswww/repamar/gtzproye/impacto/anexo1.html>. pp 1-20
- **Fuller, W. A. y Warrick, A. W.** (1988). "Soils in waste treatment and utilization". CRC Press, Florida, USA. pp. 36-51, 180-185
- **Gandoy B. W.** (1992) "Manual de laboratorio para el manejo físico de suelos". Departamento de suelos, Universidad Autónoma de Chapingo, México, pp 9 -13,17-24
- **García N. G.** (1996) "Evaluación de parámetros de adsorción de compuestos orgánicos halogenados (TCE y PCE) en diferentes tipos de suelos". Tesis, DEPFI, UNAM. pp. 38-40, 42-44, 65-70.
- **Gavande S. A.** (1991). "Física de suelos, principios y aplicaciones". Editorial Limusa, México, pp.159-164
- **Geller D. P.** (1995). "Surfactants. The theory behind soap". ARTA Software Group and David P. Geller. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/3521/page1.htm>. pp. 1-3

-
-
- **IASR (2001)**. *"Fundamental Surfactant Research"*. Institute for Applied Surfactant Research. <http://www.cems.ou.edu/iasr/fundamental/fundamental.htm> pp. 1-3
- **Iturbe A. R. y Silva M. A. E. (1992)**. *"Agua subterránea y contaminación"*. Series del Instituto de Ingeniería, No. 539. UNAM, pp.12-19, 26-33
- **Iturbe A. R., Castro R. A. y Madrigal M. I. (1998)**. *"Técnicas de rehabilitación de suelos y acuíferos"*. Series del Instituto de Ingeniería, No. 612. UNAM, pp. 9-13, 20-26
- **Jiménez S. J. A. (1951)** *"Mecánica del suelo y sus aplicaciones a la ingeniería"*. Editorial DOSSAT, España, pp.10-29, 33-40
- **Jobson A. M., McLaughlin M., Cook F. D. y Westlake W. S. (1974)**. *"Effect of Amendments on the microbial utilization of oil applied to soil"*. Appl. Microbiol Biotechnol. 27 pp. 166-171.
- **Karickhoff, S. W., Brown, D. S. y Scott, T. A. (1979)**. *"Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments"*. Water Research. Pergamon Press Ltd., Great Britain. Vol. 13, pp. 241-248
- **Knox R. C., Sabatini D. A., Harwell J. H., Brown R. E., West C. C., Blaha F. y Griffin C. (1997)**. *"Surfactant Remediation Field Demonstration Using a Vertical Circulation Well"*. Ground Water, Vol. 35, No. 6, pp. 948-953
- **Knox R. C., Sabatini D. A. y Canter L. W. (1993)** *"Subsurface transport and fate processes"*. Lewis Publishers, Inc, USA, pp.55-65, 71-73
- **Kofi A. D. (1996)**. *"Management of contaminated site problems"*. CRC Press, USA, pp. 197, 198, 202, 203
- **Kosaric N, Cairns W. y Gray N. C. (1987)**. *"Biosurfactans and Biotechnology"*. Surfactans science series. Marcel Dekker, New York. Vol. 25, USA.
- **Kostecki P. T. y Calabrese E. J. (1992)**. *"Contaminated soils: Diesel Fuel Contamination"*. Lewis Publishers, Inc., USA. pp.1-19, 165-175

- **Laha S. y Luthy G. R.** (1992). "Effects of nonionic Surfactants on the solubilization and mineralization of Phenanthrene in soil-water systems". *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 40, USA, pp 1367-1380.

- **Lambe T. W. y Whitman R. V.** (1991). "Mecánica de suelos". Editorial Limusa, México, pp. 41-44

- **Leahy J. G. y Colwell R. R.** (1990). "Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment". *Microbial Reviews* 54. pp 305-315.

- **Liu Z., Edwards D. y Luthy R. G.** (1992) "Sorption of non-ionic surfactants onto soil". *Water Research*, Elsevier Science Ltd. Great Britain, Vol. 26, No. 10, pp 1337-1345

- **Lowe D. F., Oubre C. y Ward H.** (1999). "Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation". A Technology Practices Manual. Lewis Publishers, USA, pp 5-13, 41-75

- **Madrigal M. I.** (1998). "Alternativas de tratamiento para la rehabilitación de sitios contaminados con hidrocarburos en México". Tesis, DEPI, UNAM pp. 9

- **Moreno M. F.** (1998). "La biodegradación en tensoactivos". CueroAmérica. http://www.cueroamerica.com/tecnologia/efluentes_01.htm, pp1-13

- **Nash J. H.** (1987). "Field studies of in situ soil washing". EPA Document No. EPA/600/2-87/110. Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. EPA, Washington, D. C. pp 56.

- **Nash J. H. y Traver R. P.** (1988). "Field application of pilot soil washing system". EPA Document No. EPA/68-03-3450 Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati, OH.

- **Nunno T. J., Hyman J. y Pfeiffer T. H.** (1988) "Assessment of international technologies for Superfund applications". EPA Document No. EPA/540/2-88/003. Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. EPA, Washington, D. C.

-
-
- **Ortiz V. y Ortiz S.** (1990). "Edafología". Universidad Autónoma Chapingo, México, pp. 80-88.
 - **Parrish D.** (1996). "Emulsión". Departamento de Ciencia de Polímeros. Universidad del Sur de Mississippi <http://www.psrc.usm.edu/spanish/emulsion.html>.
 - **Pheiffer T. H.** (1990). "EPA's assessment of European contaminated soil treatment techniques". Environmental Prog. pp. 582-587
 - **PEMEX.** (1997) "Nuestros productos. Revista Octanaje". Petróleos Mexicanos <http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprdb11.html>. pp 4.
 - **PEMEX.** (1999). "Seguridad, Salud y Medio ambiente" Petróleos Mexicanos. http://www.pemex.com/p_seguridad.html. pp 26
 - **PEMEX.** (2001). "Productos y servicios" Petróleos Mexicanos. <http://www.franquiciapemex.com:80/manopera/manop4/iv4.html>. pp. 1
 - **PROFEPA.** (2000) "Identificación y caracterización de sitios contaminados con residuos peligrosos". Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, México. pp 19
 - **Rorty M., Preslo L., Scheinfeld R. y McLearn M.** (1992) "A state of de art review of remedial technologies for petroleum contaminated soils and groundwater: Data requirements and efficacy information" Hydrocarbon contaminated soils and groundwater Lewis Publishers, Inc., USA pp 223-225
 - **Rosen M. J.** (1989). "Surfactants and Interfacial Phenomena". 2a. ed John Wiley & Sons, Inc. USA, pp. 92
 - **Rosen M. y Li F.** (2001). "The relationship between the interfacial properties of surfactants and their toxicity to aquatic organisms". Environmental Science and Technology Vol. 35, No. 5, USA, pp. 954-959

- **Sabatini D. A., Knox R. C. y Harwell J. H., Soerens T., Chen L., Brown R. E., y West C. C.** (1997). "Design of a Surfactant Remediation Field Demonstration Based on Laboratory and Modeling Studies" *Ground Water*, Vol. 35, No. 6, pp. 954-963
- **Sage** (1997). "Surfactants- General Information". *Solvent Alternatives Guide*. <http://sage.rti.org/alt.cfm?id=sf&cat=gi>. pp 1-3.
- **Saval S.** (1995). "Bioremediación de suelos contaminados, en: Pemex: Ambiente y energía. Los retos del futuro". UNAM / PEMEX, México, pp. 93, 153-186
- **Saval S.** (1997). "Bioremediación de un suelo contaminado con diesel". *Ingeniería y Ciencias Ambientales*, Num. 33, julio-septiembre, México, pp- 24-30.
- **Saval S.** (2000) "Casos de estudio sobre caracterización y biorremediación de sitios contaminados con combustibles destilados". *Memorias del 1er curso de restauración de suelos contaminados*. Instituto de Ingeniería UNAM / Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A. C./ SEMARNAP, México.
- **SEMARNAT** (2001) "Sustancias involucradas con mayor frecuencia en accidentes". Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. <http://www.semarnap.gob.mx/naturaleza/estadistica-am/informe/actividades/quimicas/4-5-3.htm>. pp. 1.
- **Shiau B., Sabatini D. A. y Harwell J. H.** (1994). "Solubilization and Microemulsification of Chlorinated Solvents Using Direct Food Additive (Edible) Surfactants. *Ground Water*, Vol.32. No. 4, July-August. pp 561-569.
- **Shou, W., Bobra M. y Markay.** (1990). "The water solubility of crude oils and petroleum product". *Oil and Chem. Pollut* , USA, pp 7:57-84
- **Seoáñez C. M.** (1999). "Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestión". Ediciones Mundi-Prensa, España, pp. 91-95

-
-
- **Sun X. y Puri R. K.** (1997). "Surfactant enhanced solubility and mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil". Environmental Trace Substances Laboratory, University of Missouri - Rolla. <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/97Proceed/Remediation4/surfactant.html>. pp. 1-17
- **Suthersan S. S.** (1997). "Remediation engineering Design Concepts". Geraghty and Miller Inc.
- **Smith J. A. y Burns S.** (2001). "Physicochemical Groundwater Remediation". Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA, pp 187-243.
- **Tanford C.** (1980). "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes" 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc New York, USA , pp. 258-263.
- **Valsaraj K. T. y Thibodeaux L. J.** (1989). "Relationships between micelle -water and octanol-water partition constants for hydrophobic organics of environmental interest". Water Research, Vol. 23, No. 2, pp 183-189.
- **Toral Ma. Teresa.** (1973). "Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos". Ediciones URMO, España, pp 23-31, 62-67
- **Valderrama B. B.** (2001) "Microbiología del petróleo y sus derivados". UNAM, Instituto de Biotecnología. <http://biblioweb.dgsca.unam.mx/libros/microbios/Cap2/> pp. 1-10
- **Vigon B. W. y Rubin A. J.** (1989). "Practical Considerations in the Surfactant Aided Mobilization of Contaminants in Aquifers". Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. 61, No. 7, pp. 1233-1240.
- **West C. C. y Harwell J. H.** (1992). "Surfactants and subsurface remediation". Environmental Sci. Technology Vol. 26, No. 12, pp. 2324-2330.

ANEXO I

Para el surfactante aniónico se tienen los siguientes valores:

CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Concentración (mM)	Tensión superficial (din cm^{-1})
0	71.98
3.852272727E-03	62.21
7.704545455E-03	58.81
7.704545455E-02	53.42
1.540909091E-01	53.17
2.311363636E-01	47.55
3.852272727E-01	40.17
5.007954545E-01	42.74
5.393181818E-01	43.60
5.701363636E-01	37.56
6.163636364E-01	39.92
7.704545455E-01	33.88
9.409090909E-01	31.68
5.131818182	30.33

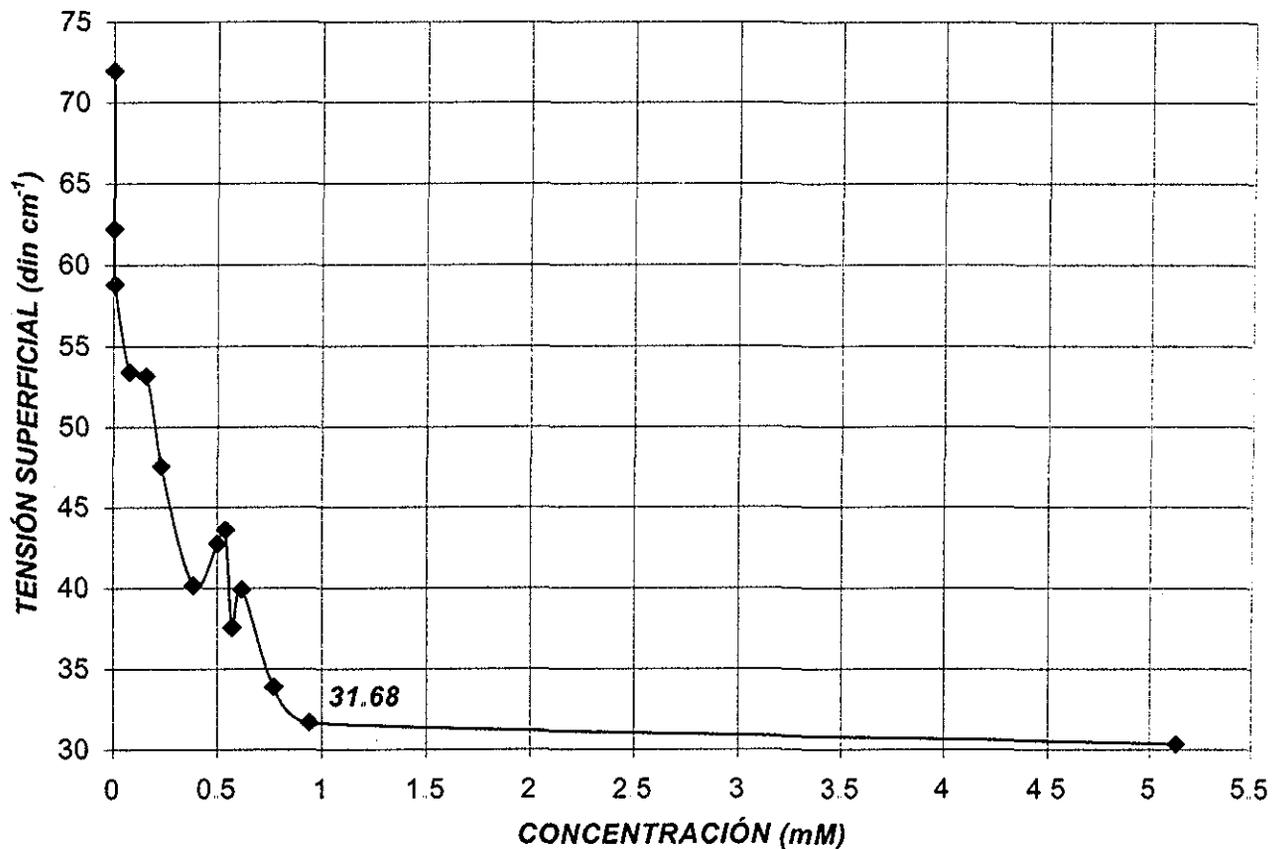


Fig. A.1.1 CMC para el surfactante aniónico lauril eter sulfato de sodio (Texapón No. 5)

Para el primer surfactante no iónico se tienen los siguientes valores:

CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Concentración (mM)	Tensión superficial (din cm ⁻¹)
0	71.98
9.33747E-08	58.90
9.33747E-06	57.71
9.33747E-05	51.17
9.33747E-04	46.25
9.33747E-03	40.00
1.40062E-02	40.17
1.86749E-02	36.69
4.20186E-02	31.23
6.53623E-02	30.50
9.33747E-02	30.03
9.33747E-01	29.74
2.213250518	29.74
6.169772257	29.71
20.11387164	29.86

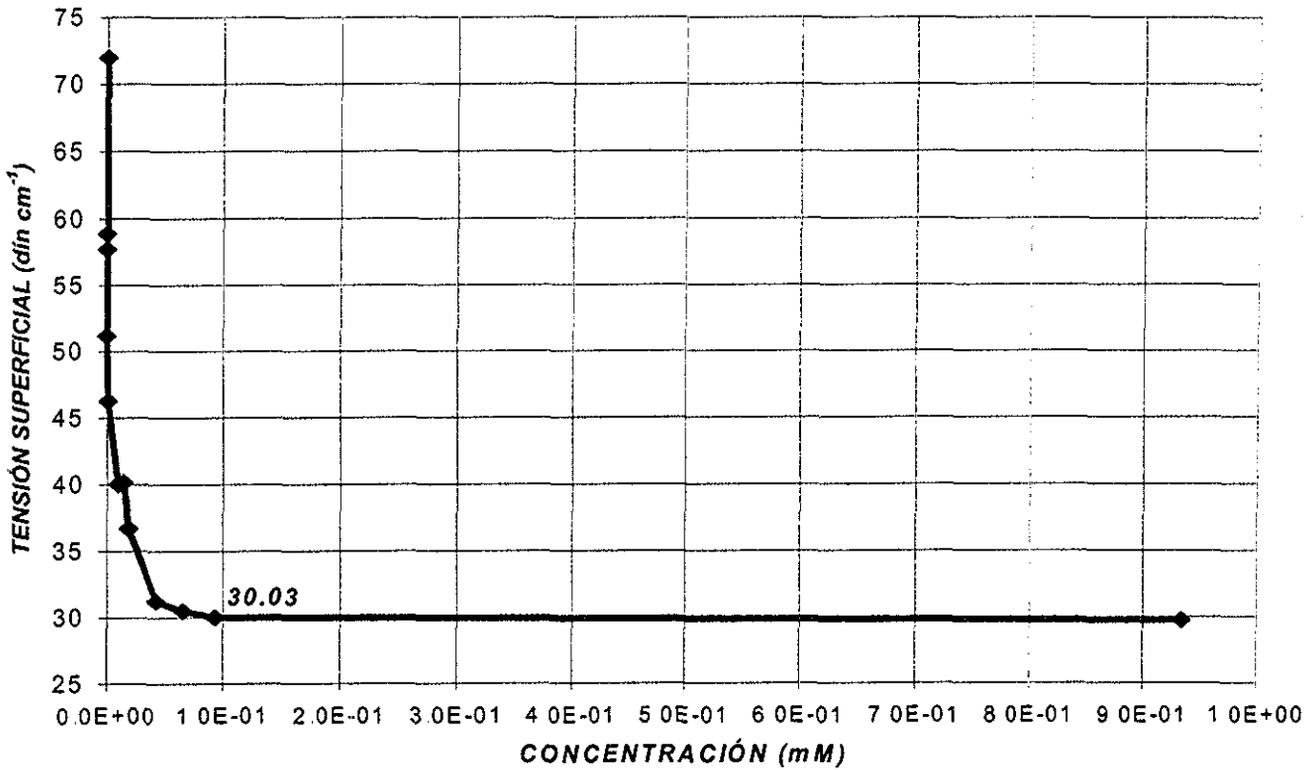


Fig. A.1.2 CMC para el surfactante no iónico Nonilfenol polioxietileno (surfacpol 906).

Para el segundo surfactante no iónico se tienen los siguientes valores:

CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Concentración (mM)	Tensión superficial (din cm ⁻¹)
0	72.09
1.00E-06	63.21
1.00E-05	63.53
1.00E-04	61.71
5.00E-04	59.41
1.00E-03	60.42
5.00E-03	56.10
1.00E-02	52.90
1.50E-02	48.45
2.00E-02	44.85
5.00E-02	42.93
1.00E-01	42.92
5.00E-01	43.53
1.00E+00	42.46
2.00E+00	42.65

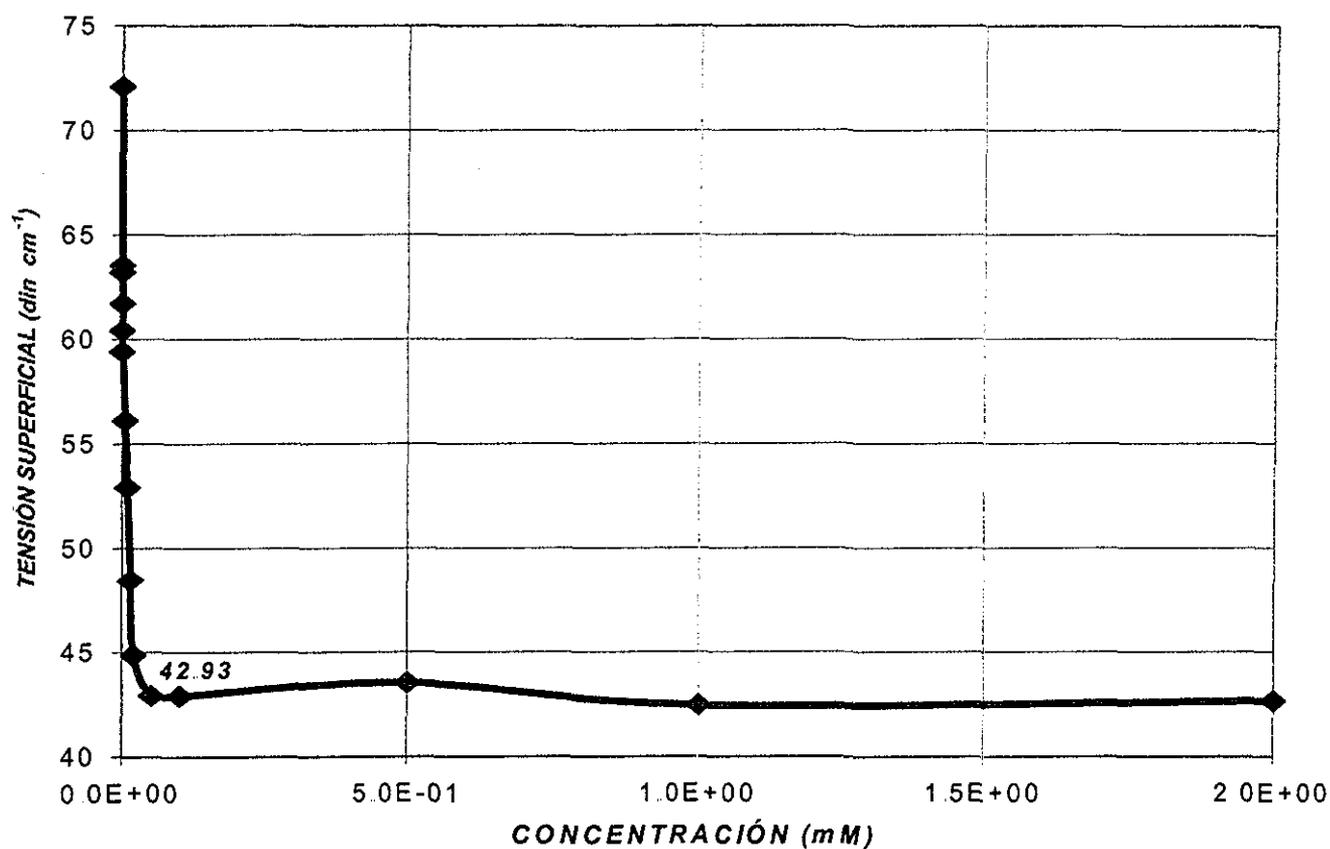
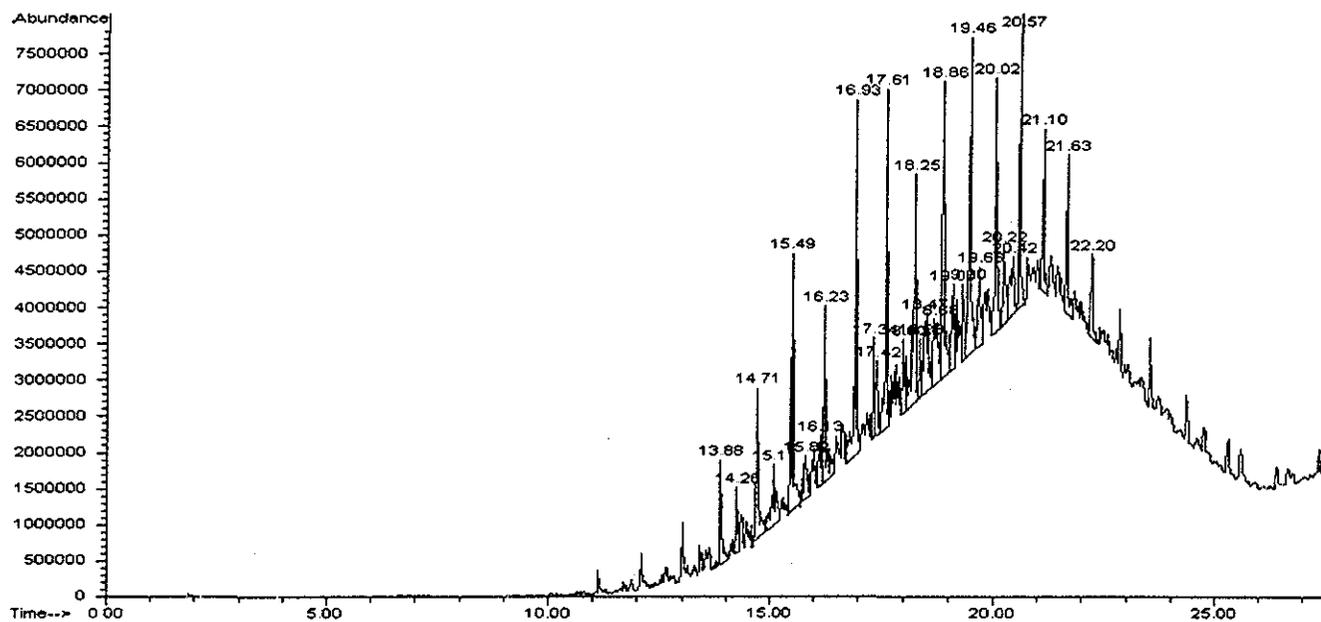
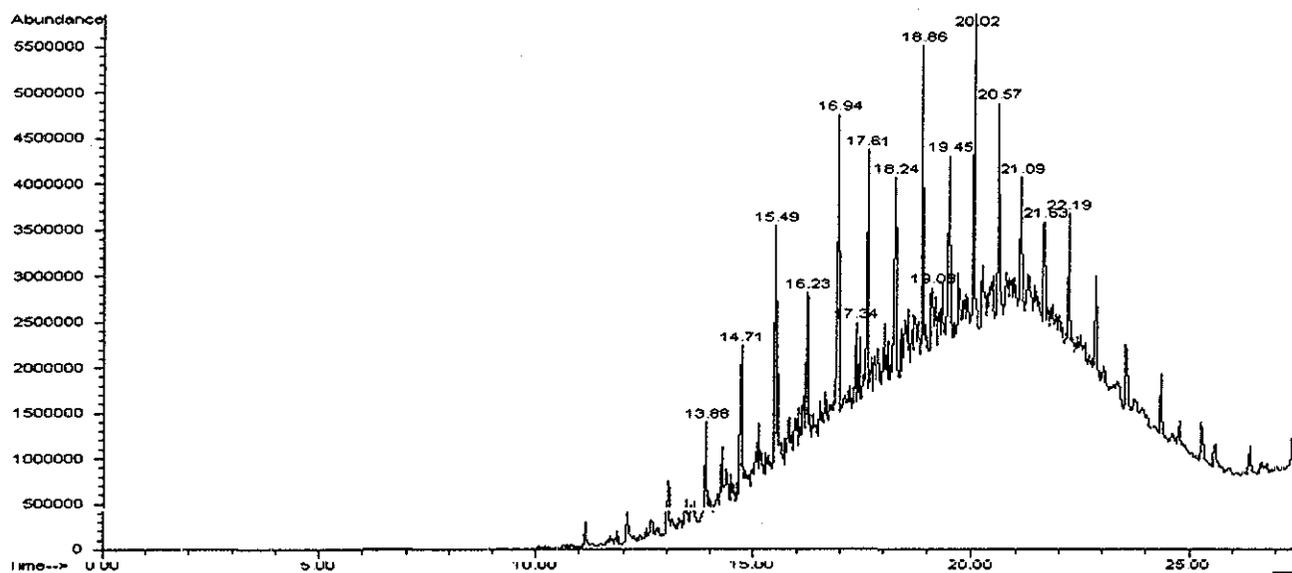


Fig A.1.3 CMC del surfactante Monooleato de sorbitán polioxietilénico (Canarcel TW 80).

ANEXO II

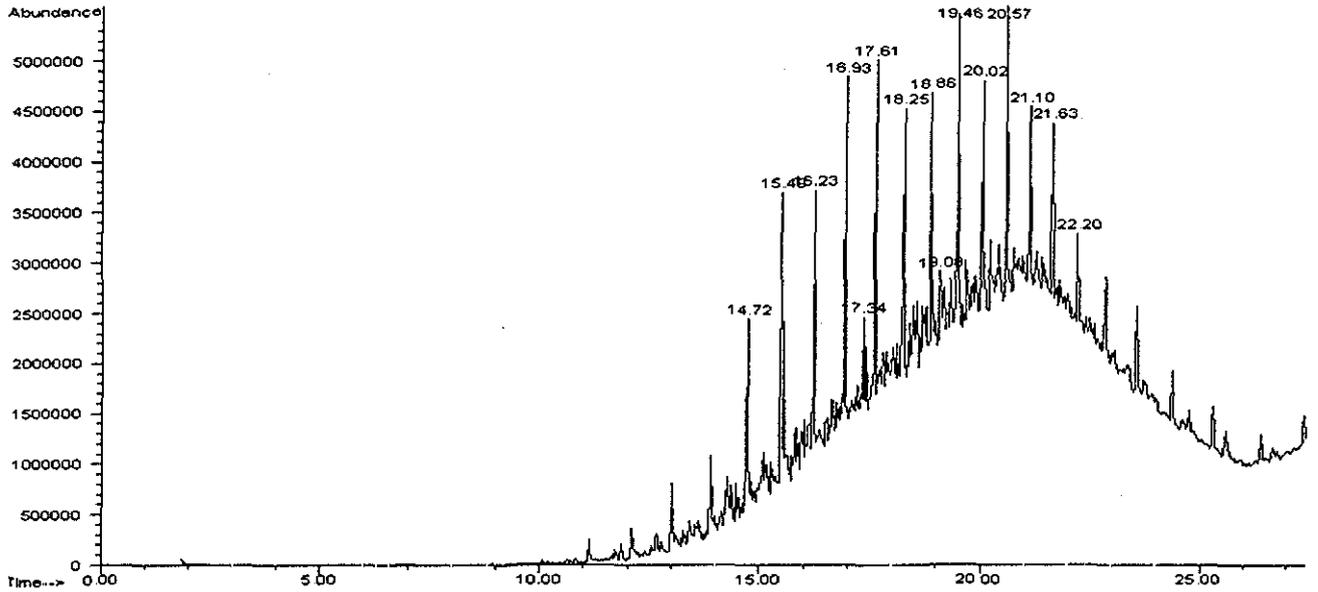


A.II.1 Perfil cromatográfico de HTP del suelo inicial (20,000 ppm)

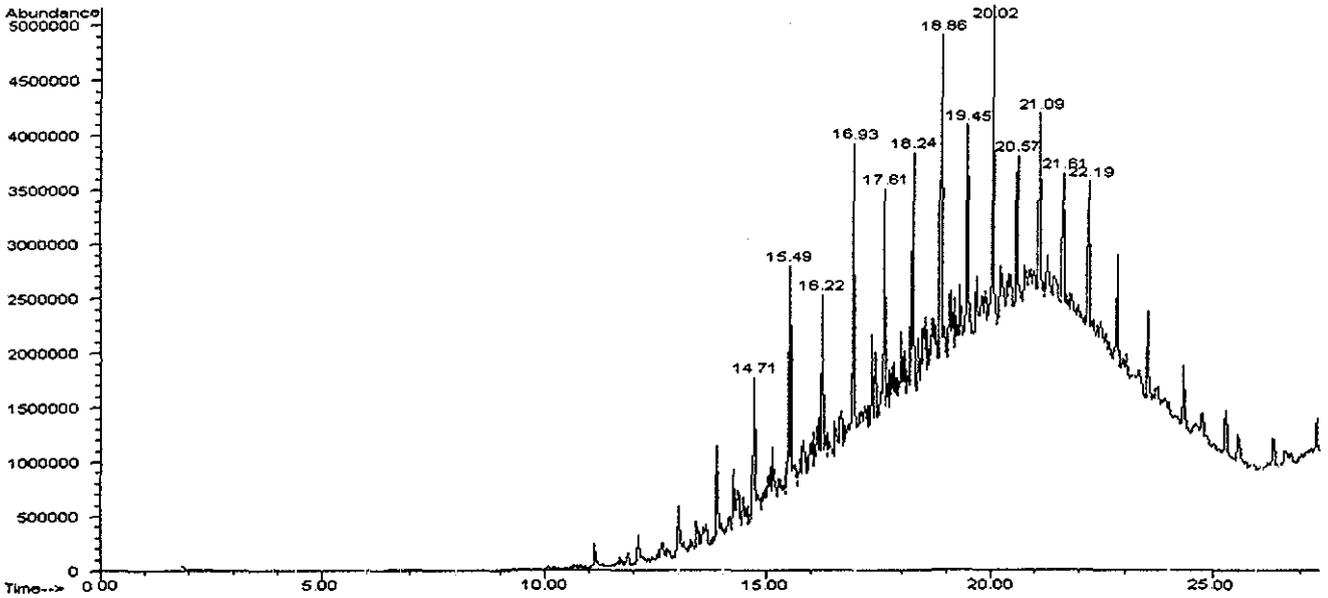


A.II.2 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No 5 (0.5 CMC)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

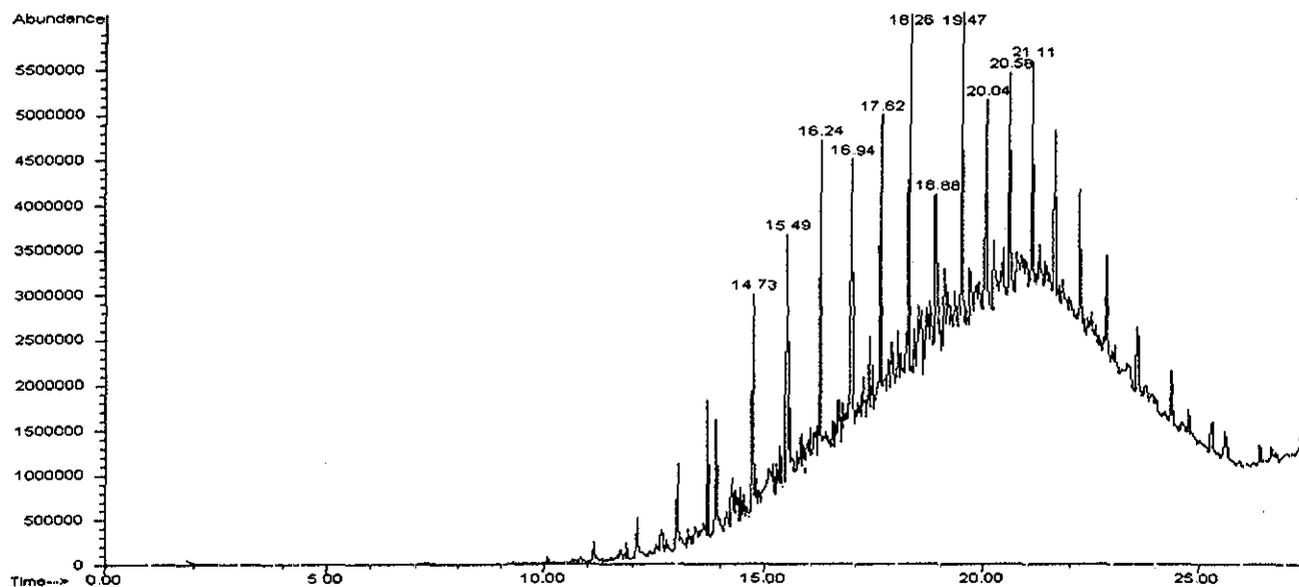


A.II.3 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (0.5 CMC)

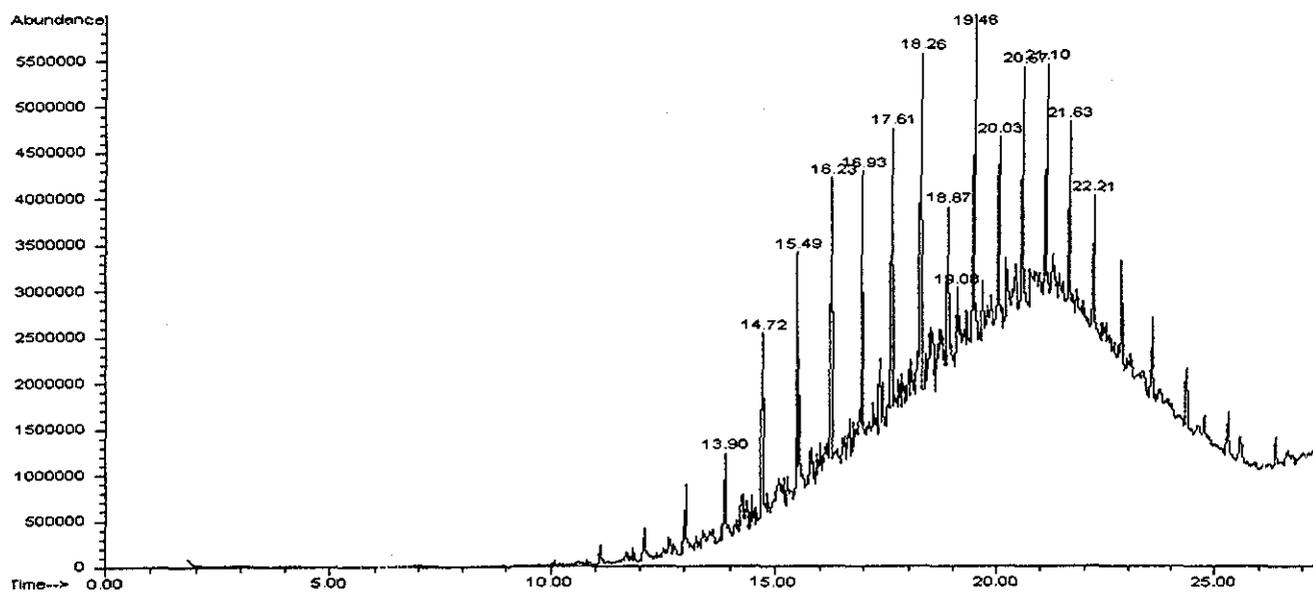


A.II.4 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfapcol 906 (0.5 CMC)

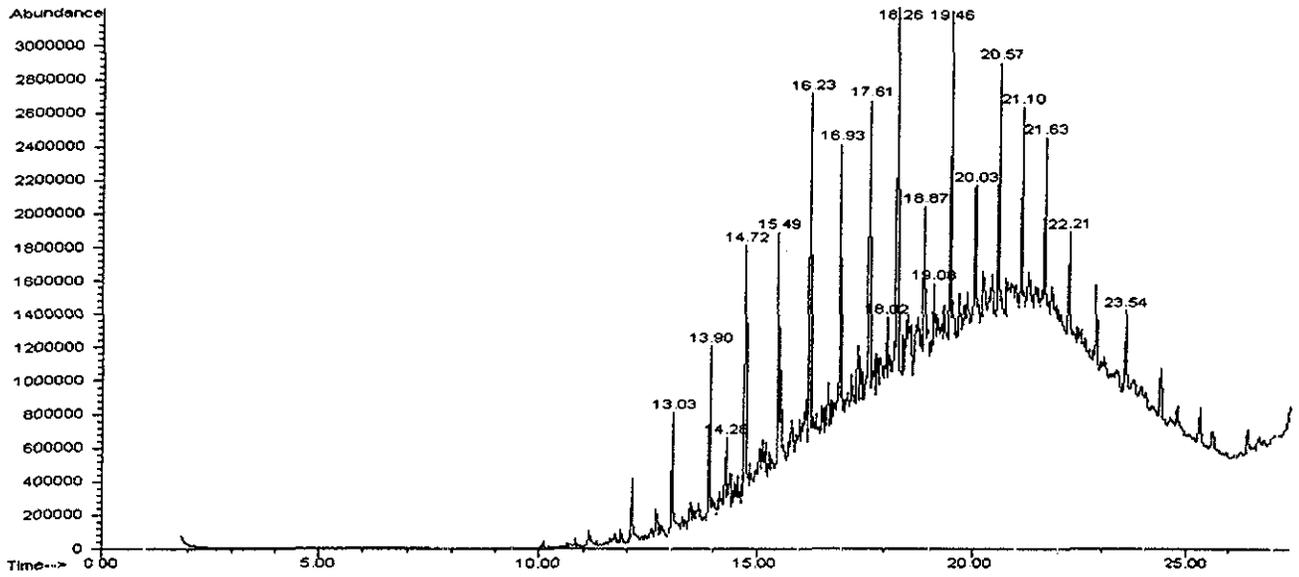
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



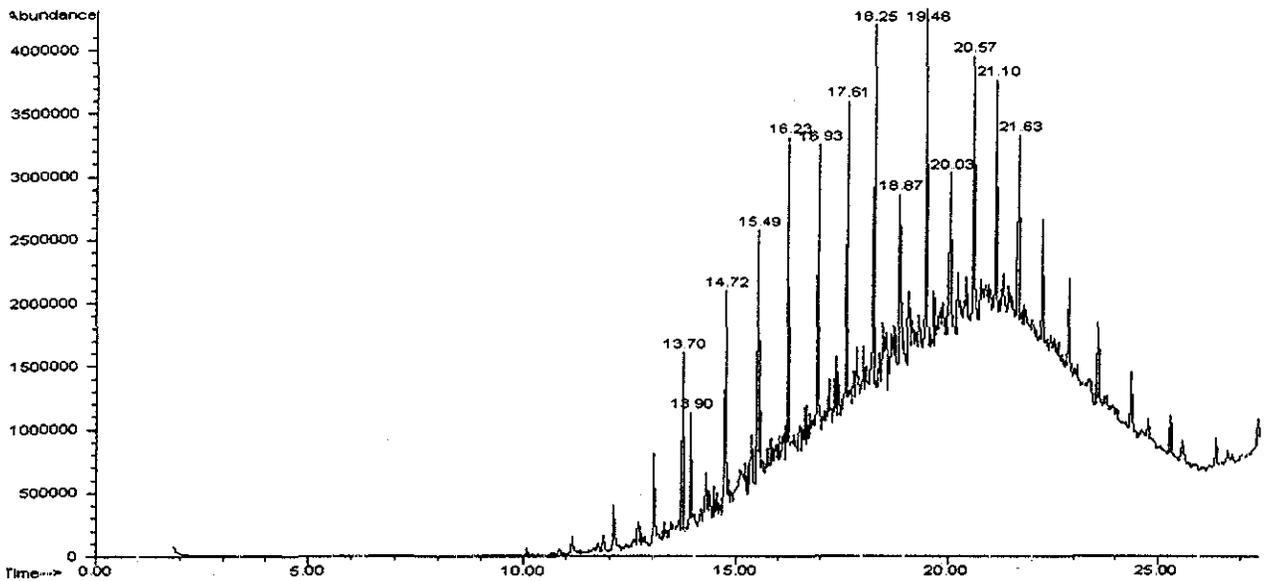
A.II.5 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No. 5 (50 CMC)



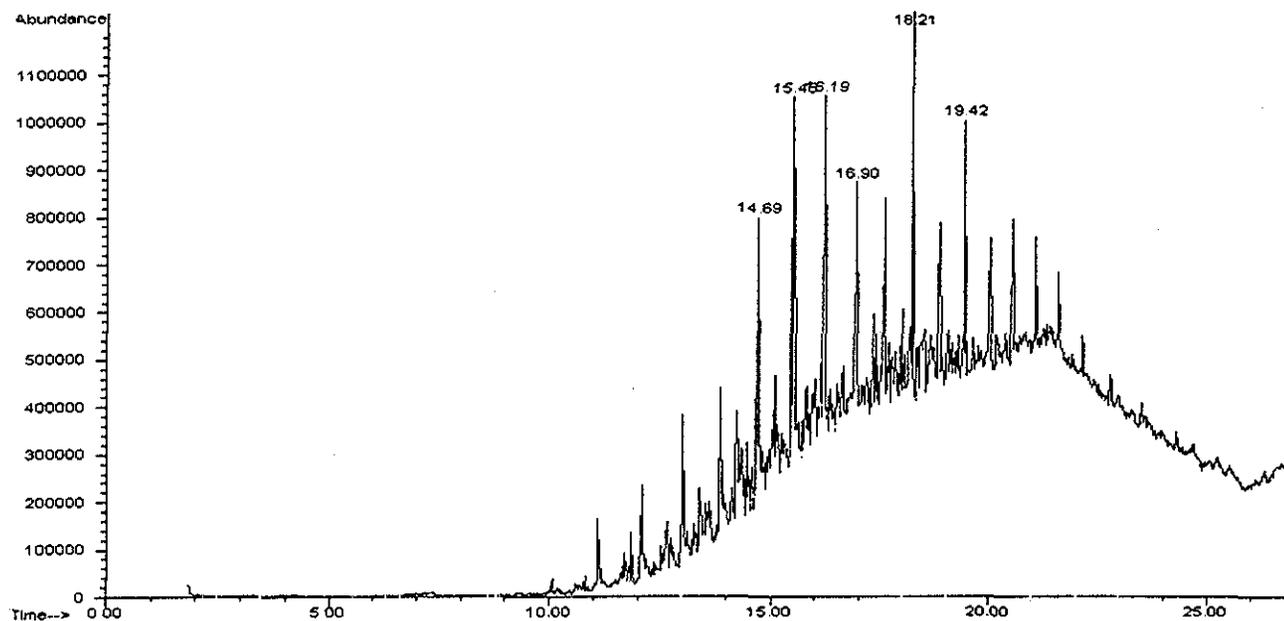
A.II.6 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (50 CMC)



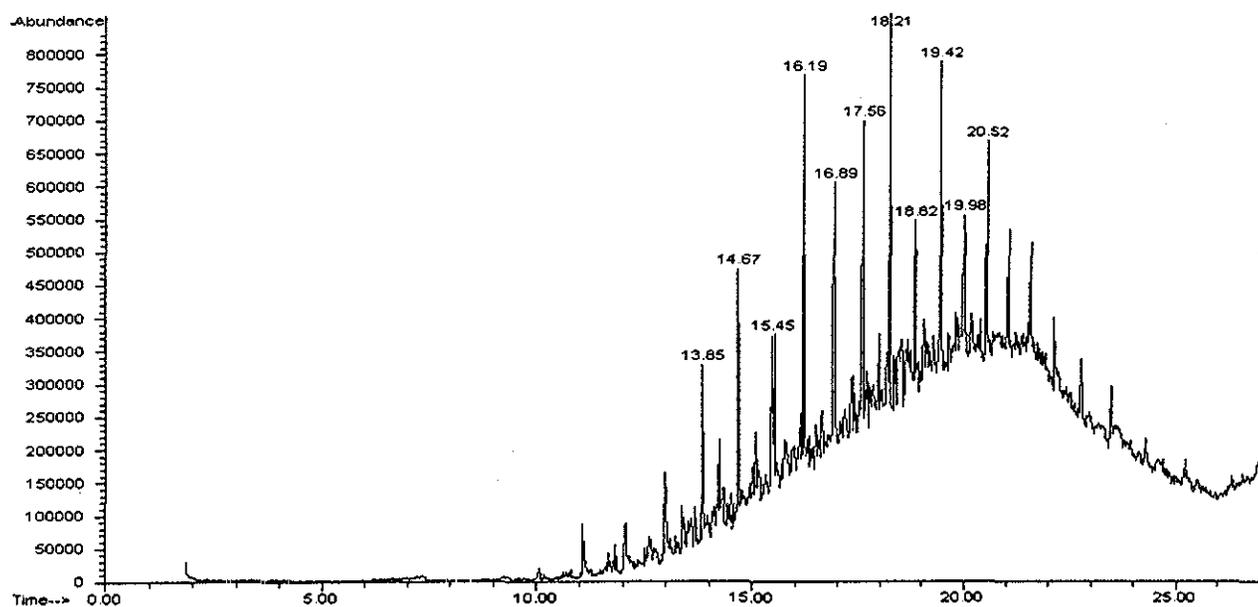
A.II.7 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfapcol 906 (50 CMC)



A.II.8 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No. 5 (100 CMC)

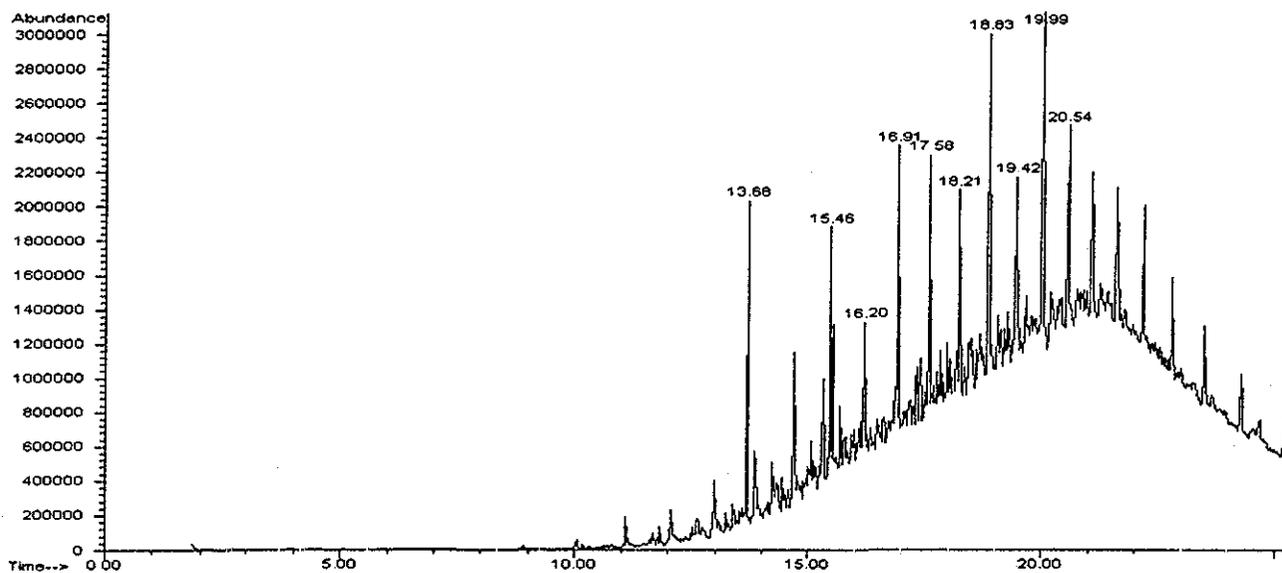


A. II. 9 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (100 CMC)

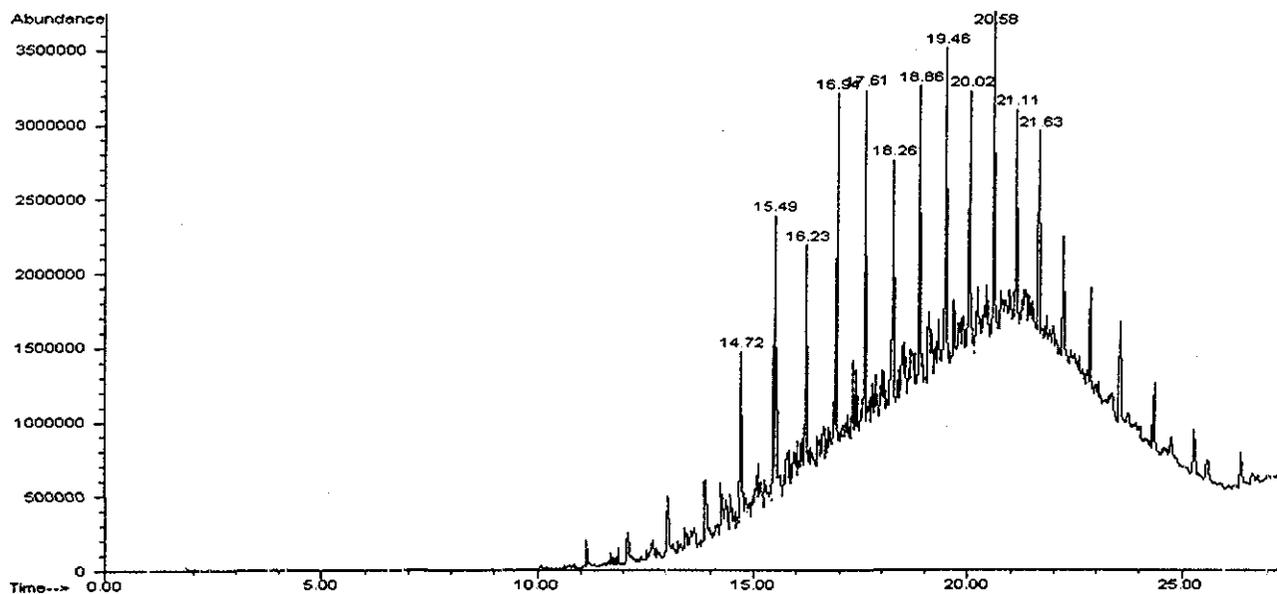


A. II. 10 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfapcol 906 (100 CMC)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

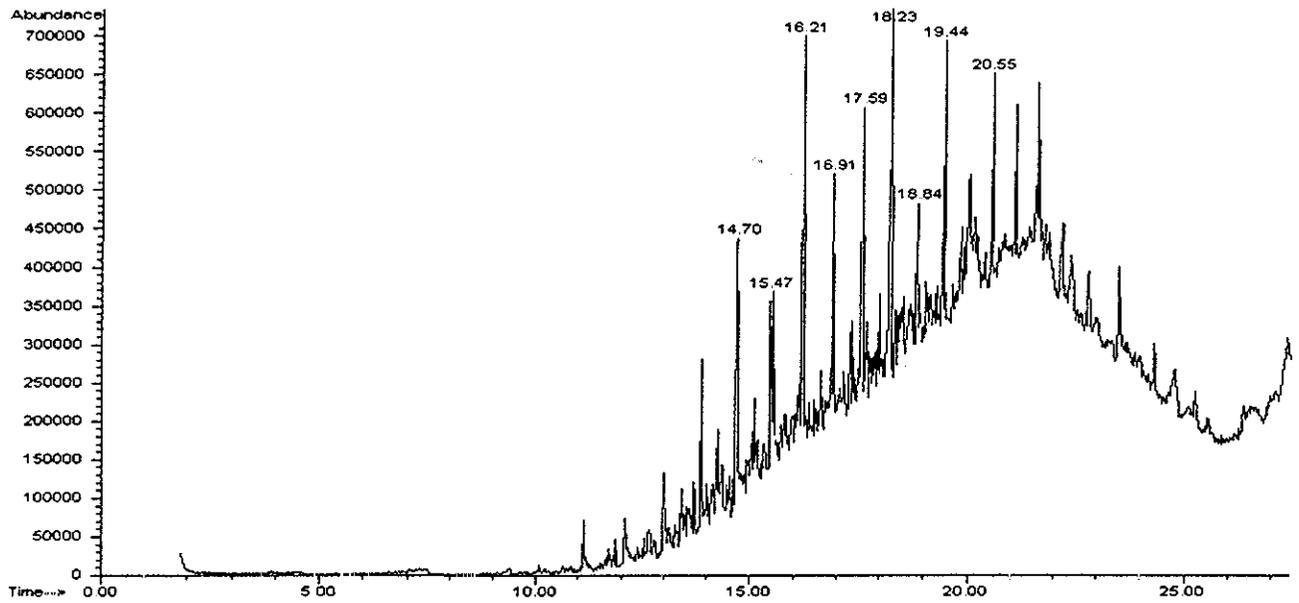


A.II.11 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Texapón No. 5 (300 CMC)



A.II.12 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Canarcel TW 80 (300 CMC)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



A.II.13 Perfil cromatográfico de HTP del suelo lavado con Surfapcol 906 (300 CMC)