

01177



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA (INGENIERÍA AMBIENTAL)**

**TRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS CON UN SISTEMA
DE BARRERA REACTIVA PERMEABLE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A:

M.I. SANTIAGO ALONSO CARDONA GALLO

DIRECTORA: DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

UNAM
POSGRADO

The logo for UNAM Posgrado, featuring the text 'UNAM POSGRADO' in a stylized font with a circular emblem to the right containing a map of Mexico.

MÉXICO, D.F. 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

DEDICATORIA

Con mucho Amor a mi esposa

Timisay

y a mi hija Manuela,

por los momentos que deje de estar con ellas y el gran Amor y apoyo brindado.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Santa Ana
Carolina Bola
FECHA: 9-08-2004
FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

Especialmente a la Doctora Rosario Iturbe Argüelles por el gran apoyo y confianza que me brindó, sin importar las circunstancias.

A los Miembros del Jurado por haber leído, corregido y estimulado la elaboración de la tesis. Muchas Gracias por su atenta revisión y sus comentarios.

Muchas Gracias a todos los amigos y compañeros que me acompañaron y me ayudaron en este proyecto.

INDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 11 |
| 1.1. Antecedentes | 14 |
| 1.2. Planteamiento del problema | 16 |
| 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS | 17 |
| 2.1. Objetivo | 17 |
| 2.2. Hipótesis | 17 |
| 2.3. Alcances | 17 |
| 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1. Generalidades | 18 |
| 3.2. Tipos de barreras reactivas permeables | 24 |
| 3.3. Diseño de barreras reactivas permeables | 25 |
| 3.4. Construcción de las barreras reactivas permeables | 28 |
| 3.5. Biodegradación de hidrocarburos | 29 |
| 3.6. Oxidación de hidrocarburos | 31 |
| 3.7. Conclusión | 33 |
| 4. PROCESOS DE INFLUENCIA | 34 |
| 4.1. Biodegradación | 34 |
| Requerimientos para la degradación | 35 |
| Modelo de biodegradación | 35 |
| Suministro de nutrientes | 37 |
| Fuentes de oxígeno | 38 |
| Modelos y parámetros de control de la biodegradación en BRP | 38 |
| 4.2. Adsorción | 40 |
| Teoría de la adsorción | 40 |
| Modelo del equilibrio de adsorción | 41 |
| Determinación de la isoterma de adsorción | 41 |
| Isoterma de Langmuir | 44 |
| Isoterma de Freundlich | 45 |
| Coeficiente de distribución (K_d) | 46 |
| Coeficiente de sorción carbono orgánico | 47 |
| Factor de retardo | 47 |
| 4.3. Oxidación | 48 |
| Evaluación de la ecuación de velocidad biodegradación y oxidación | 49 |
| 4.4. Advección | 49 |
| 4.5. Conclusión | 50 |
| 5. EXPERIMENTACIÓN | 52 |
| 5.1. Caracterización del suelo | 52 |
| Parámetros físicos | 52 |
| Densidad aparente | 52 |
| Densidad real | 52 |
| Porosidad | 53 |
| Color | 53 |
| Textura | 53 |

| | |
|---|-----|
| Conductividad hidráulica | 54 |
| Clasificación del suelo | 56 |
| Capacidad de campo | 57 |
| Contenido de agua | 58 |
| Conductividad eléctrica | 58 |
| Parámetros químicos | 58 |
| Fósforo disponible | 58 |
| Nitrógeno total | 59 |
| pH | 59 |
| Parámetros biológicos | 60 |
| Fracción de carbono orgánico | 60 |
| Análisis cualitativo de la degradación | 60 |
| Densidad bacteriana con cuenta total en placa | 61 |
| Estudio con microscopio electrónico barrido | 61 |
| Crecimiento bacterial | 61 |
| 5.2. Experimentación por lotes | 62 |
| Biodegradación | 62 |
| Isoterma de adsorción | 63 |
| Volatilización | 63 |
| Oxidación | 63 |
| 5.3. Columnas experimentales | 64 |
| Diseño de las columnas | 64 |
| Proceso biológico | 64 |
| Proceso oxidativo | 66 |
| Balance de metales en columnas | 69 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 70 |
| 6.1. Caracterización de los medios reactivos | 70 |
| 6.2. Experimentación por lotes | 76 |
| Biodegradación | 76 |
| Crecimiento bacteriano | 81 |
| Análisis cualitativo de la degradación | 83 |
| Densidad bacteriana | 84 |
| Estudio con microscopio electrónico barrido | 84 |
| Adsorción | 85 |
| Volatilización | 92 |
| Oxidación | 92 |
| 6.3. Columnas por lotes | 95 |
| Diseño de las columnas por lotes | 95 |
| Etapas de biotransformación | 95 |
| Etapas oxidativas | 97 |
| Operación de columnas | 102 |
| Determinación de la densidad bacteriana en columnas | 104 |
| Balance de metales en columnas | 105 |
| Análisis estadístico de las columnas | 107 |
| 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 116 |
| 7.1. Conclusiones | 116 |
| 7.2. Recomendaciones | 117 |

| | |
|--|-----|
| 8. REFERENCIAS | 118 |
| ANEXOS | 130 |
| A1. Determinación del grado de la reacción cinética para la oxidación de diesel con peróxido de hidrógeno | 130 |
| A2. Determinación del grado de la reacción cinética para la biodegradación de diesel por medio de los microorganismos del suelo agrícola | 134 |

RESUMEN

La contaminación por hidrocarburos a nivel mundial, ha ocasionado grandes impactos al ambiente y al hombre, dando como resultado tratamientos y reparaciones onerosas, con el consecuente deterioro del medio ambiente y la calidad de vida de las personas involucradas. En México los accidentes, tomas clandestina y derrames de hidrocarburos del petróleo han presentado un problema de grandes proporciones tanto desde el punto de vista económico, como ambiental. Lo anterior ha llevado a la necesidad de obtener sistemas de tratamiento que logren reducir la contaminación rápida y económicamente viable. A la fecha se han establecido y utilizado tecnologías *in situ* y fuera del sitio, presentando estas tecnologías grandes inconvenientes por los altos costos de operación y mantenimiento a largo plazo, originando la búsqueda de alternativas de tratamiento, y llevando a la investigación de nuevos sistemas. En este trabajo se aplicó el modelo conceptual del sistema de barrera reactiva permeable para tratar agua contaminada con diesel. El trabajo se desarrolló en dos etapas.

En la primera etapa se realizó la biodegradación de diesel presente en agua por medio de un consorcio de microorganismos de un suelo agrícola, adicionando nitrógeno como nutriente (urea con 46% de nitrógeno) y sin él, y peróxido de hidrógeno al 50% industrial, agregándose por pulsos como fuente de oxígeno. Se caracterizó el suelo agrícola para determinar los parámetros de interés en la remediación. Se realizaron pruebas de adsorción del diesel en el suelo agrícola y en la arena sílice, para obtener las capacidades de adsorción de cada material. La adsorción se modeló con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, donde esta última presentó un mejor ajuste a los datos y una mayor capacidad de adsorción. También se realizó la oxidación del diesel en solución con peróxido de hidrógeno de grado industrial al 50%. Se usó el peróxido de hidrógeno por ser el oxidante más fuerte conocido, su fácil manejo, bajo costo y una mayor disolución en el agua que el oxígeno. Finalmente se llevaron a cabo los análisis para determinar la volatilización de diesel. Con los resultados obtenidos se determinaron las ecuaciones cinéticas de degradación y oxidación y se calcularon las constantes de velocidad. Se realizaron cultivos del suelo agrícola con el método de cuenta en placa para observar la disminución de la concentración del hidrocarburo en concordancia con el crecimiento de los microorganismos. Se observó la influencia de la concentración de diesel en la velocidad de biodegradación. Esta primera etapa se realizó en reactores por lotes.

En la segunda etapa del estudio se diseñaron las columnas a partir de los datos cinéticos obtenidos en la etapa anterior. Se diseñaron 9 columnas de 30 cm de altura y 10.7 cm de diámetro, que operaron con flujo descendente. Las columnas se empacaron para la experimentación así: tres con suelo agrícola, tres con suelo agrícola y arena sílice, una sólo con suelo agrícola estéril y arena sílice, y dos sólo con suelo agrícola estéril. A cada columna se le agregó nitrógeno y peróxido de hidrógeno de acuerdo al plan experimental. Las columnas con dos empaques tuvieron dos procesos, primero la biodegradación y el segundo de oxidación. A los resultados obtenidos se le aplicó un modelo estadístico para determinar la importancia de las variables (nitrógeno, peróxido de hidrógeno y adsorción) en el proceso de remoción de diesel contenido en agua. El análisis estadístico también permitió generar un modelo de remoción del diesel y comparar los datos obtenidos experimentalmente con los datos ajustados por el modelo

para cada columna. Las columnas se corrieron durante 70 días, siendo las de mayor eficiencia las que presentaron remociones arriba del 80%.

ABSTRACT

The contamination by hydrocarbons to world level has caused large impacts al environment and the man, giving as a result processing and burdensome repairs, with the consequent deterioration of the environment and the quality of life of the persons involved. In Mexico the accidents, you take secret and discharges of hydrocarbons of the petroleum have presented a problem of large so much proportions since the economic, as environmental point of view. The previous thing has carried to the processing systems need to obtain that manage to reduce the economically viable and fast contamination. To the date have been established and utilized technologies *in situ* and out of the place, presenting these large inconvenient technologies by the high costs of operation and long-term maintenance, originating the processing alternatives search, and carrying to the investigation of new systems. In this work applied the conceptual model of the system of barrier revives permeable to treat water contaminated with diesel. The work developed in two phases.

In the first phase was carried out the biodegradation of diesel present in water through a consortium of microorganismos of an agricultural soil, adding nitrogen as nutrient (urea with 46% of nitrogen) and without him, and peroxide of hydrogen al 50% industrialist, being added for pulses as source of oxygen. The agricultural soil was characterized to determine the parameters of interest in the remediation. Tests were carried out of adsorption of the diesel in the agricultural soil and in the sand silica, to obtain the capacities of adsorption of each material. The adsorption themselves model with the equations of Freundlich and Langmuir, where this last one presented a better adjustment to the data and a greater capacity of adsorption. Also the oxidation was carried out of the diesel in solution with industrial degree hydrogen peroxide al 50%. The peroxide of hydrogen was used by being the oxidant stronger acquaintance, its easy management, low cost and a greater dissolution in the water that the oxygen. Finally the analyses were carried out to determine the volatilization of diesel. With the results obtained the equations were determined kinetics of degradation and oxidation and the constant of velocity were calculated. Cultivations of the agricultural soil with the method of account in plate were carried out to observe the decrease of the concentration of the hydrocarbon in agreement with the growth of the microorganismos. The influence of the concentration was observed of diesel in the velocity of biodegradation. This first phase was carried out in reactors by batch.

In the second phase of the study the columns from the data were designed kinetics obtained in the previous phase. 9 columns of 30 were designed cm of height and 10.7 cm of diameter, they operated with descending flow. The columns were packed for the experimentation thus: three with agricultural soil, three with agricultural soil and sand silica, and an only with sterile agricultural soil and sand silica, and two only with sterile agricultural soil. To each column it was added nitrogen and peroxide of hydrogen in agreement al experimental plan. The columns with two packing had two processes, first the biodegradation and the second of oxidation. To the results obtained a statistical model applied it to determine the importance of the variables (nitrogen, peroxide of hydrogen and adsorption) in the process of removal of diesel contained in water. The statistical analysis also permitted to generate a model of removal of the diesel and to compare the data obtained experimentally with the adjusted data by the model for each column.

The columns ran during 70 days, being those of greater efficiency the ones that presented up the removals of the 80%.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación por hidrocarburos a nivel mundial, por derrames o arrojados sin tratamiento, ha ocasionado grandes impactos al ambiente y al hombre, dando como resultado tratamientos y reparaciones onerosas, con el consecuente deterioro del medio ambiente y la calidad de vida de las personas involucradas. En México los accidentes, tomas clandestina y derrames de hidrocarburos han presentado un problema de grandes proporciones tanto desde el punto de vista económico, como ambiental.

En la década de los años sesenta las fuentes de agua subterránea se consideraban como confiables y potables para el abastecimiento a la comunidad, además se esperaba que la infiltración en el subsuelo fuera suficiente para limpiar el agua, aunque se conocía ya la contaminación por bacterias y nitratos, esta pasaba desapercibida (Gillham, 1995). Con los estudios posteriores dedicados a la contaminación se pudo observar que la generada por residuos de las actividades municipales -rellenos sanitarios y lagunas de oxidación- e industriales -residuos sólidos y líquidos de la minas, rellenos sanitarios industriales, siderúrgica, curtimbres, etc.- constituyen un problema para los acuíferos.

Posteriormente, desde finales de los años setenta y principios de los ochenta, se inició la preocupación por la calidad del agua subterránea y se le sumó a ésta la contaminación creciente de residuos orgánicos, inorgánicos y derivados de los hidrocarburos por sus constantes fugas de las tuberías y tanques de almacenamiento. Los estudiosos de la problemática ambiental enfocaron sus esfuerzos al tratamiento de suelos y acuíferos, dando lugar al desarrollo de diferentes tecnologías de saneamiento. A la fecha se han establecido y utilizado tecnologías *in situ* y fuera del sitio, según su clasificación por tipo de proceso aplicado: biológico, químico, físico y térmico o alguna combinación de éstos. Estas tecnologías han tenido grandes inconvenientes por los altos costos de operación y mantenimiento a largo plazo originando la búsqueda de alternativas de tratamiento que han llevado a la investigación de nuevos sistemas de rehabilitación de menor costo y mejores eficiencias en el tiempo.

Este trabajo se realizó para desarrollar y aplicar una tecnología que permita el tratamiento de agua subterránea contaminada con diesel por medio de un sistema de barrera reactiva permeable (BRP), lo cual no ha sido probado anteriormente. La tecnología estudiada se podrá aplicar en lugares en los cuales se maneje y distribuye el diesel. En este trabajo se prueba una barrera con peróxido de hidrógeno como medio reactivo. La BRP en comparación con el sistema de tratamiento y bombeo (Las dos tecnologías usadas para tratar agua subterránea) es una tecnología que presenta altas remociones de contaminantes, bajos costos de aplicación, sin problemas para la construcción, fácil mantenimiento y operación, duración del medio reactivo a largo plazo y no presenta consumo energético por el uso del gradiente negativo del flujo de agua. El sistema de bombeo requiere grandes esfuerzos de mantenimiento, operación y gasto energético ya que tiene que extraer el agua para tratarla en un sistema convencional y luego inyectarla al acuífero. En las BRP puede disminuir la conductividad hidráulica por la precipitación que ocurre dentro del medio reactivo por las reacciones entre los contaminantes y la célula reactiva, lo cual requiere un mantenimiento o cambio del medio reactivo para su renovación o lavado.

El estudio se realizó en dos etapas. La primera se llevó a cabo por lotes. Se caracterizó el suelo agrícola y la arena sílice, posteriormente se determinó la cinética de biodegradación de diesel en agua por los microorganismos nativos del suelo agrícola (SoA) en condiciones aerobias, con suministro de urea como fuente de nitrógeno y de peróxido de hidrógeno por pulsos como fuente de oxígeno. Se calculó la tasa de crecimiento de los microorganismos y la densidad bacteriana con el método de cuenta en placa. Se obtuvo la cinética de oxidación de diesel en agua con peróxido de hidrógeno. Se aplicó el proceso de adsorción del diesel en el suelo agrícola y en arena sílice modelando con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, para determinar la capacidad de adsorción. Se determinaron los parámetros de interés en este proceso: coeficientes de distribución del diesel en el suelo agrícola y la arena sílice, carbono orgánico y el factor de retardo. Se estudió la volatilización del diesel presente en agua en condiciones abiertas y cerradas. Se realizó la caracterización del suelo agrícola y de la arena sílice para determinar los parámetros que puedan influenciar la biodegradación, la adsorción y la oxidación del diesel.

En la segunda etapa se realizó el diseño de la BRP con los resultados obtenidos en los experimentos por lotes de la primera etapa (tiempo de vida media, coeficiente de velocidad de la reacción y el espesor del medio reactivo). Las BRP se construyeron en columnas y se estudiaron por lotes. Las columnas se operaron en forma secuencial con un flujo descendente teniendo en la parte superior al suelo agrícola, posteriormente seguido por la arena sílice. Asimismo se estudiaron columnas con sólo suelo agrícola. Se aplicaron diferentes condiciones de operación de las columnas: una sola concentración y diferentes condiciones de operación en el suministro de nitrógeno y oxígeno, también se operaron columnas con suelo agrícola estéril.

La biodegradación del diesel en los experimentos por lotes de la primera etapa, presentó un mejor desempeño con suministro de nitrógeno y peróxido de hidrógeno, y tuvo remociones por arriba del 80%. La oxidación del diesel se dio más rápido que la biodegradación.

Este trabajo presentó cuatro partes. El capítulo 1 presenta la introducción, los antecedentes y el planteamiento del problema donde se justifica el desarrollo del estudio en referencia a la contaminación por los hidrocarburos. El capítulo 2 expone el objetivo principal y los objetivos particulares trazados para desarrollar el estudio, la hipótesis propuesta en la investigación y los alcances que se pretenden en el estudio.

Los capítulos 3 y 4 presentan el desarrollo de las BRP, sus generalidades, tipos de contaminantes tratados, medios reactivos usados, estudios experimentales llevados a cabo, piloto y comerciales; los tipos de barreras existentes, sus diversas configuraciones y por último los parámetros de diseño, métodos y materiales de construcción. Se presenta la biodegradación de hidrocarburos por medio de microorganismos en diversos medios y su estimulación metabólica con suministro de nutrientes y oxígeno o sin él. Se muestran los procesos de oxidación y adsorción para hidrocarburos, empleando diversos materiales adsorbentes y agentes oxidantes. Se presentan los principales procesos de influencia en los medios reactivos de la BRP para la investigación realizada: biodegradación, oxidación, adsorción, advección y dispersión.

Los capítulos 5 y 6 presentan la metodología y los resultados obtenidos de la investigación. La metodología se desarrolló en dos etapas una en reactores estáticos para determinar las cinéticas de biodegradación y oxidación, así como la adsorción del diesel en el suelo agrícola y la arena

sílice. Se determinó la volatilización del diesel presente en agua. Además se realizó la caracterización del suelo agrícola y de la arena sílice. La segunda etapa corresponde a la experimentación en columnas por lotes. El capítulo 6 muestra los resultados obtenidos de las dos etapas y la discusión. Se presentan los resultados en forma consecuente con la metodología expuesta de reactores estáticos, caracterización del suelo agrícola y arena sílice, y columnas intermitentes.

Finalmente, el capítulo 7 presenta las conclusiones y recomendaciones que se desprenden de este estudio.

1.1. Antecedentes

Las tecnologías de reciente desarrollo para el tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas se han basado en el bombeo, tratamiento exterior y su posterior recarga. Esta tecnología ha presentado varias limitaciones, ya que la disminución del contaminante es muy lenta y en ocasiones se llegan a presentar niveles más altos que los requeridos para el saneamiento del agua o suelo, dando como resultado tiempos más largos de descontaminación, lo cual eleva los costos estimados para su operación y mantenimiento. Sumado a la limitante anterior se agregan los costos de bombeo y tratamiento por largos periodos, así esta tecnología no es económicamente costeable y su descontaminación es incompleta. La evaluación de ellas permitió concluir que estas tecnologías son onerosas para el saneamiento de aguas subterráneas contaminadas, lo cual ha llevado a los organismos gubernamentales de los Estados Unidos, el Consejo Nacional de Investigación (National Research Council, NRC por sus siglas en Inglés) a promover tecnologías alternas para la descontaminación de mantos subterráneos (Gavaskar, 2000; EPA, 1998; Gavaskar, 1998).

Una de las tecnologías innovadoras *in situ* evaluadas y en proceso de desarrollo continuo incentivadas por el NRC, la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en Inglés) y la Oficina de Innovación Tecnológica (TIO por sus siglas en Inglés) de los Estados Unidos es el sistema de barreras reactivas permeables (también llamadas tratamiento de paredes o tratamiento pasivo de paredes). La tecnología de BRP presenta altas remociones de los contaminantes y bajos costos de aplicación, construcción, mantenimiento y operación. Las BRP son una tecnología que disminuye los costos en gran medida en comparación con sistemas de bombeo y tratamiento usado, aproximadamente en un 50% y se incrementa la diferencia con el tiempo para el mantenimiento y operación. La tecnología es de fácil aplicación, operación y mantenimiento, dependiendo de cada caso y de la profundidad. Su tratamiento extenso en el tiempo permite una mayor remoción de los contaminantes, la fácil adquisición de los medios reactivos y las paredes para la zona de descarga (Gavaskar, 2000; EPA, 1998; Gavaskar, 1998).

La investigación probará la posibilidad de desarrollar una tecnología nacional de bajo costo y la remoción de un contaminante problemático como son los derivados del petróleo. Lo anterior será de gran aplicación dado los frecuentes derrames de gasolina, diesel y otros productos. La aplicación de BPR en estaciones de servicio, refinerías, petroquímicas, y en sitios con derrames, evitará la contaminación de suelos y aguas subterráneas.

La importancia de las aguas para abastecimiento con calidad adecuada para consumo humano es indiscutible. Gracias a las fuentes superficiales y subterráneas muchas zonas han sido habitadas en el mundo. Actualmente diversas fuentes de abastecimiento de agua en la República Mexicana presentan serios problemas de contaminación debido a la descarga de aguas residuales industriales, domésticas y el grado de presión sobre el recurso hídrico. Las zonas de mayor densidad poblacional presentan grados de presión por encima del 50% (el norte y el altiplano central) llegando al nivel mayor en el Valle de México. La mayor proporción de estas aguas son vertidas sin un tratamiento previo que garantice un menor impacto a los cuerpos receptores y permitan que éstos se autodepuren, esto sucede además por derrames de contenedores, ruptura de la tuberías y malos manejos. Por lo tanto, el tratamiento de aguas residuales concentradas, como son las industriales, ocasionan mayor problema al ser arrojadas sin tratamiento a los suelos y

acuíferos ya que éstos presentan mayor dificultad para su restauración. Esto ha llevado a que el tratamiento de aguas subterráneas y suelos en México sea un área del conocimiento que está teniendo gran impulso debido a las necesidades de ahorro de aguas y a las restricciones que imponen las normas Mexicanas. En México el 78% del agua dulce tiene uso agropecuario donde 50.9% son de origen superficial y 27.1 % de origen subterráneo. El abastecimiento público corresponde al 13% donde 6.8% son de origen superficial y 8.5% de origen subterráneo. Para el uso industrial autoabastecido 9% son de agua dulce (CNA, 2003; Jiménez, 2001).

En 1998 se registraron en el mundo 32 millones de galones (108,000 toneladas) de hidrocarburos que se derramaron sobre el suelo y mar, lo cual da a conocer los grandes volúmenes de hidrocarburos que se manejan, 9,376 millones de toneladas en 1998, para los requerimientos industriales y sociales (Zegarra, 2000).

PEMEX contribuye con el 83.02% de la energía suministrada y brindando varios productos como materia prima de la industria y aportando el 30% de los ingresos de la Federación (Zegarra, 2000). Como resultado de la creciente actividad industrial en México se generan anualmente alrededor de ocho millones de toneladas de residuos peligrosos, sin incluir los jales mineros. Además de los accidentes durante el transporte de las sustancias químicas, ya sea por ducto como es el caso del petróleo y combustibles o en carros tanques y pipas especiales para el transporte de sustancias químicas. Estas dos situaciones ocasionan serios problemas de contaminación del suelo y acuíferos con su correspondiente impacto sobre el ambiente y la salud.

En México no existe un inventario confiable donde se precise el número y la ubicación de los lugares que pudieran considerarse contaminados por la presencia de materiales y sustancias peligrosas. Existe un inventario académico de sitios potencialmente contaminados con sustancias tóxicas en el país. Se tienen registrados 917 eventos de derrame de sustancias químicas entre 1993 y 1996 en la PROFEPA, donde en los que hubo derrame de alguna sustancia química que afectó directamente el suelo, agua y aire dentro del mismo evento. Se evaluó que derrames menores a 200 litros y en áreas menores a 100 m² no eran peligrosas, por lo que quedaron 765 derrames. En los estados de la república donde se han presentado el mayor número de derrames fueron Tabasco con 243 eventos con un volumen 7'605,999 litros y un área de 9'269,280 m² lo que representa un 34% del total, y Veracruz con 121 eventos con un volumen de 4'732.547 litros y un área de 123,719 m² lo que representa un 17 % del total. Los dos estados suman 364 derrames de los 719 y 51% del total que se consideran peligrosos. De los derrames registrados 307 eventos corresponden al petróleo con un 40% del total, 69 eventos al diesel con un 9% del total y 135% de gasolina con un 18% del total. Estos tres hidrocarburos suman 511 de los 719 derrames y un 67% del total. Entre los años 1992 y 1996 los derrames del petróleo fueron de 7'570,914 litros representado en un 38% del total, de la gasolina fueron 5'584,644 litros representado en 28% y del diesel fueron 986,363 litros representado en un 5% (Izcapa, 1998).

PEMEX cuenta con 4,000 estaciones de servicio (franquicias) en toda la república para la venta de combustibles -gasolina, diesel y combustóleo- (www.franquiciapemex.com) o de 5,100 estaciones de servicio de acuerdo con la Asociación Mexicana de Proveedores de estaciones de Servicio, AMPES (Marínez, 2002). PEMEX tiene una red de producción-distribución constituido por 6 refinerías con una capacidad de procesamiento de 1.5 millones de barriles por día, 78 terminales de almacenamiento y distribución y cinco gerencias comerciales. Las ventas de gasolina realizadas por la red comercial durante 1997 fueron de 500 mil barriles en promedio por

día. Las ventas de diesel para fines automotrices fueron de 220 mil barriles por día (www.franquiciapemex.com).

La peligrosidad de los hidrocarburos se clasifica en tres aspectos, los riesgos de explosión e incendio, su toxicidad al ser humano y su afectación al medio ambiente. Sólo la gasolina, los productos de medio destilado como el queroseno y productos derivados, tienen riesgo de causar incendios bajo las condiciones encontradas durante las actividades de limpieza. Estas actividades incluyen la remoción de tanques, excavaciones, muestreos, perforaciones, mantenimiento de equipo y monitoreo. Los productos tienen alta presión de vapor, como la gasolina, tienen el potencial para crear serios problemas en estructuras subterráneas como basamentos y estructuras de estacionamiento. Para los trabajadores rutinariamente expuestos a los vapores de hidrocarburos, la ruta de exposición más común es la inhalación (Madrigal, 1998; Cole, 1994).

El mercado de sistemas para saneamiento es un medio con gran competencia por parte de los proveedores de sistemas. El sector público realiza actualmente grandes inversiones en sistemas para el control de la calidad del agua y contratan la mayor cantidad de servicios especializados a través de compañías extranjeras, principalmente norteamericanas. Debido a los costos tan elevados de los procesos existentes, se propone una tecnología alterna innovadora de bajo costo de aplicación, fácil mantenimiento y valorada por su eficiencia y sencilla aplicación. La tecnología de BRP no se ha aplicado al tratamiento de agua contaminada con diesel.

1.2. Planteamiento del problema

Evaluar el sistema de barreras reactivas permeables en un suelo saturado en el que se va a adicionar arena sílice y peróxido de hidrógeno para favorecer la oxidación; la arena ayuda a homogenizar el flujo contaminante para que haya un contacto suficiente entre el hidrocarburo y el H_2O_2 . Se realiza el estudio en reactores por lotes a escala de laboratorio y posteriormente se llevó a cabo la experimentación en columnas por lotes. Los microorganismos del suelo son conocidos por biodegradar diversos contaminantes y entre ellos a los compuestos de hidrocarburos del petróleo.

La oxidación de contaminantes se ha aplicado con diversos compuestos químicos. El estudio aplica H_2O_2 por ser un fuerte oxidante, además por su fácil manejo, transporte, siendo más económico entre los existentes y siete veces más soluble en agua que el oxígeno. El H_2O_2 también es fuente de oxígeno para los microorganismos nativos del suelo.

2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1. Objetivo

Evaluar la capacidad del sistema de barrera reactiva permeable para tratar suelos y agua subterránea contaminada con diesel con peróxido de hidrógeno como medio de reacción.

Para lograr el objetivo principal se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Determinar y caracterizar el suelo en estudio.
- Determinar las cinéticas de la biodegradación y oxidación de diesel en agua.
- Determinar los parámetros de diseño de la barrera reactiva permeable.
- Evaluar la adsorción en un suelo agrícola y en arena sílice.
- Evaluar el diseño de la barrera reactiva permeable en columnas de laboratorio.
- Determinar la eficiencia del sistema.
- Determinar los factores que influyen en el tratamiento.
- Evaluar las condiciones aerobias de degradación, oxidación y adsorción del diesel.

2.2. Hipótesis

Con base en la revisión bibliográfica, donde se muestra que las barreras reactivas permeables presentan alta eficiencia en la descontaminación del subsuelo y mantos acuíferos por compuestos clorados de hidrocarburo (en su mayoría) con diversos medios reactivos, se propone realizar la aplicación de columnas con un sistema de barreras reactivas permeables con dos condiciones: aerobia y oxidativa, para el tratamiento de diesel contenido en agua y probar su biodegradación y oxidación.

El diesel contenido en agua se puede biodegradar en presencia de un suelo agrícola con una densidad bacteriana dada, con adición de nutrientes y peróxido de hidrógeno. El suelo agrícola con alto contenido de materia orgánica puede adsorber el diesel del agua.

2.3. Alcances

El presente estudio pretende obtener los siguientes alcances:

- Caracterizar el suelo agrícola y arena sílice.
- Determinar la cinética de biodegradación de diesel contenido en agua por los microorganismos nativos de un suelo agrícola, con suministro de nitrógeno.
- Determinar la cinética de oxidación de diesel contenido en agua por la adición de H_2O_2 .
- Evaluar el diseño de la barrera reactiva permeable en reactores de laboratorio.
- Evaluar la remoción de diesel en columnas con suelo agrícola y arena sílice.
- Obtener la eficiencia de las BRP.
- Evaluar los procesos de biodegradación, oxidación y adsorción de diesel en los suelos.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. Generalidades

Las barreras reactivas permeables son estructuras instaladas bajo la superficie para tratar agua subterránea contaminada. Estas barreras son colocadas en el lugar con la construcción de trincheras a través de la ruta del flujo del agua subterránea contaminada y llenando la trinchera con uno o varios materiales cuidadosamente seleccionados con la habilidad para destruir o estabilizar los tipos específicos de contaminantes. La mayor ventaja del uso del tratamiento de paredes es que ellos son sistemas pasivos que tratan los contaminantes *in situ*. La colocación de materias reactivas bajo la superficie diseñada para interceptar una pluma de contaminante, proporciona un camino del flujo por los medios reactivos, donde se transforma el contaminante en formas ambientalmente aceptables para lograr aguas abajo la remediación de la concentración de interés en la barrera (Gavaskar et al., 2000).

Los científicos ambientales están familiarizados con el concepto de barrera para restringir el movimiento de plumas contaminantes en suelos y agua subterránea. Las barreras se construyen con materiales de muy baja permeabilidad en una zona para controlar el flujo. El objetivo de la barrera es minimizar la posibilidad que una pluma contaminante pueda moverse hacia fuera de la pared y poner en peligro a receptores sensibles, tal como agua potable, aguas superficiales o aguas subterráneas.

Los sistemas de barreras reactivas permeables, BRP, son una alternativa a los sistemas convencionales de bombeo y tratamiento para la remediación de las aguas subterráneas contaminadas. La principal ventaja del sistema radica en prescindir del bombeo o tratamiento superficial del contaminante. La barrera reactiva actúa pasivamente después de la instalación y tiene el potencial de tratar la pluma por varios años o décadas, en donde la celda reactiva se puede renovar o reemplazar. El uso de la barrera reactiva permeable como un método de tratamiento pasivo del agua puede permitir una reducción drástica de los costos del tratamiento del agua, especialmente si los costos de operación y mantenimiento son a largo plazo (Gavaskar et al., 2000).

La barrera reactiva permeable en vez de servir para contener la migración de la pluma está diseñada como conducto para el flujo del agua subterránea contaminada. El agua contaminada pasa a través de la zona reactiva, el contaminante disminuye (precipitación, sorción, etc.), se transforma química o biológicamente o ambos, hacia un estado más deseable. Sin embargo, una BRP es una barrera para el contaminante pero no para el flujo del agua subterránea. Las figuras 3.1 y 3.2 presentan el modelo conceptual de la barrera reactiva permeable. Una BRP es una zona de tratamiento pasivo *in situ* de material reactivo colocada aguas abajo (EPA, 1998).

La BRP se instala como un sistema permanente, semipermanente o como unidades intercambiables a través de la ruta del flujo de la pluma contaminante. Los gradientes naturales del transporte de contaminantes los hacen pasar por el lugar del medio reactivo. Los medios reactivos degradan, adsorben, absorben, precipitan o remueven diversos tipos de contaminantes como solventes clorados, metales, radio nucleótidos, hidrocarburos del petróleo, orgánicos volátiles, ácidos de minas, uranio VI y otros contaminantes (Gavaskar et al., 2000; EPA, 1998).

La superficie de la barrera reactiva permeable se define como un lugar para interceptar una pluma contaminante, proveer una ruta del flujo a través del medio reactivo, y transformar el contaminante dentro de lo ambientalmente aceptable a las normas establecidas, para conseguir la concentración deseada (EPA, 1998). Existen diversos medios reactivos disponibles para usarlos en las BRP tales como el hierro granular cero valente, otros metales cero valente también se han aplicado Cu, Al, latón, Zn galvanizado, acero templado, acero inoxidable, Mg, Sn, Mg, Fe y Mn en polvo (3 micras), espuma de hierro, hierro coloidal, bimetales (Fe-Cu, Fe-Pb y Fe-Ni), hierros ferrosos (FeS, FeS₂), Na₂S, oxidantes como el aire, compuesto liberador de oxígeno (por sus siglas en Ingles ORC, oxigen release compound), manipulación redox *in situ* (IDRM) con ditionita de sodio (Na₂S₂O₄), materiales que imparten capacidad de adsorción y biológica como el carbón activado, quelatos para remover metales, camas de polímeros, *compost* orgánica de madera con cantidades pequeñas de caí, celulosa, secuencias de hierro y aire, o hierro y ORC (Siegrist et al., 2001; Siegrist, 2000; ITRC, 1999; Gavaskar, 2000; EPA, 1998; Gavaskar, 1998, Barker, et al, 1998; Vidumsky, 2000; O'Hannesin, 1998).

Este sistema de tratamiento ha presentado excelente resultados con diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos en variados medios reactivos. Los estudios realizados se han llevado a cabo en sistemas por lotes, en piloto, *in situ* y comercialmente, además existen varias patentes de este proceso (Blowes et al., 1996 y Gillham, 1992), y más de 400 patentes de la empresa Canadiense Envirometal Technologies Inc-Universidad de Waterloo. Entre los medios reactivos más usados se encuentra el Fe⁰. En los últimos 12 años se ha realizado un desarrollo más intenso de esta tecnología, Gould (1982) llevó a cabo un estudio por lotes para reducir la contaminación por Cr (VI) en un medio reactivo de Fe⁰, donde 1.3. Mol de Fe⁰ reaccionaba con 1 mol de Cr (VI) reducido.

Duba et al. (1989) realizaron en campo la transformación de TCE (tricloroetano) con un medio reactivo de ditionita, reduciendo la concentración de 425ppb a 10ppb en las primeras 50 horas de operación y Freedman et al., (1989) transformaron en un sistema por lotes bajo condiciones metanogénicas el PCE (tetracloroetileno) y el TCE a etileno con microorganismos de una planta de tratamiento de agua residual. Gantzer et al., (1991) han realizado la dechloración del policlorinato de etileno y benceno por medio de una catálisis bacteriana con coenzimas a nivel por lotes. Lovley et al., (1992) han llevado a cabo la reducción de Uranio (VI) con bacterias aisladas a uranio (IV).

Ma et al. (1993) en un sistema *in situ*, inmovilizaron el Pb a través de un medio reactivo de apatita con una concentración inicial del metal de 5-500mg/L y final de 0.18-19.7mg/L; Powell et al., (1993) realizaron experimentos en un sistema de columnas con un medio reactivo múltiple *in situ* para remover cromo, usaron sedimento de arcilla, arcilla plástica, arcilla de arena y arena media como capas de la celda reactiva y Kesnoul-Ouki et al., (1993) caracterizaron dos zeolitas naturales (chabazita y clinoptilolita) para tratar y acondicionar Pb y Cd de aguas residuales donde se removió el 99% de los metales con una concentración inicial de 250mg/L.

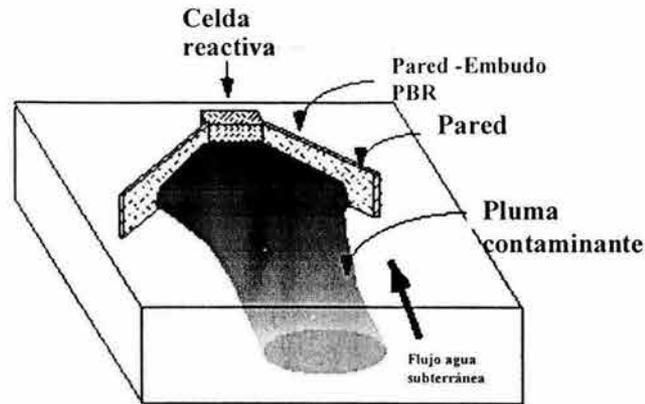


Figura 1. Sistema de barrera reactiva permeable in situ

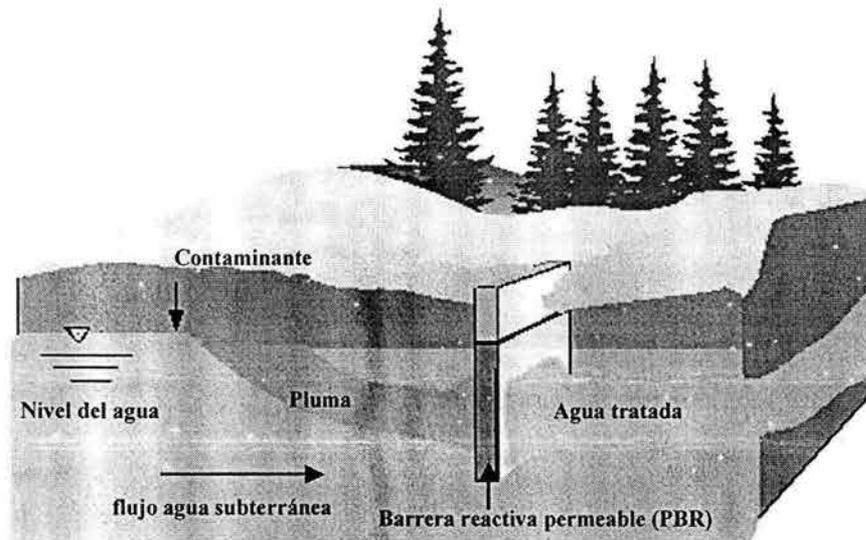


Figura 2. Esquema del sistema de barreras reactivas

En la remoción de compuestos de hidrocarburos clorados con un medio reactivo de hierro cero valente (Fe^0) se usó un experimento por lotes y en piloto, donde se presentaron concentraciones iniciales en un intervalo entre 683 a 3663 $\mu\text{g/L}$ con concentraciones finales entre 0.5-4.4 $\mu\text{g/L}$ con diferentes valores de vida media (Gillham et al., 1994); Matheson et al., (1994) ejecutaron la deshalogenación de solventes clorados (TCE, cloroformo, tetracloruro de carbono y diclorometano) en un medio reactivo de Fe^0 en condiciones anaerobias en un sistema por lotes, con una concentración inicial de 200 μM y final de 2 μM ; Starr et al., (1994) describen la construcción del sistema embudo-compuerta actual de la BRP; Haggerty et al. (1994) estudiaron la remoción de benceno, TCE, cationes inorgánicos de Pb y Cd y aniones inorgánicos de Cr y K con un medio reactivo de zeolita cruda en un sistema piloto y Fryar et al., (1994) modelaron la

remoción de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en un sistema piloto de columnas con una celda reactiva mixta compuesta de arena de cuarzo y calcita triturada (1%-2% en volumen).

Burriss et al., (1995) realizaron en un sistema intermitente anaerobio para la reducción de solventes clorados como el tricloroetileno (TCE) y el tetracloroetileno (PCE) con un medio reactivo permeable con limaduras de hierro cero valente y piritita, observando el tiempo de vida de sorción para los dos compuestos de 2 horas para TCE y 24h para PCE; en la degradación de los compuestos de bifenil policlorados -PCB- (metano y acetato) se han usado medios reactivos de Fe^0 granular y la combinación de Pb/Fe^0 en estudios por lotes, el cual mostró la completa dechloración de los PCBs en pocos minutos (Grittini et al., 1995); Ho (1995) removieron Ni(II) con un medio reactivo de turba de musgo pretratado en un reactor intermitente con diferentes concentraciones del metal, observando que a $\text{pH}=7$ y 40 minutos de contacto presentó la mayor adsorción; Muftikian et al., (1995) realizaron la remoción de TCE, dicloroetileno (DCE) y PCE con dos medios reactivos de Fe^0 y una mezcla de Pb/Fe^0 en polvo en un sistema intermitente en pocos minutos, con concentraciones iniciales de 20ppm de cada compuesto; en pruebas de campo han realizado la desnitrificación de NO_3^- de tanques sépticos a través de un medio reactivo de aserrín, reduciendo una concentración de 40mg/L hasta 0 mg/L a una profundidad de 0.9m (Robertson et al., 1995).

Powell et al., (1995) transformaron el cromo (VI) a Cr (III) con una barrera reactiva de Fe^0 en un reactor por lotes, combinado con sedimento de arena y arcilla del acuífero, donde el pseudoequilibrio se alcanzó a las 48 horas; Reardon et al., (1995) usaron un sistema por lotes en condiciones anaerobias donde se estudiaron la corrosión granular del Fe^0 y su impacto en el agua subterránea; Smith et al. (1995) utilizaron un sistema intermitente de paredes reactivas permeables con una celda reactiva de 20 orgánobentonitas para transformar TCE (400mg/L), benceno (1100mg/L), neftaleno, CCl_4 (400mg/L) y diclorobenceno para una remoción final del más del 90%; Gallinati (1995) evaluó el diseño *in situ* del tratamiento de los COVs con una barrera reactiva compuesta de Fe^0 y Morrison et al., (1995) investigaron la adsorción del uranio (VI) en una celda reactiva de oxihidróxido férrico con alta concentración de carbón (IV) y sulfuro(VI) en un sistema intermitente teniendo como resultado la reducción de la concentración disuelta del uranio(VI) de 2.300 $\mu\text{g}/\text{L}$ a 1 $\mu\text{g}/\text{L}$, además Morrison et al., (1995) estudiaron la reacción y el transporte para controlar el uranio (VI) en una barrera química con una celda compuesta por oxihidróxido férrico.

Se ha usado como medio reactivo el Fe^0 de tamaño de malla 18-20 previamente lavado con HCl al 10% para tratar compuestos aromáticos como el benceno en condiciones anaerobias (Agrawal et al., 1996); Appleton (1996) para la transformación de compuestos orgánicos *in situ*, ha utilizado como medio reactivo el Fe^0 . En la transformación del CO_2 hidrocarburo acuoso se ha ejecutado con Fe^0 experimentos en sistemas por lotes y en columnas con un electrodo de níquel, el cual da la formación de algunos hidrocarburos (Hardy et al., 1996); Orth et al., (1996) llevaron a cabo la disminución de la contaminación por TCE (etano, eteno, C1-C4 hidrocarburo y cloruro de vinilo) en un sistema de columna en un medio reactivo mixto de Fe^0 (15% en polvo) y arena sílice de tamaño de malla No. 35; con una concentración inicial entre 1.3 a 61 mg/L y a los 40 cm de recorrido se había transformado el 98% de los contaminantes.

Weber (1996) estudió la cinética de las transformaciones que sufre el Fe^0 en la celda reactiva con el contaminante dibromopentano en un sistema por lotes y Vroblesky et al., (1996) utilizaron en

campo un tratamiento de colectores pasivos enterrados para coleccionar compuestos orgánicos volátiles (COV_s). Han utilizado para la reducción de Cr (VI), aplicando una barrera con cuatro tipos de medios reactivos Fe⁰ granular, siderita (FeCO₃), pirita (FeS₂) y Fe⁰ en polvo, donde el hierro granular presentó una mayor reducción del Cr (VI) a Cr (III) en un sistema por lotes y en piloto (Blowes et al., 1997).

Powell et al., (1997) disminuyeron la concentración de Cr(VI) y TCE con un sistema de barrera reactiva intermitente con una celda reactiva de Fe⁰ en compañía de mineral de aluminosilicato en un 25% (caolita, mintmorrillanita y feldespato) el cual incrementó la reacción; Pratt et al., (1997) bajaron el nivel de toxicidad del Cr(VI) a Cr(III) en un sistema de columna con un medio reactivo mixto de limaduras de hierro cero valente y granos de cuarzo, con una concentración inicial del metal de 20 mg/L y Kratch (1997) con diferentes medios reactivos como Fe⁰, zeolitas, carbón activado, piedra caliza y arcillas removió plomo, radionucleótidos, solventes clorados y metales en laboratorio, piloto y campo.

Con una mezcla de Fe⁰ (22%) granular y arena (78%) como medio reactivo se degradaron compuestos orgánicos clorados TCE (268 mg/L) y PCE (58 mg/L) con una remoción final del 90% para TCE y 86 para el PCE en 5 años (O'Hannesin et al., 1998); Waybrant et al. (1998) en una barrera reactiva permeable transformaron los desechos de minas SO₄, utilizando un medio reactivo mixto de materia orgánica y bacterias anaerobias con una concentración inicial de 1200-4.88mg/L y finales menores a 10mg/L durante 40-70 días; Till et al., (1998) con un sistema combinado de Fe⁰ y bacterias *Paracoccus denitrificans* redujeron el NO₃⁻, y el electrón de la corrosión del hierro fue usado como donante del electrón para la respiración; Betts (1998) en sistemas *in situ* ha removido cromato y solventes clorados a través de ditionita de sodio a la cual reduce el hierro natural.

Fryar et al., (1998) han investigado sobre la reducción de la conductividad hidráulica en las barreas permeables con una celda reactiva mixta de arena de cuarzo y calcita triturada. Para la prevención del drenado ácido de las minas han usado una barrera permeable con materia orgánica para reducir los sulfatos y la consecuente precipitación del sulfuro, reduciendo su concentración de 2.400mg/L a 200mg/L y para el Fe²⁺ de 250mg/L a 1mg/L (Benner et al., 1999); Puls et al., (1999) aplicaron un sistema en campo de barrera reactiva permeable con un medio reactivo mixto de hierro cero valente, arena de malla No. 50 y sedimentos del acuífero para sanear el agua subterránea contaminada con cromato, Cr(VI) reduciéndolo a Cr(III) a una concentración menor de 0.01 mg/L y una concentración inicial de 5 mg/L.

Hebert et al., (2000) estudiaron el tratamiento de desechos líquidos de minas en una barrera reactiva mixta de *compost* municipal, hojas y aserrín *in situ*, con una concentración inicial de SO₄ (2.400-4.800 mg/L) y de Fe⁰ (250-1.300mg/L) y decrecieron a más del 70%; Kao et al., (2000) investigaron la transformación de PCE y TCE en una celda reactiva de turba y bacterias contenidas en el lodo activado bajo condiciones aerobias y anaerobias en sistemas por lotes. Guerin et al., (2001) aplicaron la tecnología de barrera reactiva permeable para tratar agua subterránea contaminada con hidrocarburos del petróleo (comprenden los compuestos en fase disuelta tolueno, etilbenzeno, xileno y n-alcanos en el rango de fracción entre C₆-C₃₆) durante ocho meses *in situ* con un sistema embudo puerta secuencial, el medio reactivo estuvo formado al inicio por material de escoria de basalto para la zona de esparción y segundo por una zona constituida por turba compuesta de una mezcla de 70% de humus de caña de junco y pasto, 20%

de turba de musgo esponjoso y 10% de fibra de coco; el sistema removió rangos de fracción de los hidrocarburos C₆-C₉, C₁₀-C₁₄ y C₁₅-C₂₈ de 69.2%, 77.6% y 79.5% respectivamente, y la menor remoción la presentó la fracción de alcanos entre C₂₉-C₃₆ fue del 54%. Las tablas 3.1 y 3.2 presentan los medios reactivos más empleados y los contaminantes más removidos.

Tabla 3.1. Medios reactivos más empleados

| Medio Reactivo | % de aplicación |
|---|-----------------|
| Hierro cero valente | 45 |
| Sulfuro de hidrógeno | 2 |
| Oxihidróxido férrico | 4 |
| Fijación geoquímica | 5 |
| Silicatos de surfactantes modificados | 2 |
| F _e cero valente y materiales sulfurosos | 2 |
| Cal | 5 |
| Aserrín | 2 |
| Zeólitas | 6 |
| Microrganismos | 2 |
| Turba | 6 |
| Molusco Fosilizados | 2 |
| Otros | 17 |

(www.gwrtac.com)

Tabla 3.2. Tipos de contaminantes removidos

| Compuestos Orgánicos | % de remoción | Compuestos Inorgánicos | % de remoción | Radionucleótidos | % de remoción |
|---------------------------------|---------------|------------------------|---------------|------------------|---------------|
| PCE | 12 | Arsénico | 9 | Cesio | 6 |
| DCE | 13 | Molibdeno | 9 | Estroncio | 19 |
| TCE | 26 | Plomo | 11 | Uranio | 50 |
| CFC-113 | 2 | Cromo | 31 | Tecnecio | 25 |
| 1,2,3, TCP | 2 | Cadmio | 9 | | |
| COV _s no halogenados | 2 | Nitrato | 7 | | |
| Naftaleno | 2 | Níquel | 3 | | |
| PCB _s | 2 | Cobre | 3 | | |
| Nitroaromáticos | 2 | Vanadio | 3 | | |
| Tolueno | 2 | Selenio | 4 | | |
| DCA | 2 | Otros | 11 | | |
| Metano halogenado | 2 | | | | |
| Benceno | 3 | | | | |
| CHCl ₃ | 4 | | | | |
| Otros orgánicos halogenados | 4 | | | | |
| TCA | 5 | | | | |
| CV | 6 | | | | |
| CCL ₄ | 9 | | | | |

TCE: Tricloroetano. PCE: Tetracloroetileno. DCE: Dicloroetano. COV: Compuestos orgánicos volátiles. HCl: Ácido clorhídrico. TCA: Tricloroetano. CV: Cloruro de vinilo. CCL₄: Tetracloruro de carbono. CHCl₃: Triclorometano. DCA: Dicloroetano. PCB_s: Bifenil policlorados. 1,2,3, TCP: Triclorofenol. CFC-113: fluoruro carbono clorado-113. (www.gwrtac.com). %: es el porcentaje de remoción de cada contaminante con el sistema de BRP.

3.2. Tipos de barreras reactivas permeables

La barrera puede ser continua (figura 3.3.a.) o como un sistema embudo-puerta, que es el más eficiente (figura 3.3.b.). En este sistema la pared captura el contaminante y lo conduce a la sección permeable (o puerta). Esta forma de estructura permite un control sobre la zona reactiva y la captura de la pluma, y facilita un mejor monitoreo del contaminante. Este sistema se ha utilizado para una buena operación de los flujos heterogéneos y permite a la celda reactiva ubicarla en la parte más permeable del acuífero. Las condiciones geotécnicas rigen las formas de instalación del sistema embudo-puerta. También en los sitios donde la distribución de los contaminantes no es uniforme el sistema embudo-puerta mejora la homogenización y concentración de los contaminantes, y propicia la entrada a la celda reactiva.

Los sistemas con múltiples puertas consisten en varias puertas en serie y se pueden usar para tener un tiempo de residencia mayor para el contaminante, este tipo de sistema se utiliza para plumas relativamente anchas y de alta velocidad subterránea (figura 3.3.c.). La figura 3.3.d. presenta el esquema de la BRP con múltiples medios reactivos, la cual es aplicable para compuestos contaminantes que requieren un tratamiento para los compuestos generados en la celda reactiva anterior o para cuando no se ha llevado a cabo la depuración de todos los compuestos, para refinar el efluente o lograr un nivel de tratamiento específico. La figura 3.3. presenta las diversas configuraciones de los sistemas de barrera reactiva permeable.

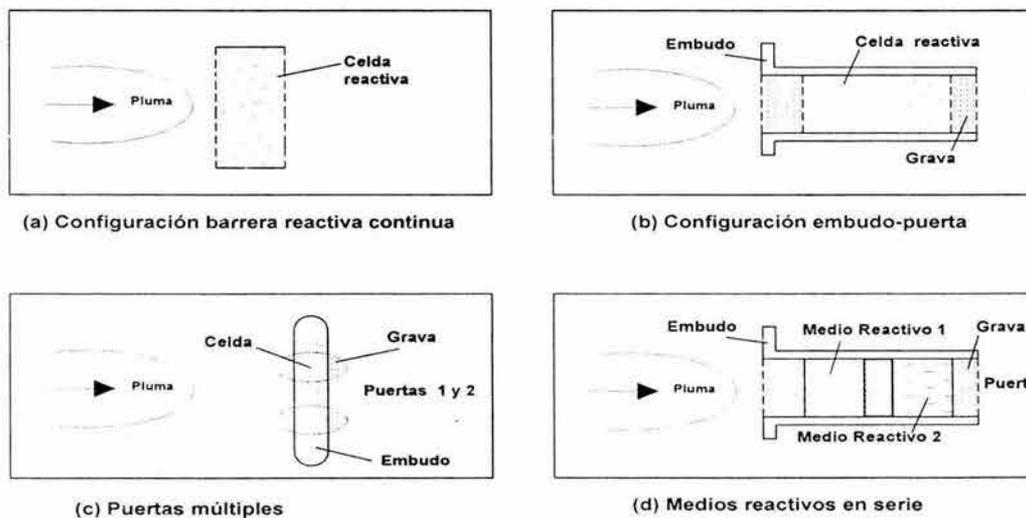


Figura 3.3. Configuraciones de las barreras reactivas permeables (Gavaskar, 1998)

3.3. Diseño de barreras reactivas permeables

El diseño de las BRP requiere la caracterización del sitio, selección del medio reactivo y ensayos de laboratorio. Para proyectar una BRP se consideran la modelación geohidrológica, el ancho de la celda reactiva y la evaluación geoquímica.

Modelación geohidrológica: se realiza para seleccionar y optimizar la ubicación, configuración, ancho y orientación de la BRP, de manera que provea la suficiente captura del agua subterránea en la región de objeto del acuífero. El modelo analiza las características del acuífero y del medio reactivo para: determinar la localización y configuración de la BRP con respecto al flujo del agua subterránea, movimiento de la pluma, características específicas del sitio (frontera, cimentaciones de construcción y utilidades de excavación). Determinar el ancho del medio reactivo y la configuración de la pared para capturar el agua subterránea de interés. Estimar la velocidad del flujo a través del medio reactivo. Determinar apropiadamente los puntos de monitoreo de la BRP y del acuífero. Evaluar las fluctuaciones temporales de la dirección y velocidad del agua subterránea, potencial del agua subterránea o bajo flujo de la pluma, sobre flujo o desvíos y cambios en los parámetros hidráulicos sobre el tiempo.

Analizar la interdependencia de los parámetros primarios para el diseño de la BRP como son el tiempo de residencia, t_h , y el ancho de la zona de captura, la cual se refiere al ancho de la zona por la cual pasará el agua subterránea a través de la celda reactiva como pared embudo. La ventaja de construir un modelo detallado del flujo del agua subterránea es que diversas configuraciones de diseños, parámetros del sitio, desempeño y escenarios de la longevidad pueden ser efectivamente evaluados una vez el modelo inicial ha sido establecido. Los modelos se establecen después de los ensayos de columnas en laboratorio habiendo mostrado la posibilidad de degradar el contaminante, la reacción de vida media y los requerimientos de t_h resultantes que han sido determinados; para construir mapas de rutas de viaje y t_h a través de la celda reactiva en campo.

Si el ancho de la zona de descarga a través del medio reactivo incrementa, el ancho de zona captura incrementará y el tiempo de recorrido a través de la celda reactiva (t_h) decrece. Para un sistema embudo-puerta, el tamaño de la zona de captura hidráulica (o descarga a través de la puerta) y el t_h son inversamente proporcionales. El ancho relativo de la captura decrece dramáticamente como el ancho del embudo aumenta. Para el diseño embudo-puerta, el tamaño de la zona de captura incrementa con el incremento de la conductividad hidráulica (K) de la celda relativo hacia el acuífero.

Diseño del ancho de la celda reactiva: el ancho considera la longitud que sigue la trayectoria del flujo del agua subterránea en el medio reactivo, el cual provee el suficiente (contacto) tiempo de residencia (t_h) para degradar el contaminante y lograr el objetivo de limpieza. El espesor de la celda reactiva se determina con el t_h requerido del contaminante de interés para un medio reactivo y por la velocidad (v) del agua subterránea a través de la celda reactiva.

$$b = vt_h$$

Ec. 3.1

Donde:

v = velocidad del agua subterránea

b = espesor medio reactivo

t_h = tiempo de residencia

Es importante que los parámetros estimados de entrada usados en el diseño de la BRP puedan variar en un orden de magnitud o más. Entre los factores que pueden afectar el desempeño debido a variaciones se incluye la concentración del contaminante en el afluente, el gradiente hidráulico, dirección del flujo, conductividad hidráulica. Adicionalmente los cambios potenciales en la geoquímica del agua subterránea, porosidad y las variaciones estacionales en la temperatura. La concentración del afluente puede cambiar por varios órdenes de magnitud, debido a altas concentraciones en parte del alcance de la pluma o como resultado de cambios en la recarga o flujos ligeros sobre el tiempo.

También puede cambiar la dirección del flujo varias veces en un intervalo de tiempo, la conductividad hidráulica puede variar tanto como un factor de 5 a 10 entre las condiciones estimadas y reales de campo. Las incertidumbres dan la necesidad de un ancho y espesor de la BRP que asegure el t_h y la zona de captura requerida se cumplan. Una caracterización detallada y cuidadosa del sitio reduce la incertidumbre en los parámetros hacia un rango más aceptable. También se puede prevenir futuras fallas en el desempeño para asegurar que los mínimos requeridos para la localización de la BRP como ancho, profundidad y espesor sean conocidos. Para contrarrestar lo anterior se debe aplicar un factor de seguridad razonable de 2 o 3 veces el cálculo a través del espesor y este factor depende de su magnitud, la incertidumbre en los parámetros de entrada usados en el diseño y de los riesgos en el sitio. El factor de seguridad puede ser reducido por el modelo de la BRP para un rango completo de parámetros de entrada (velocidad del agua subterránea, dirección del flujo y la concentración) esperados en el sitio, en vez de usar valores promedios.

Evaluación y modelación geoquímica: la interacción entre el medio reactivo y los constituyentes del agua subterránea como oxígeno disuelto, silicatos disueltos y especies de carbonato permiten la formación de precipitados y deposiciones en la superficie del medio reactivo. A largo plazo, la precipitación puede conducir a la pérdida de reactividad y de la conductividad hidráulica de la BRP, y llegar a tener un efecto en la longevidad y desempeño de la celda reactiva. Se realiza un balance entre las especies del afluente y las pérdidas en el efluente para conocer lo perdido. El cambio en las especies disueltas se debe a la precipitación dentro del medio reactivo como resultado del cambio en el pH y el potencial redox. Para determinar la concentración en un año, la precipitación anual se multiplica el flujo anual por la concentración en el afluente.

$$PAE = \left[(C_{ca}) * \left(FA * \frac{Kg}{10^6 mg} \right) \right] - \left[(C_{ce}) * \left(FA * \frac{Kg}{10^6 mg} \right) \right], \text{ donde } C_{ca} \text{ es la concentración de la}$$

especie en el afluente (mg/L), C_{ce} es la concentración de la especie en el efluente (mg/L), FA es el flujo anual en el afluente (L/año) y PAE es la precipitación anual por especie (Kg/año). Se pueden analizar núcleos después de intervalos apropiados, luego de instalar la BRP en campo

para tener evidencia física de la precipitación y confirmar la existencia de estas especies. La disminución en el desempeño de la BRP se puede presentar por alguna de las siguientes causas:

- El medio reactivo podría disminuir con el tiempo debido a un eventual taponamiento obstruyendo el paso del contaminante.
- La precipitación de compuestos inorgánicos en el medio reactivo podría ocupar los poros disponibles y reducir la porosidad y con ésto disminuir la conductividad hidráulica de la BRP. Las especies disueltas pueden interactuar para formar precipitados que pueden depositarse en los espacios dentro del poro. La composición del agua subterránea tiene una fuerte relación sobre la cantidad de precipitado encontrado en un sistema de BRP. El carbonato de calcio aparece dependiendo del contenido de carbonato en el agua subterránea. La duración de las barreras se evalúa en términos de los datos de caracterización del sitio (niveles de parámetros inorgánicos en el sitio del agua subterránea), y datos de análisis de columnas (niveles de parámetros inorgánicos en el afluente y efluente del agua subterránea para el medio reactivo).

Los modelos geoquímicos se pueden usar para determinar los tipos de reacciones y los productos que pueden esperarse cuando el agua subterránea está en contacto con el medio reactivo. El propósito principal de medir los parámetros de campo es de monitorear las condiciones del acuífero que puedan afectar el desempeño de la pared reactiva. Sin embargo el nivel del agua, la temperatura, pH, potencial redox, Eh, y oxígeno disuelto deberían ser medidos para el diseño del monitoreo en los pozos. La conductividad hidráulica, turbiedad y salinidad se miden *in situ*.

El análisis de compuestos inorgánicos debe efectuarse porque proveen información útil acerca de la corrosión, oxidación o adsorción por productos que puedan producirse durante la operación de la BRP. Los parámetros para modelación/evaluación geoquímica, que tiene su papel en la evaluación de la longevidad de la BRP son los parámetros inorgánicos durante el análisis de columnas como pH, potencial redox, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica. El oxígeno disuelto se mide en campo. La conductividad eléctrica es útil para conocer la concentración de los iones disueltos en el agua subterránea y su cambio durante el paso por el medio reactivo. La conductividad es una medida que provee un método rápido para determinar si la precipitación puede ocurrir. Estos parámetros deben medir las condiciones geoquímicas dentro del medio reactivo

Consideraciones geotécnicas y topográficas: Se identifica el acceso o no del equipo al sitio mientras se escoge el lugar de colocación de la BRP. Las características del sitio determina la ubicación de la BRP, este proceso se inicia con la evaluación preliminar del sitio para conocer donde se ubica la BRP y va de la mano del método que se está seleccionando para la BRP.

3.4. Construcción de las barreras reactivas permeables

Instalación: Los factores que limitan y deciden qué tipo de método aplicar de barrera son profundidad de colocación, celda reactiva permeable requerida, topografía del sitio, acceso al sitio y espacio de trabajo, condiciones geotécnicas, características del suelo, requerimientos de disposición de los contaminantes de las trincheras y costos.

Técnicas comerciales disponibles de celdas reactivas.

El arreglo de la celda depende de las condiciones hidrogeológicas del sitio. Para los acuíferos heterogéneos el medio reactivo lo limita los lados del gradiente positivo o negativo por secciones delgadas de grava. El trabajo ejercido por la grava, es aumentar la conductividad hidráulica alrededor del medio reactivo y atraer uniformemente el flujo subterráneo dentro de la celda reactiva a través del medio homogéneo. La grava también provee una colocación homogénea para el monitoreo del afluente y el efluente desde la celda reactiva (Gavascar et al., 2000; ITRC. 1999; Gavaskar et al., 1998; EPA, 1998).

Excavación convencional de trinchera: para la construcción de la trinchera se usa maquinaria pesada como la retroexcavadora y brazo de cuchara. Para la estabilidad de las paredes se colocan láminas de acero provisionales durante la construcción, o temporalmente para separar el medio reactivo y la grava. Para prevenir la entrada de agua al medio reactivo se hincan láminas de acero. Otra opción es utilizar biopolímeros en polvo que mantengan integra la pared de la construcción, o la goma la cual se puede biodegradar más tarde y no afecta la permeabilidad. Un tercer método es colocar una caja vacía durante la instalación permeable o impermeable, la cual se coloca antes de la excavación.

Cajón-base: es un cajón hueco usado para retener la excavación. Su diámetro es de 2.5m y se implementa para plumas de contaminación anchas, con altos niveles de contaminación y alta velocidad del agua subterránea. Este sistema se coloca con el sistema embudo puerta con múltiples puertas-cajas. Luego de instalar el medio reactivo se extrae el cajón. El cajón a utilizar puede ser de acero prefabricado, el cual alcanza hasta 15.5m. Esta metodología es muy económica.

Colocación de bases de mandril: se crea un vacío vertical con un eje hueco de acero en el suelo para luego reemplazarlo con el medio reactivo. Se introduce el eje en el suelo con un martillo vibrador. Una vez el espacio está vacío se llena con el medio reactivo y luego se extrae el mandril. Otra forma es colocar geomembranas en conjunto con el medio reactivo. La desventaja es el tamaño de la celda reactiva la cual es controlada por el tamaño del mandril, 2x5 pulgadas. Se debe de colocar una serie de espacios vacíos creados con el eje del mandril y formarlos con el medio reactivo. Se ha recomendado colocar el material reactivo mayor de una pulgada de diámetro.

Trinchera continua: se ha usado en profundidades de 12.6m, con un ancho que oscila entre 0.31m a 0.61m. Inmediatamente se hace la trinchera se llena de material reactivo y de material de

alta densidad como el polietileno. También se colocan paredes temporales para estabilizar la pared de la excavación. La gran ventaja que presenta es su rápida construcción en serie, donde se ha construido 45.6m lineales en un día, con 0.61m de ancho y 7.9m de profundidad. Esta tecnología se ha recomendado para lugares con poco espacio.

Paredes disponibles comercialmente para el embudo

Laminas de acero: se colocan con martillo vibrador y la junta es llenada con lechada impermeable. Tiene una vida útil de 7 a 40 años. Presenta una longitud comercial de 12.60m y una profundidad de 12.6m. Éste tipo de pared se dificulta su colocación en el sistema embudo-puerta de puertas múltiples.

Paredes de suspensión: son suspensiones de bentonita con agua, cemento con bentonita. La suspensión se instala inmediatamente después de la excavación. Con la suspensión de cemento plástico se logra un sello entre la celda reactiva y la pared (embudo).

Suspensión de suelo-bentonita: para usar este tipo de material se debe tener suficiente espacio para realizar la mezcla de los dos componentes, y este es su factor limitante. La suspensión se aplica inmediatamente después de la excavación.

Suspensión de Cemento-bentonita: Para la falta de espacio se usa la suspensión de cemento con bentonita, la cual forma una pared como de arcilla dura. Su uso es limitado por su expansividad y las grandes cantidades de cemento que requiere. La otra limitante es que el suelo extraído no es usado para la mezcla de la fabricación de la suspensión, lo cual incrementa los costos por su disposición. La mezcla de cemento y bentonita no contiene muchos sólidos, además la pared esta compuesta principalmente de agua, esto hace que presente alta permeabilidad y esta más propensa a la penetración de los contaminantes. La ventaja que presenta esta suspensión es su fácil instalación y transporte en áreas topográficas complejas.

Pared de suspensión de concreto plástico: se compone de tres paredes con incrementos de resistencia química y baja permeabilidad, con un espesor externo de 1/8 pulgadas de bentonita. Con 30 a 60 cm de espesor de suelo de bentonita, cemento-bentonita, o de concreto plástico por medio de llenado. Con esta suspensión también se coloca la geomembrana 100-milHDPE con una permeabilidad de 1×10^{-12} cm/s. La geomembrana se coloca cuando se inicia la excavación y debajo de la suspensión. Este tipo de paredes se ha usado para profundidades de 15.20m y longitudes de 30.40m. La ventaja que presenta es su baja permeabilidad y la alta resistencia a la degradación, además de poder colocar el equipo de monitoreo en la geomembrana y también de reparar secciones de la pared removiendo enteramente la geomembrana envuelta.

3.5. Biodegradación de hidrocarburos

Los procesos biológicos que toman lugar en el medio ambiente, modifican moléculas de contaminantes orgánicos de derrames localizados o durante su transporte en la subsuperficie. Se han realizado diversos procesos de tratamiento de suelo y acuíferos contaminados con hidrocarburos, por medio de microorganismos nativos, adicionados, selectivos, y con el

complemento de los nutrientes esenciales. También se han utilizado sustancias solubilizantes de los hidrocarburos, como los surfactantes, para tenerlos en mayor disposición y lograr una mayor remoción. Se ha biodegradado petróleo y sus derivados en mezcla o separados, como gasolina y diesel. Li et al., (2000) sanearon aeróbicamente un suelo contaminado con hidrocarburos con bacterias específicas. Deyta (1999) biodegradó gasolina de un suelo contaminado con la adición de nutrientes y un inóculo de bacterias. En laboratorio se biorremedió un suelo contaminado con diesel, adicionando nitrógeno y bacterias degradadoras de diesel (Margesin y Schinner, 1997).

Stout y Lundergard, 1998) realizaron la biodegradación intrínseca del diesel #2, la cual aumenta con la profundidad del suelo cerca al nivel freático. Se trató una arcilla contaminada con diesel en laboratorio usando una suspensión y una fase sólida en un biorreactor secuencial con la adición de nitrógeno y fósforo (Cassidy e Irvine, 1997). Yang et al., (2000) biodegradaron aeróbicamente combustible de diesel disperso de un medio marino y costero con alta salinidad con un biofiltro sumergido, y usaron un dispersante para solubilizar el diesel y añadieron sales para suplir el nitrógeno y fósforo. Un suelo contaminado con aceite lubricante se ha tratado con biopilas agregando dos inóculos comerciales de bacterias y además estudiaron varios niveles de nutrientes adicionados (Jorgensen et al., 2000). Namkoong et al., (2002) biodegradaron diesel de un suelo contaminado con adición de lodos de agua residual en varias proporciones como suplemento de materia orgánica y mejorar el suelo para lograr la degradación. Realizaron intrínsecamente la biodegradación aeróbica, la desnitrificación, la reducción con hierro ferroso y la reducción de sulfatos del diesel en agua subterránea (Curtis y Lammey, 1998).

Biorremediaron un suelo contaminado con aceite combustible, aceite de motor, y una mezcla de aceites de desechos por medio de bioventeado acompañado de bacterias seleccionadas y nutrientes disueltos a escala de laboratorio y en campo (Gruiz y Kriston, 1995). Grundmann y Jürgen Rehm (1991) aplicaron la biodegradación de diesel combustible en arena de suelos en la cual observaron el efecto de la inoculación de microorganismos al suelo logrando una mayor eficiencia de la degradación. Rosenberg et al., (1992) sanearon la arena de un playa contaminada con petróleo crudo con adición de un fertilizante hidrofóbico y bacterias seleccionadas. En un reactor aerobio rotatorio se trató un suelo contaminado con combustible de diesel, con granos finos de suelo se creó un lodo para airear y observaron la saturación del oxígeno (Brinkmann et al., 1998).

Atlas y Bartha (1972) biodegradaron y mineralizaron petróleo de agua de mar y añadieron nutrientes que mejoraron la biodegradación. Aplicó la biorremediación *in situ* de un suelo contaminado con diesel con la ventilación del suelo, la aplicación de agua y macronutrientes - nitrógeno y fósforo- (Jackson, 1992). Jackson (1990) biorremedió un suelo contaminado con diesel con adición de nutrientes, agua y ventilación. Troy et al., (1991) sanearon un sitio contaminado con combustible de diesel ajustando la capacidad de campo, la humedad, el pH y la adición de nutrientes (nitrógeno y fósforo) por medio de un fertilizante seco. Aplicó en el tratamiento de suelos contaminados de diesel la cinética microbiana de primer orden, la adición de nitrógeno y fósforo, y la ventilación (Jackson, 1994).

Márquez-Rocha et al., (2001) biodegradaron aceite de diesel de un suelo contaminado con un consorcio de bacterias preparadas a escala de laboratorio y en piloto, con la adición de nitrógeno. Pardieck et al., (1992) presentaron los usos y aplicaciones del peróxido de hidrógeno en los procesos de biorremediación, el cual es asimilado por los microorganismos encargados del

tratamiento y así incrementando la biodegradación *in situ* del agua subterránea, abaratando costos y elevando la eficiencia de la dilución del oxígeno, ya que el H_2O_2 es siete veces más soluble en agua que el O_2 .

Fiorenza y Ward (1997) biodegradaron hidrocarburos aromáticos (BTEX) con peróxido de hidrógeno como suplemento de la fuente de oxígeno en columnas, mostrando que los microorganismos se aclimataron al H_2O_2 aumentando la densidad microbial, la producción de catalasa, dismutasa superoxidasa y logrando la biorremediación deseada del suelo. Se remediaron dos suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo (alcanos de cadena media C_{10} - C_{20} y alcanos de cadena larga C_{20} - C_{30} principalmente) en presencia de oxígeno con una mineralización del 80% y una transformación en biomasa del 20% (Freijer, 1996).

Smith et al., (1997) biodegradaron un suelo contaminado con hidrocarburos poliaromáticos, HPA_s (fenantraceno, naftaleno y pireno) aplicando un inóculo de bacterias seleccionadas al suelo para lograr acelerar la mineralización de los contaminantes y enriqueciendo el suelo con nutrientes (fósforo, nitrógeno, y trazas de elementos); el estudio también presentó la sorción de los HPA_s modelados con la ecuación de Freundlich. Margesin y Schinner (1997) estudiaron el efecto de la temperatura (4-30°C) en la biodegradación de un suelo contaminado con diesel con inóculos de levaduras Psicrótrofico.

Fischer et al., (2001) biodegradaron BTEX contenido en un suelo de una gasolinera con la adición de un inóculo bacterial, amonio como nutriente con una relación de C:N:P de 100:10:1 respectivamente y ORC como fuente de O_2 , se presentó aumento del número de colonias, el pH estuvo entre 7.2-7.5, el estudio duro 6 meses con un remoción de 81%. Scalzi et al., (2001) biodegradaron compuestos aromáticos del petróleo – BTEX- con remociones del 92% en 18 meses en un suelo contaminado, añadiendo una fuente de oxígeno -ORC y H_2O_2 - realizaron la cuenta en placa de las bacterias *Pseudomonas* como biodegradadoras de los BTEX a un pH entre 7-7.7, se presentó un aumento con el tiempo del número de bacterias.

3.6. Oxidación de hidrocarburos

Durante la oxidación química de un compuesto orgánico, el compuesto es convertido por un agente a productos finales más simples, teniendo típicamente un alto contenido de oxígeno o bajo contenido de hidrógeno que el compuesto original. Los agentes oxidantes que se han usado en diversas circunstancias incluyen dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito de sodio ($NaOCl$) o calcio ($Ca(OCl)_2$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), aire, ozono (O_3), reacción fentón, permanganato de sodio ($NaMnO_4$), reacciones redox de sólidos (ORC, en inglés, oxigen release compound), y recientemente el permanganato de potasio ($KMnO_4$) el cual ha sido considerado un fuerte oxidante químico para compuestos orgánicos clorados (Suthersan, 1997; Siegrist, 2000).

Miller y Valentine (1999) aplicaron la oxidación con H_2O_2 de arena contaminada de un acuífero con fenol y quinolina, y estudiaron la cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno. Collins et al., (1997) oxidaron dibenzotiofeno con H_2O_2 usando ácido fosfotungstico como catalizador y tetraoctilamonio de bromuro como agente de fase de transferencia en una mezcla de agua y tolueno. Se realizó la adsorción y oxidación con luz ultravioleta como catalizador de fenol, para la regeneración del carbón activado (Ince y Apikyan, 2000).

Geissler (2000) oxidó hidrocarburos poliaromáticos, fenoles, BTEX e hidrocarburos clorados con peróxido de hidrógeno en presencia de luz ultravioleta como un catalizador a escala de laboratorio. Con peróxido de hidrógeno y varios compuestos de hierro como catalizadores. Se oxidó químicamente al fenol y clorofenoles en solución acuosa aplicando varias relaciones de catalizador a temperatura ambiente y pH controlado (Grigoriopoulou y Philippopoulos, 1997).

Yin y Allen (1999) presentan diversos proyectos en campo de oxidación química de hidrocarburos en lo que se aplicaron H_2O_2 , reacción fentón, permanganato de potasio, ozono para oxidar compuestos orgánicos volátiles, TCE, PCE, solventes clorados y TCE, PCP y HPAs los cuales contaminaron suelos, agua subterránea, arena de un acuífero, agua subterránea y suelo de una zona vadosa respectivamente. La EPA (1998) ha reportado la oxidación con peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, ozono, ISOTEC, CleanOX, reacción fentón y oxígeno disuelto en diversos trabajos en campo en suelo, arena, arcilla, grava, rocas y aguas subterráneas contaminadas con TCE, DCE, BTEX, MTBE, VC, PCE, TPH, PCP; PAHs, arsénico.

Miller (1996) ha reportado la oxidación de compuestos y promovido la biodegradación con la inyección bajo presión de gas usualmente aire/oxígeno para el tratamiento de suelo y agua subterránea contaminada con vapores volátiles, gasolina, combustibles, BTEX, solventes clorados, diesel, combustible de aviones, aceites y grasas, clorofenoles, cetonas, alcoholes; con variaciones para aumentar la volatilización o estimular la biodegradación con la adición de nutrientes, suelo caliente e inyección de aire caliente, inyección de corriente y flujo de alcohol acompañado de diversas construcciones para el saneamiento. Johnston et al., (1998) volatilizaron y biodegradaron BTEX disuelto en agua subterránea con la inyección de aire esparcido en el agua de arena de un acuífero confinado.

Trach (1996) presentó la oxidación de contaminantes tales como explosivos, hidrocarburos del petróleo, solventes halogenados, BTEX, VC, cianuro, metilbutileterterciario, mezcla de desechos orgánicos/radiactivos y otros compuestos orgánicos, bacterias y parásitos; en aguas subterráneas contaminadas las cuales se han tratado con luz ultravioleta (UV) en sinergia de un agente oxidante químico como son el ozono, H_2O_2 ; a escala real se han aplicado diversas tecnologías como son el CAVOX la que combina la UV con la hidrodinámica de cavitación y algunas veces en compañía de H_2O_2 y un metal catalítico, el ULTROX el cual usó UV, H_2O_2 y O_3 y el PEROX PURE donde aplicó UV y H_2O_2 . Se ozonó un medio poroso insaturado contaminado con diesel combustible, el ozono se aplicó en la dirección del flujo y estudiaron varias concentraciones del agente oxidante, infiriendo que a mayor concentración del oxidante mayor remoción del hidrocarburo (Lee y Kim, 2002).

Los estudios presentados muestran la amplia aplicación del sistema de barrera reactiva permeable para el tratamiento de agua contaminada con diversos contaminantes, su capacidad de manejabilidad y alta flexibilidad en la construcción, remoción y determinación de medios reactivos. Este marco de referencia permite la aplicación al tratamiento de agua contaminada con diesel con un medio reactivo específico no experimentado.

3.7. Conclusión

Se presentó la tecnología utilizada en este proyecto, donde se mostró la alta eficiencia de descontaminación, los diversos contaminantes removidos, los diferentes medios reactivos usados. También se conocieron las formas, tipos y materiales utilizados en la construcción de las BRP. Las referencias citadas muestran como las construcciones a escala comercial ya han comprobado su efectividad, las patentes del proceso para contaminantes específicos y en conjunto permiten a las empresas consultoras y de construcción que promueven la tecnología por su economía y eficiencia en comparación con el proceso de tratamiento y bombeo, permitiendo la aplicación del sistema. Se puede concluir que la aplicación de las BRP para la descontaminación de aguas subterráneas contaminadas con diesel es una opción viable técnica y económicamente, lo cual reportará beneficios para las empresas dedicadas a contratar o descontaminar, y a la ingeniería nacional de la remediación de suelos y acuíferos.

4. PROCESOS DE INFLUENCIA

Los procesos de mayor influencia en las BRP son: biodegradación, oxidación, adsorción, precipitación y volatilización, o combinación de ellos.

4.1. Biodegradación

El estudio de la microbiología de la biotransformación de los hidrocarburos del petróleo (HP) se inició en 1895 cuando Miyoshi publicó el primer trabajo de degradación de hidrocarburos por hongos. Solo hasta 1913 se aislaron las primeras bacterias con capacidad de metabolizar los HP. En los años treinta se usaron los conocimientos de la microbiología del petróleo como una herramienta en prospección petrolera y la protección de los ductos, tanques y equipos de perforación de la "corrosión" provocada por la actividad microbiana. En esta época los esfuerzos se centraron en inhibir la proliferación de los microorganismos de las reservas petroleras, tanques de almacenamiento de petróleo y sus derivados, lodos de perforación, refrigerantes emulsionados de petróleo y de las aguas empleadas en la segunda recuperación de productos (Davis, 1967).

En 1946, Claude E. ZoBell revisó la acción de los microorganismos sobre los hidrocarburos y reconoció que estos tienen la capacidad de utilizar los HP como única fuente de carbono y de energía, además de estar ampliamente distribuidos en la naturaleza. En 1958 Iz'yuva Gigena Saint observó la estimulación de la biodegradación por adición de fuentes de nitrógeno y fósforo como nutrientes indispensables en función de la temperatura y la aireación. En los años sesenta se intensificaron los estudios enfocados a la producción de biomasa como proteína celular y la publicación de trabajos importantes sobre las consecuencias químicas, físicas y microbiológicas en las propiedades del suelo, efectos de los HP en suelos, plantas, cultivos y establecer el desbalance de la relación C/N. En 1979 Dibble y Bartha publicaron el primer tratado de la degradación-biotransformación de hidrocarburos del petróleo en suelos como aplicación de lodos por medio de la modificación de las condiciones ambientales para alcanzar mayores tasas de degradación (Odu, 1972).

La biodegradación de HP por las poblaciones microbianas nativas representan uno de los principales mecanismos por el cual el petróleo ha sido eliminado del ambiente. Se han identificado los principales factores del suelo para su remoción tanto fisicoquímicos como biológicos: pH, humedad, nutrientes, tamaño de la partícula, homogeneidad, densidad de biomasa en el suelo, permeabilidad y contenido de materia orgánica. Los procesos biológicos son los principales sistemas aplicados por la ingeniería ambiental para el tratamiento de desechos por su bajo costo, los métodos ya conocidos de la tecnología y la mineralización del contaminante que se logra, agua, CO₂ y biomasa, (Hunkeler, 1998).

El proceso de biodegradación es una reacción bioquímica que es mediada por los microorganismos. En general un compuesto orgánico es oxidado (pierde electrones) por un aceptor de electrones, el cual se reduce (gana electrones). Bajo condiciones aerobias el oxígeno actúa como aceptor de electrones. La oxidación de compuestos orgánicos acoplada con la reducción del oxígeno molecular se llama respiración aerobia heterotrófica. Cuando el oxígeno no está presente (condiciones anóxicas), los microorganismos usan compuestos químicos orgánicos o aniones inorgánicos como aceptor alternativo de electrones bajo condiciones anaerobias. La biodegradación

anaerobia puede ocurrir bajo fermentación, desnitrificación, reducción de hierro, reducción de sulfato o condiciones metanogénicas. Los organismos fermentadores utilizan sus propias sustancias como dador y aceptor de electrones. Los procesos biológicos también producen cometabolitos, los cuales son una forma de transformar el sustrato secundario donde las enzimas producidas por la oxidación del sustrato primario son capaces de degradar el sustrato secundario (Baker y Herson, 1994).

Requerimientos para la biodegradación

La biodegradación de contaminantes conlleva varias necesidades físico-químicas para realizar el proceso.

Presencia de microorganismos adecuados:

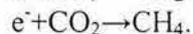
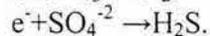
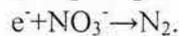
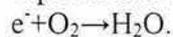
Para microorganismos nativos de un suelo, el número típico está en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^7 unidad formadora de colonias por gramo de suelo seco (UFC/g).

Fuente de energía:

Los compuestos químicos orgánicos sirven como fuente de carbono y energía. El carbono orgánico se usa para el mantenimiento celular y el crecimiento, y es transformado en carbono inorgánico, energía y electrones; fuente de carbono: el 50% del peso seco de una bacteria es carbono. Para este caso el diesel es la fuente de carbono.

Aceptor de electrones:

Típicamente los aceptores incluyen O_2 , NO_3^- , SO_4^{-2} y CO_2^- .



Nutrientes:

Los requerimientos de nutrientes incluyen nitrógeno (N), fósforo (P), calcio, magnesio, hierro y trazas de elementos. El N y P son necesarios en grandes cantidades. La razón de elementos en la célula de N y P en la masa celular seca esta dada por $C_5H_7O_2NP_{0.083}$, entonces el N es aproximadamente 12% y P es 2 o 3% de masa seca. Algunas relaciones empíricas recomiendan 100:10:1 de C:N:P respectivamente o cercanas a esta (Zegarra, 2000). También se tienen modelos óxido-reductivos que involucran la producción de biomasa (Cookson, 1995).

Condiciones ambientales aceptables:

Temperatura entre 25 a 35°C, pH entre 6.5 a 7.5, salinidad (0.1 a 0.75mmOhms/cm), presión osmótica, sin radiación o sin presencia de metales pesados o tóxicos (Atlas, 1981; Pelczar et al., 1982; Leahy y Colwell, 1990; Frankerberger, 1992).

Modelo de biodegradación

Los microorganismos toman energía de los desechos para la síntesis celular y el mantenimiento de la vida. Una parte de los desechos es fuente primaria de energía y se convierte en productos

finales a través del proceso óxido-reducción y otra parte del carbono orgánico se sintetiza dentro de la célula como material celular. Estos procesos se dan en ambientes aerobios con el O₂ como aceptor de electrones o en anaerobios donde los nitratos, sulfatos, CO₂ u otros compuestos pueden servir como aceptores de electrones. El modelo se basa en una reacción enzimática (Weber, 1979):



E= Enzima
S= Sustrato
P= Producto
I= Pasos intermedios



La reacción reversible entre P y E es despreciable al inicio de la reacción. La velocidad de formación de P y la velocidad de desaparición de S, se determinan en función de la concentración del complejo ES.

$$dP/dt = -dS/dt = k_3[ES]$$

La ecuación adicional de la conservación de materia presenta que:

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

Y luego del inicio, ES alcanza un estado estacionario $d[ES]/dt = 0$

$$d[ES] = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0$$

La concentración estacionaria del complejo $[ES] = k_1[E][S]/k_2+k_3 = k_1[S][E]_0/k_1[S]+k_2+k_3$ donde $[ES]$ es la velocidad. La velocidad de disminución de sustrato en el estado estacionario se da:

$-d[S]/dt = d[P]/dt = -k_3[ES] = k_3k_1[S][E]_0/k_1[S]+k_2+k_3$ donde $k_m = (k_2+k_3)/k_1$ y mide la afinidad enzima sustrato llamada la constante de Michaelis-Menten.

$-d[S]/dt = K_3[S][E]_0/k_m+[S]$ donde la reacción es de primer orden para la formación de producto y enzima libres a partir del complejo enzima-sustrato. Considerando la concentración de la enzima constante, la velocidad de la reacción depende solo de la concentración del sustrato dando como resultado la representación de la cinética de reacción de primer orden, con $S \ll k_m$, implicando que $S \rightarrow 0$, por lo cual se desprecia el denominador llegando a $k = k_3E/k_m$. El anexo A2 presenta la determinación del grado de la cinética de la biodegradación. Para los datos experimentales obtenidos en el estudio se logró una ecuación cinética de primer orden.

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad \text{Ec. 4.3}$$

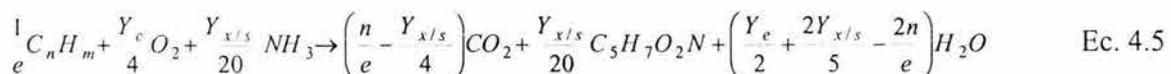
Integrando con $S=S_0$, $S=S$, $t=0$ y $t=t$

$$S=S_0e^{-kt} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Suministro de nutrientes

Los microorganismos degradadores de los contaminantes requieren de nutrientes para su metabolismo y movilidad celular que ayuden a ejecutar los procesos biológicos. Los nutrientes se clasifican en macro y micronutrientes. Los primeros se refieren a los principales elementos nutritivos que necesitan los organismos para mantener la vida y realizar su metabolismo, como son el nitrógeno, fósforo, azufre y carbono. Los últimos se agregan en trazas como son el manganeso, cloruro, bicarbonato, molibdeno, vanadio, cobalto, yodo, boro, calcio, hierro, potasio y sodio, los cuales no intervienen en desventaja al proceso si no son aplicados, pero algunos microorganismos específicos pueden requerir alguno de estos elementos. La introducción de hidrocarburos en el suelo genera un desbalance en los nutrientes inorgánicos produciéndose generalmente altas relaciones carbono/nitrógeno y carbono/fósforo las cuales son negativas para el crecimiento microbiano. El nitrógeno amoniacal es muy importante para la síntesis de aminoácidos, proteínas purinas, ácidos nucleicos, aminoazúcares y vitaminas; así mismo el fósforo se requiere para la producción de ATP (adenosín trifosfato), ácidos nucleicos, fosfolípidos y ácido teicóico (Zegarra, 2000).

Para el suministro de los nutrientes se reportan varios métodos: la relación C:N:P de la cual hay muchas posibilidades de aplicación (Zegarra, 2000, Roserberg, 1992); los modelos estequiométricos de la reacción de interés y los modelos analíticos propuestos por McCarty (1998) y Freijer (1996). Con base al modelo expuesto por Zegarra (2000) para la óptima degradación de diesel, se recomienda como un máximo de concentración de 38,000 mg/L de los cuales se remueve el 80% que es lo que se considera como contenido de carbono (Fahnestock, et al., 1998) y para la gasolina 20,000 mg/L por su menor peso molecular (Deyta, 1999). El suministro de nutrientes se basa en el balance estequiométrico de reacciones establecidas como las reacciones químicas de óxido-reducción que involucran la producción de biomasa en condiciones aerobias y anaerobias. El modelo propuesto por McCarty (1998) se funda en las reacciones parciales de oxidación de compuestos orgánicos, de aceptor de electrones y de síntesis celular. El modelo se ha empleado para determinar las condiciones de biodegradación en otros estudios (Cookson, 1995, Gruiz y Kriston, 1995). El modelo que se presenta a continuación considera el consumo de nutrientes para la producción de biomasa. El modelo calcula el consumo de oxígeno, requerimientos de amonio y fosfatos, también la producción de CO₂ y biomasa.



$e = 4n + m$. Suma de los átomos del compuesto orgánico

Y_e = rendimiento energético = $1 - Y_{x/s}$

$Y_{x/s}$ = producción de biomasa = 0.50 Kg Biomasa/Kg

$C_5H_7O_2N$ = composición aproximada de la biomasa celular
 n y m representan el número de átomos promedio para C y H respectivamente, en el contaminante orgánico.

Fuentes de oxígeno

Para los procesos biológicos aerobios de tratamiento se han empleado diversas fuentes de suministro de oxígeno como oxígeno molecular, aire, peróxido de magnesio, ozono, ORC (por sus siglas en Ingles Oxigen Release Compound, compuesto liberador de oxígeno) y peróxido de hidrógeno (www.H2O2.com; www.regenesis.com; Yin y Allen, 1999; Siegrist et al., 2000; EPA, 1998). Cada vez los requerimientos energéticos obligan a emplear fuentes alternas económicas y de mayor rendimiento.

Modelos y parámetros de control de la biodegradación en BRP

Modelo

Los hidrocarburos del petróleo pueden ser degradados bajo condiciones aerobias y anaerobias. La biodegradación de los hidrocarburos se puede generalizar por la siguiente reacción (Fiorenza et al, 2000).

Hidrocarburo + aceptor de electrones + microorganismos + nutrientes → dióxido de carbono + microorganismos + productos de desecho + agua

Para los hidrocarburos del petróleo se ha estudiado la relación estequiométrica de oxígeno:contaminante que es requerida para completar la mineralización aerobia de 3:1. La tasa de transformación aerobia de los hidrocarburos del petróleo se ha estimado con la ecuación de primer orden, integrando la ecuación 4.3 y haciendo $C_0=S_e$ y $C=S$ se tiene (Deyta, 1999), con $t=X/v$ (ver anexo 2).

$$C = C_0 e^{-kX/v} \tag{Ec. 4.6}$$

Donde:

C_0 : concentración inicial del contaminante (mg/L)

C: concentración a un tiempo t

v: velocidad del agua (cm/día)

k: constante cinética (1/día)

X: distancia (espesor) del medio reactivo (m)

La concentración dentro de la BRP en cualquier momento, se determina a partir de la siguiente ecuación, considerando que el porcentaje de masa degradada contra volatilización se desprecia:

$$C_w = \frac{Q \times C_{in}}{Q + (K_1 \times V_w) + (Q_a \times H)} \tag{Ec. 4.7}$$

V_w : volumen de agua
 H : constante Ley de Henry
 K_1 : constante de degradación de primer orden
 Q_a : flujo de aire
 Q : gasto
 C_w : concentración del contaminante en agua
 C_{in} : concentración que entra a la BRP

Parámetros de control

Como los parámetros de ejecución de la degradación son una cinética de primer orden, la eficiencia del tratamiento se mide por la comparación del tiempo de vida media al tiempo de residencia del contaminante en la zona reactiva y se estima el porcentaje de masa removida.

$$\%MR = \left\{ 1 - e^{\left[\frac{(-0.693t_h)}{t_{1/2}} \right]} \right\} 100\%$$

Ec. 4.8

Donde:

%MR: porcentaje de masa removida

t_h : tiempo de residencia

$t_{1/2}$: tiempo de media vida

Para el cálculo del tiempo de vida media de cada contaminante se toma la ecuación cinética de primer orden y se despeja $t_{1/2}$, conociendo el flujo:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \Rightarrow \text{con } C/C_0 = 0.5 \quad t_{1/2} = \frac{\ln 0.5}{K} = \frac{0.693}{K} \quad \text{Ec. 4.9}$$

Donde K es la pendiente de la grafica de $\ln C/C_0$ contra tiempo, C es la concentración a un tiempo t y C_0 es la concentración inicial.

El tiempo de residencia se determina a partir de la ecuación cinética de primer orden:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \Rightarrow \frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt \ln e \quad \Rightarrow \quad t_h = \frac{1}{k} \left(\ln \frac{C_0}{C} \right) \quad \text{Ec. 4.10}$$

El número de tiempo de vidas medias ($N_{1/2}$) requeridas para lograr una concentración de limpieza deseada o de la norma establecida, se determina a partir de la siguiente relación:

$$N_{1/2} = \frac{t_h}{t_{1/2}} \quad \text{Ec. 4.11}$$

Para determinar el espesor de la pared reactiva, se considera la velocidad del agua y el tiempo de residencia:

$$b = V t_h$$

Ec. 4.12

Donde:

V= velocidad del agua

4.2 Adsorción

Teoría de la adsorción

La adsorción es un proceso de separación en el cual se da una transferencia de un soluto (en fase gaseosa o líquida) hacia una superficie sólida en donde se condensa. El material adsorbido es llamado adsorbato, el material que lo retiene es llamado adsorbente (Duran, 2003).

La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante lo realiza el medio poroso calculando su isoterma de adsorción. La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente está en función de las características y de la concentración del adsorbato y de la temperatura. En general la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante (isoterma), y la función resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Los modelos más empleados para el tratamiento de los datos experimentales de la isoterma fueron desarrollados por Freundlich y Langmuir (Sontheimer et al., 1988).

Las condiciones en que las tensiones interfaciales de equilibrio se reducen por un aumento de la concentración del soluto adsorbido en la interfase, es posible definir termodinámicamente, las relaciones rigurosas de adsorción. La expresión fundamental de la termodinámica de adsorción es la ecuación propuesta por Gibbs que relaciona la variación de tensión interfacial, γ , en la superficie de interés con la adsorción de solutos en la interfase. Se define Γ como la cantidad de soluto adsorbido por área superficial unitaria, en equilibrio, con la concentración en exceso de la masa principal de la solución. Para temperatura (T), presión (P) y composición del sistema constantes, el incremento de la energía libre total correspondiente a un incremento del área, dA , se escribe como $dG = \gamma dA$. Para disoluciones diluidas de un soluto con concentración C, la ecuación de adsorción de Gibbs se aproxima a

$$d\gamma = \frac{RT\Gamma dC}{C}. \text{ Donde R constante para los gases.} \quad \text{Ec. 4.13}$$

La adsorción se da a partir del carácter liofóbico (no afinidad al solvente) del soluto respecto al disolvente particular, o a una afinidad elevada del soluto por el sólido. Para los sistemas de tratamiento de aguas, la adsorción tiene lugar por una combinación de las dos fuerzas. La adsorción positiva en un sistema sólido-líquido proviene de la separación del soluto de la solución y su concentración en la superficie de un sólido hasta que se establece un equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración de soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto. En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser una función de la concentración del soluto,

concentración y naturaleza de los solutos competitivos, naturaleza de la solución, etc (Weber, 1979).

La forma para expresar la distribución consiste en expresar la cantidad q_e de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente sólido, y C es la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio. La isoterma de adsorción presenta la distribución de éste tipo, y es una función de la variación de la adsorción con la concentración del adsorbato en la masa principal de la solución y a temperatura constante. Pueden ocurrir varias relaciones isotérmicas de adsorción, entre q_e y C , para lo cual da lugar a la deposición de una capa simple aparente de moléculas de soluto sobre la superficie del sólido; hasta ocasionalmente, pueden formarse capas multimoleculares de soluto (Weber, 1979). Para descripción del proceso se recurre a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich (Tabert y Talanquer, 1997). En la literatura se mencionan alrededor de un millar de isotermas para una gran variedad de sólidos (Sontheimer et al., 1988).

Modelo del equilibrio de adsorción

Para un efectivo diseño y operación del proceso, es necesaria la caracterización del agua a tratar y del adsorbente a emplear. Adicionalmente, es necesario cuantificar la tasa y capacidad final del adsorbente, bajo condiciones que representen el sistema de tratamiento. Una vez definida la capacidad final desde el equilibrio de adsorción, es posible estimar la tasa mínima del adsorbente. Adicionalmente, se debe conocer la cinética, la capacidad del proceso de tratamiento que es requerido para ejecutarlo desde un punto de vista económico. A continuación se presentan los dos modelos que describen y predicen el equilibrio de la isoterma (Sontheimer et al., 1988).

Determinación de la isoterma de adsorción

Los estudios del equilibrio de adsorción se realizan a temperatura constante y son llamados isotermas de equilibrio de adsorción. Una isoterma de un solo soluto se define por la siguiente función:

$$q = f(c), \quad T^{\circ} C = \text{constante} \quad \text{Ec. 4.14}$$

Donde q es la concentración de la fase sólida, usualmente describe la masa de la sustancia adsorbida desde la solución por unidad de masa de adsorbente (x/m), $q=x/m$, con las unidades de g/Kg. o mg/g.

Para evaluar la isoterma de adsorción se usa el siguiente método: Se define la cantidad de adsorbente, m que es agregada al reactor con una cantidad definida de solución, L y con una concentración inicial de adsorbato, C_0 . El proceso de adsorción es responsable de la reducción de la concentración en la fase líquida (Sontheimer et al., 1988).

El siguiente balance de masa se da todo el tiempo:

$$L(C_0 - C) = m(q - q_0)$$

Ec. 4.15

En donde

L = volumen de la solución (m^3)

C_0 = concentración inicial de la fase líquida (g/m^3)

C = concentración de la fase líquida en cualquier tiempo t (g/m^3)

q_0 = concentración inicial en la fase sólida ($g/Kg.$)

q = concentración a un tiempo t en la fase sólida ($g/Kg.$)

m = masa del adsorbente ($Kg.$)

Usualmente al inicio del análisis de adsorción se toma $q_0=0$ (cero adsorbato adsorbido); por lo cual el balance de masa se simplifica bajo esta condición, así: $q_0=0$.

$$L(C_0 - C) = mq$$

Ec. 4.16

$$q = \frac{L(C_0 - C)}{m}$$

Ec. 4.17

Esta ecuación relaciona q y C , donde la relación se incrementa con el tiempo, lo cual es un proceso lineal. Las gráficas 4.1 y 4.2 presentan las isoterma. Esta línea une los puntos C_0 en la abscisa con uno en la ordenada de $-L/m$ de la isoterma $q=f(c)$. Para un C_0 y L/m específico, la concentración C y q se extiende y da como resultado la adsorción con una línea recta de equilibrio, y un punto de la isoterma de adsorción es determinado. Varios puntos experimentales son requeridos para definir la isoterma, la cual se obtiene por dos métodos diferentes (Sontheimer et al., 1988):

a). Se adiciona la misma cantidad del adsorbente ($L/m=constante$) a la solución con diferentes concentraciones iniciales de adsorbato (C), la cual puede ser producida por la difusión de la solución original. Como lo presenta la figura 4.1.

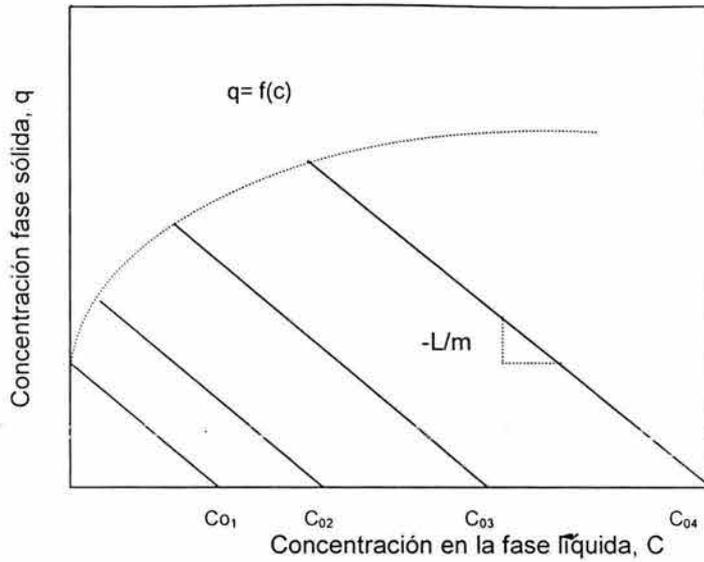


Figura 4.1. Isotherma con dosis constante de adsorbente y diferentes concentraciones C_0 (Sontheimer et al., 1988).

b). Se añade a la solución la misma concentración inicial ($C_0 = \text{constante}$) de adsorbato o contaminante, a diferentes cantidades de adsorbente. Como lo presenta la figura 4.2. Luego se procede a centrifugar o a filtrar la solución.

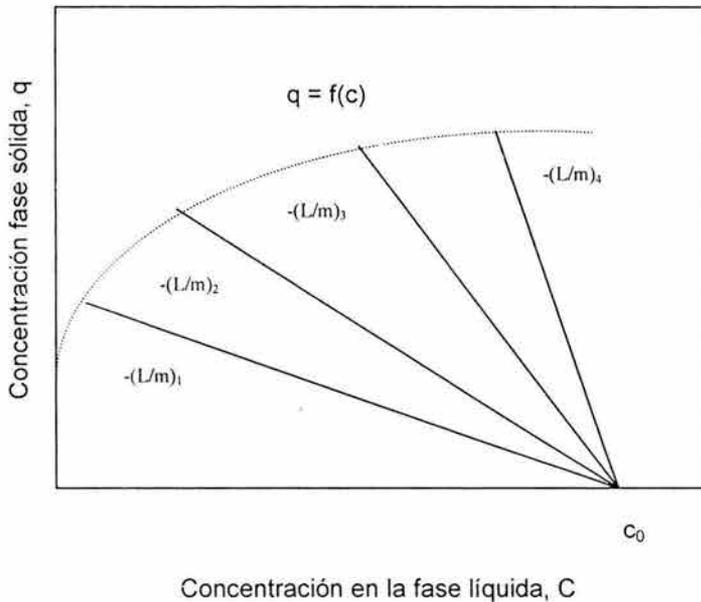


Figura 4.2. Isotherma con concentración constante inicial de adsorbato, con diferentes dosis de adsorbente (Sontheimer et al., 1988).

El tiempo de equilibrio, la preparación del adsorbente y las condiciones de la solución (pH y T°C) son factores importantes a ser considerados en la adsorción. Además el contenido de agua en los poros afecta la isoterma de adsorción, disminuyendo su capacidad de remoción. El estudio de la isoterma de adsorción se verifica con un blanco sin adsorbente. Para obtener el equilibrio los recipientes en que se lleva a cabo el experimento se agitan para mantener el material poroso suspendido en la solución y así reducir en la fase líquida la transferencia de masa y aumentar la adsorción. Los datos de la isoterma son descritos por un modelo matemático para realizar los cálculos. 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 y Freundlich. Cada una de ellos se emplea para distintos tipos de soluto y solventes por lo que debe seleccionarse la más adecuada en cada caso (Sontheimer et al., 1988).

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se desarrolló en 1918 para tratar de predecir el grado de adsorción de un gas sobre una superficie (mica, vidrio y platino) como función de la presión del fluido. Para lo anterior el modelo considera los siguientes aspectos (Langmuir, 1918):

- 1) La Isoterma considera que todos los sitios de adsorción son equivalentes y la capacidad de la molécula para unirse es independiente de que todos los sitios vecinos estén ocupados o no.
- 2) El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie.
- 3) No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- 4) Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie

El modelo de Langmuir propone el siguiente esquema dinámico para representar la adsorción, donde las moléculas adsorbidas están en equilibrio dinámico con las moléculas libres (Tubert y Talanquer, 1997).



Donde:

A: es el adsorbato gaseoso

S: es el adsorbente sólido

AS: es el complejo adsorbato-adsorbente

Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de las constantes de velocidad k_a y k_d respectivamente. La variable θ es la fracción de la superficie cubierta, o el grado de recubrimiento (θ siempre esta entre 0 y 1) y se considera que la rapidez de adsorción $(d\theta/dt)_a$ es proporcional a la presión del gas A (P_A) y a la fracción de sitios vacantes sobre superficie $(1-\theta)$, donde N número total de sitios, por lo tanto:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_a = k_a P_A (1-\theta)N \quad \text{Ec. 4.19}$$

Durante la desorción, la velocidad del proceso $(d\theta/dt)_d$ debe ser proporcional al grado de recubrimiento de la superficie, θN :

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_d = k_d \theta N \quad \text{Ec. 4.20}$$

En el equilibrio dinámico las velocidades de ambos procesos son iguales $(d\theta/dt)_a = (d\theta/dt)_d$ y resolviendo para θ se obtiene:

$$\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A} \quad \text{Ec. 4.21}$$

La constante $K = k_a/k_d$ determina el estado de equilibrio a una presión dada. Esta ecuación tiende a ajustarse a los datos experimentales mejor que la isoterma de Freundlich (Atkins, 1986).

El número de moles adsorbidos por gramos de adsorbente C_{ads} , está dado por la concentración inicial C_o , la concentración de equilibrio C_w , el volumen (V) del contaminante y la masa (m) de suelo utilizada, $C_{ads} = ((C_o - C_w))V/m$. Se considera que b es la cantidad máxima de adsorbato que se pueda adsorber en un gramo de suelo. El grado de recubrimiento θ resulta ser $\theta = C_{ads}/b$. En estas condiciones, la isoterma de Langmuir (ecuación 4.21) puede reescribirse de la siguiente forma haciendo $P_A = C_w$:

$$\frac{C_{ads}}{b} = \frac{KC_w}{(1 + KC_w)}, \text{ o } C_{ads} = \frac{bKC_w}{(1 + KC_w)} \quad \text{Ec. 4.22}$$

Tomando el inverso en ambos lados de la ecuación anterior se linealiza: $\frac{1}{C_{ads}} = \frac{1}{kb} \frac{1}{C_w} + \frac{1}{b}$.

Donde C_{ads} es la concentración adsorbida, C_w es la concentración en el equilibrio, b es la capacidad de adsorción o número total de sitios de adsorción disponibles (igual a la cantidad máxima de iones o moléculas que pueden ser adsorbidas) y K en la afinidad del adsorbato con el contaminante o la razón de la tasa constante de adsorción. El producto Kb determina la magnitud de la pendiente de la isoterma (Weber, 1979).

Isoterma de Freundlich

Freundlich en 1906, propuso la siguiente función energética empírica que describe la isoterma de adsorción:

$$q = K_F C^n \quad \text{Ec. 4.23}$$

En donde K_F = constante de Freundlich, n = exponente de Freundlich, q = es el número de moles de soluto adsorbidos por peso unitario y para la concentración C de equilibrio.

Estos dos parámetros de la isoterma son determinados por regresión lineal de $\log C$ con $\log q$, donde la ecuación se transforma en la siguiente expresión:

$$\text{Log}q = \log K_F + n \log C \quad \text{Ec. 4.24}$$

En donde K_F (mg/g) es la capacidad de adsorción y relaciona con la capacidad del material adsorbente para adsorber el diesel.

La pendiente de $\log C$ con $\log q$ es igual al exponente n , y la concentración en la fase sólida, q , con $C=1$ es igual a la constante de Freundlich, K_F . El exponente de Freundlich aumenta a medida que decrece la concentración en estudios experimentales. En soluciones muy diluidas el exponente de Freundlich puede acercarse a uno (1), porque a bajas concentraciones, la isoterma de adsorción es lineal (Sontheimer et al., 1988).

Coefficiente de distribución (K_d)

Se ha propuesto la determinación de K_d por medio de un modelo de adsorción tipo isoterma en un sistema de multicomponentes (Gutierrez y Fuentes, 1993). La K_d es un coeficiente de distribución entre la concentración de interés en el sólido y la concentración en solución. La K_d se determina a partir de la siguiente ecuación (Deutsch, 1997).

$$q = K_d C_w \quad \text{Ec. 4.25}$$

q es la concentración del contaminante adsorbido en el sólido, miligramos del compuesto por gramos de sólido, mg/g, C_w es la concentración del compuesto en solución, miligramos del compuesto por litros de solución, mg/L. La gráfica de C_w contra q presenta una línea recta donde cada punto sobre la línea representa los resultados. La línea recta se refiere a una isoterma porque se desarrolla a temperatura constante y K_d se llama isoterma lineal de adsorción porque la línea es recta. La pendiente de la gráfica representa K_d , lo cual es igual a cada valor del eje Y dividido por cada valor del eje X (Deutsch, 1997).

Para calcular la concentración del compuesto adsorbida en la masa de suelo q , se empleó la ecuación de balance de masa en cualquier tiempo:

$V(C_o - C_w) = m(q - C_{s0})$, a un $t=0$, $q_o=0$, implica que no hay ocupación de la superficie del sólido, entonces:

$$V(C_o - C_w) = m q_s \rightarrow q_s = \frac{(C_o - C_w)}{m} V \quad \text{Ec. 4.26}$$

Donde:

q_s = concentración de diesel adsorbido por el suelo (mg/g)

C_o = concentración inicial de diesel (mg/L)

C_w = concentración de equilibrio (mg/L)

V = volumen de la solución (L)

m = masa del suelo (g)

Coefficiente de sorción carbono orgánico (K_{oc})

La sorción de compuestos hidrofóbicos como los hidrocarburos se relacionan usualmente con el contenido de sólidos, indicando que el proceso es una distribución orgánica-orgánica o adsorción, en lugar de una adsorción pura (Schwarzenbach, 1993). El grado para el cual el contaminante se distribuye el mismo entre el sólido y la fase en solución de un suelo saturado o insaturado de agua es un resultado de diversas propiedades físicas y químicas del suelo y el contaminante. El parámetro K_{oc} es usado para simbolizar la tendencia del contaminante para ser adsorbido en función de su contenido de carbono orgánico. K_{oc} se describe como la tasa de la cantidad de compuesto químico adsorbido por unidad de peso de carbono orgánico en el suelo para la concentración del contaminante en solución en equilibrio. La extensión de la adsorción no solo influenciará la movilidad de los contaminantes, sino que también puede afectar la volatilización, la fotólisis, la hidrólisis y la biodegradación (Baker y Herson, 1994).

Un coeficiente de distribución normalizado sustancia orgánica-carbono, K_{oc} , se obtiene dividiendo K_d por la fracción de la masa de carbono orgánico, f_{oc} , en los suelos o sedimentos $K_{oc}=K_d/f_{oc}$ (Karickhoff, 1978, Schwarzenbach, 1993, Schnoor, 1996, Deutsch, 1997, García Navarrete, 1996). Se han determinado los K_{oc} para diversos compuestos individuales como son los halógenos alifáticos (cloroformo, tricloroetileno, clorometano, etc.) compuestos aromáticos (benceno, fenol, tolueno, etc.) y pesticidas (lindano, dieldrín, DDT, etc.) Weber, 1987; Weber, 1992; Karickhoff, 1978; Schwarzenbach, 1993; Schnoor, 1996; Deutsch, 1997.

El K_d se encuentra en función del carácter hidrofóbico del compuesto orgánico y la cantidad de materia orgánica presente, dado por la relación $K_d=f_{oc} K_{oc}$ (Karickhoff, 1979, Schwarzenbach, 1993). El compuesto hidrofóbico prefiere estar asociado con los compuestos orgánicos del suelo que estar disuelto en el agua, la adsorción ocurre naturalmente dentro de la materia orgánica en la subsuperficie. El K_d de esta adsorción se representa como $K_d=f_{oc} K_{oc} \Rightarrow K_{oc}=q/f_{oc}C_w$, donde K_{oc} es el coeficiente de distribución de carbono orgánico y f_{oc} es la fracción de carbono orgánico dentro de la matriz del suelo. La ecuación anterior es válida para f_{oc} mayor que 0.001 (Sawyer et al., 2001; Karickhoff, 1979). Smith y Galán (1995) removieron de agua por sorción compuestos orgánicos tales como tetraclorometano, benceno y tricloroetano por bentonita modificada con iones inorgánicos que reemplazaron uno o dos cationes de amonio cuaternario, y para la modelación usaron la ecuación de Freundlich.

Factor de retardo

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 la 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; Bedient et al., 1994).

$$R = v/v_c = 1 + K_d \rho_b / \eta \quad \text{Ec. 4.27}$$

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

4.3 Oxidación

La oxidación química involucra la liberación y distribución de agentes oxidantes dentro de la subsuperficie para transformar y en algunos casos lograr la mineralización de contaminantes y reducir la masa, la movilidad y la toxicidad del contaminante. Las ventajas competitivas del proceso radican en la rapidez de la reacción con compuestos comunes, puede facilitar la remediación, posibilita acelerar la limpieza del sitio y puede remover compuestos remanentes. A partir de la década de los años noventa se ha demostrado la viabilidad de esta tecnología en experimentos a nivel piloto y en campo para la descontaminación en el sitio. Este sistema hace parte de los procesos de tratamiento en el saneamiento de suelos y acuíferos como son las zonas reactivas (Suthersan, 1997).

Los compuestos oxidantes que se han utilizado para la remoción de contaminantes son dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito de sodio (NaOCl), hipoclorito de calcio (Ca(OCl)_2), peróxido de hidrógeno, ozono, permanganato de potasio (KMnO_4) y permanganato de sodio (NaMnO_4). Se han oxidado diversos compuestos tales como TCE, DCE, BTEX, PAHs, fenoles, aminas y compuestos de sulfuro orgánicos. Se ha impulsado la aplicación del peróxido de hidrógeno por ser un poderoso agente oxidante cuya descomposición de productos son agua, oxígeno y productos no tóxicos y la formación de radicales de hidróxilo el cual es el más potente oxidante conocido. Además de su fácil manejo, relativa seguridad en el manejo, efectividad, accesibilidad en el mercado y el H_2O_2 se disuelve 7 veces más en agua que el oxígeno (Pardieck, 1992). La aplicación de los compuestos oxidantes se realiza por inyección en las zonas contaminadas a través de pozos y en ayuda del gradiente negativo del flujo subterráneo. Este sistema de tratamiento en el campo es más económico que el sistema de bombeo y tratamiento el cual es un tratamiento fuera del sitio. Los procesos oxidativos se modelan con la reacción cinética de primer orden (Suthersan, 1996, Siegrist, 2000). El anexo A1 presenta la determinación de la ecuación

cinética para el proceso de oxidación de diesel con peróxido de hidrógeno. Para los resultados obtenidos del estudio se logró una ecuación cinética de primer orden.



La velocidad de reacción del peróxido según la ecuación estequiométrica anterior:

$$r_f = \frac{dX}{dt} = KC = KC(C_0 - X) \Rightarrow \frac{dC}{dt} = -kC$$

Con solución $C_t = C_0 e^{-kt}$ Ec. 4.29

La ecuación para diesel propuesta por Jackson (1990) $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ fue la aplicada para la estequiometría de oxidación del diesel por medio del peróxido de hidrógeno.



1 kg de $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ requiere 4 kg de $\text{O}_2 = 7.29$ kg de H_2O_2

Evaluación de la ecuación de velocidad biodegradación y oxidación

Para el diseño de reactor se requiere una ecuación numérica para la velocidad intrínseca. Se necesita conocer la forma de la función de concentración. La información disponible son los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión que mejor concuerde con los datos disponibles. Este procedimiento es de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos. Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el curso de una ecuación. Se consideran que las reacciones sean homogéneas por lotes a volúmenes constantes. La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras: el método de integración y el método diferencial (Smith, 1999, Levenspiel, 1998). En los anexos 1 y 2 se presentan la obtención de las ecuaciones cinéticas para la biodegradación y la oxidación del diesel.

4.4. Advección

Los procesos hidrodinámicos de advección y dispersión están involucrados en el transporte de contaminantes dentro del suelo. La advección es el transporte del soluto a una velocidad equivalente al movimiento del agua. La Ley de Darcy describe el transporte advectivo:

$$v = - \frac{K}{n_e} \frac{\partial h}{\partial z} \quad \text{Ec. 4.31}$$

Donde:

V= velocidad lineal del agua subterránea

K= conductividad hidráulica

n_e = porosidad efectiva

$dh/dz=i$, gradiente hidráulico

La velocidad lineal y el transporte advectivo aumenta al decrecer la porosidad efectiva. Esta relación es importante en rocas y suelos fracturados, donde la porosidad efectiva es mucho menor que la porosidad total.

La tendencia del soluto a extenderse hacia fuera de la línea de flujo por advección, se conoce como dispersión hidrodinámica. Esta causa la dilución del soluto y ocurre por el mezclado mecánico durante la advección y debido a la difusión molecular por la energía termo cinética de las partículas del soluto.

La ecuación que describe el transporte de soluto en una dimensión que involucra advección y dispersión se presenta a continuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - u \frac{\partial C}{\partial X} \quad \text{Ec. 4.32}$$

donde:

C= concentración del soluto

D= coeficiente de dispersión hidrodinámica

u= velocidad por advección

X= distancia o profundidad

t= tiempo

El D se determina mediante el número adimensional de Peclet, por la siguiente ecuación:

$$P_e = \frac{uX}{D}$$

4.5. Conclusión

Se presentaron los procesos de influencia para las BRP. En la biodegradación se planteó la transformación de diversos contaminantes por medio de microorganismos de diversa índole, a escala de laboratorio, piloto y comercial, y especificando la degradación de los hidrocarburos del petróleo (HP). Lo anterior permite aplicar a la remoción de diesel en agua subterránea y tratarlas con bacterias de un suelo agrícola, añadiendo nutrientes y una fuente de oxígeno. Se presentó la oxidación de HP y otros contaminantes por diversos agentes oxidantes y su posible aplicación a la oxidación de diesel con peróxido de hidrógeno. Se presentó la adsorción de contaminantes en

diferentes materiales y se propuso para la sorción de HP el SoA y la arena sílice, y este caso en particular el diesel. Se consideraron las ecuaciones cinéticas de biodegradación de primer orden con el modelo de Michaelis-Menten, también de primer orden para para la oxidación de diesel y el modelo de adsorción de Langmuir para el SoA y la arena sílice, como el que mejor se ajusta a los datos experimentales.

5. EXPERIMENTACIÓN

5.1. Caracterización del suelo

El suelo seleccionado para el estudio corresponde a un suelo agrícola (SoA) del Rancho San Francisco, ubicado en San Andrés Mixquic, México, D.F., propiedad de la Facultad de Veterinaria de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). La caracterización del suelo permitió obtener las propiedades físicas y químicas para poder acoplarlas a la investigación. Los análisis del suelo se realizaron de acuerdo a procedimientos validados (Soil Science Society of America, Inc., SSA, and American Society of Agronomy, Inc., ASA, 1984). La arena sílice es de origen minero del municipio de Aguilera del Estado de Veracruz vendida por la empresa Bodega de Materiales Prima en México, D.F.

Se determinaron contenido de agua, fracción de carbono orgánico, pH (Jackson, 1984), nitrógeno total (amoniaco y nitratos), fósforo disponible (ortofosfatos), clasificación del suelo, conductividad eléctrica (Jackson, 1984), sólidos suspendidos volátiles (Deyta, 1999), densidad real y aparente del suelo, porosidad (Aguilera y Domínguez, 1989), textura (Foth y Turk, 1972), color (Macbeth Division of Kollmargen Corporation, 1973), conductividad hidráulica (Bedient et al., 1994), capacidad de campo (Gandoy, 1991) y densidad de bacterias (SSA y ASA, 1984).

Parámetros físicos

Densidad aparente

El método tamiza el suelo seco con malla No. 10 (2mm). Luego se coloca en una probeta de volumen y peso conocidos y se golpea 10 veces suavemente sobre una superficie y se agrega nuevamente suelo a la probeta hasta alcanzar el nivel de volumen marcado. Finalmente se pesa la probeta con el suelo y así se obtiene el peso del suelo por diferencia entre la probeta llena y vacía. La densidad aparente se obtiene de la ecuación 5.1.

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde:

ρ_a = densidad aparente

m = peso del suelo seco

V = volumen de la probeta

Densidad real

La densidad real se determina por diferencias de volúmenes relacionados con su peso a través del método del picnómetro. Se mide el peso del picnómetro donde se pesa el suelo W_p . Se pesa una muestra de suelo W_s (5 g). Se pesan W_p+W_s . Se agrega agua al picnómetro con suelo y se pesan $W_p+W_s+W_a$. Se ponen a secar los picnómetros con las muestras a 105°C por 24 horas y luego se

colocan a peso constante y se pesan W_p+W_s seco. Finalmente se calcula la densidad real a partir de la relación entre el peso del suelo y la diferencia entre el peso del suelo húmedo y el peso del suelo seco. W_{ap} es el peso del agua en el picnómetro lleno. La densidad real se obtiene de la ecuación 5.2.

$$\rho_r = \frac{W_s}{(W_s + W_{ap}) - (W_s + W_a)} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Porosidad

La porosidad, η , se determina a partir de la relación porcentual entre la densidad real y aparente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \eta = 100 \left(\frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r} \right) \quad \text{Ec. 5.3}$$

Color

Para determinar el color en el suelo seco, se toma una muestra de suelo seco, se coloca en la placa de porcelana y luego se comparó con las tablas de color de Munsell. Para determinar el color en suelo húmedo, la muestra de suelo seco se humedece con un gotero cuidando que no quede saturado de agua y finalmente se compara con las tablas de color de Munsell. Las muestras se determinaron en el laboratorio de Análisis Fisicoquímicos del Ambiente del Instituto de Geografía de la UNAM.

Textura

La textura se determina a partir del porcentaje de finos presentes en el suelo, arcillas y limos, y el porcentaje de arena presente. Con los porcentajes determinados en el estudio granulométrico se entra al triángulo de textura y la intersección de líneas normales a cada eje muestra el tipo de suelo.

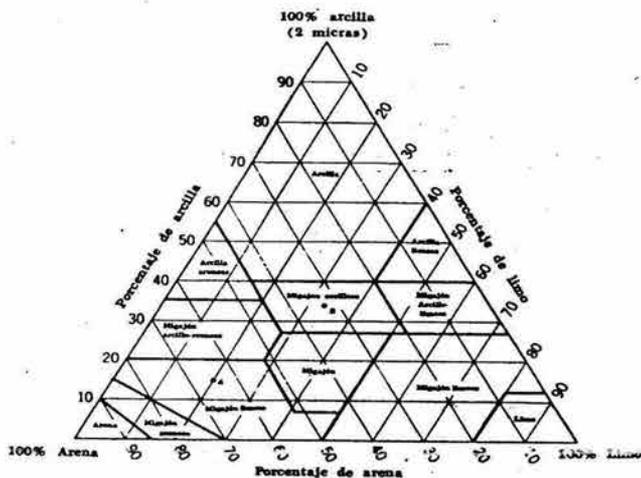


Fig. 3-3. Triángulo de texturas mostrando los límites de arena, limo y arcilla contenidos en las diferentes clases de textura

Figura 5.1. Triángulo de texturas mostrando los límites de arena, limo y arcilla (Foth y Turk, 1972)

Conductividad hidráulica (K)

La conductividad hidráulica permite determinar la velocidad del agua en un medio poroso de acuerdo a la Ley de Darcy. Existen dos métodos el de carga constante y carga variable. Para el suelo agrícola y arena sílice se aplicó carga variable, y para la grava se utilizó la carga constante. Para la arena sílice y la grava se usó el mismo permeámetro.

Carga variable

Se determinó la K para conocer su capacidad de transmitir agua o la velocidad del agua a través de él. En el permeámetro se mide la cantidad de agua que atraviesa una muestra de suelo, por diferencia de niveles en un tubo alimentador. Se aplicó el procedimiento propuesto por Bedient et al., (1994). Para el ensayo se construyó un permeámetro de carga variable con material de acrílico y mangueras de látex. El diámetro de la columna fue de 1.88cm (r_c), de la manguera de 0.64cm (r), la longitud del material de muestra fue 10.8cm (L) y la longitud de los materiales de soporte inferior y superior fue 1.5cm.

$$K = \frac{r^2 L}{r_c^2 t} \ln \frac{h_1}{h_2} \tag{Ec. 5.7}$$

Donde:

L: longitud de la muestra de suelo, cm.

r_c : diámetro del permeámetro, cm.

r: diámetro tubo alimentador, cm.

h_1 : carga hidráulica inicial, cm.

h_2 : carga hidráulica final, cm.

t: tiempo en llegar de h_1 a h_2 , seg.

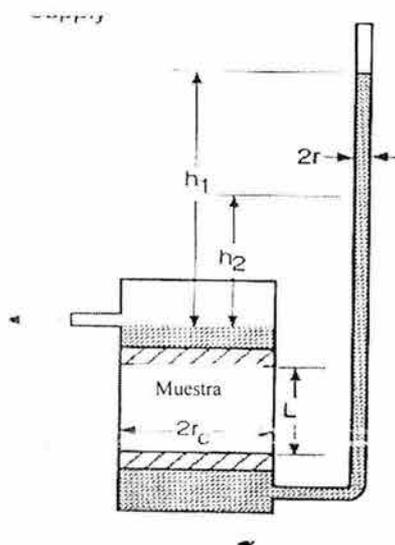
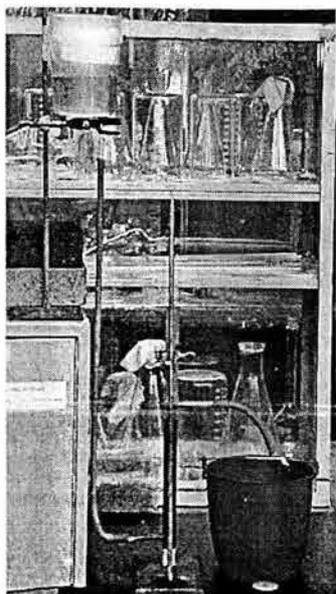


Figura 5.1. Fotografía y esquema de la determinación de la conductividad hidráulica para el SoA.

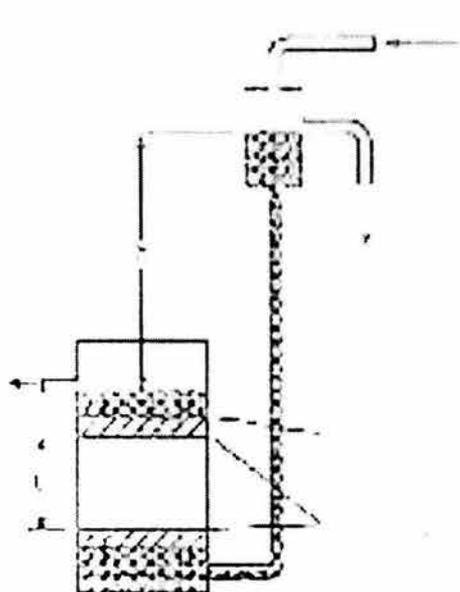


Figura 5.2. Esquema de la determinación de la conductividad hidráulica arena sílice.

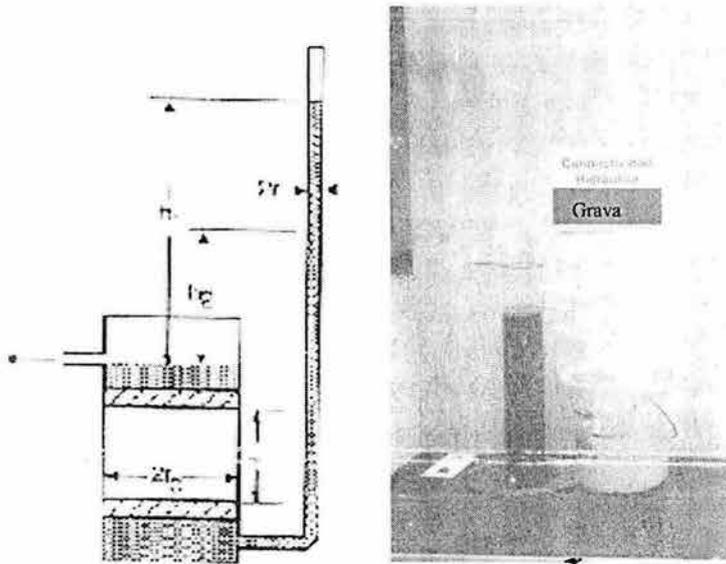


Figura 5.3. Esquema de la determinación de la conductividad hidráulica en la grava.

Carga constante

Se aplicó el procedimiento propuesto por Bedient et al. (1994). Para el ensayo se construyó un permeámetro de carga constante en acrílico. El radio de la columna fue de 4.7 cm (r_c), el tubo de entrada con radio de 0.35 cm (r), la longitud del material de muestra para la arena sílice fue 31.7 cm (L) y para la grava fue de 30.7 cm. La longitud de los materiales de soporte inferior y superior fue 1.5cm. En el permeámetro se mide la cantidad de agua que atraviesa una muestra de suelo, por diferencia de niveles en un tubo alimentador.

$$K = \frac{VL}{tAh} \tag{Ec. 5.8}$$

Donde:

- L: longitud de la muestra de suelo, cm.
- V: volumen fluyendo en el tiempo a través de la muestra de área A, cm^3 .
- A: área de la muestras de grava, cm^2 .
- t: tiempo en atravesar la muestra de grava de área A, seg.
- h: carga hidráulica constante, cm.

Clasificación textural del suelo

El análisis granulométrico de tamaños de partícula del suelo se lleva a cabo determinando porcentajes en peso, que caen entre ciertos límites representados por estas divisiones o subdivisiones de acuerdo al método SUCS (Whitloww, 2000). El proceso usado en un análisis de tamizado. Una muestra representativa del suelo (1 Kg) es secada al horno (105°C). Esta muestra se hace pasar a través de tamices estándar apilados en forma descendente, según tamaño de abertura del tamiz. Después de agitar el primer tamiz y los siguientes, en secuencia, se determina el peso retenido en cada uno de ellos y se calcula el porcentaje del peso acumulado en la

submuestra, que pasa por cada tamiz. A partir de estas cifras se grafica la distribución de tamaños de partícula en una curva semilogarítmica que se conoce como curva granulométrica. Cuando la muestra de suelo contiene partículas de granos finos, primero se procede a efectuar un tamizado en húmedo para eliminarlos y determinar el porcentaje de la fracción combinada arcilla/limo. Cuando los granos finos representan más del 12% se realiza el análisis de plasticidad por medio de los límites de consistencia. El estudio se realizó en un juego de mallas DAVESA con especificaciones ASTM-AASHO; No. 8 (2.36 mm), No. 10 (2.00 mm), No. 20 (0.84 mm), No. 40 (0.42 mm), No. 60 (0.25 mm), No. 80 (0.177 mm), No. 100 (0.149 mm) y No. 200 (0.074 mm) (McCarthy, 1998). El factor de mayor influencia sobre las propiedades de ingeniería no es el tamaño sino la forma de las partículas. La combinación de partículas muy laminares y circunstancias que puedan causar cambios del contenido de humedad, producen un material (suelo) con propiedades inherentes variables, tienen un efecto importante en propiedades de ingeniería, como la resistencia al corte y la compresibilidad, se usa la consistencia plástica como base para su clasificación (Whitlow, 2000). La consistencia de un suelo es su estado físico característico con un contenido de humedad determinado. Se definen cuatro estados de consistencia para los suelos cohesivos: sólido, sólido semiplástico, plástico y líquido (Whitlow, 2000). La transición de un estado al siguiente es gradual, pero se deben fijar límites arbitrarios correspondientes al cambio de humedad. Las arenas con un porcentaje de granos finos superior al 12% su estudio en ingeniería se enfoca a la forma de la partícula y no a su tamaño, para lo cual se deben determinar los límites de consistencia (McCarthy, 1998), el Límite líquido y el Límite plástico. Los dos puntos más importantes son límites líquido y plástico, por que representan los extremos superior e inferior del estado plástico. Los límites de consistencia se determinan mediante pruebas empíricas de laboratorio de acuerdo BS 1377 del British Estándar (Whitlow, 2000). La determinación del límite líquido se realiza con el Cono Sueco o con la Copa de Casagrande y el Límite plástico se realiza con una prueba manual de secado del suelo.

Capacidad de campo

La capacidad de campo (CC) se determinó en las columnas de Colman. En las columnas de Colman se colocan los filtros de papel No. 45 de marca Whatman recortados de acuerdo al diámetro de la columna evitando que queden pliegues en la salida para soportar el suelo y en la parte superior encima del suelo. La función del papel es impedir la salida del suelo por el orificio del tapón. Se pesan la columnas + tapón + dos papeles = A. Se vacían cantidades pequeñas de suelo tamizado (2mm) integrándolo bien con un agitador. Se golpea la columna con un tapón No.9 para lograr una mejor acomodación del suelo. Se llena el cilindro hasta 10 cm de altura si es arenoso o 2.5 cm si es arcilloso. Luego se coloca el segundo filtro sobre el suelo. Se pesan A + suelo. Se coloca un vaso de precipitado debajo de la columna instalada verticalmente. Sobre el suelo se agrega el agua calculada. Se estima el agua percolar con la siguiente ecuación:

$$D = \frac{C(\theta_{gcc})}{100}, \text{ donde } D \text{ gramos de agua probablemente retenida. } C \text{ gramos de suelo. } \theta_{gcc} \text{ es la}$$

humedad gravimétrica estimada a CC(%). Se agrega el doble del agua calculada y se deja percolar por 24 horas, drenando el exceso en el vaso de precipitados. Cuando ya no drene más se toma una muestra del segundo tercio de la columna de suelo húmedo. Finalmente se determina la humedad gravimétrica.

Contenido de agua

Se toma una muestra representativa de suelo (50 o 100g). Se pesa el recipiente que llevará al suelo seco y limpio. Se pesan el recipiente y el suelo húmedo (Pshb). Se seca a 105°C por 24 horas hasta obtener peso constante. Luego se lleva al desecador hasta peso constante. Finalmente se pesan el recipiente y el suelo seco (Pssb). Se pesa el recipiente seco y limpio (Pb). El contenido de agua se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \theta_g = \frac{(Pshb - Pssb)100}{(Pssb - Pb)} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica permite estimar cuantitativamente la cantidad de sales presentes en el suelo. Se determinó con un equipo de marca CIBA-CORNING con una relación 1:1 de suelo:agua. Se añadió a una muestra de 20 g de suelo contenida en un matraz de 50 mL, 20 mL de agua destilada. Se agitó la suspensión obtenida a intervalos regulares durante una hora. Después se midió la conductividad eléctrica (μS , microSiemens) con el electrodo de vidrio, habiendo agitado la solución antes de introducir el electrodo.

Parámetros químicos

Fósforo disponible (análisis colorimétrico)

Tomar 50 g y colocarla en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 8 mL del reactivo combinado (Se mezclan 50% de H_2SO_4 5N, 5% de solución de tartrato antimónico de potasio, 15% de solución de molibdato de amonio y 30% de solución ácido ascórbico 0.01N) y mezclar bien. Después de 10 minutos, pero antes de 30 minutos, medir la absorbancia del color desarrollado a 700nm, usando un blanco de reactivo. Restar la absorbancia del blanco a la absorbancia de la muestra. Preparar la curva de calibración. Se preparan una serie de seis estándares. Empleando la solución estándar de P-PO_2 (se disuelven 50 mL de la solución madre de fosfato a 1000mL con agua desionizada, 1 mL=2.5 $\mu\text{g P}$), normalmente se toman volúmenes de 0 a 50 g. Corriéndose un blanco con agua desionizada. Se gráfica absorbancia contra concentración de P-PO_2 . La curva de calibración es correcta cuando al trazar la gráfica se obtiene la línea recta que cruza por el origen (correlación de 0.998). En caso contrario es necesario repetir la curva de calibración. Para obtener la pendiente y la ordenada al origen, las cuales se emplean para obtener los μg de fósforo en el volumen de la alícuota tomada:

$$\frac{\text{mg } P}{L} = \frac{A - b}{m \times V_m} \quad \text{Ec. 5.10}$$

Donde:

A= lectura de absorbancia de la muestra

b= ordenada al origen

m= pendiente

V_m = mL de alícuota

El fósforo se determina por medio del cálculo en base al análisis de fósforo total:

$$\frac{mg}{L} \text{ de } PO_4 = \frac{mg}{L} P \frac{PM PO_4}{PA P} \quad \text{Ec. 5.11}$$

Donde:

mg/L P = concentración de fósforo total en miligramos por litro.

PM PO_4 = peso molecular del fosfato

PA P = peso atómico de fósforo.

Nitrógeno total (Nitrógeno Kjendahl)

Se coloca una muestra de 50 g en un tubo Büchi y se agrega 25 mL de reactivo de digestión (Se disuelve 134 g de K_2SO_4 en 650 mL de agua y 200 mL de H_2SO_4 ; Adicionar con agitación 25 mL de la solución de Hg_2SO_4 ; diluir la solución combinada a 1 L. La solución de Hg_2SO_4 se prepara disolviendo 8 g de HgO rojo en 100 mL de H_2SO_4 6N). Se calienta el digestor 10 minutos en posición 10. Se calienta la muestra en el digestor. Mantener posición 10. Esperar a que salgan los vapores blancos. Regular el nivel de la muestra, si el burbujeo está muy cerca al cuello del tubo, disminuir la temperatura un poco. Dejar enfriar y agregar 100 mL de agua destilada. Mezclar cuidadosamente. Adicionar con mucho cuidado 25 mL de reactivo $NaOH-Na_2S_2O_3$. Mezclar suavemente hasta disolver la pastilla del fondo y tener una solución homogénea de color negro. Destilar 125 mL de muestra recibiendo en 25 mL de solución de ácido bórico (el tiempo de destilación debe ser ajustado a 5 minutos). Titular con H_2SO_4 0.02N. Preparar un blanco. El nitrógeno se calcula con la siguiente ecuación:

$$mg \text{ nitrógeno} = \frac{(A - B)280mL}{mL \text{ de muestra}} \quad \text{Ec. 5.12}$$

Donde:

A = mL de H_2SO_4 0.02N para titular la muestra.

B = mL de H_2SO_4 0.02N para titular el blanco.

pH

El pH se determinó con un potenciómetro de marca CIBA-CORNING con una relación 1:1 de suelo:agua. Se añadió a una muestra de 20 g de suelo contenida en un matraz de 50 mL, 20 mL de agua destilada. Se agitó la suspensión obtenida a intervalos regulares durante una hora. Después se midió el pH con el electrodo de vidrio, habiendo agitado la solución antes de introducir el electrodo.

Parámetros biológicos

Fracción de carbono orgánico (f_{oc})

El f_{oc} se determina con el método Walkley-Black modificado (SSA y ASA, 1984). Se tritura el suelo y se pasa por una malla de 0.15 a 0.5 mm. Cuando el suelo este húmedo se disgrega la muestra lo mejor posible. Pesar 0.5 y 1.0 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, adicionar 10 mL de la solución de dicromato de potasio 0.5N con pipeta volumétrica y 15 mL de ácido sulfúrico concentrado (<<95%) y agitar manualmente durante 1 minuto. Colocar el matraz en la estufa a 150°C durante 30 minutos o en una parrilla cuidando de que la solución dentro del matraz no exceda la temperatura indicada. Dejar enfriar los matraces por 15 minutos y se agrega a cada uno 60 mL de agua destilada, 0.2 mL del indicador. El indicador es ferroína. Titular con sulfato ferroso amoniacal (sfa) 0.5N hasta observar el cambio de color violeta a gris o a verde brillante. Cada corrida debe incluir un blanco de reactivos por duplicado: Blancos calientes (que se restan a las muestras) y blancos fríos (para valorar la normalidad del sulfato ferroso) los cuales se preparan igual que una muestra, pero sin suelo. La siguiente ecuación permite determinar la fracción de carbono orgánico presente en el suelo:

$$\%f_{oc} = \frac{A(N \times 0.003)100}{p} \quad \text{Ec. 5.4}$$

$$A = (V_{sfac} - V_{sfam}) \times \left(\frac{V_{sfaf} - V_{sfac}}{V_{sfaf}} \right) + (V_{sfaf} - V_{sfam}) \quad \text{Ec. 5.5}$$

Donde:

N= normalidad de la solución de sulfato amoniacal (0.5N).

p= peso de la muestra en g.

V_{sfac} = volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la titulación de la muestra de blanco caliente (mL).

V_{sfaf} = volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la titulación de la muestra de blanco fría (mL).

V_{sfam} = Volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la titulación de la muestra (mL).

A= factor de reducción aritmético.

Análisis cualitativo de la degradación

Se estudiaron dos procedimientos para mostrar la consistencia de los análisis del diesel residual en los reactores estáticos, para conocer la disminución de la concentración del hidrocarburo por medio de pruebas indirectas como son el crecimiento y mantenimiento de los microorganismos presentes en el suelo de cultivo usado como medio reactivo. Se realizó el cultivo total en placa de bacterias heterótrofas para determinar el aumento de la densidad de microorganismos al final del estudio, 18 días. Se aplicó el estudio de microscopio electrónico de barrido (*SEM* por sus siglas

en inglés, scanning electron microscopy) para conocer la biopelícula formada antes y después del proceso de biotransformación primer y último día (18 días).

Densidad bacteriana con cuenta total en placa

Se realizó el conteo de los organismos presentes en el suelo para determinar cuanto aumenta la biomasa luego del proceso de biodegradación. Para el proceso de cuenta en placa se ha aplicado el método propuesto por Soil Science Society of America, Inc. y American Society of Agronomy, Inc. de Estados Unidos de Norteamérica (1984). La técnica de conteo de bacterias heterótrofas en suelos, UFC/gr se describe así: Se toma un gramo de suelo y se agrega a 9 mL de solución de dilución (agua destilada estéril) para la primera dilución, luego se agita 40 veces. Posteriormente se realizan las diluciones desde 10^{-1} hasta 10^{-8} . Se prepara el agar de tripticaseína de soya de acuerdo al fabricante (DIFCO). Se agregan 15 mL de agar preparado a cada caja de Petri y se deja solidificar. Se aplica 0.1 mL de solución de dilución en cada caja de Petri y se distribuye el líquido con una asa de vidrio en forma de bastón. Se colocan las cajas de Petri en la incubadora por 48 horas bajo una temperatura de 27°C.

$$\text{UFC/gr de suelo} = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ colonias}}{\text{mL de muestra de dilución}} \cdot 100 \text{ mL} \times 1/10^{-1} \times 1/1 \text{ gr suelo} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Estudio de barrido con microscopio electrónico, SEM

Se realizó el estudio de microscopía electrónica de barrido de la superficie del SoA para determinar el aumento y crecimiento real de la biopelícula en éste y así corroborar los análisis fisicoquímicos hechos al SoA (Sallis and Uyanik, 2003). Las muestras de SoA se fijaron con glutaraldehído al 2% por cuatro horas con una agitación lenta a temperatura ambiente. Las biopelículas fueron deshidratadas en etapas sucesivas con acetona-agua y la acetona remanente fue eliminada en el punto crítico de secado. La superficie de las muestras se fijó con oro. Se comparó el SoA natural sin contacto con diesel, con una densidad bacteriana de 6.4×10^5 CFU/g. Los SEM se tomaron en el Instituto de Fisiología Celular de la UNAM, con un equipo de marca Jeol modelo JSM-5410LV scanning microscope.

Crecimiento bacteriano

Se llevó a cabo el cultivo en placa de las bacterias heterótrofas de los reactores por lotes para determinar la tasa de crecimiento de la biomasa en el suelo agrícola inalterado y poder compararlo con el resultado de la densidad de microorganismos del suelo durante los 18 días del estudio de biodegradación del diesel. El medio de cultivo utilizado fue el agar tripticaseína de soya de marca DIFCO. La metodología aplicada fue la propuesta por la Soil Science Society of America, Inc. y American Society of Agronomy, Inc. de los Estados Unidos de Norteamérica. El cultivo se realizó a 27°C durante 48 horas. Se cultivaron tres cajas por día. El nitrógeno y el H_2O_2 se aplicaron desde el primer día hasta el día 12.

5.2. Experimentación por lotes

Se realizó la biodegradación de diesel contenido en agua por medio de las bacterias del SoA con dos corridas, con la adición de nitrógeno y peróxido de hidrógeno, para determinar la velocidad de biodegradación y el tiempo de vida media. Además se corrieron experimentos sin la adición de N y H₂O₂ (al 50% industrial). Los recipientes usados para el estudio fueron viales color ámbar de 40 mL. También se llevó a cabo la adsorción de diesel contenido en agua con SoA y arena sílice para determinar la capacidad de adsorción del SoA y la arena sílice, y obtener los coeficientes de distribución, carbono orgánico y octanol agua. Adicionalmente se oxidó el diesel con el suministro de H₂O₂ para conocer la velocidad de oxidación del contaminante. Finalmente se realizaron pruebas de volatilización del diesel con viales abiertos y cerrados. Los parámetros obtenidos de la biodegradación, oxidación y adsorción permitieron diseñar las columnas por lotes.

Biodegradación

Para este estudio se aplicó al SoA nitrógeno (urea con el 46% de nitrógeno) como fuente de nutriente y sin él. Se agregaron 20 gramos de suelo en un vial de 40 mL. Luego se aplicó la concentración de diesel para cada corrida. Se adicionó nitrógeno de acuerdo con los requerimientos del suelo: 120 mg urea (46% de nitrógeno) por 20 gramos de suelo. La urea utilizada era de marca FERTIQUIM. No se adicionó fósforo por el alto contenido del nutriente en el suelo. La adición del H₂O₂ se realizó paulatinamente durante 12 días hasta alcanzar 2.5 mL. El peróxido de hidrógeno se aplicó por pulsos directamente a la solución dos horas después de aplicar la solución de nitrógeno. La concentración del H₂O₂ se agregó en cinco partes, cada hora. Cada día del estudio se tuvo tres viales y de allí se tomaron las muestras por triplicado. Se comparó con un suelo sin nutrientes con el mismo procedimiento anterior. Igual que el peróxido de hidrógeno, el nitrógeno se aplicó en bajas cantidades por pulsos durante los primeros 12 días del experimento hasta lograr lo requerido por los organismos, para evitar la toxicidad y obtener la aclimatación (Fiorenza et al., 1997; Márquez-Rocha et al., 2001; Pardieck et al., 1992). Luego de los 12 días el ensayo se siguió hasta el día 18.

Los ensayos de las cinéticas de degradación se realizaron en dos corridas con concentraciones diferentes (31,480 y 39,870 mg/L). Las concentraciones aplicadas en el estudio se consideraron de las investigaciones realizadas, donde se recomienda para degradar diesel un valor menor de 40,000 mg/L aunque otros autores recomiendan menores a 100,000 mg/L (Zegarra, 2000), como máximas para evitar la inhibición de los microorganismos del SoA. Los reactores utilizados fueron los recomendados para el análisis en cromatografía de gases de material de vidrio oscuro con rosca de seguridad para evitar la volatilización del hidrocarburo. Finalmente se tomaron muestras diarias y se analizaron en un cromatógrafo de gases con selector de masa 5890 serie II de marca Hewlett Packard, con el método EPA 8015B para diesel en Instituto de Ingeniería de la UNAM.

El modelo del proceso biológico se simuló a partir de la reacción enzimática de Michaelis-Menten que determina una reacción cinética de primer orden (McCarty, 1988), $dC/dt = -kC$ ($C \gg K_s$), considerando la concentración de la enzima constante, $C = C_0 e^{-kt}$, donde C = concentración de diesel a un tiempo t , C_0 = Concentración inicial de diesel, t = tiempo de residencia y k = constante cinética de biodegradación (ver anexo A2). El diesel, el nitrógeno y el

peróxido de hidrógeno se suministraron de acuerdo con la relación estequiométrica de biodegradación aerobia para hidrocarburos propuesta por McCarty (1988) y la ecuación para diesel recomendada por Jackson (1990) $C_{15}H_{30}$, $4C_{15}H_{30} + 45O_2 + 9NH_3 \rightarrow 9C_5H_7O_2N + 42H_2O + 15CO_2$. En esta etapa del estudio se realizó el crecimiento bacterial y el estudio de barrido con microscopio electrónico de barrido (MEB) al inicio y al final del estudio para verificar la remoción del diesel por biodegradación. 1 kg de $C_{15}H_{30}$ requiere 1.71 kg de $O_2 = 3.64$ kg de H_2O_2 y 0.15 kg de nitrógeno. Los requerimientos anteriores son consecuentes con las relaciones presentadas en la literatura 100:15:1 para C:N:P respectivamente (Zegarra, 2000). No se añadió fósforo por que el SoA excedía lo requerido para el metabolismo bacterial.

Isoterma de adsorción

Las pruebas de adsorción se realizaron para conocer la capacidad de adsorción de diesel en el suelo agrícola y en la arena sílice por medio de la ecuación de Langmuir y Freundlich. Con la isoterma lineal se determinó el coeficiente de distribución del diesel en el suelo y el coeficiente de sorción carbono orgánico. Para las pruebas se utilizaron viales de 40 mL. Se pesaron 20 gramos de suelo y se aplicaron a los viales por triplicado. A cada vial se le agregó 30 mL de pentano. Se aplicó pentano por que ayuda a la solubilidad del diesel y es el especificado por la técnica usada. Para el diesel se colocaron cinco concentraciones diferentes en los viales (36,548; 30,664; 19,330; 10,124 y 5,753 mg/L). Finalmente se pusieron los viales bajo agitación horizontal durante 48 horas a 50 revoluciones por minuto. Se analizó el sobrenadante del vial en el cromatógrafo de gases. Se planteó la ecuación y la gráfica para determinar el coeficiente de distribución del diesel, K_d (Bedient et al., 1994; Iturbe y Silva, 1992) con la isoterma lineal. K_d es la pendiente de la grafica entre C_{ads} y C_w . El factor de retardo se calculó con la ecuación propuesta en el numeral 4.2.

Se determinaron las capacidades de adsorción con los modelos de Langmuir $\frac{1}{C_{ads}} = \frac{1}{kb} \frac{1}{C_w} + \frac{1}{b}$, y Freundlich $\text{Log}q = \text{log}K_f + n\text{log}C$.

Volatilización

Se llevó a cabo el ensayo de volatilización de diesel durante ocho días por duplicado (Márquez-Rocha et al., 2001). Se aplicó a cada vial una concentración aproximada de 57,800 mg/L de diesel y luego se agitó a 50 rpm. Los viales estuvieron cerrados. Se tomaron muestras por duplicado cada dos días. También se realizó el ensayo de volatilización con los viales abiertos durante 8 días con una concentración de 18,561 mg/L de diesel. Finalmente se analizó en el cromatógrafo de gases la concentración remanente.

Oxidación

Se determinaron las cinéticas de oxidación del diesel por medio del peróxido de hidrógeno para obtener su velocidad de transformación. La prueba de oxidación se realizó por triplicado con una concentración en cada vial de 44,000 mg/L diesel. Se agregó 25 mL de la solución sintética

contaminada. Luego se aplicaron 6.1 mL de H₂O₂ (50% industrial) de acuerdo con la ecuación estequiométrica, ecuación 5.13. Los viales se colocaron bajo agitación a 50 revoluciones por minuto. Finalmente se analizó el diesel remanente en fase líquida. Se tomaron muestras hasta alcanzar la vida media del diesel. Para los análisis se utilizó un cromatógrafo de gases con selector de masa 5890 serie II de marca Hewlett Packcard. La ecuación para diesel propuesta por Jackson (1990) C₁₅H₃₀ fue la aplicada para la estequiometría de oxidación del diesel por medio del peróxido de hidrógeno.



1 kg de C₁₅H₃₀ requiere 4 kg de O₂ = 7.29 kg de H₂O₂

5.2. Columnas experimentales

Diseño de las columnas

Para diseñar las columnas intermitentes como barreras para el tratamiento del agua contaminada con diesel, se tomaron como base los resultados de las pruebas de cinética de degradación y de oxidación así como los valores obtenidos de adsorción y volatilización. Con estos resultados se obtuvo el tiempo de vida media, el tiempo de residencia, espesor del medio reactivo, la constante cinética, área transversal y volumen de la columna.

Para el diseño se aplicó el modelo de consumo de sustrato que sigue una cinética de primer orden para la biodegradación y oxidación, y el modelo conceptual de reactor de flujo pistón de la ingeniería bioquímica (Quintero, 1993). Para la etapa de oxidación con peróxido de hidrógeno se aplicaron los modelos del diseño de reactores químicos presentados por Levenspiel (1998) y Smith (1986).

Proceso biológico

El proceso de biotransformación dentro de la barrera se considera como un reactor de flujo pistón y la disminución del sustrato sigue la cinética de primer orden Quintero, 1993 (ver anexo A2). La figura 5.2 presenta el balance de masa en un diferencial de sustrato para un elemento diferencial de longitud dx. El fluido atraviesa la longitud dx en un tiempo diferencial dt y se alcanza una reducción diferencial dS (dS<0) en la concentración de sustrato.

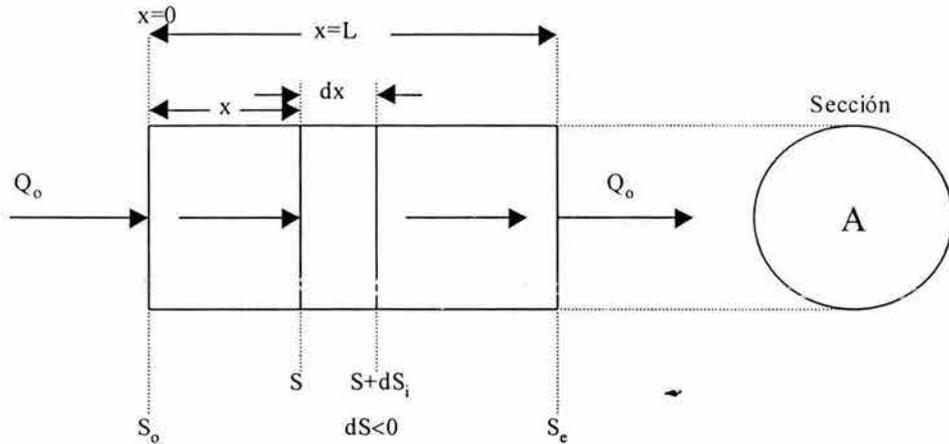


Figura 5.2. Diagrama del reactor de flujo pistón

La velocidad de reducción del sustrato durante el tiempo dt que se presenta a lo largo de la distancia dx es dS/dt . La cinética de consumo de sustrato es de primer orden como sigue:

$$\frac{dS}{dt} = -kS \Rightarrow dt = -\frac{dS}{kS} \quad \text{Ec. 5.14}$$

Por definición $v=x/t$ y $t=x/v$

$$dt = \frac{dx}{v} \quad \left(\frac{\text{distancia recorrida}}{\text{velocidad lineal del fluido}} \right) \quad \text{Ec. 5.15}$$

Por definición $v = \frac{Q_o}{A}$

Ec. 5.16

Q = caudal, m^3/L

S = sustrato, mg/L

A = área transversal del reactor, m^2

v = velocidad del fluido, m/s

L = longitud del reactor, m

V = volumen del reactor, m^3

La ecuación anterior se sustituye en la ecuación 5.15:

$$dt = dx \frac{A}{Q_o} \quad \text{Ec. 5.17}$$

Donde $A dx =$ es el volumen diferencial del elemento transversal situada a una distancia x de la entrada del fluido. Igualando las ecuaciones 5.14 y 5.17:

$$-\frac{dS}{kS} = \frac{A dx}{Q_o} \quad \text{Ec. 5.18}$$

Integrando con $x=0$, $x=L$ (salida del reactor) y $S=S_o$ y $S=S_e$.

$$\int_{x=0}^{x=L} \frac{A dx}{Q_o} = \int_{S_o}^{S_e} \frac{dS}{kS} \Rightarrow \frac{A}{Q_o} L = \frac{1}{k} \ln \frac{S_o}{S_e} \quad \text{Ec. 5.19}$$

$$Y AL=V \text{ (volumen del reactor)} \Rightarrow \frac{V}{Q_o} = t_h \Rightarrow t_h = \frac{1}{k} \ln \frac{S_o}{S_e} \quad \text{Ec. 5.20}$$

La ecuación anterior presenta el tiempo de residencia para determinar cuanto tiempo permanecerá en la columna el agua contaminada para alcanzar una concentración deseada.

Proceso oxidativo

Para el diseño de la etapa de oxidativa en la columna continua se aplicó la cinética de oxidación del diesel por el peróxido de hidrógeno con un modelo de primer orden (ver anexo 1).



Donde

A= Contaminante

P= Producto de la oxidación

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$$

$$\frac{dC_A}{C_A} = -k dt$$

Integrando de 0 a t y de C_0 a C

$$C=C_0 e^{-kt} \quad \text{Ec. 5.21}$$

La figura 5.3 muestra el esquema de proceso de la etapa de oxidación del diesel dentro de la columna y apartir del cual se determinaron las ecuaciones que modelan su funcionamiento como tiempo de residencia, volumen de la columna y espesor del medio reactivo.

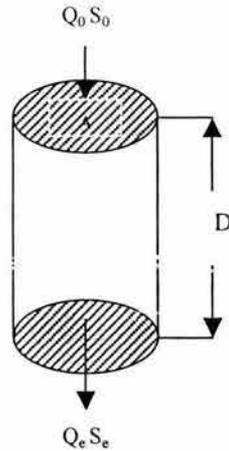


Figura 5.2. Esquema de la barrera reactiva en la etapa oxidativa (flujo pistón)

Tiempo de retención, t_h (d)

De la ecuación 5.20 se obtiene el desarrollo para obtener t_h , donde la constante cinética k se determina experimentalmente:

$$t_h = \frac{i}{k \left(\ln \frac{C}{C_o} \right)} = \frac{v}{Q} = \frac{v}{F v_T} (d) \quad \text{Ec. 5.22}$$

Donde F es el flujo compuesto alimentado (moles/s), v_T es el volumen de alimentación (L/mol), Q gasto y $F v_T = Q$.

Volumen del reactor de oxidación, (m^3 , L)

$$V = t_h Q \text{ (m}^3, \text{L)} \quad \text{Ec. 5.23}$$

Espesor del medio oxidativo del reactor, D

$$b = \frac{Q}{A k \left(\ln \frac{S_o}{S_e} \right)} = v t_h \quad \text{Ec. 5.24}$$

v = velocidad del flujo, m/s

Espesor del medio reactivo (b), tiempo de residencia (t_h), diámetro de la columna (d), velocidad del flujo (v) y volumen del reactor (V)

$$b = Lt_h = \frac{Q_0}{A} t_h (m) \quad \text{Ec. 5.25}$$

$$t_h = \frac{1}{k} \ln \frac{S_0}{S_e} = \frac{V}{Q_0} (h^{-1}) \quad \text{Ec. 5.26}$$

$$d = \left(\frac{4A}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (m) \quad \text{Ec. 5.27}$$

$$v = \frac{Q_0}{A} (m/s) \quad \text{Ec. 5.28}$$

$$V = AD = \frac{Q_0}{K} \ln \frac{S_0}{S_e} (m^3) \quad \text{Ec. 5.29}$$

Se calcula la carga hidráulica considerando una profundidad y un porcentaje de remoción específico.

$$L = \left(\frac{kD}{\ln \left(\frac{S_e}{S_0} \right)} \right)^{\frac{1}{n}} (m^3/m^2s) \quad \text{Ec. 5.30}$$

El área transversal requerida para el reactor es:

$$A = \frac{Q_0}{L} (m^2) = \frac{Q_0}{KD} \ln \frac{S_0}{S_e} (m^2) \quad \text{Ec. 5.31}$$

El diseño de las columnas con dos medios reactivos para el tratamiento del diesel contenido en agua, el cual incluye el proceso biológico y de oxidación se modela con la ecuación cinética de primer orden. Lo anterior disminuye la discrepancia entre los dos procesos al momento de

dimensionar los reactores. Las dimensiones a lo largo de la columna se consideraran iguales a partir de los parámetros obtenidos por el sistema de biotransformación.

Balance de metales en columnas

Se realizó el balance de metales de importancia en las barreras reactivas permeables presentes en el afluente y efluente de las columnas por lotes. La finalidad es conocer la precipitación o arrastre de los metales. Las columnas se corrieron con una concentración de 10,000 mg/L. Los metales analizados fueron el magnesio, manganeso, calcio, hierro, potasio, sodio y la sílice; ya que son las especies de interés que pueden precipitar en los medios reactivos. Se tomaron muestras al inicio del estudio. Para la mezcla de diesel y agua, se utilizó agua destilada por lo que se espera se presente arrastre de los metales presentes en el suelo agrícola. Los análisis se realizaron con un espectrofotómetro de emisión de plasma (DUO-ICP) de marca Thermo Jarrel Ash Corporation en el Instituto de Ingeniería de la UNAM.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de los medios reactivos

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del SoA y de la arena sílice. En la caracterización del suelo agrícola aplicada para el tratamiento del diesel contenido en agua se determinaron 16 parámetros y para la arena sílice se determinaron 6 parámetros. La caracterización se llevó a cabo a temperatura ambiente promedio de la Ciudad de México (18°C) en el Laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Se presentan los datos obtenidos en las tablas 6.1 y 6.2.

Tabla 6.1

Caracterización del suelo agrícola (SoA)

| Parámetro | Valor obtenido |
|--|--|
| pH | 7.35 (18°C) |
| Contenido de agua | 0.61% |
| Fracción de carbono orgánico, f_{oc} | 1.49% |
| Conductividad eléctrica | 942 μ S/m (micro Siemens) a 18°C |
| UFC/g de suelo agrícola natural (heterótrofas) | 6.4×10^5 UFC/g |
| Capacidad de campo | 21.75% |
| Clasificación textural del suelo | Grupo: SM-Arena limosa mal graduada de baja plasticidad Subgrupo: MI-Limo de plasticidad intermedia |
| Fósforo disponible | 280 mg/kg |
| Nitrógeno total (amoniaco y nitratos) | 250 mg/kg |
| Densidad real | 2.64 g/mL |
| Densidad aparente | 1.49 g/mL |
| Porosidad | 43.94 % |
| Textura | Migajón arenoso |
| Color muestra seca | 10YR:5/2, castaño grisáceo (grayish brown) |
| Color muestra humedad | 10YR:2/2, café muy oscuro (very dark brown) |
| Conductividad hidráulica | 1.074×10^{-4} cm/s |
| UFC/g SoA al final del estudio | 8×10^7 y 3.2×10^8 de UFC/g |

Arena sílice

Tabla 6.2

Caracterización de arena sílice (As)

| Parámetro | Valor obtenido |
|--------------------------------|----------------------------|
| Porosidad | 37.88% |
| Densidad real | 2.64 g/mL |
| Densidad aparente | 1.64 g/mL |
| Conductividad hidráulica | 9.52×10^{-3} cm/s |
| Carbono orgánico, f_{oc} (%) | 0.00 |
| Diámetro | 0.60-0.84mm (mallas 20-30) |

La determinación de nitrógeno total (250 mg/kg) y de fósforo disponible (280 mg/kg) se realizó en el Departamento de Biotecnología de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Figura 1. Análisis Granulométrico para el suelo agrícola

| | | | | |
|-----------|-----------------------|----------|--|---|
| PROYECTO: | Tesis Doctoral | DESCRIPC | Determinación de límites |  |
| SONDEO: | Suelo agrícola | | <i>Rancho San Francisco, UNAM</i> | |
| MUESTRA: | 300 kg | | <i>San Andrés Mixckí, México, D.F.</i> | |
| PROF.: | 0.5-1 m | OPERADO | Santiago Alonso Cardona Gallo | |

Tabla A. Datos de suelo retenido y límites obtenidos

| Malla número | Abertura malla mm | Peso retenido gr | Retenido % | Pasa % |
|--------------|----------------------|---------------------|---------------|-----------|
| 8 | 2.360 | 27.80 | 2.88 | 97.12 |
| 10 | 2.000 | 4.10 | 0.42 | 96.70 |
| 20 | 0.840 | 12.30 | 1.27 | 95.43 |
| 40 | 0.420 | 80.60 | 8.34 | 87.09 |
| 60 | 0.250 | 177.00 | 18.31 | 68.78 |
| 80 | 0.177 | 108.60 | 11.24 | 57.54 |
| 100 | 0.149 | 130.20 | 13.47 | 44.07 |
| 200 | 0.074 | 221.00 | 22.86 | 21.21 |
| PASA 200 | | 205.00 | 21.21 | |
| | | | 100.00 | |

Suma= 966.60 gr

$> 3'' = 0.00 \%$
 $G = 2.88 \%$
 $S = 97.12 \%$
 $I = 100.00 \%$
 $w_L = 44.20 \%$
 $w_P = 32.27 \%$
 $PI = 11.93 \%$
 $w = \%$
 $G_s = 2.73$

Figura A. Determinación subgrupo del suelo

Clasificación S U C S: **SM-arena limosa**
 MI- Limo de plasticidad intermedia

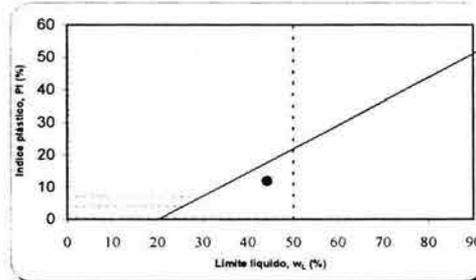
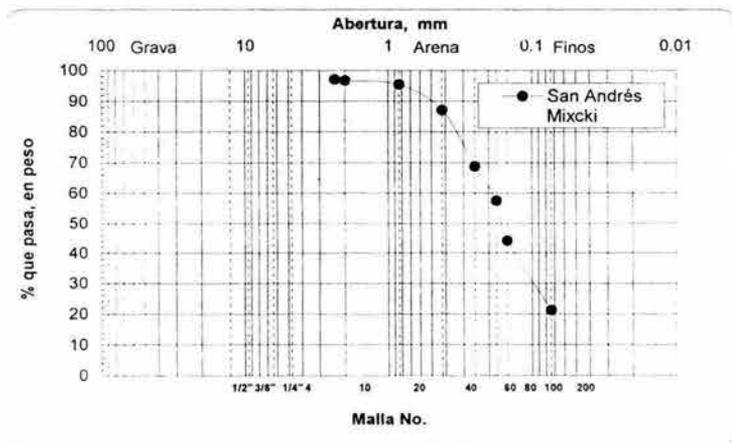


Figura B. Curva de distribución de partículas



Se obtuvo la tasa de crecimiento bacteriana, la densidad bacteriana a los 18 días del estudio y el estudio de barrido con microscopio electrónico, para comparar el suelo al inicio y al final del estudio. Al suelo agrícola y a la arena sílice se les determinaron la capacidad de adsorción con el modelo de Langmuir y Freundlich. Se determinó el coeficiente de distribución (K_d) de diesel en el SoA y en la arena sílice con la isoterma lineal. Con el K_d se obtuvo el coeficiente de sorción, K_{oc} , y el factor de retardo del diesel en el SoA y en la arena sílice, R . Se hicieron ensayos de volatilización en viales abiertos y cerrados. Se logró determinar la cinética de oxidación de diesel con peróxido de hidrógeno.

La arena sílice no presentó carbono orgánico, lo que no interfiere en el proceso a implementar en las columnas, ni con la oxidación del diesel.

El SoA presenta una deficiencia en nitrógeno (N) total (250 mg/kg) ya que se considera que un suelo es pobre en N por debajo de 1000 mg/kg. Lo cual es consecuente con las características físicas de suelos, donde se presenta una deficiencia de N y se da en muchos suelos arenosos de climas cálidos (Pritchett, 1986). La mayor parte del nitrógeno total se encuentra en la materia orgánica y al presentar una deficiencia de éste, se pueden esperar bajos contenidos de nitrógeno en el suelo agrícola (De la Garza, 1986).

En la figura 6.1 se representan los resultados del análisis granulométrico, con el cual se determinó un suelo agrícola de tipo SM-arena limosa, con una composición de 78.79% de arena y 21.21% de finos. El análisis se realizó para determinar el coeficiente de curvatura, el tamaño efectivo y el coeficiente de uniformidad que permiten de terminar la graduación del suelo. Por la naturaleza del suelo agrícola no se pueden determinar los coeficientes porque el porcentaje de finos es mayor al 12%, y lo que importa en este tipo de suelo es su deformación, por lo que se determinaron los límites líquido y plástico. La tabla A presenta el número de malla con su respectivo porcentaje de suelo que paso. G es el porcentaje de grava retenida, S es el porcentaje de arena retenida, F es el porcentaje total de suelo retenido, W_L es el límite líquido, W_p es el límite plástico, PI es el índice plástico y G_s es la densidad de sólidos. La figura 6.1B del análisis granulométrico representa la distribución de tamaños del suelo, graficando valores del porcentaje de suelo que pasa cada número de malla, y el número de malla. La figura B presenta la curva de distribución de partículas del suelo agrícola y la figura A presenta la clasificación del subgrupo del SoA (MI). Se obtuvo un índice líquido de $-265 < 0$, lo que determinó la deformación de los finos dando como resultado un Limo de plasticidad intermedia.

Se determinó el color del suelo agrícola a través de las tablas de colores de suelos de Munsell en muestras secas y húmedas (Macbeth, 1973). Este tipo de suelo se clasifica como una matriz de color pardo oscuro y pardo (tabla 6.1). En esta matriz la materia orgánica coloidal imparte colores pardos a las matrices y son comunes en diversos suelos que han incorporado materia orgánica o que están en una etapa relativamente temprana de intemperización (Producto de la acción en el tiempo por el clima y los organismos vivos en un material parental con cierta topografía). Cuando ambas sustancias son amorfas y cuando están presentes en cantidades grandes, juntas o separadas hace que la matriz sea isotrópica (Macbeth, 1973). Las conductividades determinadas para el suelo agrícola, la arena sílice y la grava es consecuente con el tamaño de cada material. $K_{grava} \gg K_{sílice} \gg K_{suelo}$ ($2.64 \times 10^{-1} \gg 9.52 \times 10^{-3} \gg 1.074 \times 10^{-4}$ cm/s) y son proporcionales a la velocidad del flujo y al tamaño de partículas.

La determinación de la textura se realizó a partir de los datos obtenidos en el estudio granulométrico del suelo agrícola, donde 78.79% son arena y 21.21% a granos finos (granos que pasan la malla No. 200). Con los dos porcentajes se entra al triángulo de texturas (figura 5.1) y se determinó un suelo de tipo migajón arenoso (tabla 6.1). La textura del SoA fue del tipo migajón arenoso y es el tipo e suelo que se recomienda para los procesos de biorremediación, por que poseen alta porosidad para permitir la difusión de oxígeno y de los fluidos para la oxidación del diesel. Este tipo de suelo contiene el suficiente limo y arcilla para proveer la humedad y la capacidad de retención de agua y así lograr el crecimiento de microorganismos y la consecuente liberación de nutrientes de la estructura mineral (Frankerberger, 1992).

La clasificación realizada del suelo como arena limosa (figura 1) tiene su origen de rocas y minerales en descomposición y están compuestos principalmente de minerales ricos en macronutrientes esenciales. El limo presenta un área superficial mayor, una velocidad de intemperización más rápida y una liberación de nutrientes solubles para el crecimiento de los microorganismos y vegetales del suelo mayor que la arena. Los suelos con limo tienen gran capacidad para retener el agua disponible para el crecimiento vegetal y de las bacterias del suelo (Aguilera, 1989; Fitz, 1985; De Juan Valero, 1993).

El fósforo disponible presentó un exceso en el suelo agrícola, lo cual se debe a que es un suelo donde se cultiva maíz, trigo, sorgo y avena para ganado vacuno, aunque puede ser por el tipo de arena limosa con origen en rocas y minerales en descomposición y están compuestos principalmente de minerales ricos en macronutrientes esenciales, por lo anterior no se agregó este nutriente. El suelo agrícola por el alto contenido de fósforo (280 mg/kg) se clasificó de textura fina, el cual presentó una abundancia del nutriente ya que por debajo de 30 mg/kg indica que hay deficiencia (Lopez, et al., 1987).

El nitrógeno presentó una deficiencia en una magnitud de 10 con lo requerido por la estequiometría de la reacción, en relación a lo reportado en otros estudios como óptimo para lograr la descontaminación de un suelo y estimular el metabolismo bacterial con respecto a la cantidad de carbono existente en el suelo para la relación de C:N:P respectivamente (Cassidy et al., 1997; Jackson et al., 1992; Zegarra, 2000) estos autores presentaron varias relaciones con las cuales se han logrado remociones arriba del 80% en sus estudios particulares. Zegarra (2000) empleo una relación de 100:23:1.1 de C:N:P respectivamente en la que logró una remoción de diesel de 80%. McCarty (1988) empleo la relación de 100:15:2.5 y obtuvo remociones cerca al 80%. Con las relaciones anteriores se debe tener cuidado de agregar todo lo requerido en un solo momento por el desbalance osmótico y reducción del agua disponible que pueda causar la adición de los nutrientes (Müller-Markgraf, 1995).

La clasificación del suelo (figura 1) y la textura de migajón arenoso (tabla 6.1) permite la transferencia de fluidos para garantizar una adecuada aireación por la presencia de arenas y de limos que garantizan un incremento en la capacidad de retención de agua, lo cual da la posibilidad del crecimiento de bacterias y de vegetación siendo consecuentes con su composición predominante mineral y para el soporte de las bacterias degradadoras (Juma, 1998). El contenido alto de limo puede favorecer el fenómeno de adsorción de diesel y el olor penetrante del suelo con la acumulación de diesel y liberación de los nutrientes presentes en la estructura mineral.

El contenido de agua y la capacidad de campo (tabla 6.1) presentaron a un suelo seco al cual se le suministró la humedad adecuada para el estudio, ya que las muestras se tomaron en época de verano. Se puede aclarar que los valores bajos en el contenido de agua no son indicativos de que la biodegradación no se presente, sino, que puede verse limitada.

El color y la fracción de carbono orgánico disponible en el suelo guardan una correspondencia lógica de su análisis, ya que el color obtenido corresponde con el contenido de materia orgánica y con la consecuencia de tener bacterias en el suelo de interés (Tabla 6.1). La fracción de carbono orgánico baja puede ser por el poco aporte externo de materia orgánica al SoA, el cual se limita a los residuos vegetales y de hierbas de los cultivos, lo cual se observó al momento del muestreo del suelo agrícola (Aguilera, 1989).

El análisis microbiológico se aplicó especialmente al grupo de bacterias, ya que es el grupo más representativo en el suelo, son las que representan un mayor potencial de biodegradación de contaminantes (tabla 6.1). El contenido de bacterias totales (heterótrofas) que se obtuvo en el estudio, 6.4×10^5 UFC/g, se consideró que está dentro del intervalo de una población que es potencialmente degradadora de contaminantes entre 1×10^3 a 1×10^7 UFC/g (Cookson, 1995; Suthersan, 1997).

La conductividad hidráulica calculada al SoA mostró la baja velocidad que alcanza el flujo a través del suelo en estudio, presentando un tiempo de retención hidráulico adecuado para el diesel en el suelo y lograr la biodegradación por las bacterias presentes (tabla 6.1). La permeabilidad obtenida del SoA de 1.074×10^{-4} cm/s, la cual está dentro de los K para procesos de remediación *in situ*, ya que con K muy bajos y/o con grandes variaciones limita el movimiento de los fluidos para el tratamiento de barreras (Rogers et al., 1993; EPA, 1998).

Las densidades obtenidas presentaron lo requerido del SoA para la aplicación en campo en el tratamiento del agua contaminada con diesel (tabla 6.10 y 6.12). La densidad aparente obtenida del suelo agrícola fue de 1.49 g/mL, la cual está dentro del rango típico para un suelo de textura tipo migajón arenoso entre 1.20-1.75 g/mL (Juma, 1998). La densidad real obtenida 2.64 g/mL es mayor que la aparente porque considera el volumen de los sólidos y de los poros del suelo y es un valor elevado para un suelo con materia orgánica pero por debajo de los suelos minerales (Juma, 1998).

La densidad aparente obtenida del SoA, 1.49 g/mL, está en concordancia con lo reportado para los proyectos de biorremediación, el cual provee un adecuado porcentaje de porosidad en el SoA para el desarrollo de organismos del suelo (tabla 6.1). La densidad aparente y la relación con el porcentaje de poros es similar a los estudios reportados por Juma (1998). La densidad aparente está dentro del intervalo para suelos minerales de 0.4 a 2.0 g/mL (Aguilera, 1989). Igualmente la densidad real para un suelo mineral está cerca de 2.6 g/mL y la obtenida para el SoA fue de 2.64 g/mL (Foth, 1985); lo cual es un reflejo de los minerales más abundantes en el SoA lo que asume la presencia del cuarzo (2.3 a 2.8 g/mL), ortoclasa (2.5 a 2.6 g/mL), feldespatos (2.6 a 2.7 g/mL) y en menor grado minerales arcillosos -2.0 a 2.6 g/mL- (Thompson y Troe, 1982). Los sólidos totales están relacionados con la densidad real del suelo, ya que es la medida de la densidad de las partículas presentes y la mayor parte del SoA está constituida por arenas, 78.79%, lo cual refleja los minerales más abundantes en el SoA (figura 1).

La porosidad del suelo fue de 43.94%, la cual corresponde a un suelo con alto contenido de arena y limos (Freeze y Cherry, 1979) y a un suelo de textura de migajón arenoso (Aguilera, 1989). La arena sílice presentó una porosidad de 38%, y esta porosidad permite almacenar oxígeno, el flujo de agua y el movimiento de gases en el medio. La arena sílice no presentó materia orgánica, por lo cual no hay interferencias en la oxidación del diesel en este medio reactivo (tabla 6.1).

El suelo de tipo migajón arenoso con densidad aparente de 1.49 g/mL corresponde a suelos no consolidados, que tienen espacios porosos suficientes para el crecimiento de diversos microorganismos y se tiene que para este tipo de suelo este dentro de la distribución de espacios porosos con 55% de sólidos y 9.3% de bacterias (Juma, 1998 y Zegarra, 2000).

El pH obtenido para el SoA fue de 7.35, el cual está dentro del intervalo de pH óptimo para el crecimiento de microorganismos entre 6.0 y 8.0 (Pelczar, 1982). El pH del suelo sirvió para amortiguar el pH de la mezcla de agua y diesel que se presentó al momento de adicionar el afluente en las columnas (pH entre 5.8 a 6.2). Lo anterior no permitió ajustar el pH para las corridas en el sistema por lotes y en columnas intermitentes (tabla 6.1).

La capacidad de campo (tabla 6.1) se presentó en un 21.75%, la cual está dentro de los valores que no afectan el crecimiento de microorganismos, ya que a valores cercanos o menores al 10% las fuerzas osmóticas y matriciales del suelo reducen la biodisponibilidad de agua y la actividad metabólica se convierte en marginal (Bossert y Bartha, 1984). A porcentajes cercanos o mayores al 100% se limita la transferencia de gases a la matriz del suelo para la biodegradación aerobia de los hidrocarburos debido a que los espacios vacíos del suelo se encuentran totalmente ocupados por agua (Frankerberger, 1992). Ajustando la humedad se puede generar un intervalo de humedad aceptable para el proceso de biodegradación entre 40 a 80% de la capacidad de campo (Baker y Herson, 1994).

La conductividad eléctrica permiten conocer el equilibrio cualitativo de sales en el suelo y el contenido por el SoA no presentó problemas de salinidad ya que está por debajo de 1000 $\mu\text{S}/\text{m}$, por lo que los efectos sobre los cultivos y microorganismos no son significativos de acuerdo a la clasificación de Janzen (1993).

La caracterización del suelo agrícola permitió inferir en la capacidad de éste para desarrollar el proceso de biodegradación en el empaque de columnas, el cual presentó una adecuada densidad bacteriana y un exceso de fósforo, aunque se limite por el contenido de nitrógeno el cual se puede agregar para ajustar a lo requerido por los microorganismos del suelo.

6.2. Experimentación por lotes

La biodegradación se ha observado en varios estudios donde se han logrado remociones arriba de 80% de diesel en diferentes condiciones (Muller-Markgraf, 1995; Jackson, 1990). Para lograr estimular el metabolismo de los microorganismos se aplicaron dos macronutrientes -nitrógeno y fósforo- los cuales se han reportado como esenciales para los procesos de biodegradación de hidrocarburos. Se agregaron al proceso por el desbalance de nutrientes que provocan los hidrocarburos con la contribución de carbono al suelo (Leahy y Colwell, 1990). Se ha reportado el incremento en la remoción de hidrocarburos con la adición de nitrógeno y fósforo al proceso en diversas relaciones (Baker y Herson, 1994; McCarty, 1988).

Biodegradación

Se obtuvo la biodegradación de diesel en el suelo agrícola a nivel de microcosmos. Se utilizaron viales de color ambar de 40 mL. El estudio se realizó con la adición de nitrógeno en forma de urea y peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno. La temperatura de los experimentos fue la ambiental (18°C). El proceso se llevó a cabo en dos corridas con dos concentraciones diferentes y siempre con la misma cantidad controlada de suelo. Las pruebas se realizaron en el Laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM, Coordinación de Ingeniería Ambiental. Diariamente se tomaron muestras por triplicado y se analizaron en el cromatógrafo de gases.

Se utilizó el diesel por ser una mezcla de hidrocarburos que debido a su relativa baja volatilidad permite aplicarlo a los estudios de biodegradación (Jackson, 1990; Márquez-Rocha et al., 2001), además porque no se ha removido diesel contenido en agua con un suelo agrícola en barreras reactivas permeables. Los resultados del proceso de biodegradación se obtuvieron de dos corridas planeadas con dos concentraciones diferentes de diesel, 31481 y 39870 mg/L, para conocer la influencia de la concentración en la remoción de diesel en agua. Las dos corridas se realizaron a diferentes tiempos. Cada corrida se llevó a cabo con adición de nitrógeno y sin él. No se adicionó fósforo al proceso porque el suelo ya contenía una concentración por arriba de la relación C:N:P (100:15:1 respectivamente).

En la adición de nitrógeno se descartaron los compuestos que podrían servir como aceptores de electrones (NO_3^- , SO_4^{2-}). Se seleccionó la urea al 46% por ser un compuesto muy soluble en agua, cristizable, inodoro, incoloro y disponible en el mercado. La adición de la urea se realizó con cinco pulsos durante el día (cada 1.5 horas) para evitar la toxicidad en los microorganismos, ya que la concentración del diesel es alta y lo requerido por los microorganismos por día es una concentración considerable. El suministro del N por pulsos se debe a los reportes existentes de toxicidad generada por la adición de nutrientes de un sólo golpe a las altas concentraciones de hidrocarburos como se ha observado en varios estudios donde se han considerado altas concentraciones a partir de 10000 mg/L (Jackson, 1990; Atlas y Bartha, 1998).

Los resultados obtenidos para la corrida 1 se presentan en la tabla 6.3, con una concentración inicial de 31481 mg/L, con adición de nitrógeno (CAN) y sin la adición de nitrógeno (SAN), muestran la disminución de la concentración de diesel durante los 18 días del proceso.

Corrida 1: En esta etapa se aplicó CAN y H₂O₂ (2.5. mL) como fuente de oxígeno al SoA y SAN + H₂O₂. La concentración inicial de diesel fue de 31,481 mg/L. A temperatura ambiente sin controlar. Se tomaron muestras por triplicado durante 18 días.

Tabla 6.3

Concentraciones remanentes en la biodegradación de diesel por microorganismo de un SoA, corrida 1.

| Tiempo (d) | CAN | | SAN | |
|------------|----------|------|----------|------|
| | C (mg/L) | C/Co | C (mg/L) | C/Co |
| 1 | 31,481 | 1 | 31,481 | 1 |
| 2 | 30,326 | 0.96 | 28,789 | 0.91 |
| 3 | 29,013 | 0.92 | 27,715 | 0.88 |
| 4 | 27,699 | 0.88 | 26,641 | 0.85 |
| 5 | 27,386 | 0.87 | 25,566 | 0.81 |
| 6 | 25,072 | 0.80 | 24,492 | 0.78 |
| 7 | 23,759 | 0.75 | 23,418 | 0.74 |
| 8 | 22,446 | 0.71 | 22,344 | 0.71 |
| 9 | 23,878 | 0.76 | 19,391 | 0.62 |
| 10 | 19,819 | 0.63 | 17,849 | 0.57 |
| 11 | 19,175 | 0.61 | 17,973 | 0.57 |
| 12 | 12,100 | 0.38 | 13,757 | 0.44 |
| 13 | 15,891 | 0.50 | 15,769 | 0.50 |
| 14 | 13,145 | 0.42 | 16,254 | 0.52 |
| 15 | 12,607 | 0.40 | 13,566 | 0.43 |
| 16 | 10,139 | 0.32 | 14,610 | 0.46 |
| 17 | 12,602 | 0.40 | 11,603 | 0.37 |
| 18 | 9,322 | 0.30 | 10,528 | 0.33 |

d: días; CAN: con adición de nitrógeno; SAN: sin adición de nitrógeno; C: concentración remanente; C₀: concentración inicial de diesel (31,480 mg/L).

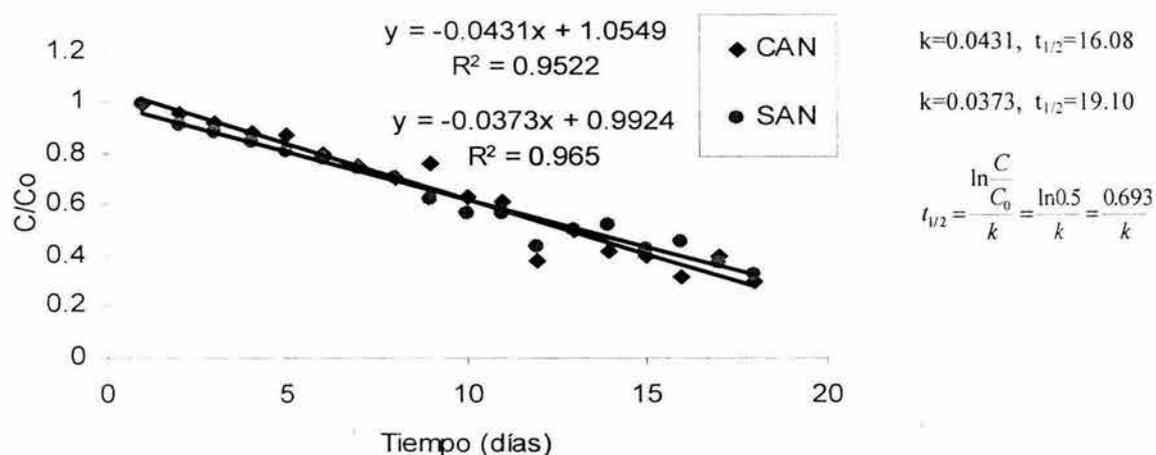


Figura 6.2. Cinéticas de biodegradación para la corrida 1 con y sin adición de nitrógeno (CAN y SAN). k es la velocidad de reacción y t_{1/2} es el tiempo de vida media. A condiciones ambientales.

La tabla 6.3 y la figura 6.2 presentan el cambio que va teniendo el diesel en el suelo agrícola durante los 18 días del estudio. Las curvas con adición de nitrógeno (CAN) y sin adición de nitrógeno (SAN) muestran un comportamiento similar, donde se puede observar la disminución en la relación, C/C_0 , y a partir del día 12 se ve una remoción más estable, ya que hasta este día se suministró N y peróxido de hidrógeno para CAN y H_2O_2 para SAN. Se aplicó el N y el H_2O_2 por pulsos para evitar la toxicidad que puedan proporcionar a los microorganismos del SoA. Se tiene documentado que para concentraciones altas de contaminantes se recomienda no suministrar todos los nutrientes al mismo tiempo (Müller-Markgraf, 1995) y el H_2O_2 por su toxicidad se adicionó por pulsos (Pardieck, 1992; Fiorenza et al., 1997).

Corrida 2: Es esta etapa se aplicó una corrida CAN y H_2O_2 (2.5 mL) como fuente de oxígeno al SoA y SAN + H_2O_2 . La concentración inicial de diesel fue de 39,870 mg/L. A temperatura ambiente sin controlar. Se tomaron muestras por triplicado durante 18 días.

Tabla 6.4

Concentraciones remanentes en la biodegradación de diesel por microorganismo de un SoA, corrida 2.

| Tiempo (d) | CAN | | SAN | |
|------------|----------|------|----------|------|
| | C (mg/L) | C/Co | C (mg/L) | C/Co |
| 1 | 39,870 | 1 | 39,870 | 1 |
| 2 | 39,802 | 0.99 | 39,720 | 0.99 |
| 3 | 39,527 | 0.99 | 39,531 | 0.99 |
| 4 | 39,390 | 0.98 | 39,390 | 0.99 |
| 5 | 38,802 | 0.97 | 39,331 | 0.98 |
| 6 | 38,215 | 0.96 | 39,261 | 0.98 |
| 7 | 37,627 | 0.94 | 38,680 | 0.97 |
| 8 | 37,040 | 0.93 | 38,099 | 0.96 |
| 9 | 36,994 | 0.93 | 37,518 | 0.94 |
| 10 | 36,883 | 0.93 | 36,936 | 0.93 |
| 11 | 36,212 | 0.91 | 36,355 | 0.91 |
| 12 | 35,541 | 0.89 | 35,774 | 0.90 |
| 13 | 33,660 | 0.84 | 35,193 | 0.88 |
| 14 | 34,304 | 0.86 | 34,611 | 0.87 |
| 15 | 32,857 | 0.82 | 34,030 | 0.85 |
| 16 | 32,219 | 0.81 | 33,449 | 0.84 |
| 17 | 30,715 | 0.77 | 32,868 | 0.82 |
| 18 | 29,978 | 0.75 | 32,287 | 0.81 |

d: días; CAN: con adición de nitrógeno; SAN: sin adición de nitrógeno; C: concentración remanente; C_0 : concentración inicial de diesel (39,870 mg/L).

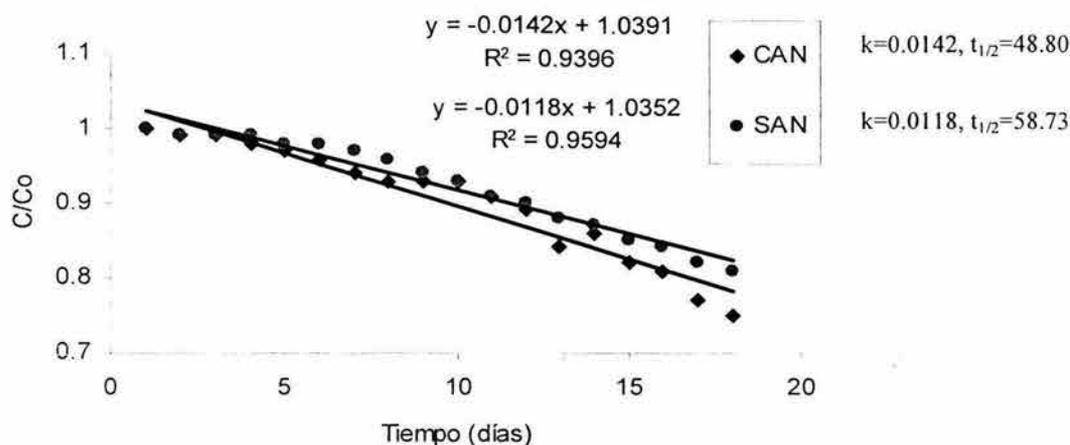


Figura 6.3. Cinéticas de biodegradación para la corrida 2 con y sin adición de nitrógeno (CAN y SAN). k es la velocidad de reacción y $t_{1/2}$ es el tiempo de vida media. A condiciones ambientales.

Para la segunda corrida (tabla 6.4 y figura 6.3) se aplicó una concentración mayor, 39,870 mg/L, se pudo observar una menor remoción de diesel ya que la relación C/C_0 al final del estudio es mayor que para la primera corrida. Se presentó la influencia de la concentración del hidrocarburo en el proceso de biodegradación y en la velocidad de reacción obtenida. La influencia de la concentración en la biodegradación de hidrocarburos se ha documentado por algunos autores por estar cerca al umbral de la inhibición para los microorganismos del suelo (Leahy y Colwell, 1990; Zegarra, 2000) o también puede ser por la acumulación de productos intermedios generados en el proceso hasta niveles tóxicos (Frankenberger, 1992). Otros autores sugieren que puede ser como consecuencia de la reducción de la biodisponibilidad de oxígeno (Brown et al., 1983). Se reportan niveles de concentración de hidrocarburos por debajo de los cuales la biodegradación es significativa entre 7,000 a 100,000 mg/kg (Jackson, 1990) y para tener inhibición arriba de 100,000 mg/kg (Atlas y Bartha, 1998). La aplicación del N y del H_2O_2 para la segunda corrida se realizó de igual forma que para la primera corrida.

Las corridas 1 y 2 muestran que a partir del día 12 el proceso se hace más lento, lo que permite concluir que es mejor para la estimulación del metabolismo microbiano y el aumento de la remoción, suministrar los nutrientes y la fuente de oxígeno durante todo el tiempo del estudio (se puede observar en la figura 6.4). Lo anterior podría, lograr una mayor remoción, ya que a los 12 días en la corrida 1 se había removido un 50% aproximadamente y en la segunda corrida una remoción cercana al 15%, de acuerdo a lo observado en las figuras 6.2 y 6.3.

La tabla 6.5 presenta los parámetros de biodegradación obtenidos de los procesos, donde se permitió calcular la tasa de biodegradación, tiempo de vida media; porcentaje de masa removida, número de tiempos de vidas medias y tiempo de residencia.

Tabla 6.5

Comparación de la velocidad, tiempo de vida media, porcentaje de masa removida y número de tiempos de vida media para la biodegradación de diesel en las tres corridas.

| No. Corrida | C _o (mg/L) | Porcentaje Degradado | k (d ⁻¹) | t _{1/2} (d) | Y ² | %MR | N _{1/2} | t _h (d) |
|-------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|-------|------------------|--------------------|
| CAN | | | | | | | | |
| 1 | 31,480.7 | 70.4 | 0.0431 | 16.08 | 0.952 | 70.39 | 1.76 | 28.24 |
| 2 | 39,870.4 | 24.8 | 0.0142 | 48.80 | 0.940 | 24.81 | 0.41 | 20.08 |
| SAN | | | | | | | | |
| 1 | 31,480.7 | 66.6 | 0.0363 | 19.10 | 0.961 | 66.53 | 1.58 | 30.17 |
| 2 | 39,870.4 | 19.0 | 0.0118 | 58.73 | 0.959 | 19.02 | 0.30 | 17.88 |

C_o: Concentración inicial de diesel; k: tasa de biodegradación, obtenida de graficar el tiempo v.s. C/C_o para las tres corridas; t_{1/2}: tiempo de vida media; Y: coeficiente de correlación de las graficas de tiempo v.s. C/C_o en las tres corridas; d: días; CAN: con adición de nitrógeno; SAN: sin adición de nitrógeno; %MR: porcentaje de masa removida; N_{1/2}: número de tiempos de vidas medias gastadas para lograr la concentración de interés; t_h: tiempo de residencia.

Se observan diferencias entre las constantes cinética, k, y el tiempo de vida media, t_{1/2}. Los valores de k y el t_{1/2} son mayores en el proceso donde se agregó nitrógeno. La misma tendencia se presenta para la corrida 2 (tablas 6.5). El proceso de biodegradación CAN presentó una mejor remoción del diesel; igual se observó en las velocidades de reacción, k, que fueron más altas para CAN. Los tiempos de vida media, t_{1/2}, fueron más bajos para los procesos CAN. Las cinéticas de biodegradación se ajustaron a la cinética de primer orden, la cual permitió determinar el valor de k.

Así mismo se presenta la comparación entre los parámetros obtenidos de las corridas de biodegradación por lotes. Se observa la diferencia entre las velocidades, donde el proceso con adición de nitrógeno presentó una mayor velocidad (20% en la primera concentración y 17% para la segunda concentración). La adición de nitrógeno se ha reportado como estimulador del metabolismo bacteriano y lograr una mejor biodegradación (Müller-Markgraf, 1995; Márquez-Rocha et al., 2001). La tabla 6.5 se muestra la diferencia entre las dos corridas y las dos concentraciones. La concentración de diesel (40,000 mg/L) más alta se recomienda como umbral inhibitorio de los microorganismos, y se pudo observar una diferencia menor entre las dos velocidades, sin embargo es mayor a la que se le adicionó nitrógeno. La similitud entre las dos velocidades puede ser por la inhibición a la concentración comentada anteriormente o a los posibles compuestos intermedios generados en el proceso (Frankenberger, 1992).

Los coeficientes de determinación son superiores al 94%, lo que puede inferirse como el buen ajuste de los datos experimentales a la recta lineal, siendo consecuente con la reacción de primer orden determinada para los datos experimentales que se ajustaron a una recta lineal con el método diferencial (Anexo A.2).

El porcentaje de remoción de masa (%MR) obtenido a partir de la ecuación 4.8, donde se relaciona el tiempo de residencia hidráulico y la constante de velocidad de biodegradación, presentó un comportamiento acorde al porcentaje degradado, lo cual indica que la ecuación

cumple con la masa removida calculada a partir de los parámetros generados por la reacción de primer orden, $C=C_0e^{-kt}$ (Fiorenza et al., 2000).

Para los procesos operados con CAN se apreció un requerimiento menor de tiempo para remover el diesel, se triplica el tiempo de vida media con el aumento de la concentración de diesel. Para los procesos operados con SAN el comportamiento es similar y con el aumento de la concentración de diesel se triplica el tiempo de vida media. El proceso corrido con SAN requiere mayor tiempo para la remoción en comparación con el proceso al cual se le aplicó nitrógeno (CAN). Las dos corridas muestran que a mayor concentración mayor tiempo para lograr la biodegradación.

El número de tiempo de vidas medias ($N_{1/2}$) provee cuantos tiempos de vidas medias ($t_{1/2}$) se requieren para lograr una concentración de interés. El $N_{1/2}$ se calcula con la ecuación 4.1 y relaciona el t_h y el tiempo de vida media. El $N_{1/2}$ obtenidos muestra cuantas vidas medias se gastaron en llegar a la concentración final del estudio. Se observó que hay mayores $N_{1/2}$ para la concentración de la primera corrida en los dos procesos con CAN y SAN. Similarmente se pudo observar un comportamiento similar para la segunda corrida. Las $N_{1/2}$ fueron mayores para el proceso con adición de nitrógeno, lo cual muestra la influencia de los nutrientes. También se muestra que con el incremento de la concentración el $N_{1/2}$ es menor en las dos corridas lo cual puede estar ligado a la inhibición por la concentración y a los compuestos intermedios que se pueden formar una alta concentración del hidrocarburo como se ha sugerido en otros estudios (Jackson, 1990; Frankenberger, 1992). Los tiempos de residencia calculados permiten inferir que por lo complejo del diesel se requieren varios días para lograr una remoción por arriba del 90%.

El planteamiento anterior donde se sugiere que la disminución en la biodegradación del diesel se debe a la influencia de la alta concentración del hidrocarburo y los compuestos intermedios que se generan pueden ser tóxicos a los microorganismos. Igualmente se puede observar que el proceso al cual se le suministró nitrógeno requiere menos tiempo para lograr la remoción como se puede apreciar en los dos procesos con CAN y SAN, siendo los procesos sin adición de nitrógeno los que necesitan mayor tiempo para degradar y reportan un porcentaje de remoción menor.

Crecimiento bacteriano

El crecimiento se determinó con la técnica de cuenta en placa de la biomasa en el suelo agrícola inalterado se comparó con la biomasa del suelo durante el proceso de biodegradación del diesel y el crecimiento se calculó como unidades formadoras de colonias por gramos de suelo, UFC/g. El estudio se realizó durante 18 días y cada día se cultivaron tres placas. Las UFC/g de la figura 6.4 representan una cinética de crecimiento tipo Monod (Márquez-Rocha et al. 2001; Cookson, 1995). La tabla 6.6 presenta los promedios de la tasa de crecimiento bacterial y se puede observar el aumento en la densidad bacterial durante el estudio.

El crecimiento se incrementa desde el inicio hasta los días 12 y 13, lo cual sugiere como se presentó en las cinéticas de biodegradación (figuras 6.2 y 6.3) que el proceso se hace más lento a partir del día 12, ya que se suministraron desde el día 1 al hasta el día 12 el nitrógeno y el H_2O_2 requerido por los microorganismos del SoA. La figura 6.4. muestra ampliamente lo descrito anteriormente, donde se puede observar un máximo de crecimiento y luego la disminución lenta

del crecimiento. Se presentó una figura típica de los procesos de biodegradación (Cookson, 1995). La tasa de crecimiento bacterial muestra como fue creciendo paulatinamente la biomasa del suelo al estar en contacto con una fuente de carbono, oxígeno y nutrientes.

Para las dos concentraciones aplicadas para estudiar la biodegradación del diesel en presencia de nutrientes, se observó que a una concentración más alta el tiempo de vida media, $t_{1/2}$ se amplía más para lograr la biodegradación y la velocidad disminuye en una tercera parte (tabla 6.5), lo anterior se da por la posible influencia de la concentración en la remoción de diesel, siendo consecuente con lo reportado en otros estudios (Márquez-Rocha et al., 2001; Yang et al., 2000). Las k determinadas con CAN (0.0142 a 0.0431d⁻¹) se relacionan con los valores propuestos por otros investigadores para la biodegradación del diesel (Jackson et al., 1994). Sin nutrientes se observó una condición similar, presentando la k y $t_{1/2}$ con igual comportamiento (tabla 6.22). Los dos métodos con nutrientes y sin ellos presentan diferencia considerable para bajas concentraciones pero a mayores concentraciones se muestra una diferencia menor como se ha observado en otros estudios (McCarty, 1988).

En la biodegradación se observó que el porcentaje del contaminante removido es menor a mayor concentración. En la segunda corrida la diferencia entre el porcentaje degradado para las muestras con nutrientes y sin ellos disminuye pero con una marcada diferencia en la k y $t_{1/2}$ (tabla 6.5). Se demostró que la biotransformación aerobia es un mecanismo adecuado para remover el diesel con el suministro de los nutrientes necesarios para la biomasa nativa del suelo y una fuente de O₂ (Fiorenza et al., 2000; McCarty, 1988; Yang et al., 2000).

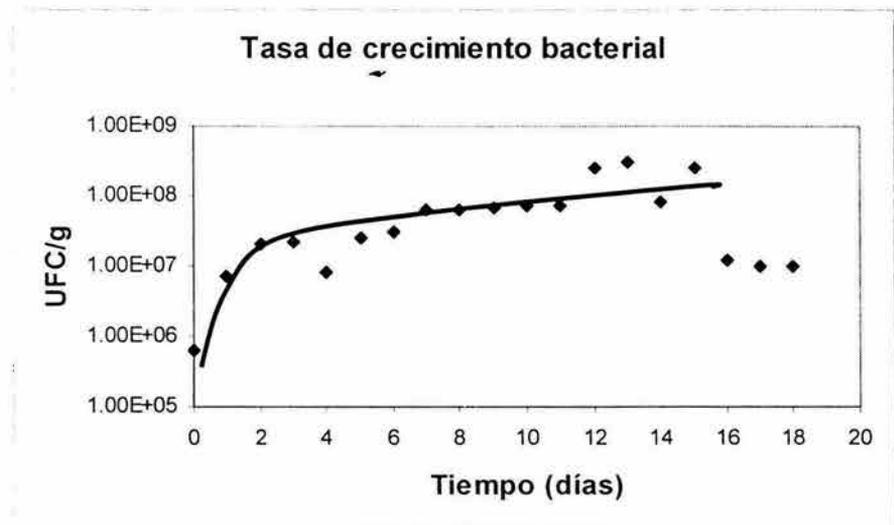
La relación C:N:P suministrada a partir de la ecuación propuesta por McCarty (1988) y la fórmula química para el diesel de Jackson (1990) presentaron consistencia con las relaciones reportadas en la literatura para C:N:P de 100:15:1 respectivamente (Burke et al., 2000; Cassidy et al., 1997; Jackson, 1992). La adición del H₂O₂ por pulsos como fuente de O₂ tuvo un comportamiento adecuado como aceptor de electrones ya que los datos obtenidos reportan la biodegradación del diesel, lo cual es consistente con los procesos propuestos como fuentes alternas y económicas de suministro de oxígeno (Fiorenza et al., 2000; Freijer, 1996; Pardieck et al., 1992).

Los tiempos de vida media obtenidos, mostraron la influencia de la concentración del hidrocarburo en la actividad bacteriana, siendo el aumento en la concentración del diesel inhibe y crea condiciones de toxicidad a los microorganismos del suelo, aproximándose al umbral de las concentraciones reportadas como inhibitorias del metabolismo bacterial para los procesos de saneamiento de suelos contaminados (Zegarra, 2000).

Tabla 6.6

Crecimiento de bacterias heterótrofas

| Tiempo (días) | UFC/g |
|---------------|----------|
| 1 | 6.40E+05 |
| 2 | 7.30E+06 |
| 3 | 2.00E+07 |
| 4 | 2.20E+07 |
| 5 | 8.00E+06 |
| 6 | 2.50E+07 |
| 7 | 3.00E+07 |
| 8 | 6.20E+07 |
| 9 | 6.40E+07 |
| 10 | 6.60E+07 |
| 11 | 7.00E+07 |
| 12 | 7.30E+07 |
| 13 | 2.53E+08 |
| 14 | 3.10E+08 |
| 15 | 8.00E+07 |
| 16 | 2.51E+08 |
| 17 | 1.20E+07 |
| 18 | 1.00E+07 |

**Figura 6.4.** Crecimiento bacteriano en el suelo agrícola con CAN corrida 1.

Análisis cualitativo de la degradación

Se llevaron a cabo los análisis cualitativos del proceso de biodegradación del diesel de producción Mexicana por bacterias de un suelo agrícola. Se estudiaron la densidad de microorganismos al final del estudio, 18 días. Se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido para observar el suelo (MEB) al primer y último día del estudio de biodegradación. La densidad bacteriana se determinó para conocer el incremento de los microorganismos del suelo al final del estudio en comparación con la densidad bacteriana inicial del suelo (6.4×10^5 UFC/g).

Densidad bacteriana

Se obtuvo una densidad bacteriana al final de los ensayos de biodegradación entre 8×10^7 a 3.2×10^8 de UFC/g con la técnica cuenta en placa. Los resultados obtenidos presentaron el crecimiento de la biomasa del suelo en el proceso de biodegradación del diesel, el cual tuvo una densidad inicial de 6.4×10^5 UFC/g. Estos resultados son consecuentes con otros estudios donde han biodegradado diesel u otros hidrocarburos y se ha comprobado el crecimiento de los microorganismos al final del proceso de biorremediación (Márquez-Rocha et al., 2001; Fernández, et al., 2000; Fischer et al., 2001). El crecimiento puede ser por el contacto que tiene las bacterias del SoA con la fuente de carbono (diesel), oxígeno y nutrientes, y agregándose estos dos últimos por pulsos. El intervalo obtenido de la densidad bacteriana (8×10^7 a 3.2×10^8 UFC/g) puede ser a lo planteado anteriormente con referencia a la influencia del nitrógeno y la fuente de oxígeno, que sólo se aplicaron desde el día 1 hasta el día 12 del estudio.

La biodegradación se verificó adicionalmente con los ensayos de cuenta total en placa de organismos heterótrofos (UFC/g) para observar el crecimiento de los microorganismos presentes en el suelo agrícola. También se obtuvo la tasa de crecimiento bacteriana (Deyta, 1999; Márquez-Rocha et al., 2001) y el análisis cualitativo del suelo antes y después del proceso de biodegradación con un estudio de SEM. Las UFC/g presentaron un aumento similar a lo reportado en otros trabajos desde 6.4×10^5 UFC/g en el suelo original hasta 8×10^7 y 3.2×10^8 de UFC/g en el SoA después del ensayo de biodegradación, los cuales son consecuentes con lo reportado en otros estudios, donde se han obtenido densidades similares a 3.2×10^8 UFC/g (Márquez-Rocha et al., 2001; Fernández et al., 2000; Fischer et al., 2001).

La densidad bacteriana obtenida, presentó la disminución de diesel y el crecimiento de la biomasa del SoA en el tiempo del estudio para la corrida 1 para CAN (figura 6.4). Las UFC/g de la figura 6.4, representa una cinética típica de crecimiento de la biodegradación tipo Monod (Márquez-Rocha et al. 2001).

Estudio de barrido con microscopio electrónico (MEB)

El MEB se realizó para comparar las características del suelo agrícola antes y después del proceso de biodegradación. Observar si cambió el SoA por la adición de peróxido de hidrógeno o permanecieron sus propiedades visuales. Se observó en el estudio el cambio en las características del suelo agrícola. La figura 6.5 se presenta la diferencia del suelo antes y después del proceso de biodegradación.

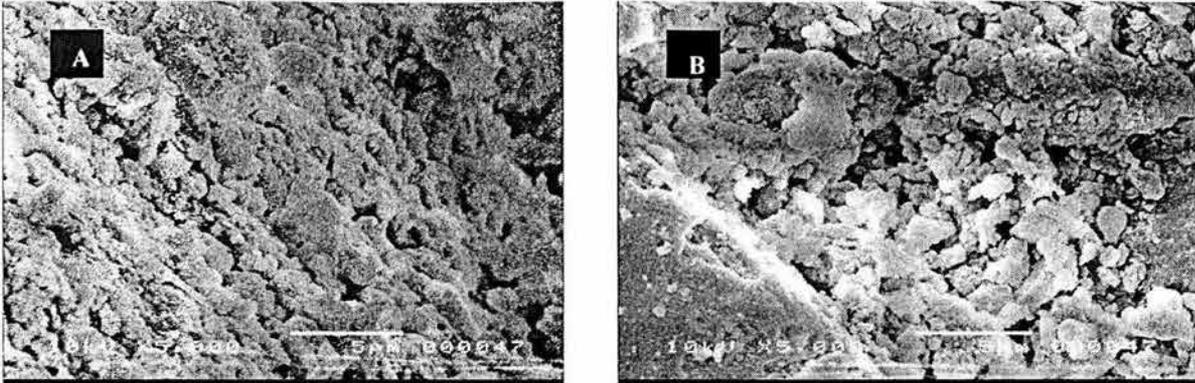


Figura 6.5. Comparación del suelo inalterado, foto A y al final del proceso de biodegradación del día 18, foto B.

Se observa en el MEB la permanencia de las características del suelo y el aumento de la biomasa del SoA. La superficie del suelo se ve de igual configuración física y de las mismas características de la película de microorganismos en el suelo agrícola. Se concluye que la adición del H_2O_2 por pulsos es la adecuada para el proceso (Pardieck et al., 1992; Fiorenza et al., 1997).

Adsorción

La adsorción del diesel en el SoA se aplicó para conocer cuánto diesel se puede atrapar y cuánto queda en solución después de la biodegradación y oxidación, y saber que concentración del hidrocarburo se removió. Se determinaron las capacidades de adsorción del diesel en el SoA y la arena sílice con los modelos de Langmuir (b) y Freundlich (K). El coeficiente K_d se obtuvo de la pendiente de recta de la isoterma de adsorción lineal (figura 6.10 y 6.11). Se tomaron muestras por triplicado y los datos obtenidos son el promedio aritmético. Para calcular K_{oc} y R se usaron las ecuaciones establecidas en el apartado 4.2.

Los resultados obtenidos del proceso de adsorción para el suelo agrícola y la arena sílice se modelaron con la ecuación de Langmuir y se compararon con el modelo de Freundlich. El modelo de Langmuir presentó un mejor ajuste de los datos obtenidos para los dos materiales. A continuación se presentan las gráficas en paralelo de cada modelo y cada material.

$$\text{Modelo de Langmuir: } \frac{1}{C_{ads}} = \frac{1}{Kb} \frac{1}{C_w} + \frac{1}{b} \quad \text{Ec. 6.4}$$

El parámetro de interés es b (mg/g) ya que determina la capacidad del suelo de adsorber el diesel.

Modelo de Freundlich: $C_s = KC_w^n$ y Linealizando: $\text{Log}C_s = \text{Log}K + n\text{Log}C_w$ Ec. 6.5

En donde K_F (mg/g) es la capacidad de adsorción y se relaciona con la capacidad del suelo para adsorber el diesel.

La determinación de la capacidad de adsorción para el suelo agrícola y la arena sílice, se obtuvo con el modelo de Langmuir, el cual presentó un mejor ajuste a los datos experimentales que el modelo de Freundlich, a pesar que los coeficientes de determinación estadísticos (R^2) son similares. La ecuación de Langmuir determinó la capacidad de adsorción con el intercepto a la ordenada (b). Para el modelo de Freundlich se obtuvo la capacidad de adsorción con el intercepto a la ordenada (K_F) dada en mgdiesel/gsuelo.

Suelo agrícola

Tabla 6.7
Resultados del proceso de adsorción de diesel en SoA ajustados al modelo de Langmuir

| C_o (mg/L) | C_w (mg/L) | C_{ads} (mg/g) | $1/C_{ads}$ | $1/C_w$ |
|-----------------|-----------------|---------------------|-------------|-----------|
| 5,753 | 4,551 | 1.802 | 0.5549 | 21.97E-05 |
| 10,124 | 7,734 | 3.585 | 0.2789 | 12.93E-05 |
| 19,330 | 13,764 | 8.348 | 0.1198 | 7.26E-05 |
| 30,664 | 20,111 | 15.830 | 0.0632 | 4.97E-05 |
| 36,548 | 24,948 | 17.401 | 0.0575 | 4.01E-05 |

C_o : Concentración inicial de diesel; C_w : Concentración de diesel en el equilibrio; C_{ads} : Concentración adsorbida de diesel. Se colocaron 20 gramos de suelo agrícola y un volumen de 30 mL de pentano.

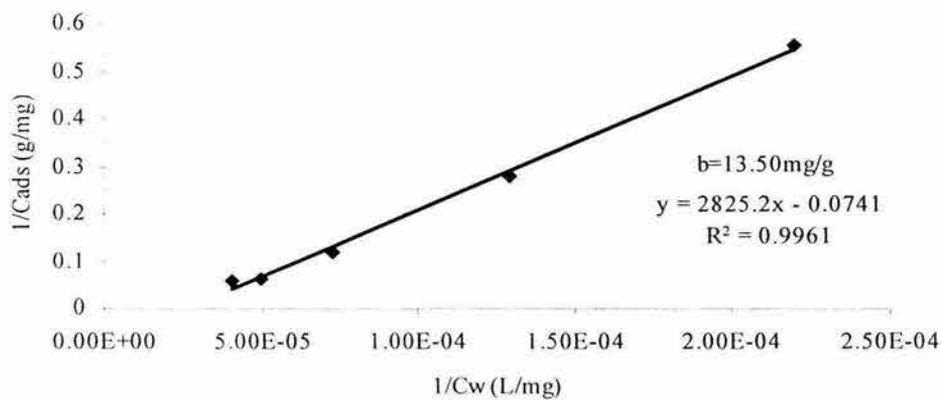


Figura 6.6. Determinación de b para diesel en suelo agrícola con el modelo de Langmuir. b representa la capacidad de adsorción de diesel en el SoA.

Tabla 6.8

Resultados del proceso de adsorción de diesel en SoA ajustados al modelo de Freundlich

| C_o (mg/L) | C_w (mg/L) | C_s (mg/g) | $\log C_s$ | $\log C_w$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| 5,754 | 4,552 | 1.802 | 0.25575479 | 3.65819653 |
| 10,124 | 7,734 | 3.585 | 0.55448916 | 3.88840978 |
| 19,330 | 13,765 | 8.348 | 0.92158244 | 4.13877527 |
| 30,665 | 20,111 | 15.83 | 1.19948091 | 4.30344166 |
| 36,548 | 24,948 | 17.401 | 1.24057421 | 4.39703608 |

C_o : Concentración inicial de diesel; C_w : Concentración de diesel en el equilibrio; C_{ads} : Concentración adsorbida de diesel. Se colocaron 20 gramos de suelo agrícola y un volumen de 30 mL de pentano.

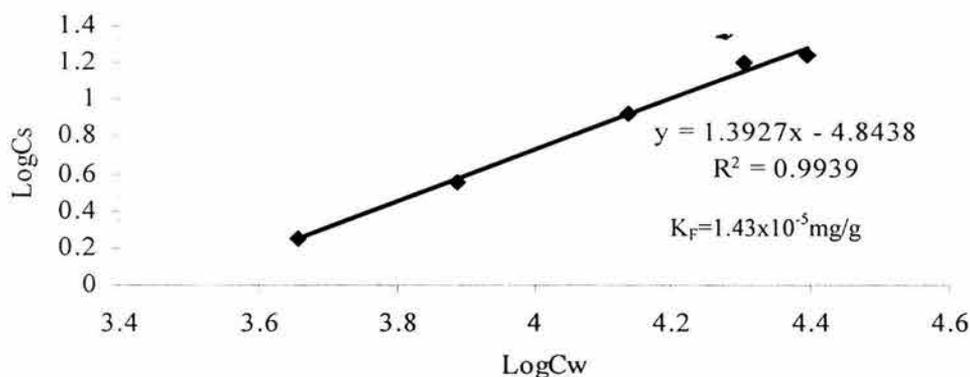


Figura 6.7. Determinación de K_F para diesel en suelo agrícola con el modelo de Freundlich. K_F es la capacidad de adsorción del diesel en el SoA.

Arena sílice

Tabla 6.9

Resultados del proceso de adsorción de diesel en arena sílice con el modelo de Langmuir

| C_o (mg/L) | C_w (mg/L) | C_{ads} (mg/g) | $1/C_{ads}$ | $1/C_w$ |
|-----------------|-----------------|---------------------|-------------|------------|
| 5,319 | 4,613 | 1.059 | 0.94428706 | 0.00021678 |
| 9,856 | 7,717 | 3.209 | 0.31162356 | 0.00012959 |
| 17,598 | 12,385 | 7.819 | 0.12789359 | 8.0741E-05 |
| 26,158 | 18,753 | 11.108 | 0.09002521 | 5.3324E-05 |
| 36,014 | 28,574 | 11.159 | 0.08961376 | 3.4997E-05 |

C_o : Concentración inicial de diesel; C_w : Concentración de diesel en el equilibrio; C_{ads} : Concentración adsorbida de diesel. Se colocaron 20 gramos de arena sílice y un volumen de 30 mL de pentano.

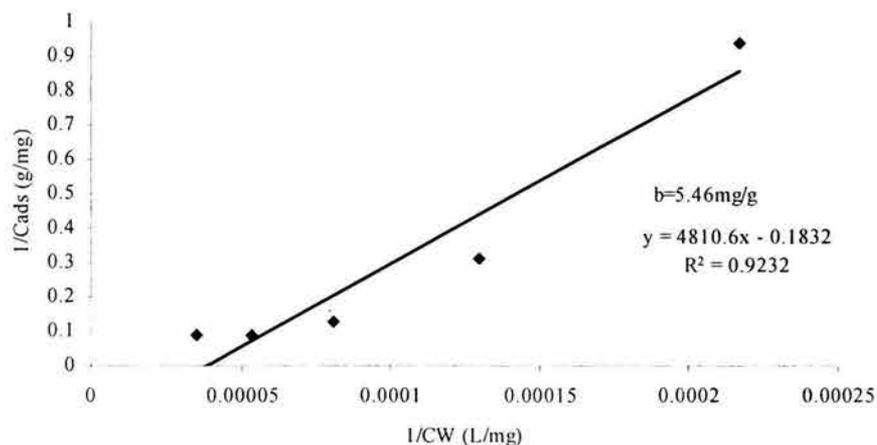


Figura 6.8. Determinación de b para diesel en arena sílice con el modelo de Langmuir. b representa la capacidad de adsorción de diesel en el SoA.

Tabla 6.10

Resultados del proceso de adsorción de diesel en arena sílice con el modelo de Freundlich

| C_o (mg/L) | C_w (mg/L) | C_s (mg/g) | $\log C_s$ | $\log C_w$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| 5,319 | 4,613 | 1.059 | 0.02489596 | 3.66397875 |
| 9,856 | 7,717 | 3.209 | 0.50636972 | 3.88743612 |
| 17,598 | 12,385 | 7.819 | 0.89315121 | 4.09290653 |
| 26,158 | 18,753 | 11.108 | 1.04563587 | 4.27307515 |
| 36,014 | 28,574 | 11.159 | 1.04762528 | 4.45597074 |

C_o : Concentración inicial de diesel; C_w : Concentración de diesel en el equilibrio; C_{ads} : Concentración adsorbida de diesel. Se colocaron 20 gramos de arena sílice y un volumen de 30 mL de pentano.

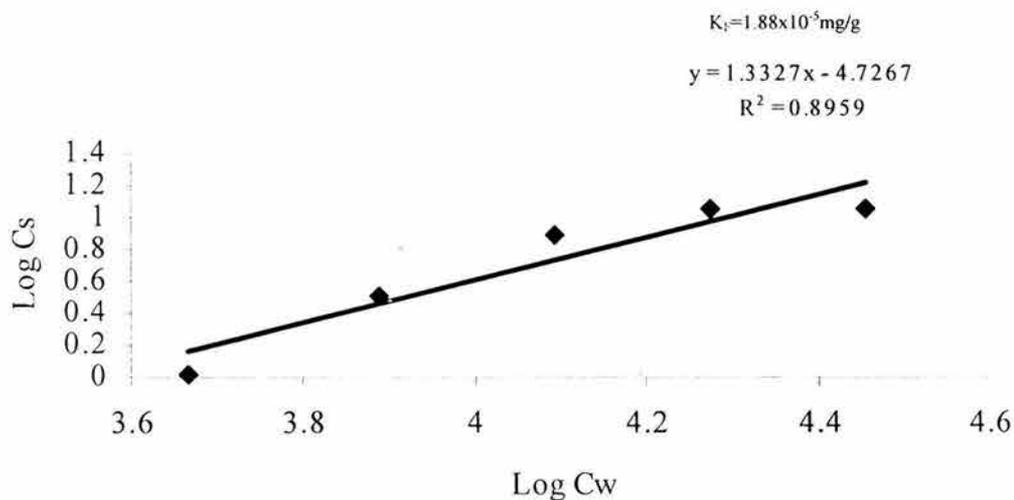


Figura 6.9. Determinación de K_F para diesel en arena sílice con el modelo de Freundlich. K_F es la capacidad de adsorción del diesel en el SoA.

Tabla 6.11

Capacidad de adsorción obtenida para diesel en el SoA y arena sílice

| Material | b (mg diesel/g) |
|-------------------|-----------------------|
| Langmuir | |
| SoA | 13.50 |
| Arena sílice | 5.46 |
| Freundlich | |
| SoA | K (mg diesel/g) |
| | 1.43×10^{-5} |
| Arena sílice | 1.88×10^{-5} |

b: Capacidad de adsorción del SoA y de la arena sílice con el modelo de Langmuir. K: Capacidad de adsorción del SoA y de la arena sílice con el modelo de Freundlich.

Con los dos modelos el SoA presentó un ajuste muy aceptable cerca de la unidad, lo cual puede ser por la materia orgánica del suelo. Se ha documentado que en suelos con materia orgánica, los hidrocarburos hidrofóbicos tienden a permanecer en la fase sólida y no en la fase líquida, lo cual se llama una distribución orgánica/orgánica (Karickhoff et al., 1979; Schwarzenbach et al., 1993). Para la arena sílice que no presentó contenido de materia orgánica, los dos modelos muestran un comportamiento similar al estudiar las curvas de las figuras 6.8 y 6.9, donde se observa inicialmente la adsorción del diesel en la arena, luego se va incrementando y se llega a un máximo, finalmente se va dando una desorción del diesel. Este fenómeno no permite que las rectas presenten un ajuste como en el SoA. A pesar que el modelo de Freundlich linealizó los datos experimentales con la función logaritmo aplicada no logra tener los puntos sobre la línea trazada. El modelo de Langmuir sin función logaritmo reportó un coeficiente de determinación mayor que el modelo de Freundlich, aunque no se alejan demasiado. El modelo de Langmuir presentó un mejor ajuste a los datos experimentales como se ha reportado por algunos estudios (Sontheimer et al., 1988).

Determinación del coeficiente de distribución, K_d

El K_d se determinó a partir de la isoterma lineal que relaciona la masa en la fase sólida (C_s) y la masa en la fase de equilibrio (C_w), $K_d=C_s/C_w$. Se llama lineal por que determina una línea recta y es una constante empírica y no una constante termodinámica. Algunos autores determinan K_d a partir de la ecuación de Freundlich, cuando el exponente, n, es igual a 1 a bajas concentraciones (Deutsch, 1997). El K_d refleja en cualquier momento la distribución del diesel entre la fase sólida y en solución.

Suelo agrícola

Tabla 6.12
Resultados de adsorción de diesel en el suelo

| Cs (mg/g) | Cw (mg/L) |
|-----------|-----------|
| 0.00 | 0.00 |
| 1.802 | 4,552 |
| 3.585 | 7,734 |
| 8.348 | 13,765 |
| 15.83 | 20,111 |
| 17.401 | 24,948 |

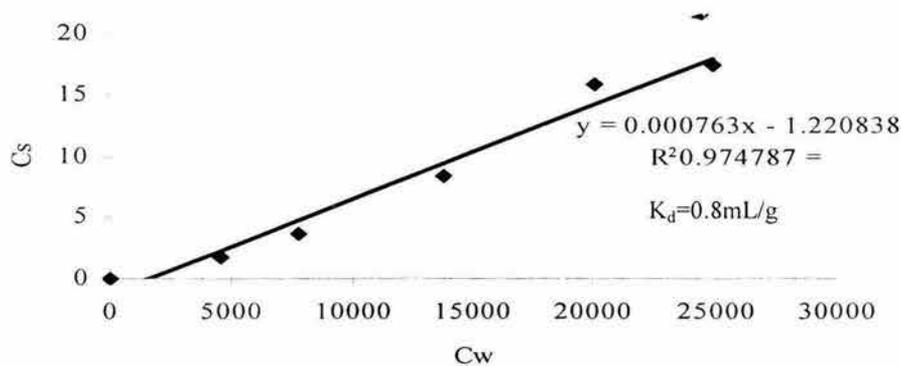


Figura 6.10. Determinación de K_d para el suelo agrícola. La K_d representa la distribución entre la concentración de interés en el sólido y la concentración en solución.

Arena sílice

Tabla 6.13
Resultados de adsorción de diesel en la arena

| Cs (mg/g) | Cw (mg/L) |
|-----------|-----------|
| 0.00 | 0.00 |
| 1.059 | 4,613 |
| 3.209 | 7,717 |
| 7.819 | 12,385 |
| 11.108 | 18,753 |
| 11.159 | 28,574 |

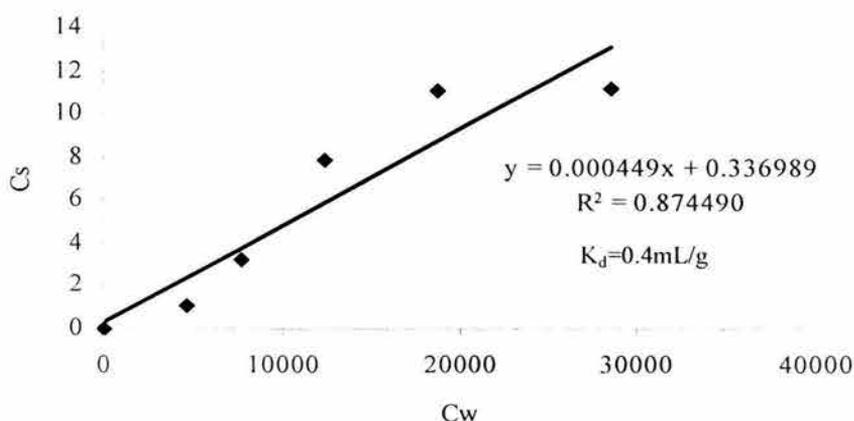


Figura 6.11. Determinación de K_d para la arena sílice. Determinación de K_d para el suelo agrícola. La K_d representa la distribución entre la concentración de interés en el sólido y la concentración en solución.

El coeficiente de distribución se determinó para el suelo agrícola y para la arena sílice. El SoA obtuvo un K_d de 0.80 mL/g y la arena sílice de 0.45 mL/g (tabla 6.14). Los dos materiales presentaron porcentajes de porosidad similares, 44% para el suelo agrícola y 38% para la arena sílice, pero su coeficiente de distribución no es similar y el K_d de SoA duplica al coeficiente de distribución del diesel en la As. La mayor distribución (K_d) del diesel en el SoA puede ser por el contenido de materia orgánica, ya que la arena no presentó materia orgánica. Lo anterior es consecuente con lo reportado por otros autores donde se plantea que a mayor contenido de materia orgánica por el suelo ($f_{oc}=1.49\%$ para el suelo agrícola y 0.00% para la arena sílice) mayor distribución del compuesto orgánico (Schwarzenbach et al., 1993). Lo anterior también se presentó en la adsorción donde el diesel casi triplicó la capacidad de adsorción en el suelo agrícola con respecto a lo calculado para la arena sílice.

Tabla 6.14

Determinación de los coeficientes de sorción

| Material | Parámetro | | |
|-----------------|--------------|-----------------|------|
| | K_d (mL/g) | K_{oc} (mL/g) | R |
| Suelos agrícola | 0.76 | 56.98 | 3.69 |
| Arena sílice | 0.45 | 0.00 | 2.73 |

K_d : Coeficiente de distribución para diesel en el SoA; K_{oc} : coeficiente de sorción del SoA; R: factor de retardo para diesel en el SoA, 3.69 veces más lento que el agua, y de 2.73 en la arena sílice.

El coeficiente de sorción de carbono orgánico (K_{oc}) reflejó lo expuesto anteriormente, ya que este coeficiente presenta el grado de relación para el cual el contaminante se distribuye entre la fase sólida y la fase en solución. El K_{oc} simboliza la tendencia del contaminante para ser adsorbido por el SoA en función de su contenido de carbono orgánico. El K_{oc} se obtiene de la relación entre el coeficiente de distribución y la fracción de carbono orgánico, K_d/f_{oc} , $K_{oc}=K_d/f_{oc}$ (Deutsch, 1997; Schnoor, 1996). El SoA presentó un K_{oc} de 56.98 mL/g y de cero en la arena sílice ya que carece de materia orgánica, infiriendo que los compuestos hidrofóbicos prefieren estar asociados

con los compuestos orgánicos del suelo que estar disueltos en el agua (Schwarzenbach et al., 1993).

El factor de retardo, R , se determinó con la ecuación propuesta por Freeze y Cherry (1979) $R = 1 + K_d \rho_b / \eta$, la cual relaciona al coeficiente de distribución con la porosidad del suelo y su densidad. Como se esperaba el R para el SoA (3.69) se presentó mayor que el R para la arena sílice (2.73). Este factor es mayor en el SoA y puede ser atribuido como se planteó anteriormente, al contenido de materia orgánica presente en el suelo agrícola (como se observó la arena sílice no presentó f_{oc}). Lo anterior permite inferir que puede ser el contenido de materia orgánica lo que hace que el flujo del diesel se retrase más en un suelo con materia orgánica que en uno sin ella. En la arena sílice el retraso se debe a la porosidad y a la superficie de la arena (Schwarzenbach, 1993).

Volatilización

Se realizó el ensayo de volatilización de diesel en viales abiertos y cerrados durante ocho días. La volatilización del diesel en los ensayos realizados fue de cero, lo cual es similar a lo reportado en otros estudios (Márquez-Rocha et al., 2001) que fue menor a 5% aproximadamente de la concentración inicial. Los resultados de la volatilización del diesel presentaron una baja pérdida de éste, lo que hace concluir que el hidrocarburo no se volatilizó dentro de los reactores por lotes y se transforma por biodegradación, oxidación o se adsorbió en el SoA. La concentración de volatilización con viales cerrados fue de 50,000 mg/L y con viales abiertos fue de 15,000 mg/L de diesel. Se aplicaron dos concentraciones diferentes para observar la influencia de la concentración en la volatilización. La concentración de 50,000 mg/L para comparar con las cinéticas de biodegradación y la 15,000 mg/L para comparar con las columnas por lotes. Se pudo observar que a estas concentraciones la volatilización es mínima.

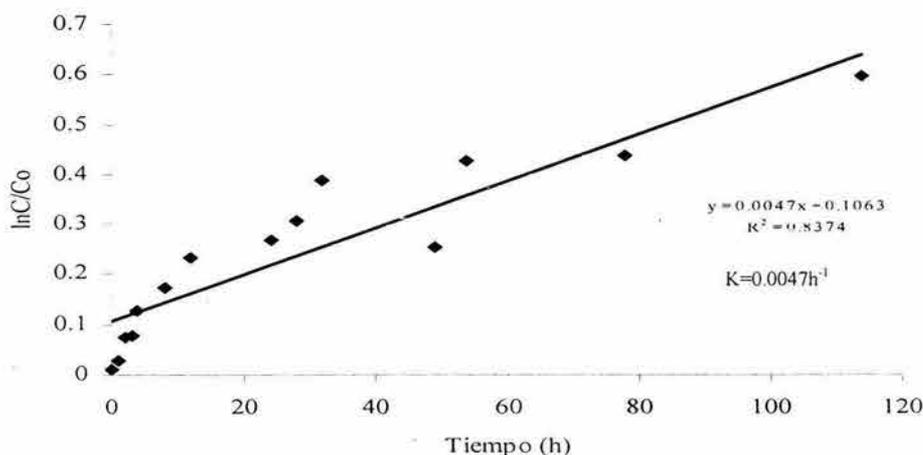
Oxidación

La oxidación se realizó para conocer el tiempo de vida media del diesel cuando se oxida con peróxido de hidrógeno, lo cual no se ha reportado en la literatura de biorremediación, y poder compararla con la velocidad obtenida en la biodegradación, para poder acoplarlas al diseño de las columnas empacadas con suelo agrícola y arena sílice. Se determinaron las cinéticas de oxidación del diesel por medio del peróxido de hidrógeno para obtener su velocidad de transformación y el avance de la reacción. La prueba de oxidación se realizó por triplicado con una concentración en cada vial de 44,000 mg/L diesel.

Tabla 6.15

Resultados de oxidación de diesel por peróxido de hidrógeno

| Tiempo (h) | C ₁ (mg/L) | C ₂ (mg/L) | C ₃ (mg/L) | C (mg/L) promedio | lnC/Co |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|------------|
| 0 | 43,472 | 45,505 | 45,336 | 44,682 | 0.01198103 |
| 1 | 40,738 | 43,368 | 44,136 | 43,459 | 0.02775405 |
| 2 | 37,408 | 42,631 | 43,575 | 41,450 | 0.07508807 |
| 3 | 38,272 | 42,297 | 43,007 | 41,303 | 0.07864127 |
| 4 | 34,212 | 41,694 | 41,489 | 39,332 | 0.12752837 |
| 8 | 29,320 | 39,760 | 41,785 | 37,599 | 0.17258637 |
| 12 | 28,298 | 35,002 | 37,942 | 35,333 | 0.23475612 |
| 24 | 34,186 | 32,380 | 33,309 | 34,165 | 0.26836287 |
| 28 | 31,921 | 31,746 | 34,359 | 32,886 | 0.3065199 |
| 32 | 28,581 | 34,942 | 30,633 | 30,320 | 0.38777728 |
| 49 | 30,150 | 29,863 | 34,359 | 34,650 | 0.2542763 |
| 54 | 28,850 | 30,061 | 28,390 | 29,126 | 0.42793395 |
| 78 | 25,930 | 24,990 | 27,679 | 28,870 | 0.43678038 |
| 114 | 24,551 | 24,990 | 24,235 | 24,612 | 0.59632881 |

**Figura 6.12.** Oxidación del diesel por H₂O₂. K representa la velocidad de la cinética de oxidación.

Los datos experimentales obtenidos del proceso de oxidación presentan una oxidación rápida al inicio en las primeras 20 horas, para posteriormente oxidarse el diesel más lentamente, donde se va alcanzando al final de las 114 horas una remoción constante.

La constante de velocidad de oxidación del diesel con H₂O₂, K, obtenida fue de 0.1128d⁻¹ (0.0047h⁻¹) y un tiempo de vida media 6.14 días. El proceso de oxidación presentó una alta

velocidad de transformación del diesel, en aproximadamente 6 días redujo a la mitad la concentración inicial de 44,682 mg/l bajo condiciones ambientales de la ciudad de México (18-19°C), sin catalizadores y a un pH entre 6.5-7.5. Comparando los tiempos de vida media del proceso biológico y de oxidación se puede observar que este último sistema mostró una mejor remoción del contaminante, aunque la biodegradación inició con una menor concentración (39,742 mg/L).

La grafica destacó el cambio en la velocidad (desaceleración) de la oxidación del diesel con H_2O_2 , ya que en el lapso de tiempo desde el día 0 y el el día 30 es mayor la velocidad de oxidación, pero después del día 30 empieza a disminuir, lo cual puede atribuirse a la disminución del poder oxidante del compuesto químico al no producir con la misma velocidad los radicales de hidróxilo. Las dos partes pueden presentar diferentes comportamientos cinéticos, sin embargo el análisis general realizado a los datos experimentales produjo un comportamiento cinético de primer orden.

Se pudo observar la disminución de la concentración de diesel contenido en agua con la adición del agente oxidante sin catalizador, lo cual es similar a otros estudios de remediación donde se aplicaron oxidantes para la remoción de sitios contaminados con hidrocarburos (Miller y Valentin (1999); Geissler (2000); Yin y Allen (1999); EPA (1998); Miller (1996); Johnston et al., (1998); Trach (1996); Lee y Kim (2002)).

La oxidación del diesel por medio del peróxido de hidrógeno se realizó a un pH entre 6-8 del afluente y del efluente entre 7.0-7-5, es similar a otros estudios donde no se ha modificado el pH y se produce la oxidación del contaminante (Grigoropoulou y Philppopoulos, 1997; Miller, 1999).

La cinética de oxidación se representó adecuadamente por la ecuación de primer grado, lo cual se corrobora por el coeficiente de determinación estadístico de 84%, igualmente como lo reporta en otros estudios de oxidación (Ince y Apikyan, 2000; Miller et al., 1999; Collins et al., 1997; Crittenden et al., 1999).

La oxidación del diesel presentó una remoción del 50% a los 6 días de operación sin la adición de catalizador, lo cual se puede considerar una alta remoción por medio del H_2O_2 ya que la mezcla del hidrocarburo es muy compleja en sus componentes. Otros estudios han oxidado hidrocarburos con una mayor remoción y en un lapso de tiempo más largo, 99% de contaminante oxidado, tres meses de operación y una concentración de H_2O_2 de 35% con O_3 y aire (Whisman et al., 2004); 81% de contaminante oxidado, seis meses de operación y una concentración de peróxido de hidrógeno de 8.75-17.5% con hierro como catalizador (Gary, 2004).

Otros estudios han utilizado catalizadores para remover concentraciones de hidrocarburos muy bajas en comparación a la aplicada en este estudio. Estas investigaciones han reportado oxidaciones del 88% de una concentración de 17 g de contaminante, bajo 90 minutos de operación y a una concentración de H_2O_2 al 30%, y con luz ultravioleta como catalizador (Ince y Apikyan, 2000); otro proceso removió 98% de una concentración de 1,000 mg de contaminante, bajo 16 horas de operación y a una concentración de peróxido de hidrógeno al 30% (Miller et al., 1999).

6.3. Columnas por lotes

Diseño de columnas por lotes

Se realizó el diseño de las columnas a partir de los datos obtenidos de las cinéticas estáticas, la cinética de biodegradación y oxidación, así como los valores de adsorción y volatilización. Estos resultados permitieron obtener el tiempo de vida media, el tiempo de residencia y el espesor del medio reactivo. Se determinaron los espesores de los medios reactivos para la etapa de biotransformación y de oxidación con dos velocidades de flujo descendente. El empaque de suelo agrícola fue de 308.5 gramos y de arena sílice de 89 gramos para lo que corresponde a cada columna para una longitud de columnas de 25 cm. Para la columna estéril el empaque fue de 514 gramos para una longitud de columnas de 25 cm.

Etapa de biotransformación

Se presentan los valores de diseño obtenidos para la construcción de las columnas de acuerdo con el modelo de reactor flujo pistón.

Diámetro de la columna: 10.7 cm

Altura de la columna: 30 cm

Volumen de la columna: 2,697.61 cm³

Porosidad del medio reactivo: 44%

Área transversal de la columna: 89.92 cm²

Se calculó el volumen disponible para que el fluido atraviese la columna:

Volumen disponible con el suelo: 2,697.61 cm³ x 0.44 = 1,186.95 cm³

A partir de la capacidad de adsorción de acuerdo al modelo de Langmuir 13.5 mg/g (determinado en reactores por lotes) se determinó el diesel que cada columna puede adsorber.

- Velocidad de flujo, v : la velocidad de flujo fue de 300mL/d. Se trabajó con una concentración de diesel de 10,000 mg/L y una K de 0.1117 d⁻¹, se obtuvo a partir de un ajuste lineal de las velocidades calculadas experimentalmente.

$$v = \frac{V}{At_h} = \frac{V}{A \left(\frac{1}{k} \ln \frac{C}{C_o} \right)} \quad \text{Ec. 6.6}$$

Donde:

v: velocidad del flujo, cm/d

V: volumen columna, cm³

A: área transversal de la columna, cm²

t_h: tiempo de residencia, d

K: constante cinética, d⁻¹

C: concentración final del diesel, mg/L

C₀: concentración inicial del diesel, mg/L

Con un tiempo de residencia: t_h = 6.2d

$$v_1 = \frac{791.30 \text{ cm}^3}{89.90 \text{ cm}^2 \cdot 6.2 \text{ d}} = 1.42 \text{ cm/d} \quad \text{Ec. 6.7}$$

- Espesor del medio reactivo, b: Se calculó el espesor del suelo agrícola de la columna para el tiempo de residencia y velocidad obtenida. El sistema de barreras reactivas permeables es un sistema pasivo de tratamiento y para lo cual el espesor del suelo agrícola es función del flujo del agua y del tiempo que ésta permanece en la celda reactiva.

$$b = vt_h \quad \text{Ec. 6.8}$$

$$b_1 = 1.42 \frac{\text{cm}}{\text{d}} \cdot 6.2 \text{ d} = 8.8 \text{ cm} \quad \text{Ec. 6.9}$$

- Caudal, Q: se determinó el caudal que tratará cada columna durante 24 horas. El diseño se basa en el suministro diario del agua contaminada debido a que los procesos de tratamiento bioquímicos amortiguan los cortos circuitos del sistema en un lapso de tiempo largo que pueda controlarse y vigilarse.

$$Q = \frac{V}{t_h} \quad \text{Ec. 6.10}$$

$$Q_1 = \frac{791.30 \text{ cm}^3}{6.2 \text{ d}} = 127.63 \text{ cm}^3 / \text{d} \quad \text{Ec. 6.11}$$

- Carga hidráulica, L: se determinó la carga hidráulica que trató la columna en su etapa de biodegradación.

$$L = \left(\frac{KD}{\ln \frac{C}{C_o}} \right)^2 \quad \text{Ec. 6.12}$$

$$L_2 = \left(\frac{0.1117d^{-1} 20cm}{\ln \frac{5,000mg/L}{10,000mg/L}} \right)^2 = 10.4cm^3/cm^2d \quad \text{Ec. 6.13}$$

Donde:

D: Espesor del medio reactivo, 20cm

La tabla 6.16 presenta las dimensiones obtenidas para el diseño de las columnas del proceso de biodegradación del diesel por los microorganismos del suelo agrícola.

Tabla 6.16

Resumen de parámetros de diseño para la etapa de biodegradación

| Parámetro | Valor |
|----------------|--|
| V | 0.542cm/d |
| t _h | 6.2d |
| B | 8.78-20cm |
| V | 791.30cm ³ |
| A | 89.92cm ² |
| L | 3.34cm ³ /cm ² d |
| φ | 10.7cm |
| Q | 300cm ³ /d |
| B | 13.5mg/g |

Etapa de oxidación

- Volumen, V: se determinó el volumen del proceso oxidativo considerando 1/3 del total de la columna. 395.65cm³

- Tiempo de residencia:

$$t_h = \frac{1}{0.1128d^{-1}} \ln \frac{44,682.65mg/L}{24,612.55mg/L} = 5.3d \quad \text{Ec. 6.14}$$

- Velocidad del flujo:

$$v = \frac{395.65cm^3}{89.90cm_2 \cdot 5.3d} = 0.83cm/d \quad \text{Ec. 6.15}$$

- Espesor del medio reactivo: el medio reactivo será la arena sílice (mallas 20-30; 0.85-06 mm respectivamente) y el peróxido de hidrógeno. La arena servirá para una distribución uniforme del fluido contaminado, mejorar el contacto entre el fluido y el peróxido de hidrógeno y que atrape oxígeno residual o H₂O₂.

$$b = 0.83 \frac{cm}{d} \cdot 5.3d = 4.4cm \quad \text{Ec. 6.16}$$

- Caudal:

$$Q = \frac{395.65cm^3}{5.3d} = 74.65cm^3/d \quad \text{Ec. 6.17}$$

- Carga hidráulica:

$$L_1 = \left(\frac{0.1128d^{-1} \cdot 10cm}{\ln \frac{2,500mg/L}{5,000mg/L}} \right)^2 = 2.65cm^3/cm^2d \quad \text{Ec. 6.18}$$

Tabla 6.17

Resumen de parámetros de diseño para el proceso de oxidación

| Parámetro | Valor |
|-----------|--|
| V | 0.83cm/d |
| t_h | 5.3d |
| B | 4.4-10cm |
| V | 395.65cm ³ |
| A | 89.92cm ² |
| L | 3.34cm ³ /cm ² d |
| ϕ | 10.7cm |
| Q | 300cm ³ /d |
| B | 5.46mg/g |

Con estos parámetros se empacaron las columnas para observar el desempeño del SoA y de la arena sílice para el tratamiento del diesel presente en agua subterránea. El proceso oxidativo soporta una mayor velocidad de flujo, carga hidráulica y caudal ya que la velocidad de reacción es mayor. Las columnas se empacaron con los valores obtenidos del proceso de biodegradación, los cuales son suficientes para la segunda etapa de oxidación, ya que la v , L y Q son menores, y t_h y b son mayores. Las columnas son con flujo descendente. La figura 6.13 presenta el detalle de las columnas diseñadas. La figura 6.14 muestra las columnas secuenciales en operación.

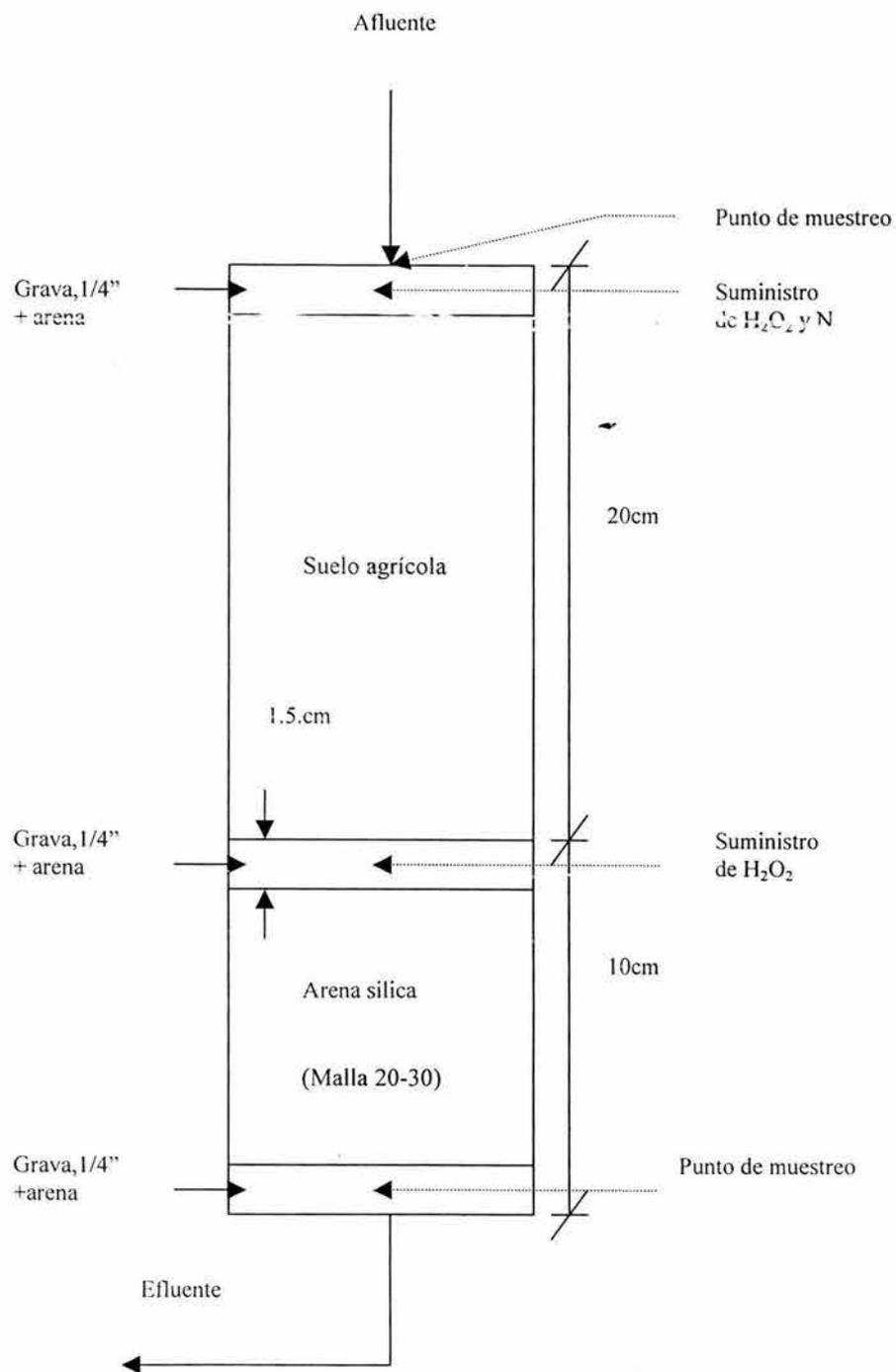


Figura 6.13. Detalle de la columna diseñada.

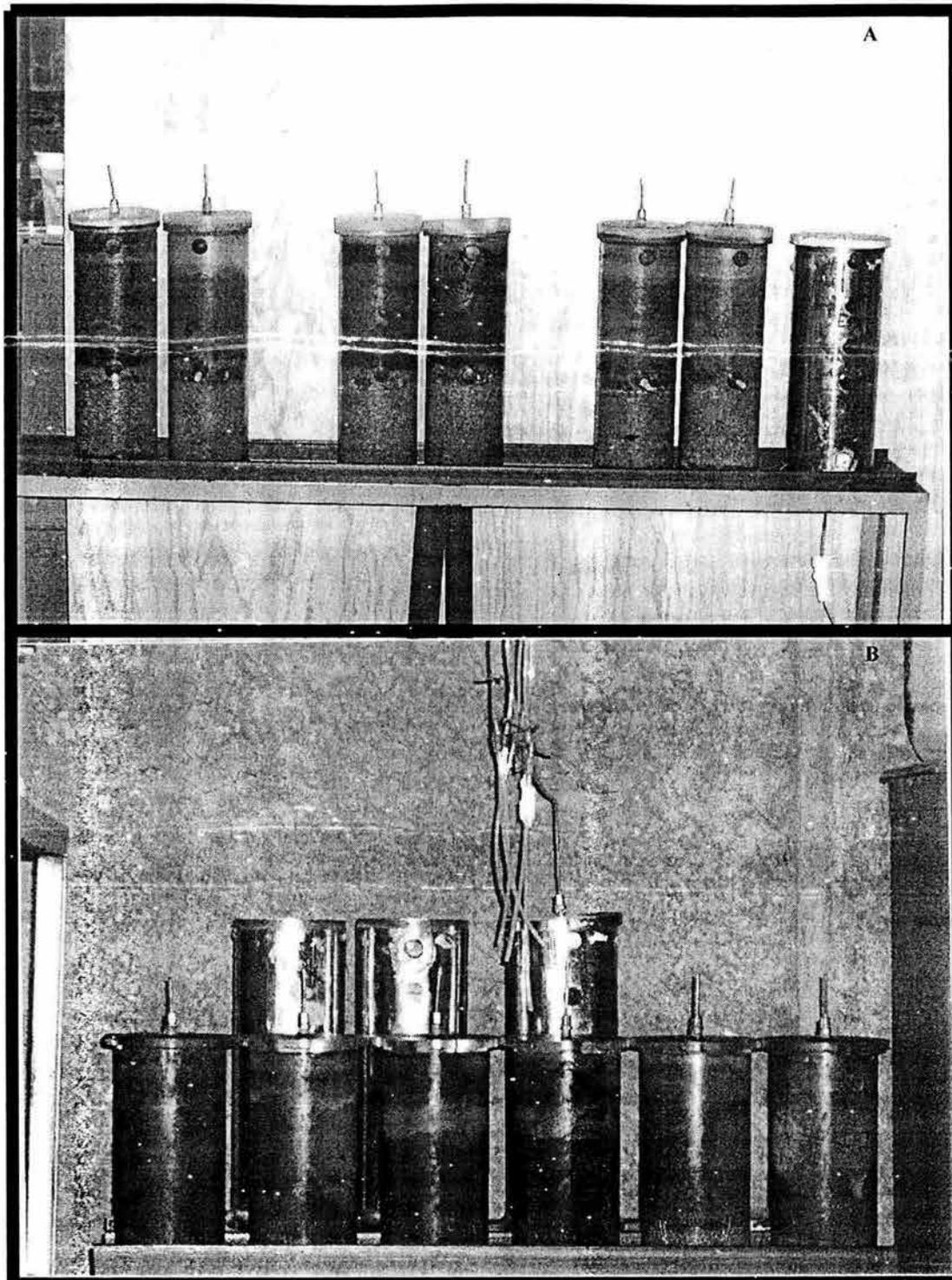


Figura 6.14. a) Se presentan las columnas con flujo intermitente con suelo agrícola y arena sílice. A la derecha la columna 9 con suelo estéril. b) Se presentan las columnas con flujo intermitente con suelo agrícola.

Operación de columnas

Se prepararon 9 columnas para la experimentación, de las cuales tres tienen suelo agrícola (C₅, C₆ y C₇), tres tienen suelo agrícola y arena sílice (C₁, C₂ y C₃), una sólo con suelo agrícola estéril y arena sílice (C₄), y dos sólo con suelo agrícola estéril (C₈ y C₉). Las columnas se operaron como sigue:

C₁: suelo agrícola y arena sílice con adición de diesel, nitrógeno y H₂O₂

C₂: suelo agrícola y arena sílice con adición de diesel y nitrógeno

C₃: suelo agrícola y arena sílice con adición de diesel

C₄: suelo agrícola estéril y arena sílice con adición de diesel y H₂O₂

C₅: suelo agrícola con adición de diesel, nitrógeno y H₂O₂

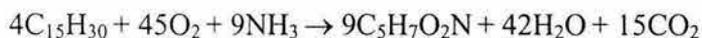
C₆: suelo agrícola con adición de diesel y nitrógeno

C₇: suelo agrícola con adición de diesel

C₈: suelo agrícola estéril con adición de diesel y H₂O₂

C₉: suelo agrícola estéril con adición de diesel

Las columnas operaron con flujo descendente. La mezcla del diesel y del agua destilada se llevó a cabo en un vaso de precipitado de 500 mL con agitación continua hasta homogenizar la solución, y se aplicó a cada columna en la parte superior. Esta alimentó 9 columnas. Las columnas se construyeron en material acrílico transparentes con una longitud de 30 cm y un diámetro de 10.7 cm. El flujo de diseño para las columnas fue 300 mL/d. Las columnas se operaron durante 72 días, de los cuales los 10 primeros días fueron de acondicionamiento y saturación de los suelos. Las columnas se diseñaron de acuerdo con el modelo del proceso biológico a partir de la reacción enzimática de Michaelis-Menten que determina una reacción cinética de primer orden. El diesel, el nitrógeno y el peróxido de hidrógeno se suministraron de acuerdo con la relación estequiométrica de biodegradación aerobia para hidrocarburos propuesta por McCarty (1988) y la ecuación para diesel recomendada por Jackson (1990) C₁₅H₃₀.



1 kg de C₁₅H₃₀ requiere 1.71 kg de O₂ = 3.64 kg de H₂O₂ y 0.15 kg de nitrógeno.

Los requerimientos anteriores son consecuentes con las relaciones presentadas en la literatura 100:15:1 para C:N:P respectivamente.

Las columnas se operaron con una alimentación diaria por la parte superior con un volumen de 300 mL, con una concentración de 10,000 mg/L de diesel completamente mezclado en un equipo de agitación magnética de marca Thermolyne Corporation and Sybron Corporation. La mezcla se realizó por un periodo de 2 minutos que es cuando se homogenizaron los dos compuestos. Se aplicó a cada columna 10 mL de peróxido de hidrógeno para la etapa de biodegradación y 10 mL para la etapa de oxidación. Las columnas a las cuales se les agregó H₂O₂ se aplicó por pulsos cada hora, una hora después de añadir el nitrógeno en solución. Se agregó 20 mL de nitrógeno diariamente a las columnas (C₁, C₂, C₅, C₆). Cada día se recolectaron las muestras de todas las columnas por la base de las mismas. Una vez por semana se analizó la muestra correspondiente en el cromatógrafo de gases con selector de masa 5890 serie II de marca Hewlett Packard con la

técnica 8015 de la EPA. La tabla 6.18 presenta los resultados obtenidos de las columnas por lotes. El suelo se esterilizó por una hora a 15 lb/cm² de presión y a una temperatura de 120°C.

Tabla 6.18
Resultados de columnas por lotes con diesel en en efluente

| No. Exp. | Tiempo (días) | Suelo agrícola y arena sílice | | | | Suelo agrícola | | | | Suelo agrícola estéril |
|------------------------|---------------|---|---|---|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--|
| | | C ₁ (mg/L) Suelo+arena sílice | C ₂ (mg/L) Suelo+arena sílice | C ₃ (mg/L) Suelo+arena sílice | C ₄ (mg/L) Suelo esteril + arena sílice | C ₅ (mg/L) Suelo | C ₆ (mg/L) Suelo | C ₇ (mg/L) Suelo | C ₈ (mg/L) Suelo esteril | C ₉ (mg/L) Suelo esteril |
| 1 | 1 | - | - | - | 552 | - | - | - | - | - |
| 2 | 2 | - | 6,891 | 311 | 517 | 525 | - | - | 2,182 | - |
| 3 | 3 | - | 7,214 | 1,535 | 708 | 399 | - | - | 1,236 | - |
| 4 | 7 | 552 | 687 | 581 | 638 | 482 | - | 981 | 7,182 | - |
| 5 | 9 | 1,182 | 9,945 | 9,925 | 1,091 | 1,166 | 1,430 | 587 | 733 | - |
| 6 | 12 | 738 | 9,980 | 7,692 | 1,505 | 1,370 | 1,291 | 925 | 578 | - |
| 7 | 15 | 1928 | 10,020 | 1,112 | 1,581 | 883 | 750 | 876 | 2,345 | - |
| 8 | 20 | 530 | 10,055 | 12,586 | 5,603 | 3,770 | 8,174 | 1,437 | 1,190 | 882 |
| 9 | 23 | 3,806 | 9,920 | 6,625 | 2,086 | 2,067 | 10,035 | 9,985 | 916 | 1,502 |
| 10 | 24 | - | 10,035 | 5,509 | 3,835 | 3,435 | 10,080 | 10,060 | 1,180 | 1,898 |
| 11 | 27 | 934 | - | - | 2,948 | 3,588 | 8,626 | 1,616 | 6,628 | - |
| 12 | 30 | 722 | 981 | 2,763 | 1,515 | 2,713 | 3,208 | 568 | 774 | 5,183 |
| 13 | 34 | 1,129 | 3,456 | 10,075 | 812 | 1,329 | 9,479 | 9,439 | 910 | 10,080 |
| 14 | 37 | 635 | 9,965 | 9,058 | 1730 | 5,347 | 9,920 | 2,287 | 906 | 9,920 |
| 15 | 44 | 1,407 | - | 3,083 | 2,499 | 2,638 | - | - | 1,392 | 5,248 |
| 16 | 62 | 1,045 | 7,624 | 5,167 | 1,217 | 5,450 | 9,965 | 9,940 | 2,257 | 10,000 |
| Σ | | 17,959 | 96,773 | 73,436 | 28,837 | 35,161 | 72,958 | 48,701 | 30,409 | 44,713 |
| Media | | 1,381 | 7,444 | 5,245 | 1,803 | 2,344 | 6,633 | 4,058 | 2,027 | 5,589 |
| Eficiencia de remoción | | 0.860 | 0.250 | 0.475 | 0.820 | 0.760 | 0.337 | 0.590 | 0.790 | 0.441 |

C₁: suelo agrícola y arena sílice con adición de diesel, nitrógeno y H₂O₂. C₂: suelo agrícola y arena sílice con adición de diesel y nitrógeno. C₃: suelo agrícola y arena sílice con adición de diesel. C₄: suelo agrícola estéril y arena sílice con adición de diesel y H₂O₂. C₅: suelo agrícola con adición de diesel, nitrógeno y H₂O₂. C₆: suelo agrícola con adición de diesel y nitrógeno. C₇: suelo agrícola con adición de diesel. C₈: suelo agrícola estéril con adición de diesel y H₂O₂. C₉: suelo agrícola estéril con adición de diesel. -: Por debajo del límite de detección (500 mg/L, PROY-NOM-138-ECOL-2002, Límites máximos permisibles de contaminación de suelos afectados por hidrocarburos, la caracterización y procedimientos para la restauración).

Los resultados permiten observar que las columnas con dos tipos de suelo y de SoA presentaron alta remoción con la adición de N y H₂O₂ y es similar con lo reportado en otros estudios donde se han utilizado medios reactivos orgánicos (musgo, aserrín, sedimentos de acuífero, materia orgánica, *compost* municipal, hojas, turba, adición de inóculos bacteriales, suelos con microorganismos y lodos activados), con un contenido de bacterias entre 1x10⁵-1x10⁸ y la adición de nutrientes y abonos agrícolas. Atlas y Bartha (1972) aplicaron fertilizantes logrando remociones arriba del 70%; Ho et al., (1995); Ganzert et al., (1991); Powell et al., (1995);

Robertson et al., (1995); Orth et al., (1996); Fiorenza y Ward (1997) aplicaron el peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno, logrando remociones del 80% ; Waybrant et al., (1998); Puls et al., (1999); Hebert et al., (200); Kao et al., (2000); Márquez-Rocha et al., remociones de diesel arriba del 80% (2001); Namkoomg et al., (2002)) obtuvieron remociones de diesel arriba del 80%.

Las columnas que presentan mejor comportamiento son a las que se agregó H₂O₂ (C₁, C₄, C₅ y C₈) dentro de éstas; presentan mejor eficiencia de remoción las columnas C₁ y C₄ que tiene dos medios. El proceso de eficiencia de remoción de estas parejas es de 80.5%, la cual es muy satisfactoria considerando la alta concentración de diesel.

Las columnas a las que sólo se agregó diesel (C₃, C₇ y C₉) presentan eficiencias similares de aproximadamente 53% en promedio. Se aprecia, al comparar con la columna C₉ que tiene suelo estéril (44%) que no hay biodegradación y por lo tanto la mayor remoción se debe a la adsorción. Las columnas C₂ y C₆ son las que presentan menores eficiencias de remoción (25% y 33.7% respectivamente). En ambos casos la adición de N parece ser inadecuada o quizá la concentración le fue tóxica a los microorganismos.

Las columnas que presentaron mayor remoción fueron a las que se les añadió N y H₂O₂ y se empacaron con dos tipos de suelo, SoA y arena sílice. Se observó que en general hay mayor eficiencia de remoción en las columnas que tienen SoA y arena sílice, la diferencia es pequeña y se podría prescindir de la arena sílice para un posible tratamiento de diesel en agua, siendo los resultados similares, se puede bajar costos. Con lo anterior se infiere, que se puede omitir la arena sílice por los valores similares obtenidos de las columnas.

Los pH de los efluentes presentaron un intervalo entre 7.0 a 7.5, lo que permitió tener un medio adecuado para que los microorganismos del suelo agrícola degradaran el diesel.

Determinación de la densidad bacterial en las columnas

Una vez concluida la etapa experimental en las columnas, se les extrajeron núcleos del suelo agrícola para realizar el cultivo en placa y determinar el crecimiento de la biomasa del suelo al final de la corrida de las columnas. A cada columna se le extrajo un núcleo de la mitad del medio y se cultivó por el método de cultivo en placa ya descrito. La tabla 6.19 presenta los resultados obtenidos del cultivo y se compara con el suelo agrícola antes del estudio. En los datos obtenidos se aprecia el aumento de los microorganismos del suelo con lo reportan otras investigaciones (Márquez-Rocha et al., 2001; Fernández, et al., 2000). Los núcleos se extrajeron a los 72 días de operación. Los núcleos se tomaron de la mitad del empaque del suelo agrícola con espátula y en presencia de un mechero para evitar contaminación externa y luego se guardaron en viales esterilizados, para posteriormente sembrarlos.

Tabla 6.19

Densidad bacteriana en columnas por lotes

| No. de columna | UFC/g |
|---------------------------|---------------------|
| Suelo agrícola inalterado | 6.400×10^5 |
| 1 | 1.360×10^7 |
| 5 | 1.304×10^7 |
| 2 | 1.160×10^7 |
| 6 | 1.192×10^7 |
| 3 | 1.044×10^7 |
| 7 | 1.080×10^7 |
| 9 | No presente |

Balace de metales en columnas

Se realizó el balance de metales de importancia en las barreras reactivas permeables presentes en el afluente y efluentes de las columnas por lotes. La finalidad fue conocer la precipitación o arrastre de los metales. Los reactores continuos se corrieron con una concentración de 10,000 mg/L de diesel. los metales analizados fueron el magnesio, manganeso, calcio, hierro, potasio, sodio y la sílice; ya que son las especies de interés que pueden precipitar en los medios reactivos. Los análisis se realizaron con un espectrofotómetro de emisión de plasma (DUO-ICP) de marca Thermo Jarrel Ash Corporation en el Instituto de Ingeniería de la UNAM. La tabla 6.20 presenta los datos obtenidos para las columnas 1, 3, 4, 6, 8 y 9, y la concentración de interés.

La figura 6.15 presenta la comparación gráfica entre las especies a la entrada de la columna y a la salida, se muestran los resultados al inicio de la operación de las columnas por lotes. Se puede observar el arrastre de las especies de interés en la precipitación dentro de las barreras reactivas permeables, lo cual se presentó por la utilización de agua destilada. El agua destilada presentó un pH entre 6.8 a 7.2, el cual es lo recomendable para lograr que el agua no presente iones que puedan interferir en los análisis. El agua destilada no reportó metales pesados, alcalinidad o acidez. Las concentraciones de iones reportadas en el afluente (tabla 6.20) no presentaron interferencia global, ya que el agua destilada para poder utilizarla para análisis de laboratorio debe tener una conductividad eléctrica menor de $10 \mu\text{S/m}$ para el tipo III y no se reportó (ASTM). El agua destilada arrastró los iones de interés en la BRP, lo que implica que puede generar una descompensación de sales en suelo, lo que puede limitar la biodegradación del diesel por las bacterias del suelo.

Tabla 6.20

Balance de especies presentes en el medio reactivo de la columna

| No. de columna | Tipo de muestra | Concentración de especies mg/L | | | | | | |
|----------------|-----------------|--------------------------------|------|-------|------|------|--------|-------|
| | | Mg | Mn | Ca | Fe | K | Na | Si |
| Corrida 1 | | | | | | | | |
| 1 | Afluente | 0.49 | <0.1 | 2.98 | 0.79 | <0.1 | 2.42 | <0.5 |
| | Efluente | 65.62 | <0.1 | 54.34 | 1.44 | <0.1 | 157.30 | 10.49 |
| 3 | Afluente | 1.48 | <0.1 | 44.65 | 0.29 | <0.1 | 2.83 | <0.5 |
| | Efluente | 9.88 | <0.1 | 28.77 | 1.06 | <0.1 | 5.08 | 10.87 |
| 4 | Afluente | 0.57 | <0.1 | 1.80 | 0.19 | <0.1 | 2.25 | <0.5 |
| | Efluente | 6.22 | <0.1 | 7.00 | <0.1 | <0.1 | 6.42 | 4.43 |
| 6 | Afluente | 1.04 | <0.1 | 3.51 | 0.28 | <0.1 | 4.52 | <0.5 |
| | Efluente | 19.98 | <0.1 | 8.96 | 1.88 | <0.1 | 8.12 | 9.74 |
| 8 | Afluente | 0.45 | <0.1 | 2.66 | 0.62 | <0.1 | 2.30 | 15.09 |
| | Efluente | 21.58 | <0.1 | 14.98 | 1.96 | <0.1 | 113.60 | 10.89 |
| 9 | Afluente | 0.41 | <0.1 | 1.87 | 0.43 | <0.1 | 2.40 | <0.5 |
| | Efluente | 53.45 | <0.1 | 14.41 | 2.44 | <0.1 | 171.00 | 11.18 |

<: Límite de detección

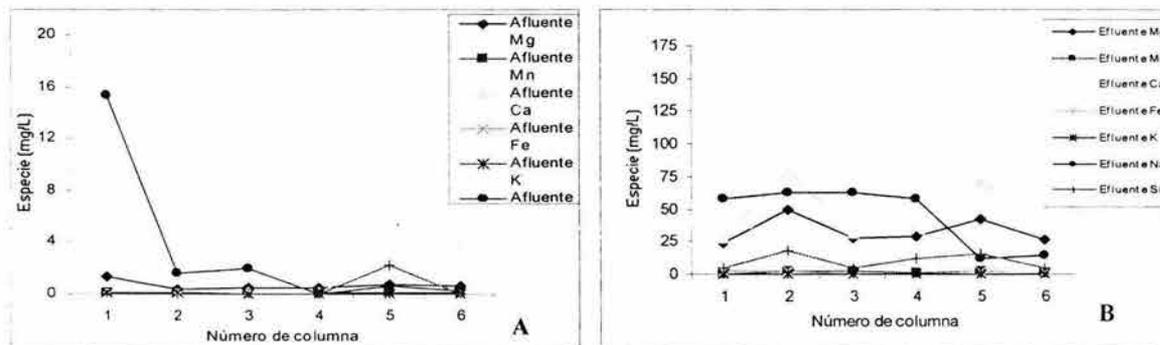


Figura 6.15. Balance de especies dentro de las columnas por lotes al inicio de la operación d las columnas por lotes. La figura A es el afluente y B efluente del flujo en las columnas.

Los metales analizados en las columnas por lotes no están normatizados en la Norma Oficial Mexicana para aguas residuales NOM-001-1996, en la cual se “Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales” por lo cual la descarga del agua proveniente de las columnas no presenta problemas ambientales.

Para agua potable la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 en la cual se establece los parámetros sobre “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” normaliza cuatro de los siete metales analizados (manganeso, hierro, sodio y calcio, como carbonato de calcio). Si la corriente de agua donde se descargará el agua proveniente de las columnas se fuera a utilizar como abastecimiento de agua, sólo se debería remover el hierro, que es el metal reglamentado

que sobrepasa la norma establecida. Para el hierro determinado de los afluentes y efluentes están por arriba de la norma (0.3mg/L) lo cual puede deberse a la mala operación del destilador, ya que las concentraciones del efluente sólo duplica en general a la de los afluentes y con respecto a la norma la duplican o triplican en cada caso. Para las otras concentraciones, la concentración general de calcio presentó un agua blanda ya que su concentración es inferior a 500mg/L. La concentración obtenida (<0.1mg/L) de manganeso es inferior a la norma (0.15mg/L). La concentración general de sodio se presentó menor que la permitida por la norma (200mg/L).

Cultivo de suelo estéril

Se realizó el conteo de los organismos presentes en el suelo agrícola estéril para corroborar la esterilización del suelo. El suelo se esterilizó por 1 hora en la autoclave, con 120 ° C y 6.8 Kg/cm² de presión. Se sembraron seis muestras de suelo estéril, las cuales no presentaron crecimiento de ningún tipo de microorganismo. El suelo estéril sirvió de empaque para las columnas C₄, C₈ y C₉. Para el proceso de cuenta en placa se aplicó el método propuesto por Soil Science Society of America, Inc. y American Society of Agronomy, Inc. de Estados Unidos de Norteamérica. Se realizaron cultivos de los suelos al final del proceso de las columnas 4, 8 y 9, las cuales no presentaron crecimiento.

Análisis estadístico de las columnas

Se llevó a cabo el análisis estadístico de los datos reportados en la tabla 6.18 para comprobar la influencia del suministro de N, H₂O₂ y adsorción, y determinar el modelo teórico para comparar los valores generados con los obtenidos experimentalmente. Se realizó el análisis de regresión múltiple de la remoción del diesel para efectos fijos. La determinación de los coeficientes del modelo se llevó a cabo con el análisis de ajuste de mínimos cuadrados, el cual minimiza el error obtenido. Se plantean las matrices para obtener los coeficientes del modelo. Se obtiene un modelo de efectos fijos al modelo de regresión lineal múltiple así:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 \quad \text{Ec. 6.19}$$

La tabla 6.21 presenta la matriz con las variables de interés. La variable X₁ corresponde al nitrógeno agregado en los 72 días de operación (32.4), y el contenido por el suelo (0.08g/g), a las columnas 1, 2, 5 y 6; donde 1 Kg de diesel requiere 0.15 Kg de nitrógeno como urea. X₂ es la dosis de peróxido de hidrógeno adicionada en los 72 días de operación, a las columnas 1, 4, 5 y 8; donde 1 Kg de diesel requiere 3.78 Kg de peróxido de hidrógeno. X₃ son los miligramos adsorbidos de diesel en la SoA y la arena sílice, calculados a partir de la capacidad máxima de adsorción obtenidas para los suelos con el modelo de Langmuir; donde 1 gramo de suelo agrícola adsorbió 15.5 mg de diesel y 1 gramo de arena sílice adsorbió 5.46 mg de diesel. El empaque de SoA para las columnas con dos medios fue de 308.5 g y un espesor del medio reactivo de 15 cm y 89 g de arena sílice y un espesor del medio reactivo de 10 cm. Para las columnas con SoA estéril un espesor del medio reactivo de 25 cm.

Para determinar los coeficientes del modelo se obtiene el vector de estimadores de mínimos cuadrados, β , con la siguiente ecuación:

$$\beta = (X'X)^{-1}(X'y) \quad \text{Ec. 6.20}$$

Donde:

X= notación matricial de las variables independientes de interés, matriz X

X' = es la matriz transpuesta de la matriz X

$(X'X)^{-1}$ = es la matriz inversa del producto de la matriz simétrica X'X

$(X'y)$ = es el vector columna

y = es la media de la sumatoria de las observaciones de cada columna, diesel remanente

Tabla 6.21

Matriz X de los niveles de las variables de regresión lineal múltiple para determinar la influencia del nitrógeno, H₂O₂ y adsorción, en los 72 de operación.

| | X ₀ | X ₁ Dosis N g/g | X ₂ Dosis H ₂ O ₂ g/g | X ₃ Adsorción mg diesel/g suelo | No. de columna |
|----|----------------|-------------------------------|---|--|-------------------|
| X= | 1 | 32.4 | 1,632.96 | 4,651 | 1 |
| | 1 | 32.4 | 0.002 | 4,651 | 2 |
| | 1 | 0.08 | 0.002 | 4,651 | 3 |
| | 1 | 0.08 | 1,632.96 | 4,651 | 4 |
| | 1 | 32.4 | 816.5 | 4,165 | 5 |
| | 1 | 32.4 | 0.002 | 4,165 | 6 |
| | 1 | 0.08 | 0.002 | 4,165 | 7 |
| | 1 | 0.08 | 816.5 | 4,165 | 8 |
| | 1 | 0.08 | 0.002 | 6,942 | 9 |

Tabla 6.22

Vector de respuesta de la variable dependiente

| | |
|-----------------------------|-------|
| y= Diesel remanente mg/L | 1,381 |
| | 7,444 |
| | 5,245 |
| | 1,803 |
| | 2,344 |
| | 6,633 |
| | 4,058 |
| | 2,027 |
| | 5,589 |

Desarrollando las operaciones matriciales indicadas en la ecuación 6.20, se obtiene la matriz de coeficientes de regresión (tabla 6.23).

Tabla 6.23

| Vector de estimadores de mínimos cuadrados, β | | |
|---|---------------------|----------|
| β_0 | | 2,861.09 |
| β_1 | = | 39.40 |
| β_2 | $(X'X)^{-1}(X'y) =$ | -2.80 |
| β_3 | | 0.45 |

El modelo de regresión ajustado es:

$$Y = 2,861 + 39.4X_1 - 2.8X_2 + 0.45X_3 \quad \text{Ec. 6.21}$$

Se calculan los valores ajustados (Y_{aj}) de remoción del diesel. La siguiente tabla presenta la comparación de los valores obtenidos experimentalmente y los teóricos dados por el modelo, y la figura 6.16 presenta el comportamiento de los datos experimentales y los teóricos.

Tabla 6.24

Comparación de los valores experimentales de remoción (y_{exp}) y los ajustados (y_{aj})

| y_{exp} | y_{aj} | Error ($e = y_{exp} - y_{aj}$) |
|-----------|----------|----------------------------------|
| 1,381 | 1658 | -277.31 |
| 7,444 | 6231 | 1,213.41 |
| 5,245 | 4957 | 287.82 |
| 1,802 | 385 | 1,417.10 |
| 2,344 | 3726 | -1,381.70 |
| 6,633 | 6012 | 621.11 |
| 4,058 | 4738 | -680.48 |
| 2,027 | 2452 | -425.29 |
| 5,589 | 5988 | -399.13 |

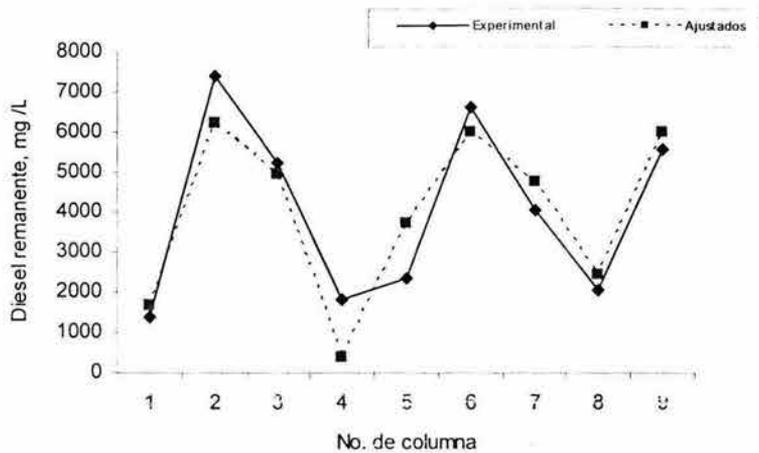


Figura 6.16. Comparación de los valores experimentales y ajustados

Las líneas se colocaron para una mejor vista de la comparación entre los datos ajustados y experimentales. Las líneas no implican relación alguna entre los números de columnas. Sólo se comparan los valores ajustados y experimentales de cada número de columna.

Los valores obtenidos experimentalmente y los logrados con el modelo teórico presentaron un comportamiento similar, lo que permite plantear que la degradación del diesel en las columnas, se puede predecir adecuadamente con el modelo generado de regresión lineal múltiple.

Se realizó la prueba de hipótesis del modelo de regresión lineal con el estadístico de prueba F_0 , para conocer si hay correspondencia lineal entre las variables independientes X_1 , X_2 y X_3 , y la variable dependiente y . La hipótesis nula planteada es $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$, implica que no hay correspondencia lineal entre las variables independientes y la variable dependiente. La siguiente tabla presenta el análisis de varianza para la significación de la regresión en la regresión múltiple. La hipótesis nula se rechaza si $F_0 > F_{\alpha, k, n-k-1}$. El estadístico de prueba F_0 se calcula con la siguiente ecuación:

$$F_0 = \frac{\frac{SS_R}{k}}{\frac{SS_E}{n-k-1}} = \frac{MS_R}{MS_E} \quad \text{Ec. 6.22}$$

Donde:

- SS_R = es la suma de cuadrados de regresión
- SS_E = es la suma de cuadrados del error
- MS_R = es la media de los cuadrados de regresión
- MS_E = es la media de los cuadrados del error
- k = grados de libertad de la regresión
- n = grados de libertad del error

Tabla 6.25

Análisis estadístico para comprobar la igualdad entre las medias de las columnas a los 72 días de operación

| Fuente de variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | F ₀ |
|---------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|
| Observación | 3 | SS _R = 33,015,347 | MS _R = 11,005,116 | |
| Error | 5 | SS _E = 7,749,342 | MS _E = 1,549,868 | 7.10 |
| Total | 8 | S _{yy} = 40,764,689 | | |

MS_R: suma de cuadrados de la regresión. MS_E: suma de cuadrados del error.

La estadística de prueba se comparó con el valor obtenido de las tablas estadísticas, $F_{\alpha, k, n-k-1} = F_{0.05, 3, 5} = 4.76$. La comparación presentó a $F_0 > F_{\alpha, n-k-1}$ ($7.10 > 4.76$). Lo anterior permite rechazar la hipótesis nula; lo que implica la correspondencia lineal entre X₁, X₂ y X₃, y la variable dependiente y.

Las medidas de adecuación del modelo se calcularon con el coeficiente de determinación, correlación y el análisis residual, para asegurar la normalidad y aleatoriedad del estudio.

Coefficiente de determinación y de correlación

Se calculó el coeficiente de determinación múltiple, R², para conocer el grado de reducción en la variable y obtenida, y de asociación lineal mediante el empleo de las variables regresivas X₁, X₂ y X₃.

$$R^2 = \frac{SS_R}{S_{yy}} = \frac{33,015,347}{40,764,689} = 0.81 \quad \text{Ec. 6.23}$$

Donde S_{yy} es la suma total de cuadrados.

Se concluye que el 81% de la variabilidad de la remoción de diesel ha sido explicada por el modelo obtenido, cuando se emplean las tres variables regresoras: X₁ (dosis de N g/g diesel) y X₂ (dosis de H₂O₂ g/g de diesel) y X₃ (adsorción mg/g).

El coeficiente de correlación, r, mide la asociación lineal entre las variables independientes y la variable dependiente. El r es la raíz cuadrada del coeficiente de determinación $r = \sqrt{R^2} = \sqrt{0.81} = 0.91$, implicando que existe una linealidad consecuente entre y y X_i.

Se calculó la prueba de hipótesis al r para comprobar que difiere de cero. H₀: r=0 y H₁: r≠0. Se calculó el estadístico de prueba $t_0 = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.91\sqrt{9-2}}{\sqrt{1-0.81}} = 5.46$ y se comparó con el teórico $t_{\alpha/2, n-2} = t_{0.025, 7} = 2.365$, donde $t_0 > t$ ($5.46 > 2.37$), implicando que se rechaza la hipótesis nula y el r

es diferente de cero. El resultado obtenido presentó la asociación lineal entre las variables independientes y la variable dependiente.

Coefficiente de determinación ajustado

Se determinó el coeficiente de determinación ajustado para conocer la variabilidad del modelo si se agregan más variables. La ecuación siguiente presenta el cálculo obtenido y el valor que permanecerá al añadir otras variables.

$$R_{aj}^2 = 1 - \left[\left(\frac{n-1}{n-p} \right) (1 - R^2) \right] = 1 - \left[\left(\frac{9-1}{9-3} \right) (1 - 0.8384) \right] = 0.7845 \quad \text{Ec. 6.24}$$

Análisis residual

Se calculó para confirmar la suposición de que los errores son NID(0,σ²), o que el eje de la media pasa por el origen. Se graficaron los residuos estandarizados con la variable dependiente y experimental. Los datos se tomaron de la tabla 6.24. la siguiente ecuación estandariza los residuos $d_i = \frac{e_i}{MS_E}$. La normalidad del experimento se corrobora cuando el 95% de los residuos estandarizados caen dentro del intervalo (+2, -2), lo cual da la aleatoriedad al estudio.

Tabla 6.26
Cálculo de los residuos estandarizados

| y_{exp} | $d_i = e_i / (MS_E)^{0.5}$ |
|-----------|----------------------------|
| 1,381 | -0.222751844 |
| 7,444 | 0.974677974 |
| 5,245 | 0.23119293 |
| 1,802 | 1.138287368 |
| 2,344 | -1.109855406 |
| 6,633 | 0.498910906 |
| 4,058 | -0.546597466 |
| 2,027 | -0.341617301 |
| 5,589 | -0.320602084 |

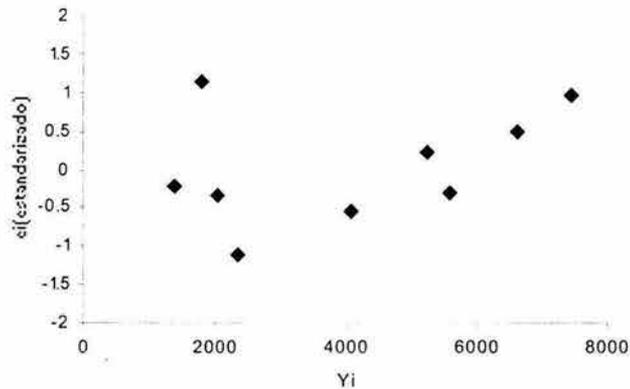


Figura 6.17. Prueba de normalidad entre y_{exp} con e_i estandarizados.

La figura anterior permitió concluir que los datos cumplen con la normalidad y aleatoriedad requerida.

Pruebas de coeficientes individuales de regresión

Se realizó para probar hipótesis de prueba respecto a los coeficientes individuales de regresión, β_1 , β_2 y β_3 , y observar el peso que tienen en el modelo obtenido. El análisis se realizó con el estadístico de prueba t . La hipótesis nula para probar la significación de cualquier coeficiente de regresión individual, β_j , son: $H_0: \beta_j=0$, implicando que no es significativo para el modelo; y la hipótesis alternativa $H_1: \beta_j \neq 0$, si hay significancia para el modelo. La hipótesis nula se rechaza si $|t_0| > t_{\alpha/2, n-k-1}$. La estadística de prueba es:

$$t_0 = \frac{\beta_j}{\sigma^2 C_{jj}}, \text{ donde } C_{jj} \text{ es el elemento de la diagonal de } (X'X)^{-1} \text{ correspondiente a } \beta_j \text{ y}$$

$$\sigma^2 = \frac{SS_E}{n-p} = \frac{7749,341}{9-3-1} = 1549,868$$

Para β_0 :

$$t_0 = \frac{2861,09}{1549,868 * 4,90} = 1,04 \text{ y } t_{0,025,9} = 2,571 \text{ de tablas estadísticas.}$$

Para β_1 :

$$t_0 = \frac{39.40}{1549,868 * 0.000475160} = 1.50 \text{ y } t_{0,025,9}=2.571 \text{ de tablas estadísticas.}$$

Implica que $t_0 < t_{0,025,9}$ ($1.50 < 2.571$), por lo que la hipótesis nula ($H_0: \beta_1=0$) se acepta y se concluye que la variable X_1 (dosis de N g/g diesel) determinando que su contribución al modelo es poco significativa.

Para β_2 :

$$t_0 = \frac{2.80}{1549,868 * 0.000000260423} = 4.40 \text{ y } t_{0,025,9}=2.571 \text{ de tablas estadísticas.}$$

Implica que $t_0 > t_{0,025,9}$ ($4.40 > 2.571$), por lo que la hipótesis nula ($H_0: \beta_2=0$) se rechaza y se concluye que la variable X_2 (dosis de H_2O_2 g/g diesel) contribuye de manera significativa al modelo.

Para β_3 :

$$t_0 = \frac{0.45}{1549,868 * 0.000000184186} = 0.84 \text{ y } t_{0,025,9}=2.571 \text{ de tablas estadísticas.}$$

Implica que $t_0 < t_{0,025,9}$ ($0.84 < 2.571$), por lo que la hipótesis nula ($H_0: \beta_3=0$) se acepta y se concluye que la variable X_3 (adsorción mg/g) contribuye de forma poco significativa al modelo estadístico.

Tabla 6.27

Resumen del análisis de regresión múltiple para remover diesel

| Termino | Coficiente | Nivel de significancia del valor | Relación porcentual con el estadístico teórico $t=2.571$ |
|---------------------------------------|------------|----------------------------------|--|
| β_0 Ordenada al origen | 2,861.09 | 1.04 | 0.443% |
| β_1 (dosis N g/g diesel) | 39.40 | 1.50 | 0.584% |
| β_2 (dosis H_2O_2 g/g diesel) | -2.80 | 4.40 | 1.710% |
| β_3 (adsorción mg/g) | 0.45 | 0.84 | 0.330% |

$$R^2=0.81 \text{ (r=0.91)}$$

El análisis estadístico (tabla 6.27) permitió inferir que la variable que más influencia en el proceso es la adición de peróxido de hidrógeno, seguido por el suministro de nitrógeno y

posteriormente por la adsorción. Los datos experimentales se representaron adecuadamente por el modelo.

Se puede concluir que la ordenada al origen (β_0) contribuye pero, no está significativa al modelo obtenido, por que su comparación con el estadístico teórico presentó una diferencia del 50% aproximadamente. El coeficiente β_1 contribuye de forma importante al modelo, pero no significativamente por que la comparación con el estadístico de prueba no rebasa el 60% de diferencia. La variable X_3 contribuye de manera parcial al ajuste experimental dado que su peso en el modelo es alrededor del 33%. La variable X_2 presenta la mayor contribución significativa al modelo obtenido y presenta el mayor peso al modelo, lo cual es de esperarse ya que la oxidación es el proceso que se da más rápido que la adsorción. Los datos experimentales se representaron adecuadamente con el modelo, ya que el 81% de los datos del estudio se pueden explicar con el modelo de regresión obtenido, y con el coeficiente de determinación ajustado de 0.75, el cual no varía si se adicionan más variables.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. CONCLUSIONES

El estudio cumple con el objetivo planteado ya que se comprueba que una barrera reactiva permeable es eficiente para el tratamiento de agua del subsuelo contaminada con diesel.

La tesis aporta al campo de la remediación, de que los hidrocarburos del petróleo como el diesel son removidos eficientemente por medio de una barrera reactiva permeable, lo cual no se ha reportado en la literatura especializada.

La concentración inicial de diesel tiene gran influencia en la tasa de biotransformación.

En las condiciones del estudio realizado se presentó la biodegradación de diesel por el consorcio de microorganismos del suelo agrícola.

El modelo de Langmuir presentó un mejor ajuste a los datos experimentales respecto al modelo de adsorción de Freundlich.

No se apreció volatilización en las pruebas con diesel.

La oxidación con peróxido de hidrógeno es el proceso de mayor influencia en la degradación.

Los resultados obtenidos son consecuencia de la actividad microbiana, de oxidación y adsorción.

La biodegradación se representó adecuadamente con la cinética de primer grado.

Los microorganismos del suelo agrícola biodegradaron el diesel bajo las condiciones empleadas (suministro de nitrógeno y oxígeno como peróxido de nitrógeno) en viales y columnas.

El estudio de microscopía electrónica de barrido mostró la misma estructura del suelo agrícola antes y después del proceso.

El proceso de oxidación se presentó más rápido que la biodegradación.

La cinética de oxidación se representó adecuadamente por la ecuación de primer orden.

El modelo de regresión obtenido representó adecuadamente los datos experimentales, cuando se emplean las tres variables regresoras: X_1 (dosis de N g/g diesel), X_2 (dosis de H_2O_2 g/g de diesel) y X_3 (adsorción). Modelos generado por los datos experimentales: $Y=2,861 + 39.4X_1 - 2.8X_2+0.45X_3$.

La capacidad de adsorción del suelo agrícola es un proceso importante en la remoción del diesel, después del proceso de oxidación

Las columnas diseñadas presentaron un buen desempeño en la remoción del diesel.

La eficiencia de remoción de diesel en las BRP es mayor a 80% para el caso de adición de nutrientes y peróxido de hidrógeno.

Los resultados de la columnas permitieron determinar que el suelo agrícola puede remover el diesel, y se puede prescindir de la arena sílice.

La tecnología desarrollada permitirá a las empresas mexicanas que ofrecen servicios de remediación (principalmente al gobierno) aplicarla para sanear derrames de diesel, o como sistemas de prevención en lugares y zonas de almacenamiento y venta de diesel, como las estaciones de transferencia (refinerías) y estaciones de servicio (gasolineras). Los bajos costos y la facilidad de construcción, mantenimiento y operación (en comparación con el sistema de bombeo y tratamiento) hacen que se pueda aplicar la tecnología de barreras reactivas permeables en México.

7.2. RECOMENDACIONES

Analizar el transporte del diesel en el suelo agrícola y en la arena sílice y estudiar a detalle su hidráulica.

Estudiar por separado cada proceso de influencia en las barreras reactivas permeables con mayor detalle, para este caso con un suelo agrícola, la biodegradación, oxidación y adsorción.

Experimentar en laboratorio con columnas de mayor longitud para conocer hasta donde alcanza el comportamiento aerobio y donde inicia el anaerobio del suelo agrícola.

Construir a escala de laboratorio una barrera que permita conocer su comportamiento en la realidad y construirle módulos reemplazables de medios reactivos.

Realizar un diseño y construcción en campo, para comprobar las hipótesis propuestas.

8. REFERENCIAS

- Aguilera, N. (1989) Tratado de Edafología de México, Tomo I. Departamento de Biología, Facultad de Ciencias de la UNAM. México, D.F.
- Aguilera, N. y Domínguez, I. (1989) Metodología de análisis físico-químicos de suelos. Facultad de Ciencias de la UNAM. México, D.F.
- Agrawal, A. y Tratnyek, P. G. (1996) Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, No. 1, 153-160.
- Atkins, P. W. (1986) Fisicoquímica. Fondo Educativo Interactivo. México, D.F.
- Appleton, E. L. (1996) A nickel-iron wall against contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, No. 12, 536-543.
- Asociación Norteamericana de Salud Pública (1992) Métodos normalizados de análisis de aguas y aguas residuales. 18ª edición. Editorial Diez de Santos. Buenos Aires.
- American Standars For Testing and Materails, ASTM (1992) 1992 Annual Book of ASTM Standars. American Standars For Testing and Materails. Philadelphia, EUA.
- Atlas, R. y Bartha, R. (1973) Stimulated bioremediation of oil using oleophilic fertilizer. *Environmental Science & Technology*, vol 7, No. 6, junio.
- Atlas, R. y Bartha, R. (1972) Degradation and mineralization of petroleum in sea water: Limitation by nitrogen and phosphorous. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. XIV, 309-318.
- Atlas, R. M. (1981) Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiol. Reviews.* 45: 180-209.
- Atlas, R. M., y Bartha, R. (1998) microbial Ecology. 4a ed. The Benjamin/Cummings Publication. California, EUA.
- Baker, K. H. y Herson, D. S. (1994) Bioremediation. McGraw-Hill, Inc. New York.
- Barker, J. F., Morkin, M., Devlin, J. F. (1998). Permeable reactive walls-An example for treating a mixed. Houston.
- Bedient, P. B., Rifai, H. S. y Newell, C. J. (1994) Ground Water Contamination. Transporte y Remediation. Prenteci Hall, Inc. New Jersey, USA.
- Benner, S. G., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (1997) A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage. *Ground Water Monitoring and Remediation*. Vol. 17, No. 4 (fall), 99-107.

- Benner, S. G., Blowes, D. W., Gould, W. D., Herbert Jr., R. B., Ptacek, C. J. (1999) Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 33, 2793-2799.
- Betts, K. (1998) Novel barrier remediates chlorinated solvents. *Environ. Sci. Technol. News.* Nov. 1, 495.
- Bossert, I., y Bartha, R. (1984) The fate of petroleum in soil ecosystems. En *Petroleum microbiology*. Edited for Atlas, R.McMillan Publishing Company. Michigan, USA.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, I. L. (1997) In-situ remediation of Cr (VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31, No. 12, 3348-3357.
- Brown, K. M., Donnell, K. C. y Devel, L. E. Jr. (1983) Effects of mineral nutrients, sludge application treatment of diesel contaminated soils. *Water, Air, Soil Pollution.* 86 (1-4), 125-136.
- Burke, G., Songh, B. R., Theodore, L. (2000) Bioremediation. Cap 37. *Handbook of environmental management and technology*. Second edition. John Wiley & Sons, Inc., Publication. New York, 597-614.
- Burris, D. R., Campbell, T. J., Manoranjan, V. S. (1995) Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in batch reactive metallic iron-water system. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2850-2855.
- Cassidy, D. P. y Irvine (1997) Biological Treatment of soil contaminated with diesel fuel using periodically fuel periodically operated slurry and solid phase reactors. *Water Sci. Technol.* 29, 2850-2855.
- Clark, M. M. (1996) *Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists*. Wiley Interscience, John Wiley & Sons. New York, USA.
- CNA (2003) *Estadísticas del agua en México*. Comisión Nacional del Agua, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). México, D.F.
- Cole, G. Mattney (1994) *Assessment and remediation of petroleum contaminated sites*. Lewis Publishers. Boca Raton.
- Collins, F. M., Lucy, A. R., Sharp, Ch. (1997) Oxidative desulphuration of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *J. of Molecular Catalysis, A: Chemical.* 117: 397-403.
- Cookson, Jr. J. (1995) *Bioremediation Engineering Design and Application*. McGrawHill. USA.

Crittenden, J. C. (1999) A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, Vol. 33, No. 10, 2315-2328.

Cronk, G. (2004) Putting safety first during fenton's oxidation treatment. 14th Annual West Coast on Solis, Sediments and Water. March 15-18, 2004, San Diego, California, EUA.

Davis, J. (1967) *Petroleum Microbiology*. Elsevier Publishing Company. Amsterdam.

De Juan Valero, J. (1993) *Agronomía del riego*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. España.

Deutsch, W. (1997) *Groundwater geochemistry: Fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publisher. New York.

Deyta, A. L. (1999) Caracterización de dos suelos contaminados con gasolina y evaluación de su potencial degradadora de hidrocarburos monoarómicos. Tesis de Maestría en Biotecnología. Facultad de Química, Colegio de Ciencias y Humanidades de la UNAM. México, D. F.

Duba, A. G., Jackson, K. J., Jovanovich, M. C., Knapp, R. B, Taylor, R. T. (1996) TCE remediation using in situ resting-state bioaugmentation. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, No. 6, 1982-1989.

Durán, A. (2003) Evaluación del proceso de adsorción con minicolumnas de carbón activado (método RSSCT) para remover el 2-Metilsoborneol (MIB) en aguas naturales. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ambiental). Facultad de Ingeniería de la UNAM. México, D. F.

EPA. Environmental Protection Agency (1997) Federal Remediation Technologies Roundtable Data Base. <http://www.frtr.gov/>

EPA (1998) Field applications of in situ remediation technologies, Chemical Oxidation. U.S. Environmental Protection Agency. EPA 542-R-98-008. September.

EPA (1998) Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. Environmental Protection Agency, EPA. EPA/600/R-98/125. Cincinnati, Ohio.

Erman, M. B., Snow, J. W. and Williams, M. J. (2000) A new efficient method for the conversion of aldehydes into nitriles using ammonia and hydrogen peroxide. *Tetrahedron Letters*. 41: 6749-6752.

Fahnestock, F. M., Wickramanayake, K. R. J., Major, W. R. (1998) "Biopile design, operation, and maintenance handbook for treating hydrocarbon contaminated soils". Battelle Memorial Institute, USA.

Fernández, L., Regalado, A., Trejo, M. y Quintero, R. (2000) Biodegradation of diesel oil by anaerobic consortia in liquid media. In First International Conference on petroleum Biotechnology. Instituto Mexicano del petróleo. Petroleum Biotechnology Program.

Proceedings. Edited By: Sylvie Le Borgue, Norma Rojas and Rodolfo Quintero. February 21-23. México City.

Fiorenza, S. y Ward, CH. (1997) Microbial adaptation to hydrogen peroxide and biodegradation of aromatic hydrocarbons. J. of Industrial Microbiology & Biotechnology. 18: 140-151.

Fiorenza, S., Oubre, C., Ward, C. (2000) Sequenced reactive barriers for groundwater remediation. Lewis Publishers, CRC Press LLC. Boca Raton, Florida.

Fitz, E. A. (1985) Suelos. Su formación, clasificación y distribución. Segunda reimpresión. CECSA. México, D.F.

Foth, H.D. y Turk, L.M. (1972) Fundamentos de la ciencia del suelo. Compañía Editorial Continental, S.A. CECSA y John Wiley and Sons, Inc. México, D.F.

Foth, H. D. (1985) Fundamentos de la Ciencia del Suelo. Compañía Editorial Continental, S.A. CECSA. México, D.F.

Frankenberger, Jr. W.T. (1992) The need for a laboratory feasibility study in bioremediation of petroleum hydrocarbons. En Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater. Vol. 2. Eds. E. J. Calabrese and P.T. Kosteki. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.

Freedman, D. L., Puhakka, J. A. (1989) Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. Applied and Environmental Microbiology, sept. 2144-2151.

Freeze, J. A y Cherry, R. A. (1979) Groundwater. Prentice Hall, Inc-. New Jersey, USA.

Freijer, J. I. (1996) Mineralization of hydrocarbons in soils under decreasing oxygen availability. Environmental Quality. 25: 296-304.

Fryar, A. E. (1994) Modeling the removal of metals from groundwater by a reactive barrier: experiments results. Water Resources Research, Vol. 30, No. 12, 3455-3469.

Fryar, A. E. y Schwartz, F.W. (1998) hydraulic-conductivity reduction, reaction-front propagation, and preferential flow within a model reactive barrier. J. of Contaminat Hydrology. 32, 333-351.

Gallinatti, J. D. (1995) Design and evaluation of an *in situ* ground water treatment wall composed of zero-valent iron. . Ground Water, Vol. 33, No. 4, 834-835.

Gandoy, W. (1991) Manual de laboratorio para el manejo físico de suelos. Temporal y riego-parcela y cuenca. Universidad Autónoma de Chapingo. Serie Agronomía No. 22. Texcoco, México.

Gantzer, Ch. J. (1991) Reductive dechlorination catalyzed by bacterial transition-metal coenzymes. Environ. Sci. Technol. 25, 715-722.

Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B., Janosy, R., Hicks, J. (1998) Permeable barriers for groundwater remediation. Battlle Press. pp. 176. Columbus Ohio, USA.

Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B., Janosy, R., Sullivan, D. (2000) Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation, F08637-95-D-6004 DO 5503. BATTELLE, Strategic Environmental Research and Development Program, SERDP Of U.S. Air Force Research Laboratory, AFRL. Washington, D.C. 20503.

Geissler, G. (2000) Modelo para una tecnología limpia, la autopurificación foto-oxidativa en la naturaleza. TEOREMA, año 7, marzo-mayo.

Gillham, R. y O'Hannesin, S. F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. Ground Water, Vol. 32, No. 6, 958-967.

Gillham, R. (1994) Avances recientes en la rehabilitación de acuíferos: pantallas permeables de reacción colocadas en en lugar. Duodécima Conferencia Nabor Carrillo, Sociedad Mexicana de Mécanica de Suelos. Jalapa, México. Nov. 19, 1-35.

Gould, J. P. (1982) The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. Water Res. Vol. 16, 871-877.

Grigoropoulou, H. y Philippopoulos, C. (1997) Homogeneous oxidation of phenols in aqueous solution with hydrogen peroxide and ferric ions. Water Science Technology, Vol. 36, No. 2-3-, 151-154.

Grittini, C., Malcomson, M. Fernando, Q. and Korte, N. (1995) Environ. Sci. Technol. Vol. 29, No. 11, 2898-2900.

Gruiz, K. y Kriston, É. (1995) In Situ bioremediation of hidrocarbon in soil. J. Soil Contam. 4(2):163-172.

Guerin, T., McGovern, T., Horner, S. (2001) A funnel and gate system for remediation of dissolved phase petroleum hydrocarbons in groundwater. Land Contamination & Reclamation, vol. 9 (2), 1-13.

Gutierrez, M y Fuentes, H. (1993) Modeling adsorption in multicomponent systems using a Freundlich-type isotherm. Journal of Cotaminant Hydrology, 14, 247-260.

www.gwrtac.com. Group-Water Remediation Technologies Analysis Center. EUA.

Haggerty, G. M. y Bowman, R. S. (1994) Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. Environ. Sci. Technol. 28, 452-458.

Herbert Jr, R. B., Benner, S. G., Blowes, D. W. (2000) Solid phase iron-sulfur geochemistry of a reactive barrier for treatment of mine drainage. Applied Geochemistry, 15, 1331-1343.

Hydrophobic (2001) <http://www.2the4.net/hydrophob.htm>.

Ho, T. S., John, D. A., Forster, C. F. (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Ground Water*, Vol. 29, No. 5, 1327-1332.

H2O2. En www.H2O2.com

Hunkeler, D. Jörger, D., Häberli, K., Höhener, P., Zeyer, J. (1998) Petroleum hydrocarbon mineralization in anaerobic laboratory aquifer columns. *J. Of Contaminant Hydrology*. 32: 41-61.

Ince, N. H. (2000) Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Water Research*, Vol. 34, No. 17, 4169-4176.

ITRC (1999) Regulatory Guidance for Permeable Reactive Barriers Designed to Remediate Chlorinated Solvents. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, Permeable Reactive Barriers Work Group. 2nd Edition. December. <http://www.itrcweb.org>.

Iturbe A. R. y Silva M. A. E. (1992) "Agua subterránea y contaminación". Series del Instituto de Ingeniería, No. 539. UNAM.

Iturbe, R., Castro, A., Madrigal, M. I. (1998) Técnicas de rehabilitación de suelos y acuíferos. Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F.

Izcapa, C. (1998) Lineamientos generales para la evaluación de sitios contaminados y propuesta de acciones para su restauración. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ambiental). DEPMI-UNAM. México, D.F.

Jackson, A. M. (1982) Análisis Químico de Suelos. Ediciones Omega. 4ª edición. Barcelona, España.

Jackson, J. D. (1990) Bioremediation of diesel contaminated soils. Proceedings of 3th annual Symposium of the Hydrology Society, Casa Grande, Arizona. 309-316. September 20-21.

Jackson, J. D. (1992) In-situ bioremediation of diesel contaminated soils. Proceedings of 5th annual Symposium of the Hydrology Society, Casa Grande, Arizona.

Jackson, J. D. (1994) Using microbial kinetics in the bioremediation of contaminated soils. In: Wise, D. L. y Trantolo, B. J. (Eds). *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*. Marcel Dekker, Inc. New York, pp. 681-989.

Janzen, H. H. (1993) Soluble Salts. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Edited by Carter M. R. for Canadian Society of Soil Science. Ediciones Lewis Publisher. 161-166.

Jiménez, B. E. (2001) *La contaminación Ambiental en México*. Editorial Limusa-Noriega Editores, FEMISCA, II-UNAM y CIAM. 925 pgs. México, D.F.

Johnston, C. D., Rayner, J. L., Patterson, B. M. and Davis, J. L. (1998) Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater. *J. of Contaminant Hydrology*, 33, pp. 377-404.

Juma, N. G. (1998) The pedosphere and its dynamics: soil texture, structure and color, 3.3.3 Bulk density of mineral soils. En http://www.soil.rr.ualberta.ca/Pedosphere/content/section03/page03_03.cfm.

Kao, M. C. y Lei, S. E. (2000) Using a peat biobarrier to remediate PCE/TEC contaminated aquifers. *Water Research*. Vol. 34, No. 3, pp. 835-845.

Karickhoff, S. W., Brown, D. T. y Scott, T. A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*. Vol. 13, pp. 241-248.

Kesraoul-Ouki, S. Ch., Chand, R. (1993) Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1108-1116.

Kratch, K. (1997) In situ treatment walls clean up groundwater. *Water Environment & Technology*. Feb. 29-32.

Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *The Journal of the American Chemical Society*. Vol XL (40) July-december.

Langwaldt, J. H. y Puhakka, J. A. (2000) On-site biological remediation of contaminated groundwater: a review. *Environmental Pollution*, 107: 187-197.

Larisch, B. C., Duff, S. J. B. (1997) Effect of H₂O₂ on characteristics and biological treatment of TCF bleached pulp mill effluent. *Water Research*, Vol. 31, No. 7, 1694-1700.

Leahy, J.G., y Colwell. R. R. (1990) Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbial Reviews*. 54 (3): 305-315.

Lee, B. T. y Kim, K. W. (2002) Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media. *Applied Geochemistry*, vol. 17, 1165-1170.

López, R. J. y López, M. J. (1987) Diagnóstico del Suelo y Plantas, métodos de campo y laboratorio. 3^a Edición. Ediciones Mundi Prensa, Madrid. 37-55.

Lovley, D. R., y Phillips, E. J. P. (1992) Bioremediation of Uranium contamination with enzymatic uranium reduction. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2228-2234.

Ma, Y. Q., Traina, S. J. y Logan, T. J. (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1803-1810.

Macbeth Division of Kollmargen Corporation (1973) Munsell Soil Color Chart. 1973 edition. Macbeth Division of Kollmargen Corporation. Baltimore, Maryland 21218, USA.

Madrigal, M.I. (1998) Alternativas de tratamiento para la rehabilitación. Tesis de Maestría Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. México, D.F.

Marínez, M. A. (2002) Construcción y Tecnología. Vol. XV. Núm. 175, Diciembre. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C.

Márquez-Rocha, F. J., Hernández-Rodríguez, V. and Lamela, M. T. (2001) Biodegradation of diesel oil in soil by a microbial consortium. *Water, Air and soil Pollution*, 128: 313-320.

Matheson, L. J. y Tratnyek, P. G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045-2053.

McCarthy, D. (1998) *Essentials of Soil Mechanics and Foundations: Basic geotechnics*. Prentice-Hall. New Jersey, USA.

McCarty, P. (1988) Bioengineering issues related to in situ remediation of contaminated soils and groundwater. In *Environmental Biotechnology, Reducing risks from environmental chemicals through biotechnology*. Edited by Gilbert S. Omenn. Plenum Press. New York. 1988.

McMillen, S. (2001) Application of the total petroleum hydrocarbon criteria working group (TPHCWG) methodology to crude and gas condensates. In *Risk-Based decision-making for assessing petroleum impacts at exploration and production sites*. University of Texas at Austin. 58-76. Austin, Texas, USA.

Miller, Ch. y Valentine, R. (1999) Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Research*, vol. 33, No. 12, 2805-2816.

Montgomery, D. C. (1998) *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, D.F.

Morrison, S. J., Tripathi, V. S., Spangler, R. R. (1995) Coupled reaction/transport modeling of a chemical barrier for controlling uranium (VI) contamination in groundwater. *J. of Contaminat Hydrology*, 17, 347-363.

Morrison, S. J., Spangler, R. R., Tripathi, V. S. (1995) Adsorption of uranium (VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon (IV) and sulfur (VI). *J. of Contaminat Hydrology*, 17, 333-346.

Muftikian, R., Fernando, Q. y Korte, N. (1995) A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, Vol. 29, No. 10, 2434-2439.

Muller-Markgraf, W. (1995) Degradation parameters. En Alef, K. y Nannipieri, P. (Eds.) *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press. 530-533.

Namkoong, W., Hwang, E. Y., Park, J. S., Choi, J. Y. (2002) Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. *Environmental Pollution*, 119, 23-31.

Odu, C. (1972) Microbiology of soils contaminated with petroleum hydrocarbons. I. Extent of contamination and some soil and microbial properties alter contamination. *J. Petrol. Inst.* 58 (562): 201-208.

O'Hannesin, S. y Gillham, R. W. (1998) Long-term performance of an in situ "Iron Wall" for remediation of VOCs. *Ground Water*. Vol. 36, No. 1, 164-170.

O'Hannesin, S. (1998) Groundwater remediation using in situ treatment wall. *Environmental Technologies, Inc. Houston*.

Orth, W. S., y Gillham, W. R. (1996) Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 . *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, No. 1, 66-71.

Quintero R., R. (1993) Ingeniería bioquímica. Alhambra Mexicana. Ciudad de México.

Padilla-Viveros, A., Garcia-Esquivel, R., Ayala-Perez, G. and López-Jiménez, G. (2000) Canning electron microscopy of biofilm formed by sulfate reducing bacteria isolated from pipelines. 1ª Conferencia sobre biotecnología del Petróleo. Instituto Mexicano del Petróleo. México, D.F.

Pardieck, D. L., Bouwer, E. y Stone, A. (1992) hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: A review. *J. of Contaminat Hydrology*, 9, 221-242.

Pelczar, M. J., Reid, R., y Chan, E. C. (1982) Microbiología. 2ª edición. McGraw-Hill. México, D.F.

Pemex, Petroleos Mexicanos (2003) www.pemex.com

Pemex, Petroleos Mexicanos (2003) www.franquiciapemex.com

Powell, R. M., y Puls, R.W. (1993) Passive sampling of groundwater monitoring wells without purping: multilevel well chemistry and tracer disappearance. *J. of Contaminat Hydrology*, 12, 51-77.

Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. y Sabatini, D. A. (1995) Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1913-1922.

Powell, R. M. y Puls, R. W. (1997) Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero-valence-state iron. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31, No. 8, 2244-2251.

Powell, R. M. y EPA (1998) Permeable reactive barrier technologies contaminant remediation. Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response, USEPA, EPA/600/R-98/125.

Pratt, A. R., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (1997) Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2492-2498.

Pritchett, W. L. (1986) Suelos Forestales, propiedades, conservación y mejoramiento. Editorial Limusa.

Puls, R. W., Paul, C. J., Powell, R. M. (1999) The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*. 14, 989-1000.

Reardon, E. J. (1995) Anaerobic corrosion of iron: measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2936-2945.

Regenesis. En www.regenesis.com

Robertson, W. D. y Cherry, J. A. (1995) In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials. *Ground Water*, Vol. 33, No. 1, 99-111.

Rogers, J. A., Tedaldi, J. D., y Kavanaugh, M. C. (1993) A screening protocol for bioremediation of contaminated soil. *Environ. Prog.* 12 (2): 146-156.

Rosenberg, E., Legmann, A., Kushmaro, A., Taube, R., Adler, E. y Ron, E. Z. (1992) Petroleum bioremediation-multiple problem. *Biodegradation*, 3:337-350.

Sallis, P.J., Uyanik, S. (2003) Granule development in a split-feed anaerobic baffled reactor. *Bioresource Technol.* 89 (3), 255-265.

Schnoor, J. L. (1996) *Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in water, Air and Soil*. John Wiley & Sons, INC. New York. USA.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (1993) *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 681.

SEMARNAT (2002) Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-138-ECOL-2002. que establece los límites máximos permisibles de contaminación de suelos afectados por hidrocarburos, la caracterización del sitio y procedimiento para la restauración. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Agosto 2. México, D.F.

Shlegel, H. G. (1998) *Microbiología*. Omega. Barcelona, España.

Siegrist, R. L. (2000) In situ chemical oxidation. Technology features & applications. *Advances in innovation ground water remediation technologies*. GWRTAC and EPA-TIO. June 6. Boston.

Siegrist, R. L., Urynowicz, M. A., West, O. R., Crimi, M. L., Lowe, K. S. (2001) Principles and practices of *in situ* chemical oxidation using permanganate. Battelle Press. Columbus, Ohio, USA.

Smith, J. A. y Galan, A. (1995) Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environ. Sci. Technol.* 29, 685-692.

Smith, J. M. (1986) Chemical engineering kinetics, 3^a edition. Mc Graw Hill. New York.

Snoeyink, V. y Jenkins, D. (1997) Química del agua. Limusa-Noriega Editores. México, D.F.

Soil Science Society of America, Inc. y American Society of Agronomy, Inc. (1984) Methods of soil analysis. Part 1, 2 y 3. Soil Science Society of America, Inc. y American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Sontheimer, H., Crittenden, J. C., Summer, S. (1988). Activated Carbon Water Treatment. 2^a edition. AWWA. Research Foundation, Denver, USA. (Chapter 3).

Starr, R. y Cherry, J. A. (1994) *in situ* remediation of contaminated ground water. The funnel-and-gate system. *Ground Water*, Vol. 32, No. 3, 465-476.

Stout, S. A. y Lundegard, P. D. (1998) Intrinsic biodegradation of diesel fuel in an interval of separate phase hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, Vol. 13, No. 7, 851-859.

Suthersan, S. S. (1997) Remediation Engineering. CRC Lewis Publisher. Boca Raton, Florida. USA.

Till, B. A., Weathers, L. J., Alvarez, P. J. (1998) Fe(0)-supported autotrophic denitrification. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 32, No. 5, 634-639.

Thompson, L. M. y Troe, F. R. (1982) Los Suelos y su Fertilidad. Editorial Reverte. 4^a edición. México, D.F.

Trach, R. J. (1996) Ultraviolet/Oxidation Treatment. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center-GWRTAC- Serie TO-96-06. Pittsburgh, PA, EUA.

Tubert, I. y Talanquer, V. (1997) Sobre adsorción. *Educación Química*. 8 (4).

USEPA, Office of Research and Development, Office of Solid Waste, Emergency Response and Technology Innovation Office, USEPA, EPA. (1995) Field Applications of In Situ Remediation Technology, Chemical Oxidation. USEPA, Office of Research and Development, Office of Solid Waste, Emergency Response and Technology Innovation Office, USEPA, EPA542-K-94-004. Washington.

Vidic, R., y Pohland, F. G. (1996) Treatment walls. Technology Evaluation report, Ground-Water Remediation technologies Analysis Center, NETAC; EPA/TE-96-01.

- Vidumsky, J. E. (2000) Permeable reactive barriers. Update. Dupon. Houston.
- Vroblesky, D. A., Rhodes, L. C. Robertson, J. F. y J. A. (1996) Locating VOC contamination in a fractured-rock aquifer at the ground-water/surface-water interface using passive vapor collectors. *Ground Water*, Vol. 34, No. 2, 223-230.
- Waybrant, K. R., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (1998) Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 32, No. 13, 1972-1979.
- Weber, E. J. (1996) Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, No. 2, 716-719.
- Weber, W. (1979) Control de la Calidad del Agua Procesos Físicoquímicos. Editorial Reverte. Barcelona.
- Whisman, Ch., Herlihy, P., y Johnson, J. (2004) Aggressive remediation using innovative ozone/peroxide/air approach. 14th Annual West Coast on Soils, Sediments and Water. March 15-18, 2004, San Diego, California, EUA.
- Whitlow, R. (1994) Fundamentos de Mecánica de Suelos. Segunda Edición. CECSA. 588 pg. México, D.F.
- Williams, M. D. y Ostrom, M. (2000) Oxidation of anoxic water in a fluctuating water table system: an experimental and numerical study. *J. of Hydrology*. 230, 70-85.
- Yang, L., Lai, Ch. T. y Shieh, W. K. (2000) Biodegradation of dispersed diesel fuel under high salinity conditions. *Water Research*, Vol. 34, No. 13, 3303-3314.
- Yin, Y. y Allen, H. E. (1999) *In situ* Chemical Treatment. GWRTAC. Pittsburg, USA.
- Zegarra, H. G. (2000) Optimización de la biodegradación de diesel industrial en un suelo contaminado mediante la metodología de superficie de respuesta. Tesis de Maestría Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. 146 páginas. México, D.F.

ANEXOS

A1. Determinación del grado de la reacción cinética para la oxidación de diesel con peróxido de hidrógeno

Para el diseño de reactor se requiere una ecuación numérica para la velocidad intrínseca. Se necesita conocer la forma de la función de concentración. La información disponible son los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión que mejor concuerde con los datos disponibles. Este procedimiento es de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos. Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el curso de una ecuación. Se consideran que las reacciones sean homogéneas por lotes a volúmenes constantes. La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras: el método de integración y el método diferencial.

Tabla A1.1

Resultados de oxidación del diesel por peróxido de hidrógeno

| Tiempo (h) | C ₁ (mg/L) | C ₂ (mg/L) | C ₃ (mg/l) | C (mg/L) promedio | lnC/Co |
|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------|
| 0 | 43,472.35 | 45,504.73 | 45,335.60 | 44682.65 | -0.01198103 |
| 1 | 40,737.55 | 43,368.43 | 44,136.45 | 43459.58 | -0.02775405 |
| 2 | 37,407.56 | 42,630.64 | 43,575.17 | 41,450.39 | -0.07508807 |
| 3 | 38,272.42 | 42,296.87 | 43,007.04 | 41,303.37 | -0.07864127 |
| 4 | 34,212.38 | 41,693.88 | 41,488.93 | 39,332.73 | -0.12752837 |
| 8 | 29,320.24 | 39,760.02 | 41,785.30 | 37,599.81 | -0.17258637 |
| 12 | 28,298.26 | 35,001.77 | 37,941.97 | 35,333.42 | -0.23475612 |
| 24 | 34,186.36 | 32,379.77 | 33,308.99 | 34,165.71 | -0.26836287 |
| 28 | 31,921.03 | 31,746.43 | 34,359.01 | 32,886.60 | -0.3065199 |
| 32 | 28,580.67 | 34,941.77 | 30,632.94 | 30,320.01 | -0.38777728 |
| 49 | 30,150.12 | 29,862.94 | 34,359.01 | 34,650.39 | -0.2542763 |
| 54 | 28,850.45 | 30,061.00 | 28,390.23 | 29,126.59 | -0.42793395 |
| 78 | 25,930.28 | 24,990.21 | 27,679.11 | 28,870.06 | -0.43678038 |
| 114 | 24,550.65 | 24,990.21 | 24,234.89 | 24,612.55 | -0.59632881 |

Tabla A1.2

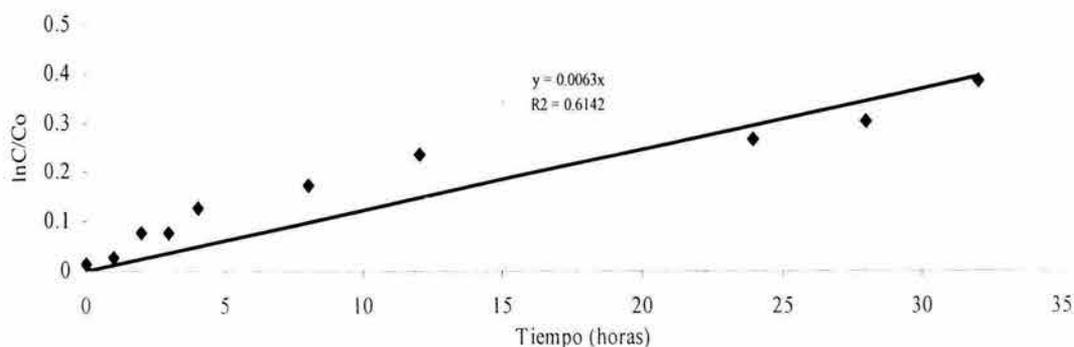
Determinación orden de la cinética para la oxidación con el método integral y diferencial

| Tiempo (h) | $-\ln C/Co$ | $1/C$ | $1/C-1/Co$ | C | $\log C$ | $\log r=(\log(C=x(Co)/t))$ | $2\log C$ |
|------------|-------------|-----------|------------|---------|----------|----------------------------|-----------|
| 0 | 0.01198 | 2.238E-05 | -2.70E-07 | 44682.7 | 4.65 | 3.088 | 9.30 |
| 1 | 0.02775 | 2.301E-05 | 3.601E-07 | 43459.6 | 4.64 | 3.076 | 9.28 |
| 2 | 0.07509 | 2.413E-05 | 1.475E-06 | 41450.4 | 4.62 | 3.055 | 9.24 |
| 3 | 0.07864 | 2.421E-05 | 1.563E-06 | 41303.4 | 4.62 | 3.054 | 9.23 |
| 4 | 0.12753 | 2.542E-05 | 2.774E-06 | 39332.7 | 4.59 | 3.033 | 9.19 |
| 8 | 0.17259 | 2.660E-05 | 3.946E-06 | 37599.8 | 4.58 | 3.013 | 9.15 |
| 12 | 0.23476 | 2.830E-05 | 5.652E-06 | 35333.4 | 4.55 | 2.986 | 9.10 |
| 24 | 0.26836 | 2.927E-05 | 6.619E-06 | 34165.7 | 4.53 | 2.971 | 9.07 |
| 28 | 0.30652 | 3.041E-05 | 7.758E-06 | 32886.6 | 4.52 | 2.955 | 9.03 |
| 32 | 0.38778 | 3.298E-05 | 1.033E-05 | 30320.0 | 4.48 | 2.919 | 8.96 |
| 49 | 0.25428 | 2.886E-05 | 6.210E-06 | 23100.3 | 4.36 | 2.801 | 8.78 |
| 54 | 0.42793 | 3.433E-05 | 1.168E-05 | 19417.7 | 4.29 | 2.726 | 8.58 |
| 78 | 0.43678 | 3.464E-05 | 1.199E-05 | 19246.7 | 4.28 | 2.722 | 8.57 |
| 114 | 0.59633 | 4.063E-05 | 1.798E-05 | 16408.4 | 4.22 | 2.653 | 8.43 |

$$1/C_0=2.265 \times 10^{-5}$$

A1.1. Método integral

El método de integración de análisis de datos, consiste en comparar las concentraciones observadas y estimadas en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de C_i en función de t . Este método ensaya siempre una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados de C frente a t con los datos experimentales de C frente a t , y si el ajuste no es satisfactorio se sugiere ensayar otra ecuación cinética (Smith, 1999, Levenspiel, 1998).

**Figura A1.1.** Gráfica de los resultados del método de integración para la reacción del diesel con una cinética de primer orden.

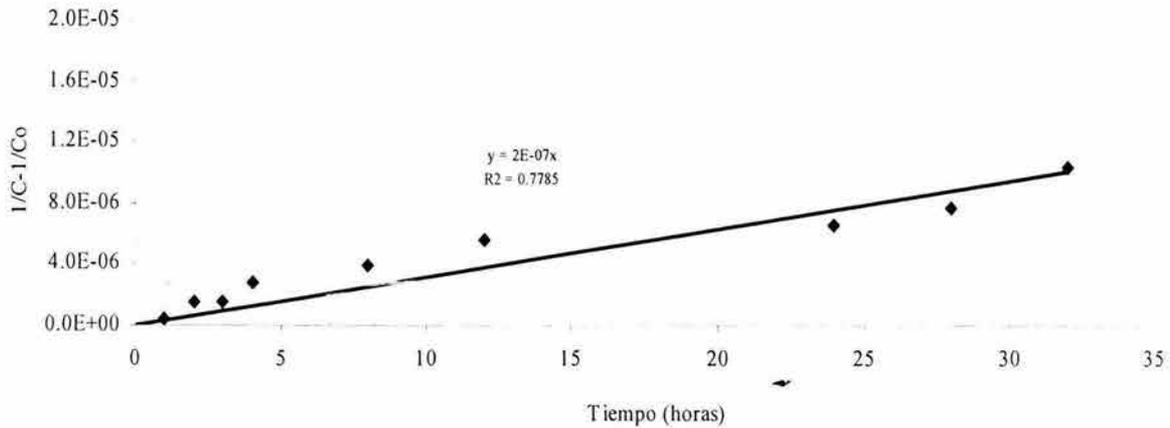


Figura A1.2. Gráfica de los resultados del método de integración para la reacción del diesel con una cinética de segundo orden.

Con éste método las dos gráficas presentaron una dispersión que no permite concluir ninguna tendencia de los datos y el ajuste no concuerda con la precisión requerida para la relación lineal. Para lo cual se aplicó el método diferencial (Smith, 1999, Levenspiel, 1998).

A1.2. Método diferencial

El método diferencial, requiere una diferenciación de los datos experimentales de C_i en función de t , para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta. Este método emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la diferencial dC_i/dt , y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales (Smith, 1999, Levenspiel, 1998).

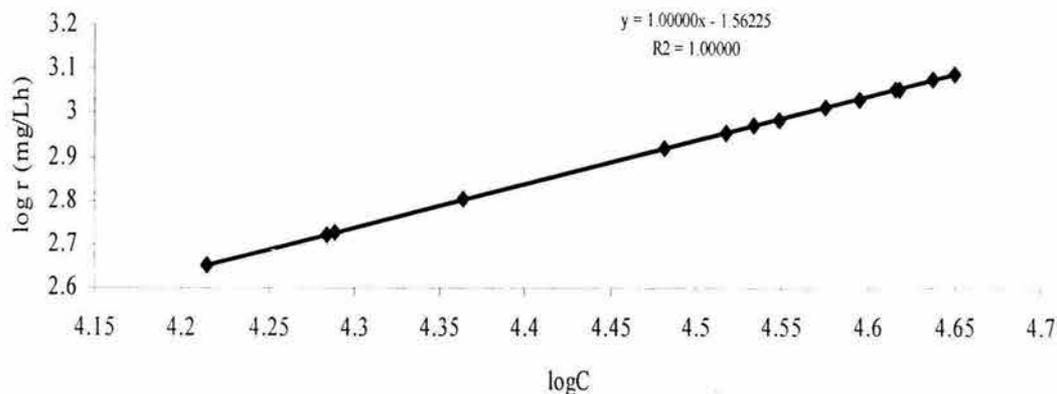


Figura A1.3. Gráfica de velocidad en función de la concentración de diesel para una pendiente de 1 y primer orden.

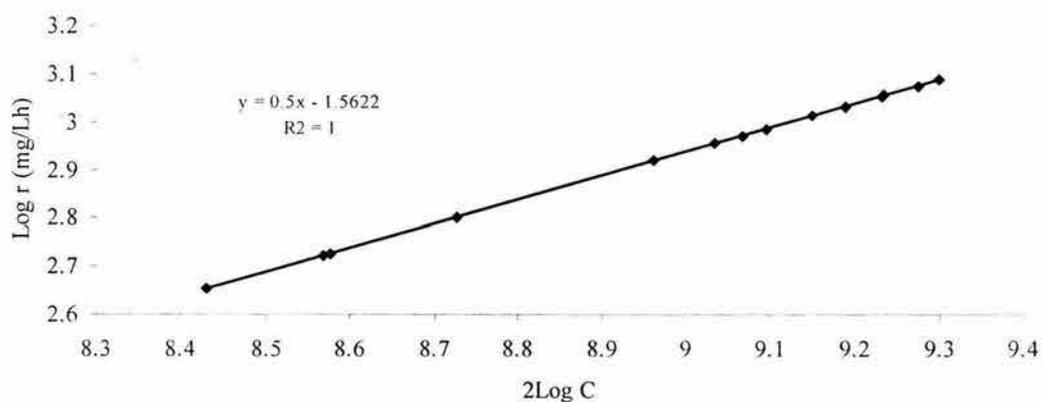


Figura A1.4. Gráfica de velocidad en función de la concentración de diesel para una pendiente de 1 y segundo orden.

Los resultados graficados por el método diferencial permitieron observar en las dos ecuaciones un buen ajuste. Para la cinética de primer orden se esperaba una pendiente de 1 en la recta (figura 1.3) y se obtuvo; y de 2 para la cinética de segundo orden (figura 1.4) y no se logró. La figura 1.3 presentó una pendiente de 1 y la figura 1.4 de 0.5, lo que permitió concluir que los datos experimentales de la oxidación de diesel por H_2O_2 siguen una cinética de reacción de primer orden (Smith, 1999, Levenspiel, 1998).

A2. Determinación del grado de la reacción cinética para la biodegradación de diesel por medio de los microorganismos del suelo agrícola

Para el diseño de las columnas se requiere una ecuación numérica para la velocidad intrínseca. Se necesita conocer la forma de la función de concentración. La información disponible son los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión que mejor concuerde con los datos disponibles. Este procedimiento es de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos. Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el curso de una ecuación. Se consideran que las reacciones sean homogéneas por lotes a volúmenes constantes. La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras: el método de integración y el método diferencial.

Tabla A2.1

Determinación orden de la cinética de la reacción para la biodegradación con el método integral y diferencial, corrida 1, CAN.

| Tiempo (h) | C (mg/L) | C/C ₀ | -lnC/Co | 1/C | 1/C-1/Co | logC | log r=(log(C=x(C ₀)/t)) | 2logC |
|------------|-----------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| 1 | 31,480.70 | 1 | 0 | 3.17655E-05 | 0 | 4.498044381 | 2.935794944 | 8.996088761 |
| 2 | 30,326.00 | 0.96 | 0.040821995 | 3.2975E-05 | 1.20951E-06 | 4.481815131 | 2.919565693 | 8.963630261 |
| 3 | 29,012.60 | 0.92 | 0.083381609 | 3.44678E-05 | 2.70229E-06 | 4.46258665 | 2.900337213 | 8.925173301 |
| 4 | 27,699.20 | 0.88 | 0.127833372 | 3.61021E-05 | 4.33663E-06 | 4.442467226 | 2.880217789 | 8.884934452 |
| 5 | 27,385.80 | 0.87 | 0.139262067 | 3.65153E-05 | 4.74978E-06 | 4.437525432 | 2.875275995 | 8.875050864 |
| 6 | 25,072.40 | 0.8 | 0.223143551 | 3.98845E-05 | 8.119E-06 | 4.399195908 | 2.836946471 | 8.798391816 |
| 7 | 23,759.00 | 0.75 | 0.287682072 | 4.20893E-05 | 1.03238E-05 | 4.375828158 | 2.81357872 | 8.751656315 |
| 8 | 22,445.60 | 0.71 | 0.342490309 | 4.45522E-05 | 1.27867E-05 | 4.351131219 | 2.788881782 | 8.702262438 |
| 9 | 23,877.60 | 0.76 | 0.274436846 | 4.18803E-05 | 1.01148E-05 | 4.377990673 | 2.815741235 | 8.755981345 |
| 10 | 19,818.80 | 0.63 | 0.46203546 | 5.04571E-05 | 1.86916E-05 | 4.297077355 | 2.734827918 | 8.59415471 |
| 11 | 19,175.10 | 0.61 | 0.494296322 | 5.2151E-05 | 2.03855E-05 | 4.282737638 | 2.7204882 | 8.565475275 |
| 12 | 12,100.50 | 0.38 | 0.967584026 | 8.26412E-05 | 5.08757E-05 | 4.082803316 | 2.520553879 | 8.165606632 |
| 13 | 15,890.60 | 0.5 | 0.693147181 | 6.29303E-05 | 3.11648E-05 | 4.201140296 | 2.638890859 | 8.402280591 |
| 14 | 13,144.50 | 0.42 | 0.867500568 | 7.60774E-05 | 4.4312E-05 | 4.118744071 | 2.556494634 | 8.237488141 |
| 15 | 12,606.60 | 0.4 | 0.916290732 | 7.93235E-05 | 4.81587E-05 | 4.100597973 | 2.538348536 | 8.201195946 |
| 16 | 10,138.80 | 0.32 | 1.139434283 | 9.8631E-05 | 5.4319E-05 | 4.005986556 | 2.443737119 | 8.011973112 |
| 17 | 12,602.20 | 0.4 | 0.916290732 | 7.93512E-05 | 3.11925E-05 | 4.100446368 | 2.538196931 | 8.200892735 |
| 18 | 9,322.40 | 0.3 | 1.203972804 | 0.000107269 | 5.29495E-05 | 3.969527733 | 2.407278296 | 7.939055467 |

$$1/C_0 = 3.17655E-05.$$

Tabla A2.2

Determinación orden de la cinética de la reacción para la biodegradación con el método integral y diferencial, corrida 1, SAN.

| Tiempo (h) | C (mg/L) | C/C ₀ | -lnC/Co | 1/C | 1/C-1/Co | logC | log r=(log(C=x(C ₀))/t) | 2logC |
|------------|-----------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| 1 | 31,480.70 | 1 | 0 | 3.17655E-05 | 0 | 4.498044381 | 2.935794944 | 8.996088761 |
| 2 | 28,788.80 | 0.91 | 0.094310679 | 3.47357E-05 | 2.97024E-06 | 4.459223563 | 2.896974125 | 8.918447125 |
| 3 | 27,714.70 | 0.88 | 0.127833372 | 3.60819E-05 | 4.31644E-06 | 4.442710182 | 2.880460745 | 8.885420364 |
| 4 | 26,640.50 | 0.85 | 0.162518929 | 3.75368E-05 | 5.77134E-06 | 4.425542372 | 2.863292934 | 8.851084743 |
| 5 | 25,566.40 | 0.81 | 0.210721031 | 3.91138E-05 | 7.34834E-06 | 4.407669579 | 2.845420142 | 8.815339159 |
| 6 | 24,492.30 | 0.78 | 0.248461359 | 4.08292E-05 | 9.06366E-06 | 4.38902957 | 2.826780133 | 8.778059141 |
| 7 | 23,418.10 | 0.74 | 0.301105093 | 4.2702E-05 | 1.09365E-05 | 4.369551656 | 2.807302219 | 8.739103312 |
| 8 | 22,344.00 | 0.71 | 0.342490309 | 4.47547E-05 | 1.29892E-05 | 4.349160923 | 2.786911486 | 8.698321845 |
| 9 | 19,390.70 | 0.62 | 0.478035801 | 5.15711E-05 | 1.98056E-05 | 4.287593487 | 2.72534405 | 8.575186975 |
| 10 | 17,848.90 | 0.57 | 0.562118918 | 5.60259E-05 | 2.42604E-05 | 4.251611456 | 2.689362019 | 8.503222913 |
| 11 | 17,972.80 | 0.57 | 0.562118918 | 5.56396E-05 | 2.38741E-05 | 4.254615742 | 2.692366304 | 8.509231483 |
| 12 | 13,757.40 | 0.44 | 0.820980552 | 7.26882E-05 | 4.09227E-05 | 4.138536365 | 2.576286928 | 8.277072729 |
| 13 | 15,769.20 | 0.5 | 0.693147181 | 6.34148E-05 | 3.16493E-05 | 4.197809661 | 2.635560224 | 8.395619323 |
| 14 | 16,253.50 | 0.52 | 0.653926467 | 6.15252E-05 | 2.97597E-05 | 4.210946896 | 2.648697458 | 8.421893791 |
| 15 | 13,565.60 | 0.43 | 0.84397007 | 7.37159E-05 | 4.20666E-05 | 4.132439007 | 2.57018957 | 8.264878014 |
| 16 | 14,609.80 | 0.46 | 0.776528789 | 6.84472E-05 | 3.86875E-05 | 4.164644271 | 2.602394834 | 8.329288541 |
| 17 | 11,602.60 | 0.37 | 0.994252273 | 8.61876E-05 | 4.4121E-05 | 4.06455532 | 2.502305883 | 8.12911064 |
| 18 | 10,528.40 | 0.33 | 1.108662625 | 9.49812E-05 | 5.62937E-05 | 4.022362377 | 2.460112939 | 8.044724753 |

1/C₀ = 3.17655E-05.

Tabla A2.3

Determinación orden de la cinética de la reacción para la biodegradación con el método integral y diferencial, corrida 2, CAN.

| Tiempo (h) | C (mg/L) | C/C ₀ | -lnC/Co | 1/C | 1/C-1/Co | logC | log r=(log(C=x(C ₀))/t) | 2logC |
|------------|-----------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| 1 | 39,870.40 | 1 | 0 | 2.50813E-05 | 0 | 4.600650593 | 3.038401156 | 9.201301185 |
| 2 | 39,802.30 | 0.99 | 0.010050336 | 2.51242E-05 | 4.29129E-08 | 4.599908169 | 3.037658732 | 9.199816338 |
| 3 | 39,526.60 | 0.99 | 0.010050336 | 2.52994E-05 | 2.18155E-07 | 4.596889459 | 3.034640022 | 9.193778918 |
| 4 | 39,389.80 | 0.98 | 0.020202707 | 2.53873E-05 | 3.0602E-07 | 4.595383776 | 3.033134339 | 9.190767551 |
| 5 | 38,802.20 | 0.97 | 0.030459207 | 2.57717E-05 | 6.90471E-07 | 4.58885635 | 3.026606913 | 9.1777127 |
| 6 | 38,214.70 | 0.96 | 0.040821995 | 2.61679E-05 | 1.08668E-06 | 4.582230455 | 3.019981017 | 9.164460909 |
| 7 | 37,627.10 | 0.94 | 0.061875404 | 2.65766E-05 | 1.49533E-06 | 4.575500748 | 3.01325131 | 9.151001495 |
| 8 | 37,039.60 | 0.93 | 0.072570693 | 2.69981E-05 | 1.91687E-06 | 4.568666288 | 3.006416851 | 9.137332576 |
| 9 | 36,994.10 | 0.93 | 0.072570693 | 2.70313E-05 | 1.95007E-06 | 4.568132466 | 3.005883029 | 9.136264932 |
| 10 | 36,882.90 | 0.93 | 0.072570693 | 2.71128E-05 | 2.03157E-06 | 4.566825061 | 3.004575624 | 9.133650122 |
| 11 | 36,211.80 | 0.91 | 0.094310679 | 2.76153E-05 | 2.53404E-06 | 4.558850113 | 2.996600676 | 9.117700226 |
| 12 | 35,540.90 | 0.89 | 0.116533816 | 2.81366E-05 | 3.05533E-06 | 4.550728421 | 2.988478984 | 9.101456842 |
| 13 | 33,660.30 | 0.84 | 0.174353387 | 2.97086E-05 | 4.62733E-06 | 4.527117982 | 2.964868545 | 9.054235965 |
| 14 | 34,304.40 | 0.86 | 0.15082289 | 2.91508E-05 | 4.06952E-06 | 4.535349828 | 2.973100391 | 9.070699655 |
| 15 | 32,856.90 | 0.82 | 0.198450939 | 3.0435E-05 | 2.58077E-05 | 4.516626586 | 2.954377149 | 9.033253172 |
| 16 | 32,218.90 | 0.81 | 0.210721031 | 3.10377E-05 | 2.69682E-05 | 4.508110709 | 2.945861272 | 9.016221418 |
| 17 | 30,714.70 | 0.77 | 0.261364764 | 3.25577E-05 | 6.75002E-06 | 4.487346278 | 2.925096841 | 8.974692556 |
| 18 | 29,978.30 | 0.75 | 0.287682072 | 3.33575E-05 | 6.3893E-06 | 4.476807001 | 2.914557564 | 8.953614003 |

$$1/C_0 = 2.50813E-05.$$

Tabla A2.4

Determinación orden de la cinética de la reacción para la biodegradación con el método integral y diferencial, corrida 2, SAN.

| Tiempo (h) | C (mg/L) | C/C ₀ | -lnC/Co | 1/C | 1/C-1/Co | logC | log r=(log(C-x(C ₀))/t) | 2logC |
|------------|-----------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| 1 | 39,870.40 | 1 | 0 | 2.50813E-05 | 0 | 4.600650593 | 3.038401156 | 9.201301185 |
| 2 | 39,720.30 | 0.99 | 0.010050336 | 2.5176E-05 | 9.47802E-08 | 4.59901252 | 3.036763083 | 9.19802504 |
| 3 | 39,530.60 | 0.99 | 0.010050336 | 2.52969E-05 | 2.15595E-07 | 4.596933406 | 3.034683969 | 9.193866812 |
| 4 | 39,390.00 | 0.99 | 0.010050336 | 2.53872E-05 | 3.05891E-07 | 4.595385981 | 3.033136544 | 9.190771962 |
| 5 | 39,330.50 | 0.98 | 0.020202707 | 2.54256E-05 | 3.44297E-07 | 4.594729468 | 3.03248003 | 9.189458935 |
| 6 | 39,261.20 | 0.98 | 0.020202707 | 2.54704E-05 | 3.89176E-07 | 4.593963569 | 3.031714132 | 9.187927139 |
| 7 | 38,680.00 | 0.97 | 0.030459207 | 2.58532E-05 | 7.71891E-07 | 4.587486465 | 3.025237028 | 9.174972931 |
| 8 | 38,098.80 | 0.96 | 0.040821995 | 2.62475E-05 | 1.16628E-06 | 4.580911297 | 3.01866186 | 9.161822594 |
| 9 | 37,517.50 | 0.94 | 0.061875404 | 2.66542E-05 | 1.57296E-06 | 4.574233891 | 3.011984454 | 9.148467782 |
| 10 | 36,936.30 | 0.93 | 0.072570693 | 2.70736E-05 | 1.99237E-06 | 4.567453389 | 3.005203952 | 9.134906778 |
| 11 | 36,355.10 | 0.91 | 0.094310679 | 2.75065E-05 | 2.42519E-06 | 4.560565344 | 2.998315906 | 9.121130687 |
| 12 | 35,773.80 | 0.9 | 0.105360516 | 2.79534E-05 | 2.87216E-06 | 4.553565075 | 2.991315637 | 9.107130149 |
| 13 | 35,192.60 | 0.88 | 0.127833372 | 2.84151E-05 | 3.3338E-06 | 4.546451353 | 2.984201916 | 9.092902707 |
| 14 | 34,611.40 | 0.87 | 0.139262067 | 2.88922E-05 | 3.81095E-06 | 4.539219166 | 2.976969729 | 9.078438333 |
| 15 | 34,030.10 | 0.85 | 0.162518929 | 2.93857E-05 | 2.60519E-05 | 4.531863225 | 2.969613788 | 9.063726451 |
| 16 | 33,448.90 | 0.84 | 0.174353387 | 2.98963E-05 | 2.60854E-05 | 4.52438184 | 2.962132403 | 9.04876368 |
| 17 | 32,867.70 | 0.82 | 0.198450939 | 3.0425E-05 | 4.37306E-06 | 4.516769314 | 2.954519877 | 9.033538629 |
| 18 | 32,286.50 | 0.81 | 0.210721031 | 3.09727E-05 | 4.8873E-06 | 4.509020968 | 2.946771531 | 9.018041936 |

$$1/C_0 = 2.50813E-05.$$

A2.1. Método integral

El método de integración de análisis de datos, consiste en comparar las concentraciones observadas y estimadas en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de C_i en función de t. Este método ensaya siempre una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados de C frente a t con los datos experimentales de C frente a t, y si el ajuste no es satisfactorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética (Smith, 1999, Levenspiel, 1998). En éste método las gráficas, para CAN y SAN en las dos corridas, presentaron una dispersión que no permite concluir ninguna tendencia de los datos y el ajuste no concuerda con la precisión requerida para la relación lineal. Para lo cual se aplicó el método diferencial (Smith, 1999, Levenspiel, 1998).

A2.2. Método diferencial

El método diferencial, requiere una diferenciación de los datos experimentales de C_i en función de t, para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta. Este método emplea directamente la ecuación

diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la diferencial dC_i/dt , y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales (Smith, 1999, Levenspiel, 1998).

Corrida 1 para CAN.

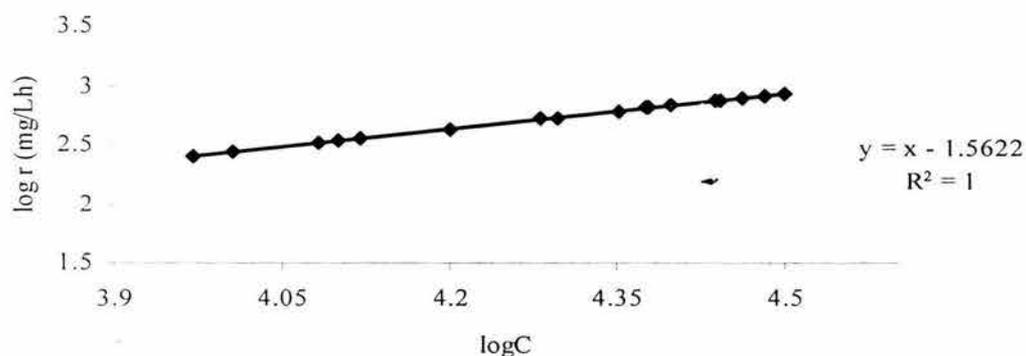


Figura A2.17. Gráfica de velocidad en función de la concentración de diesel para una pendiente de 1 y primer orden. Corrida 1, CAN.

Corrida 1 para SAN.

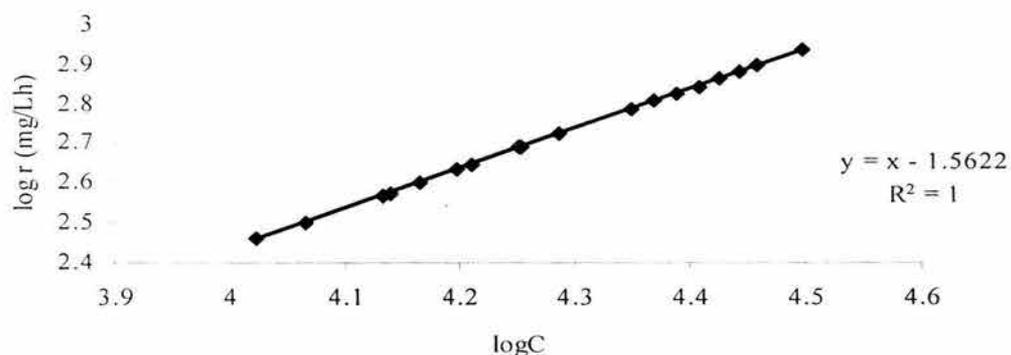


Figura A2.19. Gráfica de velocidad en función de la concentración de diesel para una pendiente de 1 y primer orden. Corrida 1, SAN.

Corrida 2 para CAN.

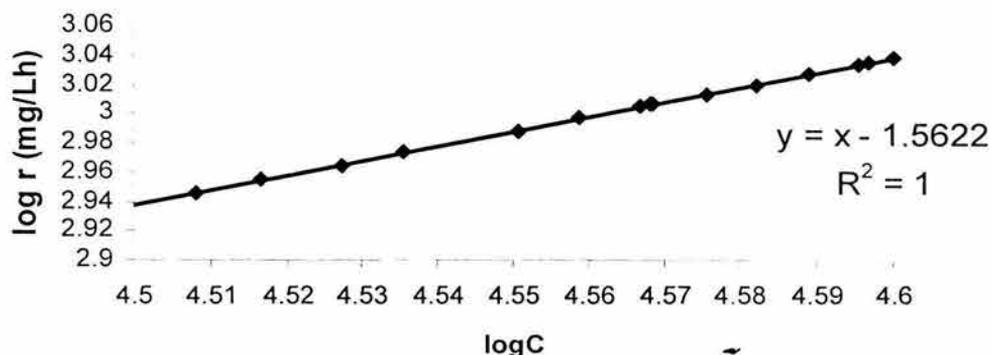


Figura A2.21. Gráfica de velocidad en función de la concentración de diesel para una pendiente de 1 y primer orden. Corrida 2, CAN.

Corrida 2 para SAN.

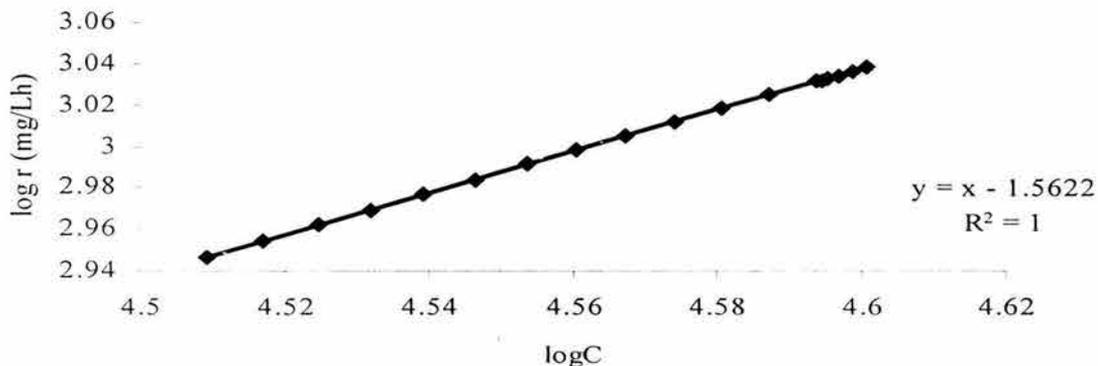


Figura A2.23. Gráfica de velocidad en función de la concentración de diesel para una pendiente de 1 y primer orden. Corrida 2, SAN.

Los resultados graficados por el método diferencial permitieron observar en las dos ecuaciones un buen ajuste. Para las cinéticas de primer orden se esperaban pendientes de 1 en la recta y se obtuvieron; y de 2 para la cinética de segundo orden y no se logró. Las figuras presentan para un orden de reacción de uno presentaron una pendiente de 1 y las figuras para una reacción de segundo grado de 0.5, lo que permitió concluir que los datos experimentales de la biodegradación

de diesel siguen una cinética de reacción de primer orden (Smith, 1999, Levenspiel, 1998). Las graficas para la cinética de segundo orden no se presentan por lo voluminoso de las figuras.