



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE UN
CONTAMINANTE EN SUELO Y SU DESORCIÓN
APLICANDO PROCESOS FISICOQUÍMICOS.
GUIONES DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL PARA
LA ASIGNATURA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL II

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ARACELI GRIFALDO RANGEL



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA

VOCAL: LANDY IRENE RAMIREZ BURGOS

SECRETARIO: ALFONSO DURAN MORENO

1ER. SUPLENTE: NESTOR NOE LOPEZ CASTILLO

2° SUPLENTE: JOSE AGUSTIN GARCIA REYNOSO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 301, Conjunto E, Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alfonso Durán Moreno

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Ma. Rafaela Gutiérrez Lara



Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio sobre la influencia que tiene el contenido de materia orgánica presente en un suelo, así como su poder de retención en el mismo en caso de ser contaminado. Lo anterior se realizó utilizando tres muestras que representan tres tipos de suelo con bajo, mediano y alto contenido de materia orgánica. El contaminante utilizado fue fenantreno como representante de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Lo anterior para poder llevar a cabo una ejemplificación de la contaminación de suelos, y observar cómo se comporta el contaminante en el mismo. Se vierte el contaminante en las muestras con determinada altura y se observa que la muestra con mayor contenido de materia orgánica es la que retiene una mayor cantidad de contaminante en la superficie.

Dado a que existía el temor de que el fenantreno fuera fuertemente sorbido en el suelo provocando que se dificultara el proceso de remediación, se selecciona la muestra que presentó mayor retención del contaminante para realizar pruebas de desorción; sin embargo, los resultados arrojan que, se extrae el fenantreno con facilidad, logrando un 90% de remoción del contaminante, en un tiempo no mayor a 1 hora. Lo más significativo es que por el tipo de solvente utilizado, no se ven afectadas las propiedades del suelo, además que este tipo de compuesto se degrada relativamente fácil en el aire, agua y suelo.

Se espera que además de ejemplificar los aspectos importantes en la contaminación de suelos y la aplicación de un método de remediación, el alumno que cursa la materia de Protección Ambiental II conozca la importancia de este tema y se percate que el suelo forma parte fundamental del ecosistema, y se preocupe por su conservación.



Contenido

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 OBJETIVOS	7
1.1.1 Objetivo general.	7
1.1.2 Objetivos particulares.....	7
1.2 HIPÓTESIS.	8
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Suelo.	9
2.2 Liberación de contaminantes en el suelo.	9
2.3 Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's).....	12
2.3.1 HAP's en el aire.....	13
2.3.2 HAP's en el agua y los suelos.....	14
2.4 Contaminación del suelo en México.....	14
2.5 HAP's y la salud humana.	17
2.6 Tratamientos de suelos contaminados.....	18
2.6.1 Técnicas de contención.....	19
2.6.2 Técnicas de confinamiento.....	21
2.6.3 Técnicas de descontaminación.....	23
2.7 Requerimientos para la remediación de suelos.....	40
2.7.1 Caracterización del contaminante.....	41
2.7.2 Propiedades fisicoquímicas del suelo.	42
2.8 Fenómenos de interfase: suelo y contaminante.....	42
2.9 Normatividad aplicada a la caracterización y remediación de sitios contaminados.	47
CAPITULO III. Metodología experimental	53
3.1 Determinación de la movilidad de un contaminante en el suelo.....	53
3.1.1. Selección del contaminante.....	53



.....

3.1.2. Tipos de suelo a utilizar.....	54
3.1.3. Determinación de materia orgánica.....	54
3.1.4. Características del reactor	54
3.1.5. Contaminación de muestras.....	56
3.2 Selección de metodología de remediación y su aplicación.	59
3.2.1. Metodología seleccionada.....	59
3.2.2. Selección de solvente.	60
3.2.3. Metodología de extracción por reflujo.	61
CAPITULO IV. Resultados y análisis	65
4.1 Determinación de la movilidad del fenantreno en matrices.	65
4.1.1 Cantidad de materia orgánica presente en matrices.	65
4.1.2. Determinación de cantidad de contaminante en matrices.....	65
4.1.3. Cuantificación del contaminante en muestras.....	67
4.1.4. Influencia de la materia orgánica contenida en el suelo.....	75
4.2. Desorción de fenantreno, mediante extracción con Metanol.....	77
4.2.1. Concentraciones de los extractos de la extracción por reflujo.	77
CONCLUSIONES.....	80
RECOMENDACIONES EN TRABAJOS FUTUROS	82
BIBLIOGRAFÍA	92
GUIONES EXPERIMENTALES PARA LA ASIGNATURA DE PROTECCIÓN AMBIENTA II	
APÉNDICE A. RETENCIÓN DE UN CONTAMINANTE EN EL SUELO	98
APÉNDICE B. DESORCIÓN DE UN CONTAMINANTE EN EL SUELO	115



FIGURAS

Figura 1 Liberación y transporte de contaminantes. Vías de exposición.....	11
Figura 2 Contención de contaminantes por medio de barreras.....	20
Figura 3 Vitrificación de contaminantes y suelo.	22
Figura 4 Extracción de materia contaminante por medio de aire.	24
Figura 5 Extracción de contaminantes mediante agua.....	25
Figura 6 Lavado de suelos.	27
Figura 7 Desplazamiento de contaminantes a través de un campo eléctrico.....	28
Figura 8 Barrera permeable activa.	29
Figura 9 Biodegradación asistida.	32
Figura 10 Comportamiento de contaminantes en plantas.	33
Figura 11 Adición de nutrientes y oxígeno para una buena actividad microbiana.....	34
Figura 12 Sistema de biopilas.	35
Figura 13 Diseño de una composta.....	36
Figura 14 Diagrama para una desorción térmica.	37
Figura 15 Fenómenos de interfase.....	44
Figura 16 Características del reactor.	56
Figura 17 Equipo Soxhlet.....	60
Figura 18 Montaje de equipo de extracción.	62
Figura 19 Estructura química del fenantreno.....	89

TABLAS

Tabla 1 Tipos de residuos peligrosos que se encuentran como principales contaminantes en sitios abandonados y/o ilegales en México.	15
Tabla 2 Principales técnicas de recuperación de suelos.....	19
Tabla 3 Tratamientos normalmente utilizados de acuerdo al tipo de contaminante. . 38	
Tabla 4 Parámetros para la caracterización de un contaminante.....	41
Tabla 5 Propiedades fisicoquímicas del suelo.....	42
Tabla 6 Clasificación de la movilidad de un contaminante a partir del coeficiente de distribución.	46



.....

Tabla 7 Relación de compuestos orgánicos y su destino en el ambiente (INE).....	47
Tabla 8 Mínimos puntos de muestreo de acuerdo con el área contaminada.....	49
Tabla 9 Recipientes para muestras, temperaturas de preservación y tiempo máximo de conservación por tipo de parámetro.....	50
Tabla 10 Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo..	50
Tabla 11 Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelo	51
Tabla 12 Preparación de las matrices.....	57
Tabla 13 Características físicas de algunos solventes utilizados en la extracción por reflujo.....	61
Tabla 14 Fracción de materia orgánica presente en matrices utilizadas.....	65
Tabla 15 Muestreo	66
Tabla 16 Valores de absorbancias a 270nm en matrices contaminadas.....	68
Tabla 17 Concentraciones en los puntos de muestreo en el reactor, para las tres matrices.....	69
Tabla 18 Coeficiente de distribución del contaminante en cada tipo de suelo.....	76
Tabla 19 Clasificación de la movilidad del fenantreno en las tres matrices.....	76
Tabla 20 Concentración de fenantreno extraída en muestras contaminadas.....	77
Tabla 21 %Remoción del fenantreno presente en la materia orgánica.....	78
Tabla 22 Valores de absorbancia para la realización de la curva de calibración. Fenantreno en acetato de etilo-etanol (1:1).....	85
Tabla 23 Valores de absorbancia para concentraciones de 0 a 40mg/L de fenantreno en metanol.....	89

GRAFICAS

Gráfica 1 Concentración del fenantreno con respecto a la altura en un reactor que contiene tierra negra.....	70
Gráfica 2 Concentración del fenantreno con respecto a la altura en un reactor que contiene materia orgánica.....	70
Gráfica 3 Concentración del fenantreno con respecto a la altura en un reactor que contiene arena.....	71



.....

Gráfica 4 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 15 min.	72
Gráfica 5 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 30 min.	73
Gráfica 6 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 45 min.	74
Gráfica 7 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 60 min.	74
Gráfica 8 Dependencia del Coeficiente de distribución, respecto a la fracción de materia orgánica.....	76
Gráfica 9 Relación del número de sifonadas con respecto al porcentaje de remoción.	79
Gráfica 10 Comportamiento de la concentración de fenantreno a distintas longitudes de onda.	86
Gráfica 11 Selección de la longitud de onda, en la cual serán leídas muestras.....	86
Gráfica 12 Curva de calibración en la desorción de fenantreno.....	90

ANEXOS

ANEXO A: DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA.....	83
ANEXO B. FENANTRENO	84
ANEXO C. OBTENCIÓN DE CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CONCENTRACIÓN DE LA MOVILIDAD DEL FENANTRENO EN EL SUELO.....	85
ANEXO D. METANOL DEN EL AMBIENTE.....	89
ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN EN LA DESORCIÓN.....	89
ANEXO F. DISPOSICIÓN DE RESIDUOS.....	91



CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Debido a la implementación de las nuevas asignaturas optativas disciplinarias en el nuevo plan de estudios para la carrera de Ingeniería Química, es necesaria la creación de nuevos guiones experimentales para el laboratorio de Protección Ambiental II, los cuales permitirán contribuir en la formación de los estudiantes que cursan la carrera de Ingeniería Química en la Facultad de Química.

El Ingeniero Químico tiene una amplia visión sobre diferentes procesos, su continua relación con la industria y los problemas provenientes de las distintas fases de los procesos provocan que el Ingeniero Químico se tenga que ver involucrado con los aspectos medioambientales.

La industria petroquímica en México se ha desarrollado aceleradamente y con ello ha ido en aumento la problemática ambiental como consecuencia de liberación de contaminantes, afectando principalmente a cuerpos de agua y suelo. No se considera este tipo de industria como la única fuente de contaminación en México, pero si una de las industrias que tienen un mayor impacto.

En México de acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) cada año se presentan en México un promedio de 550 eventos en los que se encuentran involucradas sustancias que implican algún riesgo para el ambiente o la población y que puedan generar la contaminación de suelos y cuerpos de agua, estos eventos son conocidos como emergencias ambientales. Dentro de los compuestos peligrosos más comúnmente involucrados en emergencias ambientales, se encuentran el petróleo y sus derivados (gasolinas, combustóleo, diesel), agroquímicos, gas LP y natural, entre otros (INE, 2002).



.....

Considerando que el suelo forma parte del medio ambiente y por lo tanto es necesario para el sustento de los seres vivos, es de gran importancia su estudio.

El presente trabajo pretende entender los fenómenos involucrados en la contaminación de suelos, enfocándose principalmente a la contaminación mediante hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's). Para poder conocer el destino ambiental de un contaminante, recordando que si un sitio contaminado no es restaurado a tiempo no solo se ve afectado el suelo, también existe el riesgo que haya contaminación en los mantos freáticos. Además del impacto a la población y al equilibrio ecológico de los ecosistemas.

Una vez evaluando el destino ambiental del contaminante, se procederá a aplicar una técnica de remediación que permita desorber el contaminante del suelo, considerando las características tanto del contaminante como del suelo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo general

Establecer y desarrollar metodologías experimentales que permitan conocer la movilidad y desorción de un contaminante en el suelo.

1.1.2 Objetivos particulares

Seleccionar el tipo de contaminante a utilizar con base a su solubilidad, toxicidad y volatilidad.

Implementar la técnica analítica para la identificación del contaminante utilizado.



Evaluar la movilidad de un contaminante en diferentes tipos de suelo considerando solubilidad, la altura del perfil del suelo y del coeficiente de distribución (K_d) del contaminante.

Seleccionar una forma de remediación que se adecue a las características del contaminante, tomando el suelo que presente mayor retención de contaminante.

Adecuar dichas metodologías a condiciones de laboratorio, implementando guiones experimentales que consideren tiempo, costo y seguridad de los estudiantes.

1.2 HIPÓTESIS

El presente trabajo influirá sobre la importancia en el control, pero sobre todo en la prevención en la contaminación de suelos, siendo de gran importancia mostrar a los alumnos; la relevancia del cuidado y preservación de suelos, ya que serán algunos de los futuros trabajadores en el área industrial en México.

Se espera que el alumno conozca los principales factores que afectan a la contaminación del suelo y que tenga bases que le permitan tener una noción de las posibles opciones de remediación del mismo.

El contenido de materia orgánica presente en el suelo podría ser uno de los factores clave para que se puedan minimizar las consecuencias después de un desastre ambiental en sitios que presenten mayor incidencia.



CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Suelo

El suelo es un material no consolidado, compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende de la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad (Medina, 2001).

El suelo constituye un recurso natural que desempeña diversas funciones en la superficie de la Tierra, proporcionando un soporte mecánico así como nutrientes para el crecimiento de plantas y microorganismos. Los suelos se clasifican de acuerdo al tamaño de partícula, principalmente en: arcillas (<0.002mm), los sedimentos (0.002-0.05mm) y las arenas (0.05-2.0mm).

2.2 Liberación de contaminantes en el suelo

Suelos contaminados

Se considera un suelo contaminado aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso, en concentración tal que presenta un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente (Mendoza, 1998).

La contaminación ambiental producida por los residuos peligrosos puede ocurrir en cualquiera de las fases de gestión de los mismos (generación, almacenamiento, transporte, tratamiento y disposición final). Se pueden identificar básicamente tres tipos de liberación de contaminantes.



Descargas controladas son emisiones resultantes de las etapas de generación, tratamiento y disposición final, aquí se conocen cantidades, concentraciones (por ejemplo: lixiviados, efluentes o emisiones gaseosas).

Descargas no controladas o derivadas de prácticas inadecuadas de tratamiento y disposición de residuos (por ejemplo: vertidos a cursos de agua, enterramientos, operación inapropiada de vertederos o quemas a cielo abierto).

Descargas accidentales durante el almacenamiento, transporte y operaciones de manejo en general (incluye incendios).

La ocurrencia de estas descargas (tipo y magnitud) estará muy ligada al grado de avance en materia de gestión de residuos peligrosos, en particular la existencia de marcos regulatorios y procedimientos de control, así como la eficacia de los mismos.

Cuando un contaminante es liberado al medio existe la posibilidad de que ocurran varios procesos de transporte, transformación y/o acumulación. La comprensión de los procesos involucrados en el transporte de contaminantes en el medio, incluido las transformaciones que los contaminantes sufren en dichos procesos, permite además de evaluar el grado de exposición del receptor, conocer el impacto que tendrá dicha liberación sobre los compartimientos agua, aire y suelo, y constituye un elemento clave para diseñar los programas de monitoreo y control.

En la figura 1 se presenta un esquema simplificado señalando la vinculación entre la liberación, el transporte de contaminantes en el medio ambiente y las vías de exposición para los diferentes receptores (Guía para la gestión integral de residuos peligrosos: Liberación y transportes de contaminantes).

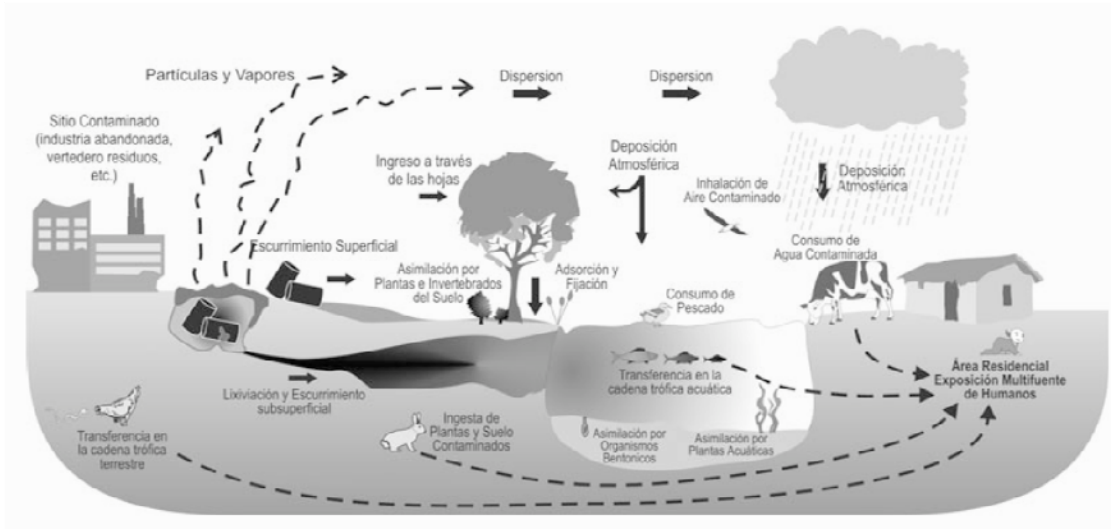


Figura 1 Liberación y transporte de contaminantes. Vías de exposición (Martínez, 2005)

La pérdida de la fertilidad de los suelos, de su capacidad biodegradadora y otras funciones, asociada a dicha contaminación, es una de las más grandes amenazas para la supervivencia de la flora y fauna que dependen directamente de estos procesos, e incluso para los seres humanos.

Al fenómeno anterior se agrega el deterioro creciente de las fuentes de abastecimiento de agua, ya sea subterránea o superficial, derivado también de la contaminación de los suelos por materiales peligrosos y todo tipo de residuos (Medina, 2001).

El número de compuestos químicos que se han encontrado produciendo contaminación de suelos es muy amplio e incluye, por ejemplo: metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, sustancias químicas orgánicas sintéticas, entre otros (Alloway, 1999). Para el presente trabajo nos enfocaremos en los hidrocarburos aromáticos policíclicos



2.3 Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's)

Los HAP's son un grupo de sustancias químicas que se forman durante la incineración incompleta del carbón, el petróleo, el gas, la madera, la basura y otras sustancias orgánicas, como el tabaco y la carne asada al carbón. Existen más de 100 clases diferentes de HAP's. Los HAP's se encuentran generalmente como mezclas complejas (por ejemplo, como parte de productos de combustión tales como el hollín) y no como compuestos simples. Estas sustancias se encuentran de forma natural en el medio ambiente, pero también pueden ser producidas como compuestos individuales para efectos de investigación. (Resumen de la salud pública HAP, 1995).

Los principales hidrocarburos aromáticos son: Acenafteno, acenaftileno, antantreno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, ciclopenta[c,d]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno (Agudo, 2009).

Algunos HAP's se utilizan en medicinas y para la producción de tintas, plásticos y pesticidas. Otros se encuentran en el asfalto que se utiliza en la construcción de carreteras. También se pueden encontrar en sustancias como el petróleo crudo, el carbón, el alquitrán o la brea, la creosota y el alquitrán utilizado en el recubrimiento de techos. Los HAP's se encuentran en todo el medio ambiente en el aire, el agua y el suelo. Pueden encontrarse en el aire bien sea adheridos a partículas de polvo o como sólidos en el suelo o en los sedimentos (Resumen de la salud pública HAP, 1995).



Algunos ejemplos de los usos de hidrocarburos aromáticos policíclicos son:

El antraceno que se utiliza en la producción de antraquinona, una importante materia prima para la fabricación de colorantes. Se emplea también como diluyente para conservantes de la madera y en la producción de fibras sintéticas, plásticos y monocristales. El fenantreno se emplea en la fabricación de colorantes y explosivos, en la investigación clínica y en la síntesis de fármacos. El benzofurano se utiliza en la fabricación de resinas de cumarona-indeno. El fluoranteno es un componente del asfalto derivado del alquitrán y del petróleo que se utiliza como material de revestimiento para proteger el interior de las tuberías de agua potable de acero y hierro dúctil y los tanques de almacenamiento. (Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, 1998).

La movilización de los HAP's en el medio ambiente depende de las propiedades de cada uno de ellos, así como su solubilidad en el agua y qué tan fácilmente se evaporan en el aire. Por lo general, los HAP's no se disuelven fácilmente en el agua. En el aire están presentes como vapores o se encuentran adheridos a las superficies de pequeñas partículas sólidas (Resumen de la salud pública HAP, 1995).

2.3.1 HAP's en el aire

Los HAP's se encuentran fundamentalmente como contaminantes atmosféricos, esta contaminación consiste en mezclas de HAP's, nunca de compuestos aislados; la composición específica de cada emisión depende de varios factores, tales como el tipo de combustible utilizado y sus propiedades, y el tipo de tecnología utilizada para su combustión. Por otra parte, los HAP's en general se



emiten unidos a otras partículas, y una vez en el aire pueden sufrir rápidamente procesos de oxidación o degradación, favorecidos por la presencia de otros contaminantes y de la radiación ultravioleta solar (Agudo, 2009).

2.3.2 HAP's en el agua y los suelos

Los HAP's pueden entrar a las aguas de superficie a través de las descargas de plantas industriales y de tratamiento de aguas residuales y pueden ser liberados a los suelos a partir de desechos peligrosos si éstos se escapan de los contenedores de almacenamiento. En el suelo los HAP's se unen a otras partículas y algunos pueden contaminar los acuíferos (Agudo, 2009).

2.4 Contaminación del suelo en México

Dentro de los contaminantes que se consideran prioritarios en México debido a su alta toxicidad y a su persistencia en el ambiente, se encuentran los siguientes: dioxinas, furanos, hexaclorobenceno, bifenilos policlorados (BPC's), plaguicidas organoclorados, mercurio, plomo, cromo, cadmio, compuestos tóxicos atmosféricos e hidrocarburos poliaromáticos (HAP's). Los HAP's se encuentran como componentes de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP's).

En la Tabla 1 se muestran 161 sitios abandonados contaminados con residuos peligrosos detectados en el periodo de 1995 a 1997 en 18 Estados de la República (PROFEPA, informe trianual 1995-1997, 1998). Sin embargo, se estima que el número de sitios de este tipo es mucho mayor, ya que; existen empresas generadoras de residuos peligrosos, sin que exista un control y por lo tanto dispongan de sus residuos clandestinamente. La PROFEPA ha desarrollado programas para identificar y caracterizar sitios contaminados, así como la



remediación de los mismos, sin embargo el último paso es difícil de llevar a cabo, aunque se encuentre al responsable no se asegura la remediación del sitio contaminado.

Tabla 1 Tipos de residuos peligrosos que se encuentran como principales contaminantes en sitios abandonados y/o ilegales en México

Estado	Número de sitios	Principales residuos
Baja California Norte	8	Aceites, metales, polvo de fundición, solventes
Baja California Sur	2	Escorias de fundición, jales
Campeche	4	Aceites, lodos de perforación
Chiapas	17	Hidrocarburos, plaguicidas, solventes
Chihuahua	13	Aceites, hidrocarburos, químicos
Coahuila	15	Aceites, hidrocarburos, jales, metales, químicos
Durango	3	Hidrocarburos, insecticidas
Estado de México	10	Aceites, escorias de fundición, químicos
Guanajuato	10	Aceites, escorias de fundición, lodos, metales, compuestos organoclorados
Hidalgo	6	Escorias de fundición, pinturas
Jalisco	7	Diesel y combustible, baterías, lodos, químicos
Nayarit	5	Hidrocarburos, jales
Nuevo León	22	Aceites, cianuros, escorias de fundición, hidrocarburos, metales
San Luis Potosí	10	Asbesto, escorias de fundición, lodos, metales, pinturas
Sinaloa	4	Agroquímicos
Tamaulipas	8	Aceites, escorias de fundición, químicos
Veracruz	8	Azufre, hidrocarburos
Zacatecas	9	Jales, metales, químicos
TOTAL	161	

En México en el artículo 27 constitucional señala que se deberá dictar las medidas necesarias para evitar la destrucción de los elementos naturales y los daños que



.....

la propiedad pueda sufrir en perjuicio de la sociedad.

Posteriormente la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente define el ordenamiento ecológico como un instrumento de política ambiental cuyo objeto es regular o inducir el uso de suelo y las actividades productivas, con el fin de lograr la protección del medio ambiente y la preservación y el aprovechamiento sustentable de los recursos naturales. Desde un punto de vista funcional el ordenamiento es una competencia concurrente que se lleva a cabo de la siguiente manera (Siebe, 1999):

- LA FEDERACIÓN: A través de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y específicamente el Instituto Nacional de Ecología (INE), lleva a cabo la formulación, aplicación y evaluación de los programas de ordenamiento ecológico general del territorio y de los programas de ordenamiento ecológico marino.
- ESTATAL: Corresponde a los Estados la formulación, expedición y ejecución de los programas de ordenamiento ecológico del territorio.
- MUNICIPAL: Corresponde la formulación y expedición de los programas a nivel local, así como el control y la vigilancia del uso y cambio de uso de suelo, establecidos en dichos programas.

En la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación, se establecen los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y algunas especificaciones para su caracterización y remediación. Es obligatoria en todo el territorio nacional para quienes resulten responsables de la contaminación con hidrocarburos en suelos. Indudablemente esta Norma es de gran importancia, aunque se debe de tener en cuenta que su campo de aplicación es reducido.



2.5 HAP's y la salud humana

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*IARC*) ha determinado que: el benzo[a]antraceno y el benzo[a]pireno son probables carcinógenos humanos; el benzo[b]fluoranteno, el benzo[j]fluoranteno, el benzo[k]fluoranteno y el indeno[1,2,3-c,d]pireno son posibles carcinógenos humanos; y el antraceno, el benzo[g,h,i]perileno, el benzo[e]pireno, el criseno, el fluoranteno, el fluoreno, el fenantreno y el pireno no son clasificables como carcinógenos en los seres humanos. La Agencia de Protección Ambiental (*EPA*) de EE.UU. ha determinado que el benzo[a]antraceno, el benzo[a]pireno, el benzo[b]fluoranteno, el benzo[k]fluoranteno, el criseno, el dibenzo[a,h]antraceno y el indeno[1,2,3-c,d]pireno son probables carcinógenos humanos y que el acenaftileno, el antraceno, el benzo[g,h,i]perileno, el fluoranteno, el fluoreno, el fenantreno y el pireno no son clasificables como carcinógenos en los seres humanos (Resumen de la salud pública HAP, 1995).

Evidentemente puede ocurrir una confusión entre lo posible y lo probable, algunas personas tendemos a usar ambas palabras como sinónimos, sin embargo un evento es posible si no viola las leyes que conocemos, es decir, que ocurra es viable, pero esto nada tiene que ver con la probabilidad de que ocurra el evento, en esto tiene que ver el hecho que hay eventos en los que nuestra información no es suficiente, agravado con que el fenómeno no sea repetible por lo tanto no se pueden hacer predicciones precisas. Al dirigir la atención a los eventos más probables, dentro de los posibles, hacemos contacto con la realidad y con lo que podemos medir. En este caso no hay información suficiente para demostrar los daños en seres humanos.



2.6 Tratamientos de suelos contaminados

El tratamiento de suelos contaminados es un asunto muy amplio y que se ha desarrollado muy rápidamente, creándose una gran cantidad de tecnologías, Estas tecnologías van en función de las características tanto del suelo como del contaminante principalmente, y están diseñadas para aislar o destruir los contaminantes mediante procesos fisicoquímicos, térmicos y/o biológicos. Estos procesos se pueden llevar a cabo in situ o ex situ.

Existe una forma más para la clasificación de las técnicas de remediación, divididas en función del objetivo deseado (Ortiz, 2007).

- **Técnicas de contención.** Aíslan el contaminante en el suelo sin actuar sobre él, generalmente mediante la aplicación de barreras físicas en el suelo que eviten o reduzcan la propagación del contaminante.
- **Técnicas de confinamiento.** Reducen la movilidad de los contaminantes en el suelo para evitar su migración actuando directamente sobre las condiciones fisicoquímicas bajo las que se encuentran los contaminantes.
- **Técnicas de descontaminación,** dirigidas a disminuir la concentración de los contaminantes en el suelo.

En la tabla 2 Se muestra un resumen de los tratamientos en suelos contaminados así como el sitio de aplicación (Ortiz, 2007).



Tabla 2 Principales técnicas de recuperación de suelos

Objetivo	Tipo de tratamiento	Tratamiento	Aplicación
Contención		Barreras verticales Barreras de suelo seco Sellado profundo Barreras hidráulicas	In situ In situ In situ In situ
Confinamiento		Estabilización físico-química Inyección de solidificantes Vitrificación	Ex situ In situ Ex situ-In situ
Descontaminación	Físico-Químico	Extracción Lavado Electrocinética Adición de enmiendas Barreras permeables activas Inyección de aire comprimido Pozos de recirculación Oxidación ultravioleta	In situ Ex situ In situ In situ In situ In situ In situ Ex situ
	Biológico	Biodegradación asistida Biotransformación de metales Fitorrecuperación Bioventing Biopilas Compostaje Lodos biológicos	In situ In situ In situ In situ Ex situ Ex situ Ex situ
	Térmico	Incineración Desorción térmica	Ex situ Ex situ
	Mixto	Extracción multi-fase Atenuación natural	In situ In situ

2.6.1 Técnicas de contención

Las técnicas de contención se emplean para prevenir o reducir significativamente la migración de los contaminantes en suelos y aguas lateralmente (Ortiz, 2007). Es mediante barreras físicas, sin actuar directamente sobre el contaminante. En la figura 2 se muestra un ejemplo de este tipo de técnicas.

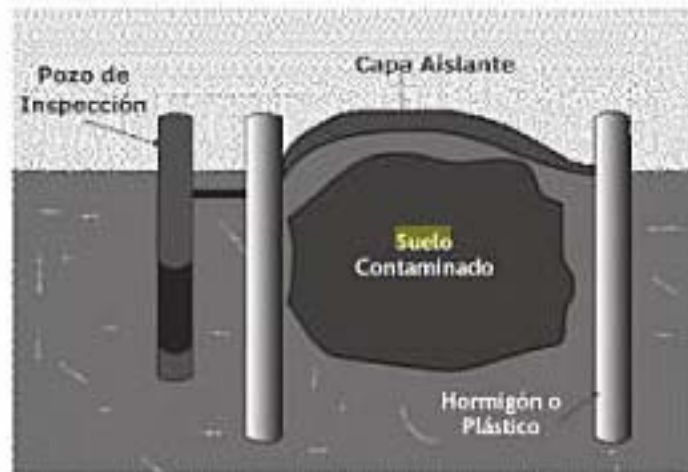


Figura 2 Contención de contaminantes por medio de barreras (Veritas, 2008).

Barreras verticales: Requieren la excavación en el suelo de zanjas profundas, posteriormente son rellenas de materiales aislantes como el cemento formando pilotes y culminada con la inyección de lechada en el suelo entre los pilotes para conformar una barrera subterránea continua.

Barreras de suelo seco: Se basa en la desecación del suelo para aumentar su capacidad de retención de sustancias contaminantes líquidas, impidiendo así su migración hacia los depósitos de agua subterránea.

Sellado profundo: Consiste en alterar in situ la estructura del suelo contaminado para disminuir su permeabilidad y controlar así el avance de la contaminación. Se inyectan materiales plastificantes en forma de lechadas (cemento-bentonita, silicato sódico o mezclas de bentonita con resinas orgánicas) hasta la profundidad deseada, en caso de sellados permanentes no debe sobrepasar los 20m. y en sellados temporales no debe sobrepasar los 30m. Se puede emplear en cualquier



tipo de suelo.

Barreras hidráulicas: Es una técnica que se basa en extraer el agua subterránea en las inmediaciones de la zona contaminada o aguas arriba para evitar su contaminación y la migración de la contaminación aguas abajo. La extracción del agua subterránea se realiza a través de pozos, drenes o zanjas de drenaje que rebajan el nivel freático y en ocasiones es tratada para descontaminarla y devuelta al suelo para tratar de mitigar los efectos nocivos que tiene su extracción.

2.6.2 Técnicas de confinamiento

Las técnicas de confinamiento, también llamadas de estabilización/solidificación, reducen la movilidad de los contaminantes a través de procesos físicos y químicos, ya sea convirtiéndolos en formas menos solubles y tóxicas o encapsulándolos en una estructura sólida de gran integridad estructural (Ortíz, 2007). Aunque regularmente no se previene la migración del contaminante a largo plazo.

Estabilización físico-química: Normalmente el suelo contaminado es pre-tratado para la eliminación de fragmentos gruesos y luego mezclado en tanques con agua y una serie de aditivos o agentes estabilizantes como cementos y fosfatos o álcalis, que aumentan el pH y favorecen la precipitación e inmovilización de determinados contaminantes, principalmente sustancias inorgánicas y metales pesados. El suelo puede ser devuelto a su lugar de origen o puede ser llevado a un vertedero controlado si no hay eficiencia en el proceso. Para el caso donde no haya eficiencia en el tratamiento, esta técnica tiene el inconveniente que aumenta el volumen del suelo.



Inyección de solidificantes: Es una técnica donde se inyectan agentes estabilizantes, tales como: cemento, bituminosas o parafinas, son inyectadas a través de pozos como en la tecnología de sellado profundo o mezclados en el suelo, con el objeto de encapsular al contaminante en una matriz estable de baja permeabilidad y poca capacidad de lixiviación.

Vitrificación: Es un proceso térmico en el cual es calentado el suelo junto con los contaminantes a una alta temperatura para conseguir su fusión y transformarlo en un material vítreo estable. Así se reduce la movilidad de los contaminantes inorgánicos y la destrucción de los contaminantes orgánicos. Para que este tratamiento sea eficaz, es necesario que el suelo contenga una cantidad suficiente de sílice para la formación de la masa vítrea y óxidos alcalinos (Na, Li, K) que le confieran estabilidad. Se puede llevar a cabo mediante: Plasma, corriente eléctrica, combustión o microondas, en la figura 3 se puede apreciar un ejemplo de este proceso. Después del proceso el suelo difícilmente podrá ser reutilizado.

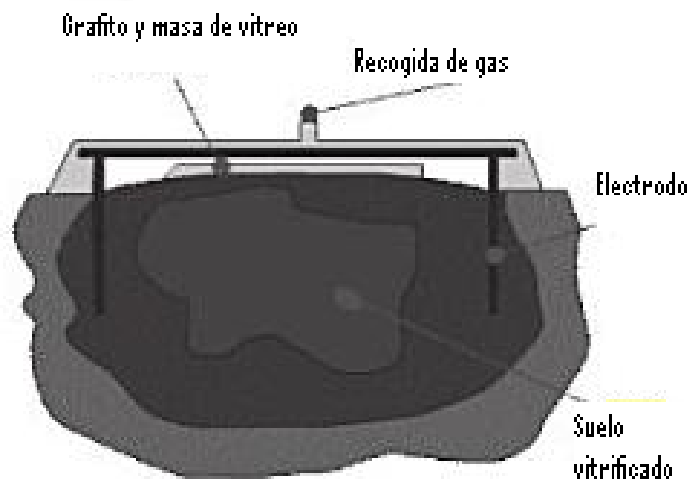


Figura 3 Vitrificación de contaminantes y suelo (Veritas, 2008).



Se puede llevar ex situ, se eliminan los elementos gruesos del suelo a tratar y el calentamiento (1100-1400°C). La técnica que más se utiliza es la aplicación de corriente eléctrica aplicada en hornos similares a los utilizados para la fabricación de vidrio. Cuando este tratamiento se realiza in situ, el calentamiento se consigue a través de electrodos de grafito insertados en el suelo (1600-2000°C), que solidifican el material contaminado al enfriarse.

Durante el proceso se desprenden gases tóxicos que deben ser captados y tratados antes de ser emitidos a la atmósfera (Ortiz, 2007). Para que este tipo de tratamiento tenga una buena eficiencia, es necesario que el suelo tenga poco contenido de humedad y este bien compactado.

2.6.3 Técnicas de descontaminación

Por último veremos tratamientos clasificados como descontaminantes de suelo y en algunos casos de agua también. En este tipo de tratamiento se trata de modificar la estructura del contaminante para que represente un menor riesgo a la salud y al ambiente; o en su defecto que se minimice el daño ocasionado.

Extracción: El objetivo principal de esta tecnología es separar los contaminantes del suelo para su tratamiento posterior, se requiere que los suelos sean permeables y que las sustancias tengan suficiente movilidad y no estén altamente sorbidas en el suelo. Puede ser mediante:

Aire; Se emplea para extraer los contaminantes adsorbidos en las partículas de suelos no saturados mediante su volatilización o evaporación a través de pozos de extracción verticales y/u horizontales que conducen el aire con los contaminantes a la superficie. Allí, pueden ser tratados en plantas especializadas (generalmente



adsorbidos a carbono) o ser degradados en la atmósfera de forma natural. Esta técnica está indicada para suelos contaminados con sustancias volátiles y semivolátiles. A veces se puede aumentar el rendimiento de este tratamiento estimulando la extracción de aire con temperatura, este sistema se muestra en la figura 4.

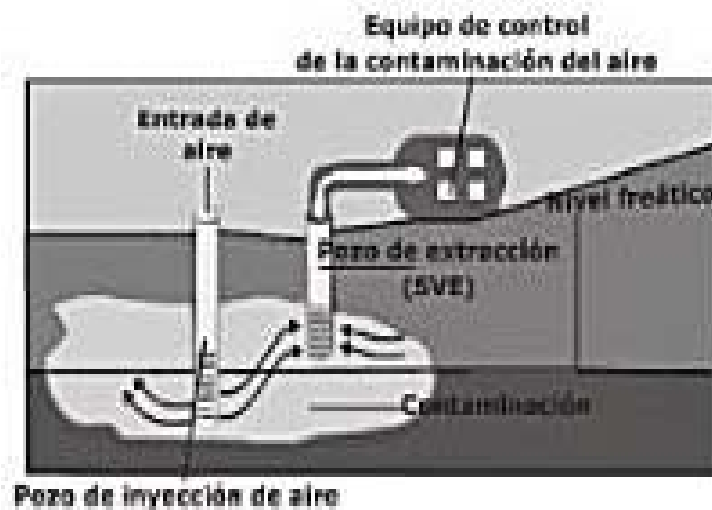


Figura 4 Extracción de materia contaminante por medio de aire (Veritas, 2008).

Agua; Consiste en extraer el agua contaminada del suelo, en la zona saturada y la zona no saturada. Para la zona no saturada, se hace una inyección de agua, que arrastre y lave los elementos contaminantes del suelo, los almacene en la zona saturada, posteriormente es bombeada a la superficie para su tratamiento, en la figura 5 se presenta un esquema de todo el proceso. Esta inyección de agua puede ser con la adición de disolventes o compuestos químicos que puedan favorecer la desorción de los contaminantes como tensoactivos, solventes, ácido, bases, etc. Una vez tratada se recomienda que el agua extraída sea reinfiltrada en el suelo para contrarrestar efectos negativos de la extracción (disminución del nivel freático, posible asentamiento del suelo, ecosistemas dañados por pérdida de humedad, etc.) (Ortíz, 2007).



Figura 5 Extracción de contaminantes mediante agua (Veritas, 2008).

De fase libre; Se aplica en suelos contaminados con hidrocarburos en fase libre, situados por encima del nivel freático. Normalmente se extraen mediante pozos verticales a los que fluye el contaminante, a profundidades del nivel freático superiores a 80 m, y que pueden extraer sólo la fase libre, la fase libre y agua simultáneamente, o una mezcla de ambos, con un filtro en su interior que facilita el paso selectivo de sustancias orgánicas en función de su densidad. En la extracción de fluidos totales se utiliza una instalación de bombeo bien sumergida o bien bombas de vacío instaladas en la superficie (Ortíz, 2007).

Extracción de fases densas; Algunos contaminantes como los disolventes clorados, algunos PCBs, fenantreno, naftaleno y los fenoles son más densos que el agua y se acumulan por debajo del nivel freático, en la zona de contacto con los materiales menos permeables subyacentes. Estas sustancias, poco solubles y difíciles de degradar, pueden generar plumas de contaminación que ocupan grandes volúmenes. Su extracción se realiza a través de pozos, a veces inyectando disolventes que favorezcan la circulación de los contaminantes hacia el



.....

pozo, y dependiendo del método de extracción pueden ser extraídas solas o mezcladas con el agua (con disminución del rendimiento de la extracción), o por bombeo dual de ambas fases por separado (Ortiz, 2007).

Extracción con disolventes y ácidos; Este tratamiento se basa en la extracción de los contaminantes mediante la mezcla en un tanque del suelo con un disolvente orgánico como acetona, hexano, metanol, éter dimetílico y trietilamina. El disolvente orgánico arrastra los contaminantes y se separa del suelo por evaporación, el suelo tratado se lava para arrastrar cualquier resto que pueda quedar del disolvente. Se debe de considerar la posible toxicidad del disolvente empleado y los residuos de su posterior tratamiento para ser reutilizado. El ácido clorhídrico también es utilizado para extraer metales pesados. El suelo previamente tamizado, se mezcla con el ácido y cuando finaliza el tiempo de extracción, se lava con agua para eliminar los restos de ácido y metales. La solución se puede reutilizar usando agentes precipitantes de metales como el hidróxido de sodio o cal. Después del tratamiento, se debe neutralizar cualquier resto de ácido en el suelo (Ortíz, 2007).

Lavado: Aquí el suelo es tamizado y lavado con sustancias extractantes que permitan desorber y solubilizar los contaminantes, posteriormente el suelo se vuelve a lavar con agua para eliminar los contaminantes y residuos de lavado, para poder regresarlo a su lugar de origen. Las sustancias extractantes utilizadas pueden ser ácidos, bases, alcoholes, surfactantes, etc.

Flushing: Consiste en inundar los suelos contaminados con una solución que transporte los contaminantes a una zona determinada y localizada donde puedan ser eliminados como se muestra en la Figura 6. El agua subterránea y los fluidos extractantes se capturan y bombean a la superficie utilizando pozos de extracción, donde son tratados y en ocasiones reciclados. El flushing se aplica a todo tipo de



contaminantes, especialmente a compuestos inorgánicos incluidos los elementos radioactivos, es difícil de aplicar en suelos de baja permeabilidad, se debe de tener controlado el proceso para evitar que los contaminantes sigan un destino diferente al deseado.

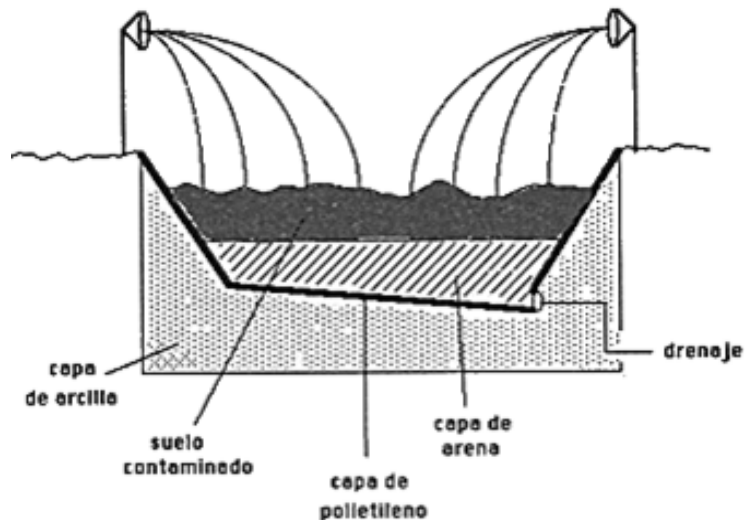


Figura 6 Lavado de suelos (Doménech, 1995).

Electrocinética: En esta técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad entre electrodos (Ánodo y cátodo, generalmente humectados con un electrolito para mejorar las condiciones de conducción) introducidos *in situ* en el suelo contaminado que permite la movilización de agua, iones y partículas pequeñas cargadas. Los aniones se mueven hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el negativo. La oxidación de agua en el ánodo genera protones, H^+ , que se mueven hacia el cátodo creando un frente ácido. Este favorece la desorción de los cationes del suelo y la puesta en disolución de contaminantes precipitados como carbonatos, hidróxidos, etc. Por otro lado, los iones OH^- generados en el cátodo por esa misma reducción provocan la precipitación de los metales, figura 7 (Veritas, 2008). Durante el tratamiento, los contaminantes



pueden ser transportados por varias formas: *Electromigración*; movimiento de las especies cargadas eléctricamente a los electrodos de signo contrario, se utiliza principalmente en suelos de baja permeabilidad y contaminados por metales pesados. *Electroósmosis*; movimiento del agua inducido por un campo eléctrico y que arrastra a su vez especies iónicas y no iónicas en disolución. *Electroforesis*; observa cuando hay partículas o coloides con carga eléctrica, de forma que los contaminantes ligados a este material pueden ser transportados por el campo eléctrico (desplazamiento iónico en suspensión) (Ortíz, 2007). Una vez que los contaminantes sean desplazados a los electrodos, son extraídos mediante bombeo de aguas subterráneas.

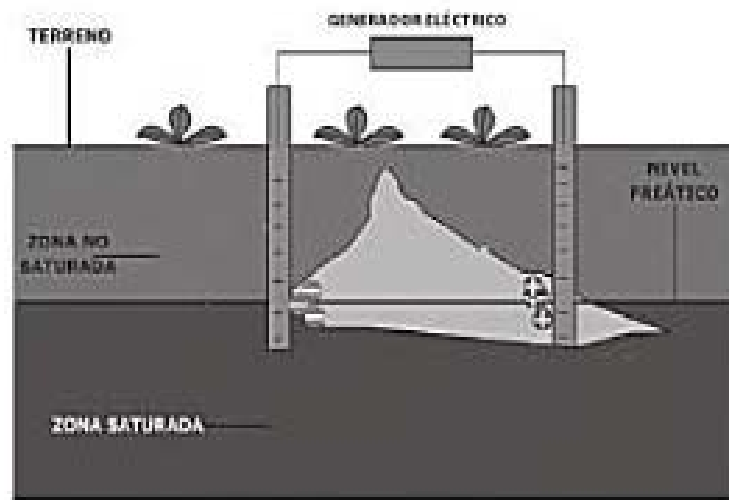


Figura 7 Desplazamiento de contaminantes a través de un campo eléctrico (Veritas, 2008).

Adición de enmiendas: Una forma de recuperar suelos contaminados por sales o metales pesados in situ es añadiéndoles sustancias orgánicas e inorgánicas y mezclándolas con los horizontes del suelo para transformar los contaminantes. Entre las estrategias de descontaminación de suelos salinos está la adición de



compuestos químicos (o la utilización de agua de riego) que contengan calcio para que sustituya al sodio y el empleo de residuos orgánicos. La adición de carbonatos, zeolitas, fosfatos, minerales de hierro, bentonitas, hidróxido cálcico y levaduras también ha sido empleada a la hora de inmovilizar y reducir la biodisponibilidad de metales tóxicos.

Barreras permeables activas: Consiste en una pantalla perpendicular al flujo de la pluma de contaminación a través de la cual pasa el agua subterránea contaminada y cuyo material de relleno puede adsorber, precipitar o degradar biótica o abióticamente los contaminantes, tal y como se muestra en la figura 8. Debido a que es una técnica reciente es necesario que se controle el tiempo de vida útil de estas barreras y sus necesidades de mantenimiento.

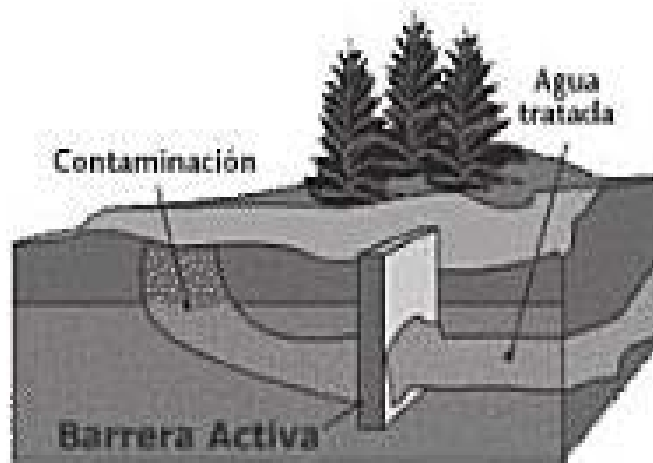


Figura 8 Barrera permeable activa (Veritas, 2008).

Inyección de aire comprimido: Es la inyección de aire comprimido, generalmente en suelos de permeabilidad elevada, especialmente para arrastrar a los contaminantes de la zona saturada del suelo y de las aguas subterráneas, los



contaminantes son llevados a la zona saturada y posteriormente a la superficie, generalmente esta técnica se utiliza en conjunto con extracción de aire.

Pozos de recirculación: Al igual que la inyección de aire comprimido, esta técnica separa los contaminantes orgánicos volátiles del agua subterránea en forma de vapor, pero; se basa en la creación de células de circulación de agua subterránea en el interior y alrededores del pozo. El aire inyectado a presión en el pozo produce la ascensión del agua y una disminución de su densidad, favoreciendo la volatilización de los compuestos orgánicos. Estos son captados por un filtro en la parte superior del pozo, desde donde el agua vuelve a circular hacia abajo por gravedad, volviendo a ser captada en la parte inferior del pozo y repitiendo de nuevo el ciclo. El aire contaminado se extrae del pozo con bombas de vacío y se trata en superficie, generalmente con filtros de carbón activado (Ortiz, 2007).

Oxidación ultravioleta: Se trata de un proceso de destrucción a través de la oxidación de los contaminantes mediante la adición de compuestos de oxígeno muy oxidantes, como el peróxido de hidrógeno o el ozono, en unión con luz ultravioleta. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor, donde la oxidación de los contaminantes se produce por contacto directo con los oxidantes, por fotólisis ultravioleta (rompiendo enlaces químicos) y a través de la acción sinérgica de la luz ultravioleta y el ozono. Si se alcanza la mineralización completa, los productos finales de la oxidación serán; agua, dióxido de carbono y sales.

Tratamientos biológicos:

Biodegradación asistida: Es el proceso por el cual microorganismos indígenas o inoculados (bacterias y hongos) metabolizan (fuente de carbono y energía) los contaminantes orgánicos que se encuentran en suelos y/o el agua subterránea, convirtiéndolos en productos finales inocuos. Para el crecimiento de los



microorganismos es necesaria la presencia de donadores y aceptores de electrones, una fuente de carbono y nutrientes (N, P, K, S, Mg, Ca, Mn, Fe, Zn, Cu y elementos traza). El proceso más básico del metabolismo microbiano es la transferencia de electrones desde un substrato donante hasta un substrato aceptor. Los electrones son necesarios para oxidar (o reducir) los compuestos orgánicos, que son la fuente de carbono, a la forma química utilizada por los constituyentes celulares y para generar la energía necesaria que posibilite la síntesis y el mantenimiento de la biomasa.

Hay tres procesos por los cuales los microorganismos pueden degradar compuestos orgánicos: fermentación, respiración aerobia y respiración anaerobia. En la fermentación, los compuestos orgánicos son degradados mediante una serie de reacciones enzimáticas. Durante la respiración aerobia, los microorganismos utilizan el oxígeno como aceptor de electrones para la respiración microbiana. Cuando la respiración tiene lugar en condiciones anaerobias, el oxígeno es reemplazado por compuestos o elementos orgánicos o inorgánicos oxidados que pueden ser utilizados como aceptores de electrones alternativos, como el nitrato, iones metálicos (Fe(III), Mn(IV)), sulfato o dióxido de carbono. Por su parte, los compuestos orgánicos pueden ser metabolizados a metano, dióxido de carbono e hidrógeno.

Cuando la biodegradación no se puede llevar a cabo de forma natural porque los microorganismos no disponen de los elementos esenciales para ello en la zona contaminada, se requiere estimular la actividad microbiológica. Así, la biodegradación asistida acelera las reacciones de biodegradación facilitando el crecimiento microbiano y optimizando las condiciones medioambientales de la zona donde los microorganismos deben llevar a cabo su función de descontaminación. La biodegradación se realiza mediante el control de parámetros como el potencial redox y las condiciones de humedad, y la adición de



oxígeno u otros aceptores de electrones (como nitrato o sulfato) y nutrientes tales como el nitrógeno y el fósforo. Cuando se estimula artificialmente la biodegradación *in situ* cerca de la superficie, se utilizan galerías de inyección que permitan la infiltración en los suelos de agua enmendada con donadores de electrones y/o nutrientes. Cuando la contaminación es más profunda, se emplean sistemas de inyección a través de pozos, como se muestra en la figura 9.

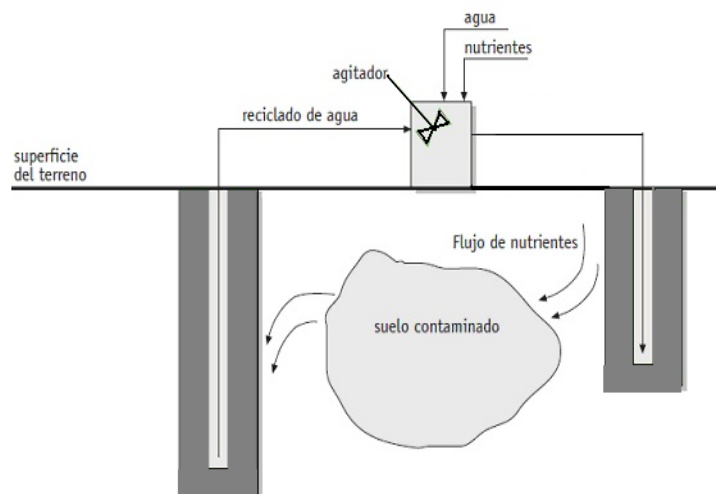


Figura 9 Biodegradación asistida (Ortiz, 2007).

Biotransformación de metales: La interacción entre microorganismos y metales se puede examinar desde dos puntos de vista: La influencia de los metales sobre la población microbiana y sus funciones; Y la influencia y el papel que juegan los microorganismos en la transformación de los metales. Los microorganismos no pueden degradar ni destruir metales o cualquier otro compuesto inorgánico, pero sí pueden controlar su especiación y transformación a formas más o menos tóxicas mediante mecanismos de oxidación, reducción, metilación, dimetilación, formación de complejos, biosorción y acumulación intracelular. En consecuencia, estos procesos controlan la movilización o inmovilización de metales en suelos.



Fitorrecuperación: Es una técnica que utiliza la capacidad de ciertas plantas para sobrevivir en ambientes contaminados, como metales pesados y sustancias orgánicas y a la vez extraer, acumular, inmovilizar o transformar estos contaminantes del suelo. Existen algunos mecanismos importantes para este proceso: Las raíces son una fuente de nutrientes para los organismos, fomentando su crecimiento, hay absorción de contaminantes y por lo tanto su acumulación en tallos y hojas de la planta, también la planta puede metabolizar algunos compuestos y finalmente inmovilización de contaminantes en la interfase raíz-suelo (Veritas, 2008), en la figura 10 se puede observar el comportamiento de los contaminantes en la planta. Al final del tratamiento las plantas se tienen que considerar como residuos.

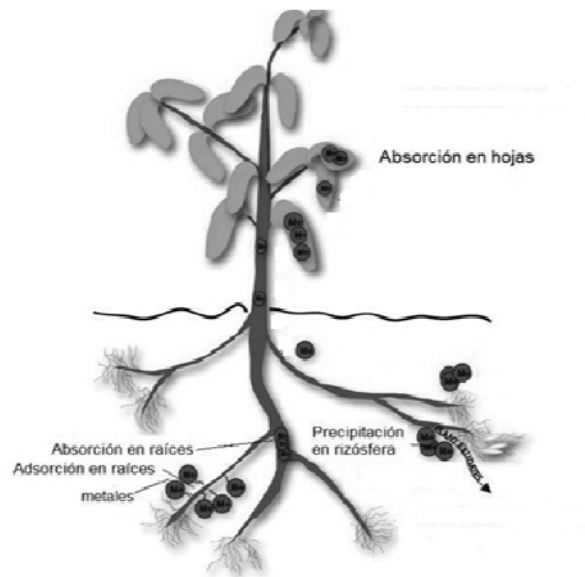


Figura 10 Comportamiento de contaminantes en plantas.

Bioventeo: Es una técnica de recuperación biológica que aumenta la concentración de oxígeno y, si es necesario, también de nutrientes para estimular la actividad microbiana biodegradadora. El bioventeo es parecido a la extracción



de vapor del suelo pero, trata de potenciar la biodegradación y minimizar la volatilización de los contaminantes, tal y como se muestra en la figura 11.

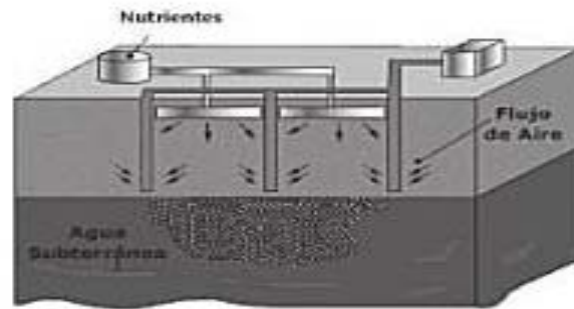


Figura 11 Adición de nutrientes y oxígeno para una buena actividad microbiana (Veritas, 2008).

Biopilas: En este tratamiento los suelos contaminados con compuestos orgánicos o petróleo que principalmente son apilados en montones o pilas sucesivas y se estimula la actividad microbiana aerobia mediante aireación y adición de nutrientes, minerales y agua, obteniendo la degradación a través de la respiración microbiana. La aireación del material se consigue forzando la circulación de aire mediante su inyección o extracción a través de conductos perforados emplazados dentro de la pila de material. Estas pilas se suelen cubrir para prevenir la escorrentía, la evaporación y la volatilización y para promover el calentamiento por el sol. El periodo de tratamiento de esta tecnología biológica es corto, puede durar desde unas pocas semanas a unos pocos meses (Ortiz, 2008). En la figura 12 se representa el sistema de biopilas.

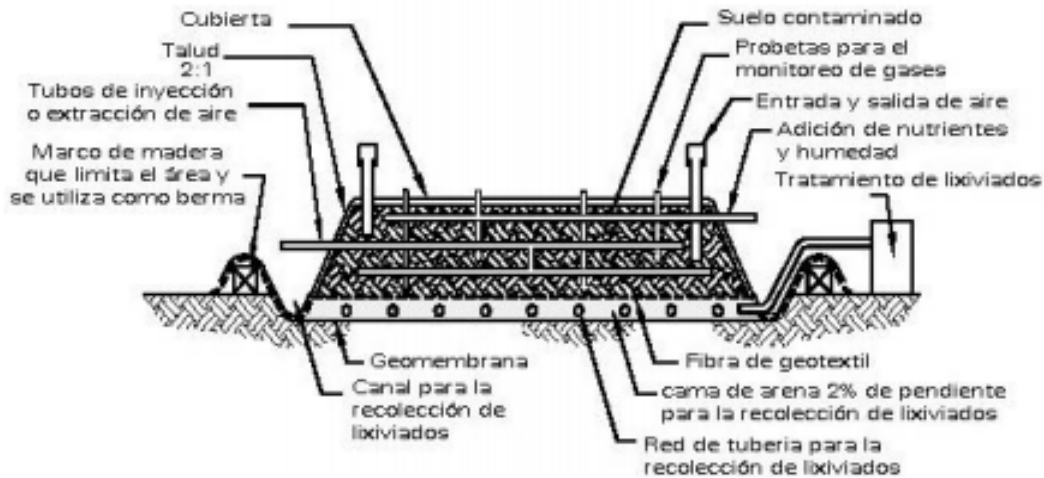


Figura 12 Sistema de biopilas (Saneamiento de suelos contaminados con hidrocarburos mediante biopilas (UNAM, 2013)).

Compostaje: Es un proceso biológico que consiste en estimular la actividad biodegradadora, aerobia y anaerobia, de microorganismos indígenas bajo condiciones termofílicas (40-60°C) que permita transformar compuestos orgánicos tóxicos en materia orgánica (composta madura). Para ello, los suelos contaminados son excavados y mezclados con residuos animales y vegetales como abonos, estiércol, paja, trozos de madera, etc., agentes de volumen que proporcionan una porosidad óptima y un balance adecuado de carbono y nitrógeno. El calor generado metabólicamente con este proceso es atrapado dentro de la matriz de la composta, lo que da lugar a la elevación de la temperatura característica del compostaje. Una vez que se ha realizado la descomposición microbiana, se produce un efecto de enfriamiento debido al descenso de la actividad microbiana cuando todo el carbono orgánico presente ha sido utilizado. Este tratamiento se puede realizar sobre el terreno, con el material contaminado apilado y aireado con bombas de vacío, o en reactores (Ortiz, 2007). En la figura 13 se muestra un sistema de compostaje.

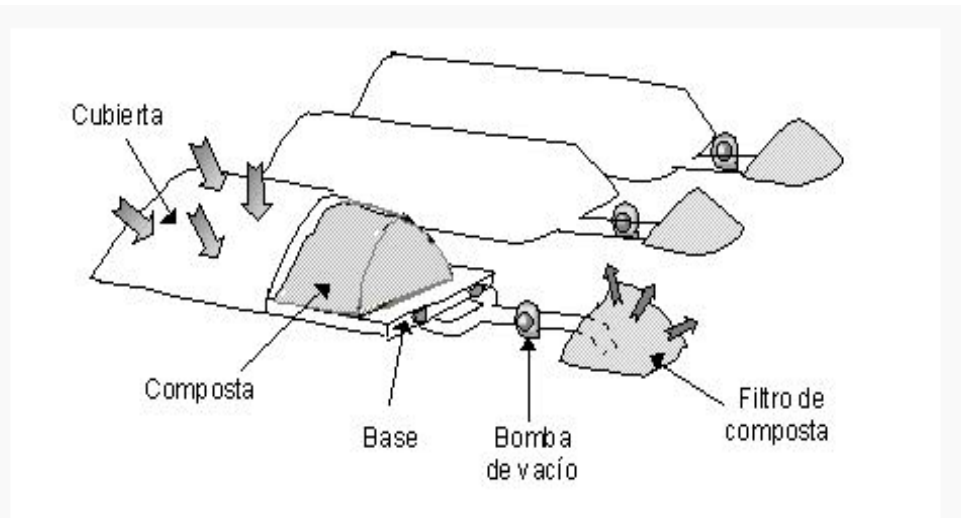


Figura 13 Diseño de una composta (El composteo alternativa tecnológica para la biorremediación de suelos en México (INE), 2013).

Lodos biológicos: Es otro tratamiento de biodegradación en el que el suelo contaminado es tamizado y mezclado con agua y otros aditivos en un biorreactor controlado. La mezcla del lodo resultante mantiene a los sólidos en suspensión y a los microorganismos biodegradadores en contacto con los contaminantes. En estos biorreactores se controlan parámetros que pueden limitar el crecimiento microbiano en la naturaleza como la disponibilidad de sustratos, nutrientes y oxígeno, la temperatura, el pH y la humedad (Ortiz, 2007).

Incineración: Es un tratamiento en el que los contaminantes son destruidos mediante el suministro de calor. Se eleva la temperatura del suelo alrededor de los 1000°C, con el fin de oxidar y volatilizar los compuestos orgánicos contaminantes. Este proceso genera gases y cenizas residuales, los cuales también deben de tener un tratamiento, sin embargo no es una técnica recomendada, debido a que su utilización también destruye al suelo.



Desorción térmica: Se trata de otro tratamiento térmico para cuando los contaminantes son compuestos orgánicos volátiles o de bajo peso molecular, se pueden llevar a cabo a dos distintos rangos de temperatura: baja 90-320°C; y alta 320-560°C. Las temperaturas empleadas están elegidas para volatilizar contaminantes orgánicos pero no para oxidarlos. En la figura 14 se muestra un diagrama de este proceso.

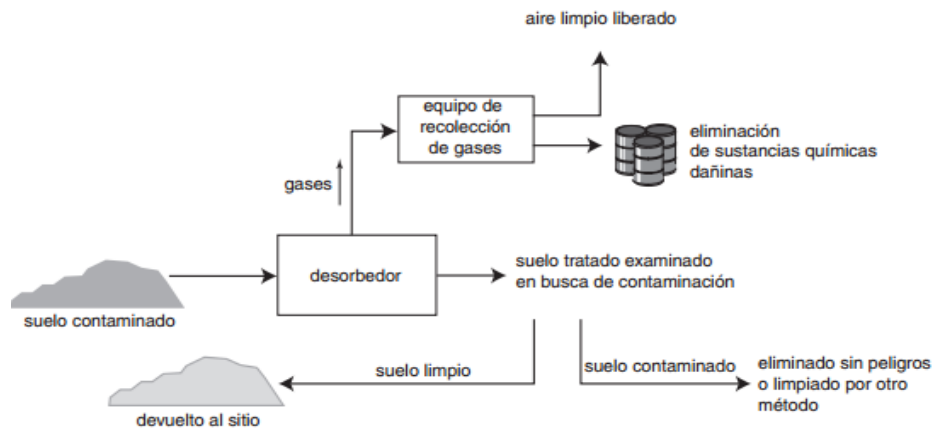


Figura 14 Diagrama para una desorción térmica (Guía de ciudadano para la desorción térmica (EPA, 2001)).

Extracción multifase: Consiste en extraer mediante zanjas o pozos de hasta 30 metros de profundidad, sustancias contaminantes que estén presentes en el suelo en fase vapor (compuestos orgánicos volátiles), fase líquida (en disolución) y, especialmente, compuestos no acuosos en fase libre (LNAP). La extracción puede ser: *dual*, con diferentes bombas a través de conductos separados; de *dos fases*, con una bomba en un solo conducto; o se puede emplear el *bioslurping*, una innovadora técnica de recuperación que permite la extracción de LNAP ligeros a la superficie, junto con gases y pequeñas cantidades de agua. Es una técnica que se puede aplicar en suelos de textura gruesa y fina, pero es necesaria cierta permeabilidad, humedad en el suelo y una temperatura no tan baja (Ortiz, 2007).



Atenuación natural: Consiste en aprovechar los procesos naturales que se dan en el suelo, para contener la propagación de la contaminación y reducir la concentración y la cantidad de los agentes tóxicos en las zonas contaminadas. Se da mediante mecanismos de dilución, volatilización, biodegradación, adsorción y transformación química. Para que la atenuación natural sea efectiva, es necesario realizar un monitoreo constante durante todo el tiempo que estos procesos naturales estén actuando con objeto de eliminar riesgos para el medio ambiente y la salud humana (Veritas, 2008).

En la tabla 3. Se presenta un resumen del tipo de tratamiento recomendado con base al tipo de contaminante (Ortiz, 2007).

Tabla 3 Tratamientos normalmente utilizados de acuerdo al tipo de contaminante

Tratamiento	Tipos de contaminantes tratados
Extracción	Compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, combustibles, metales, PCB's, HAP's, disolventes halogenados y clorados, etc.
Lavado	Compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo, cianuros y metales.
Electrocinética	Metales solubles y complejos.
Adición de enmiendas	Sales y metales.
Barreras permeables activas	Contaminantes orgánicos biodegradables, metales, nitratos y sulfatos.
Inyección de aire comprimido	Solventes clorados, sustancias volátiles y semivolátiles ligeras como el tolueno, benceno, tricloroetano, cloruro de metilo, etc.
Pozos de recirculación	Tricloroetileno, derivados del petróleo, compuestos orgánicos no halogenados, semivolátiles, pesticidas y compuestos inorgánicos.
Oxidación ultravioleta	Amplio espectro de contaminantes orgánicos y explosivos.
Biodegradación asistida	Amplio espectro de contaminantes orgánicos biodegradables.



Tabla 3 continuación. Tratamientos normalmente utilizados de acuerdo al tipo de contaminante.

Biotransformación de metales	Metales.
Fitorrecuperación	Metales, pesticidas, solventes, explosivos, HAP's, crudo.
Bioventeo	Hidrocarburos del petróleo de fracción media, explosivos (DDT, DNT).
Fushing	Todo tipo de contaminantes, en especial los inorgánicos.
Biopilas	Derivados del petróleo, compuestos orgánicos volátiles halogenados del petróleo, clorofenoles y pesticidas.
Compostaje	Explosivos (TNT), HAP's, hidrocarburos del petróleo, clorofenoles y pesticidas.
Lodos biológicos	Compuestos orgánicos volátiles y semi volátiles no halogenados, explosivos, hidrocarburos del petróleo, petroquímicos, solventes y pesticidas.
Incineración	Hidrocarburos clorados y dioxinas.
Desorción térmica	Compuestos orgánicos volátiles no halogenados, combustibles, compuestos orgánicos semivolátiles, HAP's, PCB's, pesticidas y metales volátiles.
Extracción multifase	Compuestos orgánicos volátiles, en disolución y compuestos orgánicos no acuosos en fase libre.
Atenuación natural	Compuestos BTEX (Benceno, Tolueno, Etil benceno y Xileno), hidrocarburos clorados, algunos pesticidas y compuestos inorgánicos.
Barreras verticales	Contaminantes orgánicos e inorgánicos.
Barreras horizontales	Contaminantes orgánicos e inorgánicos.
Barreras de suelo seco	Contaminantes orgánicos e inorgánicos.
Sellado profundo	Contaminantes orgánicos e inorgánicos.
Barreras hidráulicas	Contaminantes orgánicos e inorgánicos.
Estabilización fisicoquímica	Compuestos inorgánicos como metales.
Inyección de solidificantes	Compuestos inorgánicos.
Vitrificación	Contaminantes inorgánicos como Hg, Pb, Cd, Cr y cianuros.



2.7 Requerimientos para la remediación de suelos

Para poder llevar a cabo la remediación de un suelo contaminado es necesario primero realizar la caracterización del mismo. De manera general cada sitio a tratar presenta un reto único. No obstante, cada sitio puede analizarse en términos de un juego limitado de características fundamentales y de una solución que sea efectiva en cuanto a los costos de dichas características. Las opciones de remediación dependen de cuatro consideraciones generales (sellers 1999):

1. El tipo de contaminante y sus características físicas y químicas determinan si un sitio requiere ser remediado y la manera que el contaminante debe tratarse. Además, dichas propiedades determinan cómo puede ser el movimiento del contaminante y si éste es o no persistente en el ambiente. La estructura química determina su toxicidad y por consiguiente permite fijar ciertos criterios para establecer los límites de limpieza.
2. La localización y las características del sitio, así como el uso de suelo (industrial, residencial o agrícola), fundamentalmente afectan la meta de la limpieza y los métodos que pueden emplearse para alcanzarla.
3. Las características naturales de los suelos, sedimentos y cuerpos de agua, a menudo determinan las particularidades de los sistemas de tratamiento. La conversión del contaminante a una forma en la que pueda tratarse y/o transportarse desde la fuente de la contaminación hasta el lugar de tratamiento, es el paso crítico en la mayoría de los procesos de tratamiento.
4. Las capacidades de las tecnologías de remediación pueden variar ampliamente en función de las condiciones específicas del sitio. Las tecnologías de remediación pueden actuar conteniendo la contaminación,



separando el contaminante del suelo o destruyéndolo. (Volke, 2002).

2.7.1 Caracterización del contaminante

Para poder seleccionar el tipo de tratamiento a utilizar hay que conocer las características del contaminante, los principales parámetros se citan en la tabla 4:

Tabla 4 Parámetros para la caracterización de un contaminante

Parámetro	Enfoque
Estructura química	Se determina el tipo de contaminante y características tales como: la polaridad, solubilidad, volatilidad y capacidad para reaccionar con otras sustancias.
Concentración	La concentración de un contaminante en el suelo, puede definir qué tipo de tecnología se va a utilizar, si es una tecnología biológica o si es necesario tecnologías fisicoquímicas o térmicas.
Toxicidad	Es un factor clave, uno de los principales problemas de la descarga de un contaminante tóxico es que generalmente son resistentes a la biodegradación.
Solubilidad	Esta define la disponibilidad de los compuestos en la fase líquida.
Coefficiente de partición o constante de reparto (KMO)	Indica la hidrofobicidad de una molécula. Es una medida de la tendencia de un compuesto para separarse entre una fase orgánica y una acuosa.
Difusión	Se refiere a la velocidad con que se mueve un contaminante en el suelo.
Sorción	Aquí se engloban los términos de adsorción y absorción. El primero indica la atracción de un compuesto a la superficie del sólido, mientras que la absorción se refiere a la penetración del compuesto al sólido.



2.7.2 Propiedades fisicoquímicas del suelo

En la tabla 5 se muestran las propiedades fisicoquímicas más relevantes que influyen directamente en la contaminación y remediación del suelo (Volke, 2002):

Tabla 5 Propiedades fisicoquímicas del suelo

Parámetro	Enfoque
Permeabilidad	Se refiere a la facilidad o dificultad con la que un líquido puede fluir a través de un medio permeable.
Humedad	Una alta humedad puede impedir el movimiento de aire a través del suelo, lo que afecta los procesos de biorremediación. En caso de remediación térmica puede aumentar considerablemente el costo del tratamiento.
Heterogéneo	Si el suelo es demasiado heterogéneo, no se pueden implementar tecnologías de remediación in situ que dependan del flujo de un fluido, ya que se pueden crear canales indeseables de fluidos, dando como resultado tratamientos inconsistentes.
Materia orgánica	La fracción orgánica de los suelos está constituida por desechos vegetales y animales, que generalmente se le conoce como humus. Un suelo con alto contenido húmico, disminuye la movilidad de los compuestos orgánicos y así la eficiencia de ciertas tecnologías (extracción de vapores, lavado de suelo)

2.8 Fenómenos de interfase: suelo y contaminante

El contacto entre las fases sólidas y las acuosas genera interacciones entre especies químicas disueltas y el sólido; lo que provoca fenómenos de sorción, muy relevantes en los procesos edáficos, puesto que en el suelo, y



.....

particularmente en suelos porosos, hay una gran superficie de contacto entre la fase sólida y la acuosa.

En el medio edáfico, un compuesto orgánico, dependiendo de su naturaleza química, estará sorbido en una cierta cantidad en la fase sólida mineral y en la materia orgánica del suelo (MOS). Las cantidades relativas entre ambas fases, por un lado, dependerán del grado de funcionalización y, por otro del grado de hidrofobicidad de la molécula. Los fenómenos sorcitivos que experimentan los compuestos orgánicos constituyen los procesos más importantes en los que participan estos contaminantes. Por lo que si se conocen las interacciones que se producen entre los suelos o sedimentos y un contaminante orgánico cuando este se incorpora a los suelos y medios acuáticos, se puede predecir el comportamiento del contaminante, y por tanto, su movilidad y reparto en el ambiente. En la sorción de los compuestos orgánicos por las arcillas y la materia orgánica participan las siguientes interacciones: fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, intercambio iónico, protonación, intercambio de ligandos y/o reparto hidrofóbico (Doménech y Peral; 2006).

Es muy difícil, experimentalmente, hacer la diferencia entre la adsorción, fenómeno de superficie estricto vs. la absorción que corresponde a la penetración más o menos uniforme en la fase sólida, y la precipitación, es decir, la formación de una fase cristalina en la superficie de las partículas del suelo y, finalmente al establecimiento de enlaces no reversibles de tipo covalentes entre el compuesto y algunos constituyentes del suelo. De hecho, el término más utilizado en la literatura es de sorción, que no hace diferencia entre los diferentes fenómenos señalados anteriormente (Koskinen y Harper, 1990).

Existe una forma adicional en que el contaminante puede penetrar en el suelo, y es mediante un intercambio iónico, a diferencia de la adsorción y absorción donde



nada más interviene un compuesto; el intercambio iónico se puede llevar a cabo entre varias especies químicas, donde los iones compiten por los lugares de intercambio. En la figura 15 se esquematizan los tres diferentes procesos.

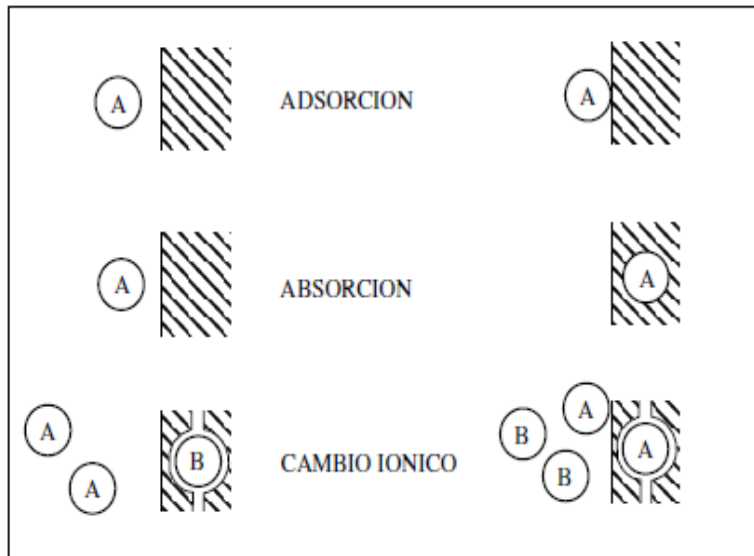


Figura 15 Fenómenos de interfase (Appelo y Postma, 1993).

El coeficiente de distribución (K_d) es un parámetro fisicoquímico relevante para evaluar el reparto de un contaminante entre la fase sólida y acuosa, y permite predecir la capacidad del suelo para retener un contaminante. Conocer el valor de K_d es importante para evaluar el destino ambiental de un contaminante.

A pesar de que este coeficiente es adimensional, suele expresarse en unidades de L/kg debido a la siguiente relación:

$$K_d = \frac{C_{i,s}}{C_{i,A}}$$

Donde $C_{i,s}$ y $C_{i,A}$, son las concentraciones de especie i en las fases sólida y



acuosa. En realidad, estas constantes de reparto son relaciones entre actividades, no obstante en los sistemas acuosos de interés ambiental pueden sustituirse actividades por concentraciones. La concentración del sorbato está dada en mg/kg, mientras que la de la fase acuosa lo habitual es expresar la concentración en mg/L. Así que K_d queda expresado en L/kg.

Para poder determinar el coeficiente de distribución es necesario evaluar la constante de reparto del compuesto orgánico entre la materia orgánica del suelo y el agua (K_{MO}), para hidrocarburos aromáticos está determinado, por la ecuación 1 (Doménech y Peral; 2006):

$$\log K_{MO} = X \log K_{OA} - Y \dots \dots \dots (1)$$

Donde K_{OA} es el constante octanol-agua, que para el fenantreno está reportado por:

$$\log K_{OA} = 4.45 \text{ (ATSDR).}$$

Donde X y Y son constantes para fenantreno y están dadas por:

$$X = 1.01$$

$$Y = 0.73$$

Finalmente el coeficiente de distribución se puede calcular mediante la ecuación 2:

$$K_d = K_{MO} f_{MO} \dots \dots \dots (2)$$



Donde:

$$f_{MO} = \text{fracción de materia orgánica del suelo}$$

Nota: La ecuación 2 sólo es válida para compuestos hidrófobos.

Existen parámetros que indican que tan móvil es un contaminante en el suelo de acuerdo a su coeficiente de distribución, la movilidad de un contaminante en el suelo se clasifica de acuerdo a la Tabla 6 (Food and Agriculture Organization of the United Nations –FAO-).

Tabla 6 Clasificación de la movilidad de un contaminante a partir del coeficiente de distribución

Log Kd	Clasificación
< 1	Sumamente móvil
1–2	Móvil
2–3	Moderadamente móvil
3–4	Ligeramente móvil
4–5	Escasamente móvil
> 5	No es móvil

Con base al coeficiente de distribución y a la solubilidad del compuesto en el agua en ciertos casos se pueden determinar otros parámetros importantes para conocer el destino de los contaminantes en el ambiente y no solo en el suelo de manera general, es decir; que de acuerdo a estos dos parámetros prever si el contaminante: se sorberá, avanzará a niveles más profundos, si afectará a los organismos, plantas, vegetales, y su duración en el mismo. Esta forma de predicción se especifica en la Tabla 7.



Tabla 7 Relación de compuestos orgánicos y su destino en el ambiente (INE)

Suelo	Kd>10,000	Kd de 1000 a 10000	Kd<1,000
	SA<10 ppm	SA 10 – 10,000 ppm	SA > 1,000 ppm
Porción	Sí	Otra vía	N*
Movilidad	N	Otra vía	Sí
Acumulación	Sí	Otra vía	N
Bioacumulación	Si	Otra vía	N
Contaminación a la cadena alimenticia	Sí	Otra vía	N
Solubilidad	N	Otra vía	Sí
Persistencia	Sí	Otra vía	N
Disipación	Sí	Otra vía	Sí

*N * denota insignificante. Koc coeficiente de partición en suelo. SA solubilidad al agua.
Otra vía-difícil predicción.*

2.9 Normatividad aplicada a la caracterización y remediación de sitios contaminados

La Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 a demás de plantear los límites máximos permisibles, establece las especificaciones para la caracterización y remediación de sitios contaminados por hidrocarburos, dictando lo siguiente:

- En caso de derrames o fugas, la caracterización del sitio debe hacerse después de haber tomado medidas de urgente aplicación.
- Descripción del sitio y de la afectación: Se debe de ubicar la zona afectada a nivel regional o local; se debe determinar las características del sitio que permitan evaluar la distribución del contaminante y del grado de afectación



.....

e indicar el uso de suelo y topografía del mismo; Si se trata de un derrame reciente, el responsable deberá indicar las cantidades del mismo, de lo contrario se deberá hacer una investigación de los antecedentes históricos sobre las actividades y sucesos que originaron la contaminación.

- Estrategias de muestreo: Se podrá aplicar una estrategia de muestreo que permita delimitar la distribución horizontal y vertical de los contaminantes en el suelo, en la tabla 8 se muestran el mínimo número de muestreos de acuerdo con el área contaminada a esta forma de muestreo se le llama muestreo dirigido, sino no es posible delimitar la distribución de los contaminantes es necesario hacer un muestreo estadístico; Las muestras a tomar en un suelo contaminado siempre serán puntuales. Durante el muestreo se debe procurar que no haya pérdida de hidrocarburos volátiles, ni mezcla en muestras; Durante la toma de muestras no se debe ocasionar la contaminación de acuíferos; Se tomará un muestra duplicada cada 10 muestras para asegurar la calidad en ellas.



Tabla 8 Mínimos puntos de muestreo de acuerdo con el área contaminada

Área contaminada (ha)	Puntos de muestreo
Hasta 0.1	4
0.2	8
0.3	12
0.4	14
0.5	15
0.6	16
0.7	17
0.8	18
0.9	19
1.0	20
2.0	25
3.0	27
4.0	30
5.0	33
10.0	38
15.0	40
20.0	45
30.0	50
40.0	53
50.0	55
100.0	60

- Los recipientes de las muestras deberán ser nuevos o estar libres de contaminantes, una vez tomada la muestra se deberá sellar y etiquetar (nombre de la persona que tomo la muestra, fecha, hora, empresa, método utilizado, la interpretación de resultados y el registro que acompaña a las muestras desde su obtención hasta su entrega al laboratorio de pruebas y análisis), como medidas de seguridad. Las muestras deberán cumplir con las condiciones de manejo representadas en la tabla 9.



Tabla 9 Recipientes para muestras, temperaturas de preservación y tiempo máximo de conservación por tipo de parámetro

Parámetro	Tipo de recipiente	Temperatura de preservación	Tiempo máximo de conservación
Hidrocarburos Fracción Ligera	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de teflón (Cartucho que asegure la representatividad de las muestras hasta su análisis)	4°C	14 días
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno).		4°C	7 días
Hidrocarburos Fracción Media	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de teflón (Cartucho que asegure la representatividad de las muestras hasta su análisis)	4°C	14 días
Hidrocarburos Fracción Pesada		4°C	14 días
HAP		4°C	14 días

- Especificaciones ambientales para la remediación: En caso que las concentraciones en todas las muestras sean menores o iguales a las establecidas en la Tabla 10 y 11 no se llevará a cabo una remediación.

Tabla 10 Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo

Fracción de hidrocarburos	Uso de suelo predominante (mg/kg base seca)		
	Agrícola	Residencial	Industrial
Ligera	200	200	500
Media	1200	1200	5000
Pesada	3000	3000	6000

Es muy clara la diferencia de la concentración permitida entre el suelo de uso industrial en comparación con el agrícola y residencial.



Tabla 11 Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelo

Hidrocarburos específicos	Uso de suelo predominante (mg/kg base seca)		
	Agrícola	Residencial	Industrial
Benceno	6	6	15
Tolueno	40	40	100
Etilbenceno	10	10	25
Xilenos (suma de isómeros)	402	40	100
Benzo[a]pireno	2	2	10
Dibenzo[a,h]antraceno	2	2	10
Benzo[a]antraceno	2	2	10
Benzo[b]fluorantreno	2	2	10
Benzo[k]fluorantreno	8	8	80
Indeno [1,2,3-cd]pireno	2	2	10

- El riesgo al ambiente se evaluará como mínimo con base en la determinación de la dispersión de los contaminantes, la determinación de la capacidad de retención de los contaminantes en el suelo y la exposición y la toxicidad de los contaminantes a los organismos blanco residentes en el sitio. Si existen especies vegetales o animales bajo protección ambiental vigente la evaluación del riesgo se realizará con base en un estudio ecotoxicológico a dichas especies.
- Durante la remediación se evitará la transferencia de contaminantes a suelo limpio, aire y agua, solo se permite la adición de materia orgánica como co-sustrato cuando la técnica así lo requiera.
- Cuando la técnica de remediación afecte el pH del suelo, al final del tratamiento se debe verificar que este sea similar al de la zona aledaña, y los lixiviados generados deberán tratarse conforme a la legislación vigente.

Se tendrá que hacer una evaluación de conformidad con la presente Norma Oficial Mexicana de acuerdo a lo dispuesto por la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y su Reglamento, además el procedimiento de evaluación de la conformidad se llevará a cabo por las Unidades de Verificación



(UV's) y los laboratorios acreditados y aprobados, y en ausencia de éstos la evaluación se realizará por parte de las autoridades competentes.

La Secretaría reconocerá las determinaciones analíticas que hayan sido muestreadas y analizadas por un laboratorio acreditado conforme a las disposiciones legales aplicables, y de acuerdo a los métodos establecidos en anexos de dicha Norma.



CAPITULO III. Metodología experimental

3.1 Determinación de la movilidad de un contaminante en el suelo

3.1.1. Selección del contaminante

Para la selección del contaminante se buscó un compuesto representativo de los hidrocarburos que puede estar presente en un sitio contaminado, el cual debería tener las siguientes características:

No cancerígeno (Al menos no probado)

Relativamente baja volatilidad.

El contaminante utilizado fue fenantreno (ANEXO B).

La experimentación requería tener el fenantreno en disolución y dado que el fenantreno es un compuesto de baja polaridad, fue necesario seleccionar los solventes, estos solventes deberían ser de baja toxicidad y de fácil manejo.

Para la experimentación se requirió de dos tipos de solventes:

El primero que tuviera una alta volatilidad con el fin de poder contaminar el suelo simulando un vertido accidental, tomar muestras y que se evaporara rápidamente, de esta manera tener en el suelo solo la presencia de fenantreno, utilizando acetona (p. eb 56°C).

El segundo solvente que tuviera relativamente baja volatilidad para que permitiera llevar a cabo la extracción de fenantreno en el suelo, con mínimas pérdidas de



.....

solvente durante la operación, utilizando acetato de etilo (p.eb. 77°C) en conjunto con alcohol etílico (p.eb. 78°C) en una relación 1:1 vol.

3.1.2. Tipos de suelo a utilizar

Basándonos en el hecho que el contenido de materia orgánica en el suelo es una de sus propiedades químicas que más influyen en procesos de sorción de contaminantes, se buscaron muestras con alto, mediano y bajo contenido de materia orgánica. Para poder representar a dichos suelos se buscaron materiales que pudieran cumplir con dicha propiedad. Las muestras propuestas fueron: Materia orgánica para plantas, tierra negra para plantas y arena. Con el propósito de no tener diferencias significativas y mantener siempre las mismas condiciones experimentales, se decidió utilizar muestras empaquetadas, considerando que contaban con características similares a las de un suelo con la única diferencia de no encontrarse en la superficie terrestre.

3.1.3. Determinación de materia orgánica

Para comprobar que las muestras seleccionados correspondieran a suelos con alto, mediano y bajo o nulo contenido de materia orgánica, se determinó el contenido de la fracción de materia orgánica utilizando la NOM-021-RECNAT-2000, método AS-07, de Walkley y Black, esta metodología se describe en el Anexo A.

3.1.4. Características del reactor

Para la construcción del reactor se tomó en cuenta lo siguiente:

- Capacidad volumétrica del reactor. Se buscó la forma de poder



.....

experimentar sin que se ocuparan grandes cantidades.

- Manejabilidad. Las condiciones experimentales requerían crear un sistema que permitiera tener varios puntos de muestreo, por lo que fue necesario utilizar un material con alta flexibilidad.

Con el fin de representar un perfil de suelo, se construyeron 3 reactores a partir de botellas de PET, con las siguientes características:

- Reactores con una altura total de 10 cm. A partir de una altura de 9 cm se realizaron 4 perforaciones sucesivas alrededor del reactor de 1cm de alto por 2cm de ancho (sin desprender uno de los lados). Las alturas en las que se realizaron las perforaciones fueron a 1, 4 y 7cm. (Figura 16). La medida de la altura se tomó a partir de la parte superior de la botella.
- Se colocó cinta adhesiva en las perforaciones realizadas para evitar la pérdida de tierra y del contaminante por las orillas del reactor.
- Se identificó cada reactor para las tres muestras de la siguiente manera:

Reactor 1: matriz A

Reactor 2: matriz B

Reactor 3: matriz C

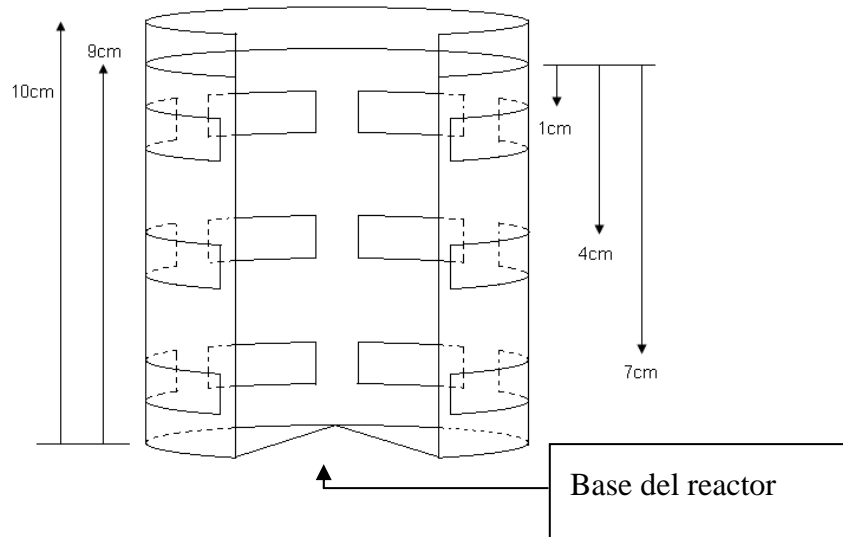


Figura 16 Características del reactor (Para una mejor visualización se realiza un corte transversal irreal al reactor).

3.1.5. Contaminación de las muestras

a. Adición del contaminante

Para la contaminación de los diferentes tipos de suelo se preparó una solución Stock, la cual contenía fenantreno en acetona con una concentración de 500mg/L.

b. Preparación de las matrices

Se integraron las matrices a los reactores debidamente identificados, procurando que el suelo cubriera hasta una altura de 9 cm en el reactor. La cantidad de matriz ocupada en cada reactor se muestra en la Tabla 12.



Tabla 12 Preparación de las matrices

Matriz	Muestra	Cantidad (gr)
A	Tierra negra	193
B	Materia orgánica	139
C	Arena	240

Una vez preparados los reactores, se adicionaron 30mL de la solución Stock a cada reactor, procurando que el vertido fuera de manera homogénea, cubriendo los reactores para evitar pérdidas por evaporación.

c. Muestreo de matrices contaminadas

Después de transcurridos 15, 30, 45 y 60 minutos a partir de que se adicionó el contaminante en los reactores, se tomó 1 g de muestra aproximadamente en cada reactor a las alturas de 1, 4 y 7 cm. Debido a la volatilidad de la acetona fue necesario realizar este procedimiento con rapidez.

Una vez que son pesadas las muestras se deja evaporar la acetona, para evitar interferencias en la cuantificación del contaminante, se necesitó pesar nuevamente las charolas con la muestra de matriz seca, para conocer la cantidad exacta de muestra tomada.

d. Tratamiento de muestras obtenidas

A las muestras colectadas se le adicionaron 10mL de solución de acetato de etil-etanol (1:1) y se agitó cada una de ellas durante 5 minutos. Al finalizar el tiempo de agitación se filtró la solución en dos ocasiones. Se centrifugó la soluciones filtradas por un periodo de 10 minutos a 1000 RPM.



Procurando no regresar la matriz que sedimentó mediante la centrifugación, se vertió la solución en tubos de ensaye, tapando los tubos para evitar pérdidas por evaporación.

e. Cuantificación del contaminante en muestras

- Realización de una curva de calibración

De acuerdo a la extracción del contaminante con acetato de etilo-etanol, se realiza la curva de calibración donde la concentración de fenantreno fuera de 0 a 40mg/L en una solución de acetato de etilo: etanol (1:1) en volumen.

Para poder determinar la longitud de onda adecuada para hacer la curva de calibración, se realizó un barrido por distintas longitudes de onda cercanas a 254nm; que es la longitud de onda recomendada en la literatura (Revista de toxicología). El barrido se realizó en el espectrofotómetro UV-VIS seleccionando la longitud de onda de 270nm debido a que presentó un mejor comportamiento lineal y un mayor rango de absorbancias registradas.

- Determinación de la concentración de las muestras

Se determinó la absorbancia de las soluciones obtenidas en un espectrofotómetro de UV-vis utilizando celdas de cuarzo a una longitud de onda de 270 nm, utilizando como blanco una solución de acetato de etilo-etanol. En base a la curva de calibración se determinó la concentración de fenantreno presente en cada punto de muestreo (ANEXO C).

Finalmente se realiza el guión experimental correspondiente a la movilidad de un contaminante en el suelo para la materia de Protección Ambiental II, mostrado en



.....

el Apéndice A, con el mismo procedimiento antes descrito, aunque considerando que el espectrofotómetro utilizado en el laboratorio de Protección Ambiental que está ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química, se trata de un Spectronic 21, se realiza una diferente curva de calibración para este equipo.

3.2 Selección de metodología de remediación y su aplicación

3.2.1. Metodología seleccionada

Se realiza extracción con solventes. Este método consiste en extraer los hidrocarburos presentes en un suelo mediante extracciones sucesivas con un solvente orgánico adecuado. Este proceso se realizó en un equipo soxhlet (Figura 17), en este equipo el solvente es llevado a una temperatura de ebullición, evaporándose y condensándose posteriormente en un refrigerante, el condensado se impregna en un cartucho con la muestra de suelo hasta llegar al nivel de bajada del sifón, rechupa con todo el material disuelto hacia el matraz de calentamiento, a esta acción se le conoce como sifonada.

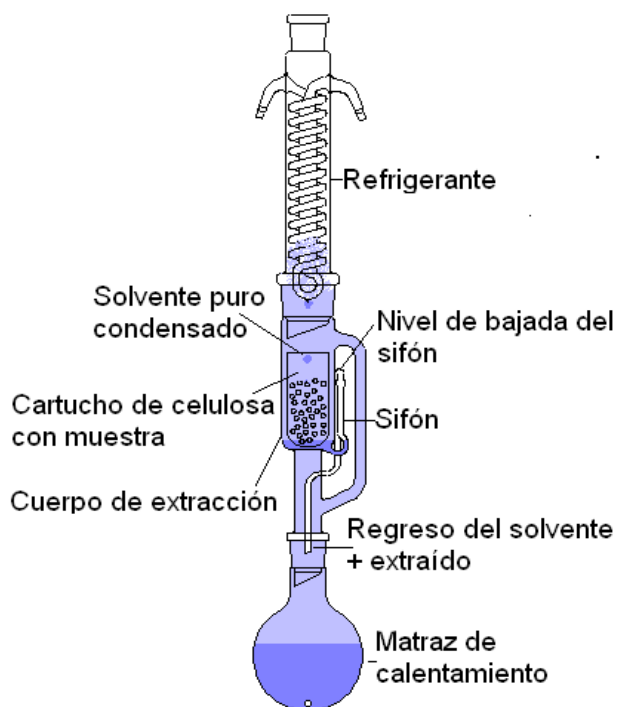


Figura 17 Equipo Soxhlet.

3.2.2. Selección de solvente

La selección de un solvente de acuerdo al punto de ebullición y al punto de inflamación, minimizando cualquier tipo de riesgo, además; de un solvente que el remanente en el suelo no ocasione problemas mayores al ambiente (ANEXO D). En la tabla 13 se muestran las características físicas que permitirán hacer la selección del solvente adecuado para la extracción.



Tabla 13 Características físicas de algunos solventes utilizados en la extracción por reflujo

Solvente	P. ebullición (°C)	P. inflamación (°C)
Metanol	64.7	12
Acetato de etilo	77	-4
Etanol	78.3	12
Acetona	56.5	-18

El metanol fue el solvente seleccionado debido a que presenta un punto de inflamación mayor y un punto de ebullición relativamente bajo, comparado con el etanol, así el tiempo de calentamiento fue menor.

3.2.3. Metodología de extracción por reflujo

La muestra con alto contenido de materia orgánica fue la que tuvo un mejor comportamiento en la retención del fenantreno, por lo cual se decide utilizarla para ver su comportamiento en la desorción.

La solución con la cual es contaminada es fenantreno en Metanol a una concentración de 1000mg/L.

- a. Se colocó la muestra en una estufa a una temperatura de 60°C, hasta que éste estuviera completamente seca.
- b. En un mortero se molió para desfragmentar las partículas de mayor tamaño, posteriormente se tamizó utilizando una malla No.10 para obtener partículas menores a 2mm.
- c. Se pesó por duplicado 1g seco y tamizado en charolas de aluminio, es



.....

importante tener un blanco durante la prueba experimental.

- d. Se adicionó 1mL de la solución de fenantreno en metanol con una concentración de 1000mg/L a 1g. de muestra, procurando que el vertido únicamente cubriera la matriz, para no tener perdida de solución y contaminante en las charolas.
- e. Se evaporan los restos de metanol y se colocaron las muestras en cartuchos de celulosa.
- f. Se adicionan 25mL de Metanol en los matraces de calentamiento, con suficientes perlas de ebullición, para evitar proyecciones del solvente durante el proceso de extracción.
- g. Para poder tener una buena referencia se colocan tanto el blanco como la muestra en una misma parrilla de calentamiento (Figura 18). Se realizó un calentamiento a 65°C.



Figura 18 Montaje de equipo de extracción.



-
- h. El tiempo de espera de las muestras en el equipo de calentamiento es hasta cuando se tiene 1 sifonada en la operación del sistema.
 - i. Se retiraron ambos cartuchos de celulosa y con ayuda de una pipeta se tomó el solvente remanente en el cuerpo de extracción y en el matraz de calentamiento, colocando los extractos en matraces aforados de 25mL previamente etiquetados, llevándolos al aforo con metanol.
 - j. Se realizó el mismo procedimiento para 2 y 4 sifonadas, a partir del paso número 3.
 - k. Se centrifugan las soluciones obtenidas en las extracciones por un periodo de 30 minutos para precipitar la matriz que pudo pasar a través de los poros del cartucho de celulosa.
 - l. Cuantificación del contaminante.
 - Realización de la curva de calibración.

Se realizó una nueva curva de calibración con fenantreno en metanol con concentraciones de 0 a 40 mg/L (ANEXO E), se definieron estos valores debido a que teóricamente el valor de la concentración final en el extracto suponiendo que hay una remoción del 100% será de 40mg/L.

Para definir la longitud de onda a la cual se realizaron las lecturas, se hizo un escaneo en un espectrofotómetro de UV-Vis Cary 50, Varian. Mostrando que la longitud de onda adecuada para la lectura es a 290nm.



- Determinación de concentración.

Se determinaron las absorbancias de las muestras obtenidas en la extracción por reflujo, a una longitud de onda de 290nm, se utilizó como blanco la muestra corrida sin contaminante.

Para la realización de la práctica de laboratorio de Protección Ambiental II, correspondiente a la desorción de un contaminante en suelo (Apéndice B), se repitió el mismo procedimiento, ocupando el espectrofotómetro Spectronic 21, para lo cual se realizó una nueva curva de calibración mostrando que en ese equipo la longitud de onda adecuada para analizar las muestras es a 280nm.



CAPITULO IV. Resultados y análisis

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en la movilidad y desorción de fenantreno en las muestras representativas del suelo.

4.1 Determinación de la movilidad del fenantreno en matrices

4.1.1 Cantidad de materia orgánica presente en matrices

La cantidad de materia orgánica presente en cada uno de los diferentes suelos utilizados se realizó mediante la NOM-021-RECNAT-2000 los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14 Fracción de materia orgánica presente en matrices utilizadas

Matriz	Suelo	f_{MO}
A	Tierra negra	0,05878
B	Materia orgánica	0,17204
C	Arena	0,00075

4.1.2. contaminante

La Tabla 15 muestra las cantidades finales de suelo seco utilizado después de la adición de fenantreno en acetona una vez evaporado el solvente.



Tabla 15 Muestreo

Matriz	Tiempo (min)	Altura (cm)	Charola	Charola (g)	Charola + suelo (g)	Suelo seco (g)
A	15	1	1A	2.2123	2.9523	0.74
		4	2A	2.2342	2.9433	0.7091
		7	3A	2.2364	2.967	0.7306
	30	1	4A	2.2288	2.97	0.7412
		4	5A	2.2561	2.9566	0.7005
		7	6A	2.2191	2.9181	0.699
	45	1	7A	2.2246	2.9975	0.7729
		4	8A	2.2128	2.9732	0.7604
		7	9A	2.2099	2.925	0.7151
	60	1	10A	2.2036	2.9703	0.7667
		4	11A	2.193	2.9515	0.7585
		7	12A	2.2013	2.8631	0.6618
B	15	1	1B	2.2123	3.01	0.7977
		4	2B	2.2342	3.0148	0.7806
		7	3B	2.2364	3.0008	0.7644
	30	1	4B	2.2288	3.022	0.7932
		4	5B	2.2561	3.0013	0.7452
		7	6B	2.2191	2.9886	0.7695
	45	1	7B	2.2246	3.0312	0.8066
		4	8B	2.2128	3.0375	0.8247
		7	9B	2.2099	3.0089	0.799
	60	1	10B	2.2036	3.0367	0.8331
		4	11B	2.193	3.0285	0.8355
		7	12B	2.2013	3.0408	0.8395



Tabla 15 continuación. Muestreo

C	15	1	1C	2.2123	3.1341	0.9218
		4	2C	2.2342	3.1355	0.9013
		7	3C	2.2364	3.1369	0.9005
	30	1	4C	2.2288	3.157	0.9282
		4	5C	2.2561	3.1754	0.9193
		7	6C	2.2191	3.1335	0.9144
	45	1	7C	2.2246	3.1283	0.9037
		4	8C	2.2128	3.132	0.9192
		7	9C	2.2099	3.111	0.9011
	60	1	10C	2.2036	3.1302	0.9266
		4	11C	2.193	3.1065	0.9135
		7	12C	2.2013	3.121	0.9197

4.1.3. Cuantificación del contaminante en muestras

En la tabla 16 se presentan los valores obtenidos de absorbancia en las muestras obtenidas a una longitud de onda seleccionada de 270nm y para las 3 matrices realizadas.



Tabla 16 Valores de absorbancias a 270nm en matrices contaminadas

Tiempo (min)	Altura (cm)	Absorbancia matriz A	Absorbancia matriz B	Absorbancia matriz C
15	1	0.4996	0.9068	0.7761
	4	0.1097	0.6963	0.5619
	7	0.1194	0.3709	0.113
30	1	0.6061	0.9636	0.4856
	4	0.0683	0.3117	0.4159
	7	0.049	0.2919	0.0974
45	1	0.5293	0.8691	0.5019
	4	0.1315	0.3205	0.4729
	7	0.0435	0.2626	0.1749
60	1	0.5438	0.7589	0.4985
	4	0.0988	0.6275	0.4978
	7	0.0621	0.2516	0.2403

Utilizando la curva de calibración (anexo C) se calculan las concentraciones del fenantreno (mg/L) en las distintas alturas del reactor y a los distintos tiempos, así como las concentraciones en unidades de mg/kg, basándose en el hecho de que se extrajo con 10mL de una solución de acetato de etilo-etanol (1:1) y a la cantidad de suelo utilizada (g). En la tabla 17 se reportan los valores de concentración obtenidos.

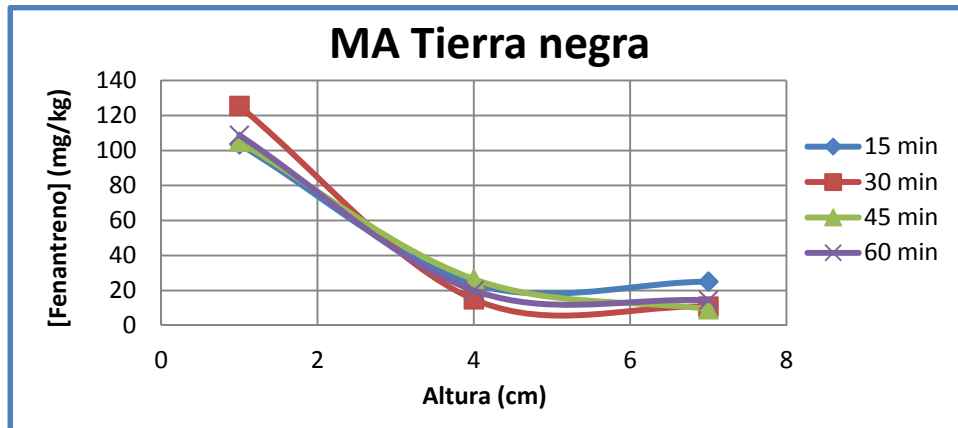


Tabla 17 Concentraciones en los puntos de muestreo en el reactor, para las tres matrices

Tiempo (min)	Altura (cm)	[Fenantreno] (mg/L) en la matriz A	[Fenantreno] (mg/L) en la matriz B	[Fenantreno] (mg/L) en la matriz C	[Fenantreno] (mg/kg) matriz A	[Fenantreno] (mg/kg) matriz B	[Fenantreno] (mg/kg) matriz C
15	1	7.662	13.908	11.903	103.55	174.35	129.13
	4	1.682	10.679	8.618	23.73	136.81	95.62
	7	1.831	5.688	1.733	25.06	74.42	19.25
30	1	9.296	14.779	7.448	125.41	186.32	80.24
	4	1.048	4.781	6.379	14.95	64.15	69.39
	7	0.752	4.477	1.494	10.75	58.18	16.34
45	1	8.118	13.329	7.698	105.03	165.25	85.18
	4	2.017	4.916	7.253	26.52	59.60	78.90
	7	0.667	4.027	2.682	9.33	50.41	29.77
60	1	8.340	11.639	7.645	108.78	139.71	82.51
	4	1.515	9.624	7.635	19.98	115.19	83.58
	7	0.952	3.859	3.685	14.39	45.97	40.07

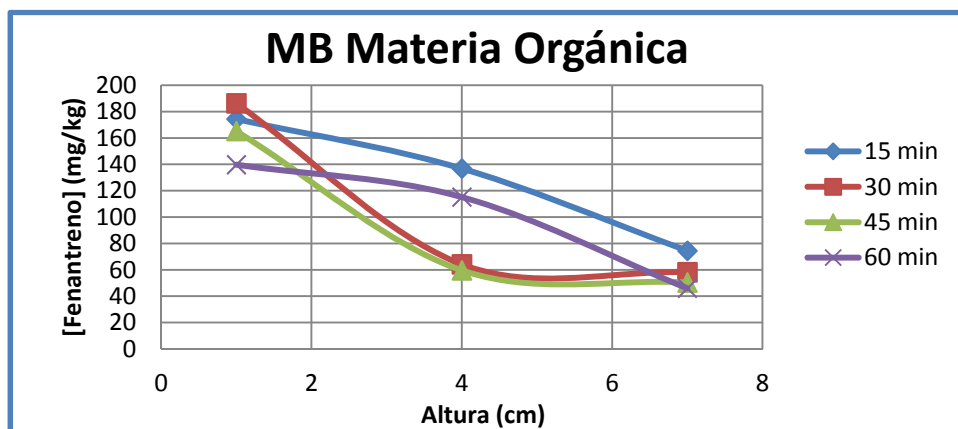
Para tener una visión más amplia y poder comparar los tipos de suelo se grafican los resultados obtenidos de la concentración de fenantreno (mg/kg) en los puntos de muestreo, para cada tipo de suelo, representados en los gráficos 1, 2 y 3.

Cabe señalar que debido a la limitante de tiempo para la realización de la práctica del laboratorio; la concentración de fenantreno obtenida en los puntos de muestreo no corresponde a la concentración real del mismo, ya que no fue posible utilizar como blanco una muestra que tuviera las mismas condiciones experimentales que las muestras contaminadas, utilizando solo como blanco acetato de etilo:etanol. El fin de esta práctica es únicamente ilustrar la movilidad del contaminante.



Gráfica 1 Concentración del fenantreno con respecto a la altura en un reactor que contiene tierra negra.

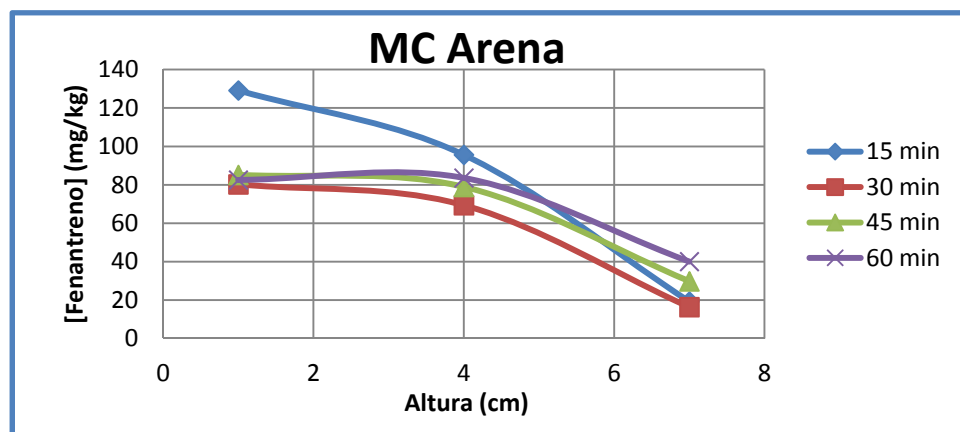
En la gráfica 1 se puede observar que la tierra negra mantiene la concentración de fenantreno alta en la superficie, mientras que para 4 y 7 cm la concentración es baja. Este comportamiento no depende del tiempo. El contaminante prácticamente no se movió durante el tiempo de muestreo, observando que el contaminante queda adherido con la muestra.



Gráfica 2 Concentración del fenantreno con respecto a la altura en un reactor que contiene materia orgánica.



Para la materia orgánica (gráfica 2) las concentraciones mayores se presentan para la altura de 1 cm. Y bajas concentraciones en 7 cm. al igual que en el reactor de tierra negra, con diferencia en los valores de concentración (son más elevados que en reactor de materia orgánica). Sin embargo en la altura de 4 cm. no es posible identificar lo que sucede en el reactor debido a dos puntos de error para 15 y 60 minutos no siguen la misma tendencia que en los puntos tomados a los tiempos de 30 y 45 minutos, atribuyendo el error a que la matriz de materia orgánica era la única que no era homogénea, había zonas con piedras y otras con mayor cantidad de desechos orgánicos. Sin embargo no fue posible homogenizar el reactor por la limitante de tiempo en las prácticas de protección ambiental II.



Gráfica 3 Concentración del fenantreno con respecto a la altura en un reactor que contiene arena.

En el reactor que contiene arena (gráfica 3) se muestra que a una altura de 1 cm. la concentración cambió considerablemente para los diferentes tiempos de muestreo, es decir de 130mg/kg en la muestra tomada a los 15 minutos baja a alrededor de 80mg/kg para las muestras tomadas en 30, 45 y 60 minutos estabilizándose. Mientras que para 7 cm. la concentración del contaminante fue aumentando, sin llegar a estabilizarse, indicando que el fenantreno estaba migrando al fondo del reactor. Para los puntos a la altura de 4 cm. no hay una

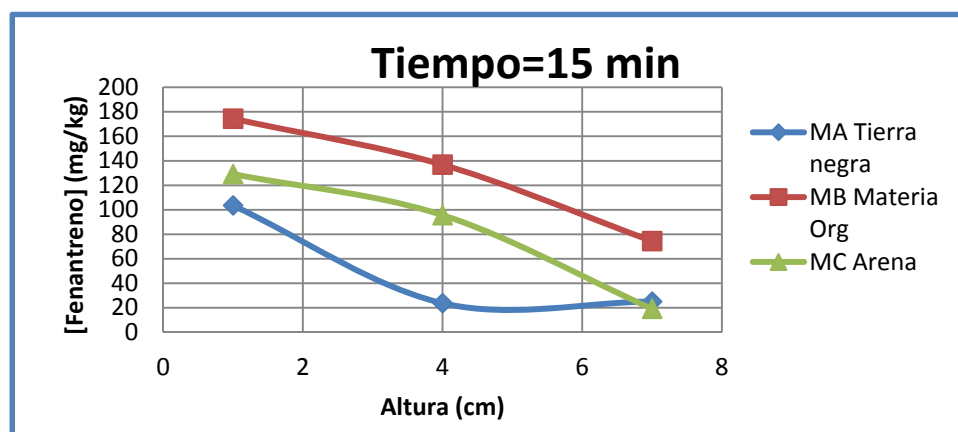


tendencia con respecto al tiempo, sin embargo muestra concentraciones muy similares a las de la altura de 1 cm.

La diferencia en cuanto a concentraciones entre la materia orgánica y las otras dos matrices puede ser ocasionada principalmente porque:

- Hay partículas solubles de la materia orgánica en nuestro solvente.
- Existe la posibilidad que también hubiera partículas que su sedimentación fuera más lenta y requirieran un mayor tiempo en el proceso de centrifugación.
- O simplemente el hecho que es la muestra menos densa, su peso fue menor en comparación con las otras dos matrices para un mismo volumen.

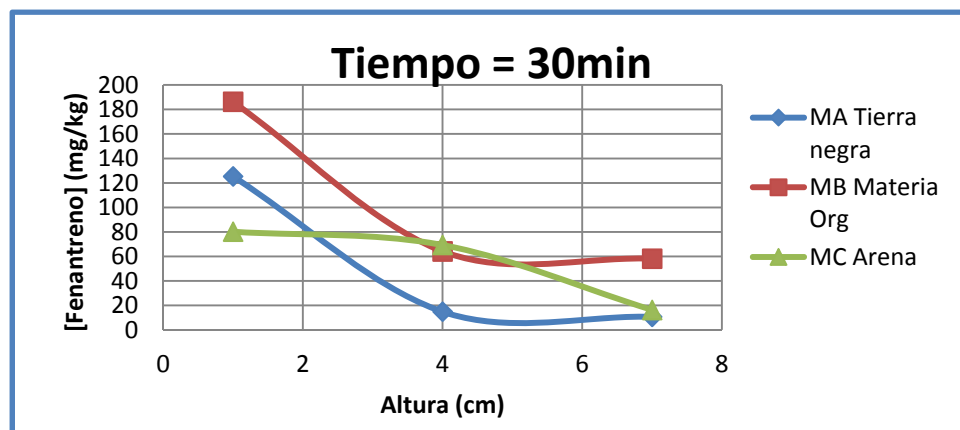
Para cada tiempo analizado se hace una comparación de las tres matrices, las gráficas 4, 5, 6 y 7 muestran diferencias significativas del comportamiento de fenantreno en cada uno de ellos.



Gráfica 4 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 15 min.

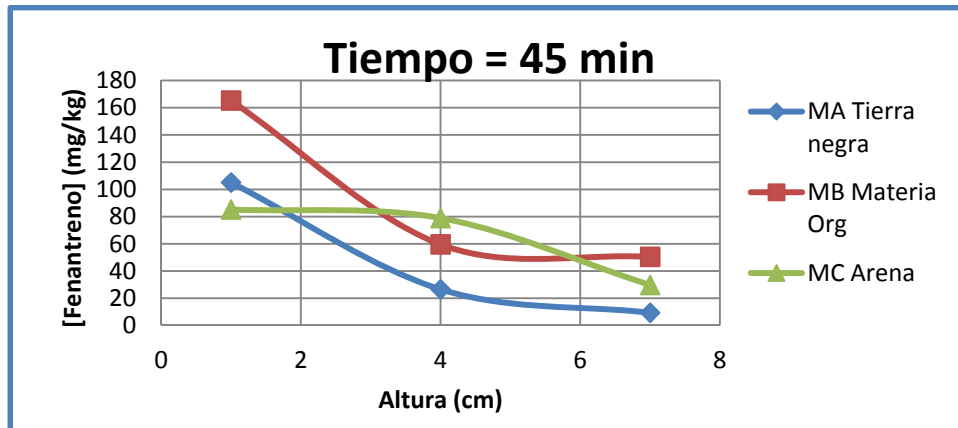


Independientemente de la altura en la gráfica 4 se aprecia que en la matriz de materia orgánica hay más concentración de fenantreno aunque ya vimos hay interferencias en la lectura; consideramos que no toda la diferencia de concentración son por las interferencias, debido a que como se presentó en la tabla 12, fue el reactor donde menor cantidad (peso) de matriz se utilizó, mostrando que hay mayor porosidad y por lo tanto mayor cantidad de superficie de contacto sólido-líquido.



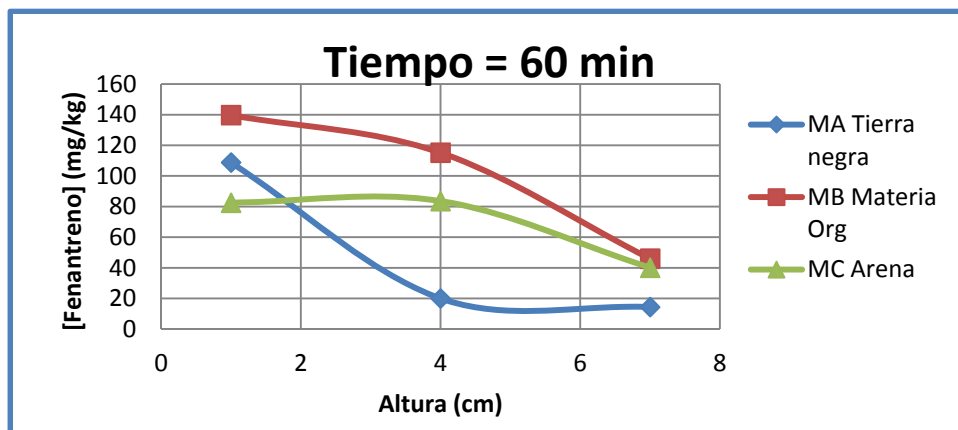
Gráfica 5 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 30 min.

En la gráfica 5 el comportamiento de la tierra negra no cambia, y para la materia orgánica cambia en el punto de 4 cm. y como ya se considero en la gráfica 2 no es posible poder concluir un comportamiento. Me enfocó en la arena donde si presenta movilidad el contaminante, teniendo una concentración muy similar para 1cm. y 4 cm.



Gráfica 6 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 45 min.

En esta gráfica la concentración de fenantreno en la arena sigue aumentando para la altura de 4cm. y además presenta una ligera concentración mayor en 7cm. Para la materia orgánica y tierra negra su comportamiento sigue igual.



Gráfica 7 Concentración del fenantreno con respecto a la altura, a un tiempo de 60 min.

Para la arena ya no hay variación para la altura de 1cm. y 4 cm. sin embargo a los 7 cm. sigue en aumento la concentración de fenantreno.

En estas gráficas se puede apreciar como es en el reactor formado por arena, el



.....

único donde se muestra movilidad clara del contaminante en dependencia del tiempo. Y que entre la tierra negra y la materia orgánica es mayor la diferencia de concentración a la altura de 1cm y 7cm en todas las gráficas, mostrando que a pesar que ambos suelos contengan materia orgánica y retengan contaminante en la superficie; la matriz A retiene mayor cantidad de contaminante debido a que se ocupo una menor cantidad de matriz en el reactor.

Concluyendo que el suelo de alto contenido de materia orgánica resulta ideal para estar en sitios de alto riesgo de ser contaminados. Ya que se ocupará una menor cantidad másica.

4.1.4. Influencia de la materia orgánica contenida en el suelo

Para conocer la influencia de la materia orgánica y su relación con el coeficiente de distribución entre el suelo y el contaminante, es necesario basarse en las ecuaciones 1 y 2 mostradas en el capítulo 2, de la ecuación 1, se despeja la constante de reparto y la constante X y Y, obteniendo:

$$K_{MO} = 10^{(1.01+4.45) \cdot 0.78} = 5814.33$$

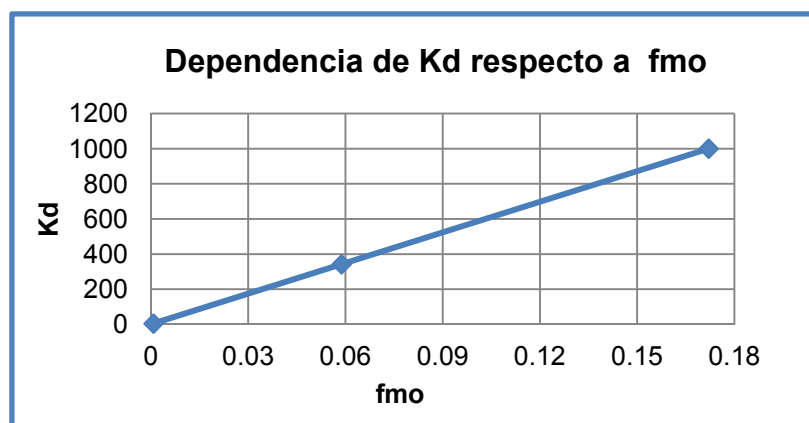
Con la constante de reparto se determina el coeficiente de distribución a partir de la ecuación 2, se considera la fracción de materia orgánica que tiene cada suelo. Se puede observar que la cantidad de materia orgánica es proporcional al coeficiente de distribución Tabla 18 y Gráfica 8.

$$K_d = K_{MO} f_{MO}$$



Tabla 18 Coeficiente de distribución del contaminante en cada tipo de suelo

Tipo de suelo	fmo	Kd (L/kg)
Arena	0,000747	4,3443
Tierra negra	0,058778	341,7579
Materia orgánica.	0,172044	1000,3229



Gráfica 8 Dependencia del Coeficiente de distribución, respecto a la fracción de materia orgánica.

Por lo tanto de acuerdo a la clasificación de la movilidad de un contaminante a partir del $\log Kd$ que se encuentra especificado en la tabla 6, se determina que el fenantreno tiene el comportamiento presentado en la tabla 19 para las distintas matrices utilizadas.

Tabla 19 Clasificación de la movilidad del fenantreno en las tres matrices

Matriz	Kd	log Kd	Movilidad
Arena	4,34	0,64	Sumamente móvil
Tierra negro	341,76	2,53	Moderadamente móvil
Materia orgánica.	1000,32	3,00	Moderadamente/ligeramente móvil

Estos resultados prácticamente teóricos, ya que solo dependen de la cantidad de materia orgánica detectada en los suelos, concuerdan con los resultados experimentales de la movilidad de dicho contaminante, ya que el fenantreno en la



arena presentó movilidad y la tierra negra junto con la materia orgánica permanecieron prácticamente igual.

4.2. Desorción de fenantreno, mediante extracción con Metanol

4.2.1. Concentraciones de los extractos de la extracción por reflujo

Después de realizar la extracción por reflujo a 3 muestras de 1g materia orgánica, contaminadas con 1mL de solución de fenantreno en metanol a 1000mg/L y esperar en el equipo soxhlet 1, 2 y 4 sifonadas, se determinó la absorbancia de los blancos como de las muestras, obteniendo la concentración de los extractos, mostrada en la Tabla 20. De acuerdo a la curva de calibración presentada en el ANEXO E.

Tabla 20 Concentración de fenantreno extraída en muestras contaminadas

Sifonadas	Absorbancia del blanco	Absorbancia de la Muestra	Absorbancia neta	Concentración de fenantreno (mg/L)
1	0.2073	1.5958	1.3885	32.067
2	0.2507	1.8270	1.5763	36.405
4	0.3488	1.9874	1.6386	37.843

Donde:

- La absorbancia del blanco son las lecturas obtenidas en las muestras sin contaminar y corridos simultáneamente con las muestras contaminadas
- La absorbancia de la muestra son las lecturas obtenidas en las muestras contaminadas
- La absorbancia neta es la resta de la absorbancia de las muestras menos absorbancia del blanco



Para determinar el porcentaje de remoción en cada extracción se determinaron los valores mostrados en la Tabla 21.

Tabla 21 %Remoción del fenantreno presente en la materia orgánica

Muestra	[Fenantreno] inicial (mg/L)	Cantidad de fenantreno inicial (mg)	Concentración de fenantreno en el extracto (mg/L)	Cantidad de fenantreno en el extracto (mg)	Cantidad de fenantreno remanente en el suelo (mg)	% Remoción
1	1000	1	32.067	0.8017	0.1983	80.17
2	1000	1	36.405	0.9101	0.0899	91.01
3	1000	1	37.843	0.9461	0.0539	94.61

El porcentaje de remoción se cálculo mediante la siguiente fórmula:

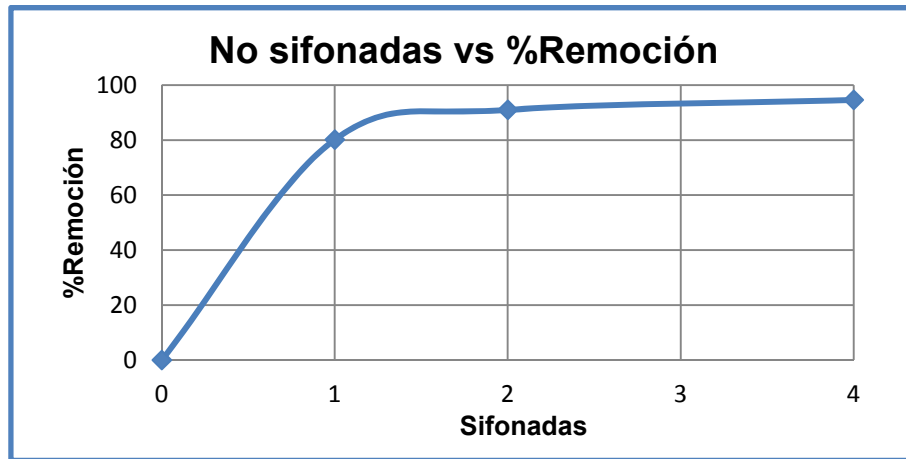
$$\%Remoción = \frac{C_{is} - C_{rs}}{C_{is}} * 100 \dots\dots\dots 3$$

Donde:

C_{is} es la cantidad de fenantreno inicial en la muestra contaminada.

C_{rs} es la cantidad de fenantreno remanente en la muestra contaminada.

En la gráfica 9 se muestra el comportamiento obtenido de la remoción del Fenantreno de acuerdo al número de sifonadas.



Gráfica 9 Relación del número de sifonadas con respecto al porcentaje de remoción.

Con esto se puede comprobar que el tiempo de extracción, depende directamente del las propiedades tanto del suelo, como del solvente y del contaminante, recomendando hacer este tipo de pruebas antes de operar un sistema por tiempo definido, es decir determinar el tiempo exacto de extracción, y así lograr el ahorro de: tiempo, dinero y energía.



CONCLUSIONES

De acuerdo a la técnica en la cual se determinó la metodología para detectar la forma en que se mueve un contaminante a través del suelo, fue evidente que; además de que influye la naturaleza química y física del contaminante, depende en mayor parte de las propiedades del suelo; mostrando que los suelos con mayor contenido de materia orgánica retienen mejor el contaminante en la superficie y en el caso de la arena; que fue el utilizado como representante de suelo con un contenido nulo de materia orgánica, retiene poco contaminante en la superficie, mostrando un problema aún más grave en la contaminación de suelos, debido a que no solo se contamina el suelo, sino que además existe el riesgo que se contamine el manto freático.

Es claro que no toda la concentración de fenantreno detectada en la movilidad del contaminante en las muestras, es debido a la presencia de fenantreno. Observando que no sólo el contaminante presente en el suelo es la única partícula que se disuelve en el solvente. Cabe mencionar que el objetivo en esta práctica no era cuantitativo, sino solamente conocer el comportamiento del contaminante.

Con los datos obtenidos en la movilidad del fenantreno en las muestras, y determinando que la materia orgánica, es la muestra que mejor retiene el contaminante en la superficie se decidió utilizarla para implementar la metodología de remediación, con el temor de que esa capacidad sorcitiva de la materia orgánica, fuera a limitar la extracción del contaminante. Una vez realizadas las pruebas, se puede comprobar que este suelo permitió desorber el contaminante con facilidad, con un excelente porcentaje de remoción de 94.6%.

Mostrando que la muestra con alto contenido de materia orgánica es mejor para



utilizarse en zonas de alto riesgo de contaminación, en especial por compuestos de baja polaridad.

Debido a la poca cantidad del contaminante remanente en la muestra después de la extracción, se considera que no es necesario llevar a cabo una segunda técnica de remediación, al menos en el laboratorio debido a las bajas cantidades de suelo contaminado.

En cuanto a la presencia del metanol en el suelo tratado, es posible desecharlo por bajas cantidades; sin embargo, en la aplicación de esta técnica a gran escala, es posible que las cantidades de metanol en el suelo, puedan causar daños mayores, aunque por ser muy volátil podría efectuarse un venteo en el suelo para extraer los vapores. Si el sistema así lo requiere.

Finalmente los objetivos planteados para el presente trabajo fueron concluidos satisfactoriamente, se lograron establecer técnicas analíticas para conocer la movilidad y desorción de un contaminante, y que además dichas técnicas se podrán llevar a cabo como prácticas de laboratorio de Protección Ambiental II en los tiempos establecidos y con el material disponible en ellos. Se logró encontrar un contaminante que no pusiera en riesgo la integridad del alumno y se consiguió visualizar la influencia del tipo de suelo en caso un desastre ambiental.



RECOMENDACIONES EN TRABAJOS FUTUROS

Realizar el mismo procedimiento para determinar tanto la movilidad como la desorción del fenantreno, ahora comparando un suelo arcilloso, con un suelo de alto contenido de materia orgánica.

Con un mayor tiempo disponible homogenizar la muestra de materia orgánica para poder conocer con exactitud el comportamiento del contaminante en la misma.

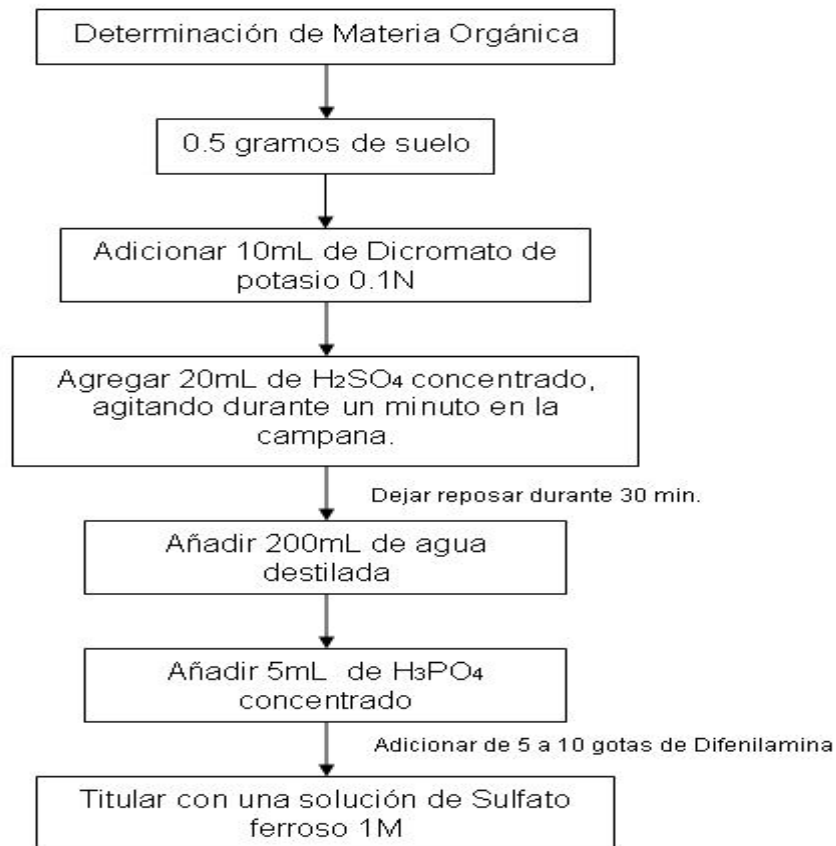
Considerar la adición del contaminante en el suelo y posteriormente agregar alguna cantidad similar de agua, de tal forma que simule un proceso de lixiviación, y cuantificar la cantidad de contaminante que se pudo retener en la superficie.

Aumentar la concentración del contaminante para ver si existen diferencias significativas en la remoción del mismo.



ANEXO A: DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

Los valores de fracción de materia orgánica presente en los diferentes suelos utilizados se obtiene de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000, AS-07, de Walkley y Black.





ANEXO B. FENANTRENO

Polvo cristalino, con estructura química mostrada en la figura 19. El contacto físico con esta sustancia puede causar irritación en piel y ojos, al respirarlo irritación en nariz y garganta. Es importante tomar medidas de seguridad, como ropa adecuada, lentes y guantes.

En estudios realizados a animales no hay evidencia de que pueda causar cáncer (Hoja informativa sobre sustancias peligrosas, 1999)

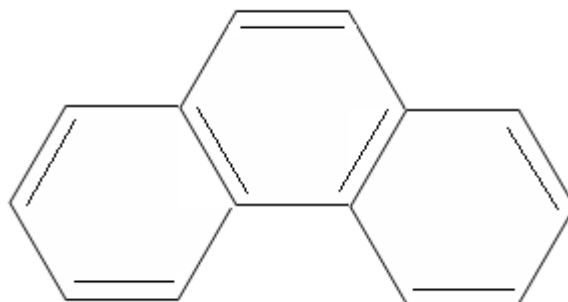


Figura 19 Estructura química del fenantreno.

p. eb. 340°C

p.f 101°C

Masa molar: 178.23gramos



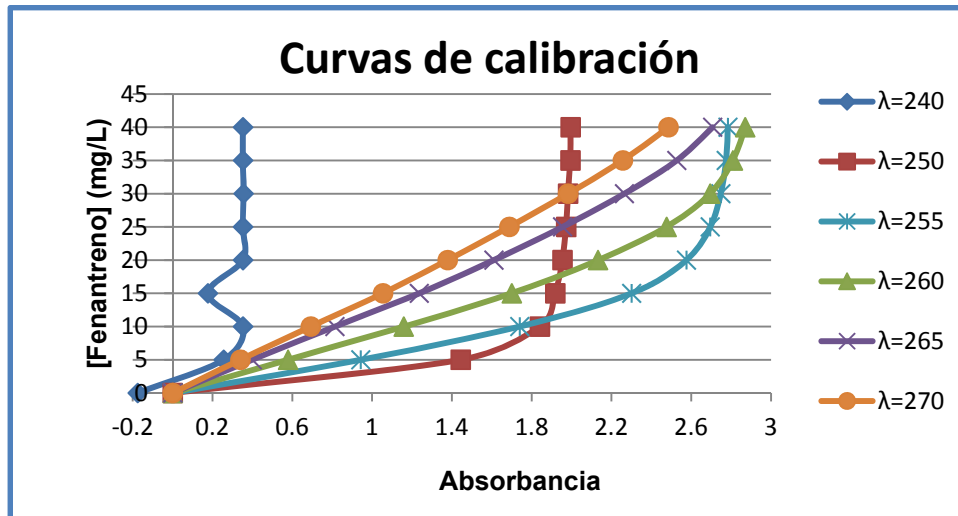
ANEXO C. OBTENCIÓN DE CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CONCENTRACIÓN DE LA MOVILIDAD DEL FENANTRENO EN EL SUELO

En la Tabla 22 se muestran las absorbancias obtenidas con el barrido a distintas longitudes de onda cercanas 254 que es la longitud reportada teóricamente, en intervalos de concentración de 5mg/L de fenantreno en acetato de etilo-etanol, volumen 1:1, hasta una concentración de 40mg/L. Dicho barrido se realiza en el espectrofotometro UV-VIS.

Tabla 22 Valores de absorbancia para la realización de la curva de calibración. fenantreno en acetato de etilo-etanol (1:1)

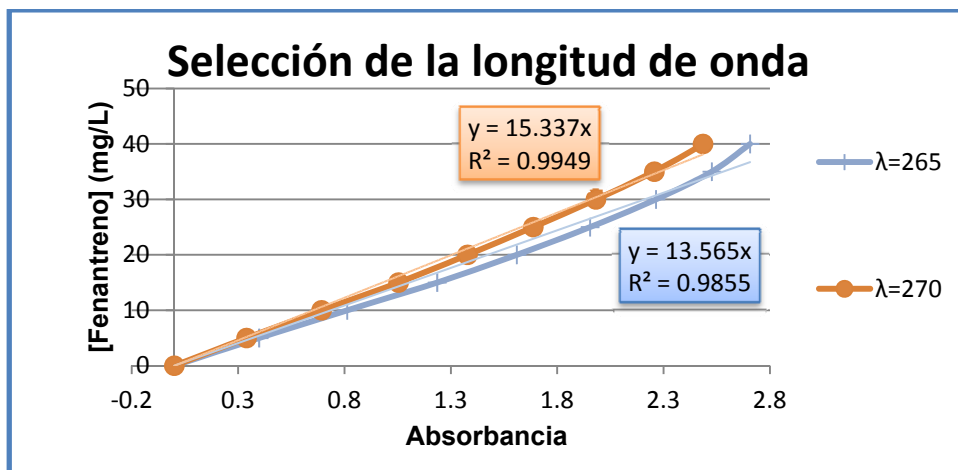
Concentración de Fenantreno (mg/L)	Absorbancia					
	$\lambda=240$	$\lambda=250$	$\lambda=255$	$\lambda=260$	$\lambda=265$	$\lambda=270$
0	-0.176	-0.0002	-0.0001	-0.0002	0	-0.0001
5	0.2553	1.4435	0.9424	0.5782	0.3987	0.3392
10	0.3522	1.8405	1.7395	1.1578	0.8126	0.6919
15	0.1761	1.9178	2.3004	1.6998	1.2359	1.0539
20	0.3522	1.9537	2.5754	2.1318	1.6101	1.3784
25	0.3522	1.9726	2.6944	2.4759	1.9544	1.6875
30	0.35522	1.9821	2.7479	2.6941	2.2643	1.9817
35	0.3522	1.9938	2.7747	2.8079	2.5268	2.2566
40	0.3522	1.9948	2.7833	2.8697	2.7067	2.4852

Al graficar estos valores se puede observar que las mejores longitudes de onda se presentan en 265 y 270nm (gráfica 10).



Gráfica 10 Comportamiento de la concentración de fenantreno a distintas longitudes de onda.

Para poder seleccionar una adecuada longitud de onda se agrega una línea de tendencia (gráfica 11), y se selecciona la longitud que presenta un mejor modelo lineal. Mostrando que la longitud de 270nm presenta un mejor comportamiento.



Gráfica 11 Selección de la longitud de onda.



.....

ANEXO D. METANOL EN EL AMBIENTE

El metanol es una sustancia de volatilización rápida en el aire aún a temperatura ambiente; también se evapora con rapidez a partir de mezclas acuosas o terrenos contaminados o humedecidos con esta sustancia. Por esta razón, la mayoría de escapes de metanol van hacia la atmósfera.

El metanol es fácilmente degradable en condiciones tanto aerobias como anaerobias en una amplia variedad de medios naturales, entre ellos agua dulce y salada, sedimentos y suelos, agua freática, material de acuíferos y aguas residuales industriales.

El metanol es poco tóxico para los organismos acuáticos y terrestres y no es probable que se observen efectos debidos a su exposición en el medio ambiente, excepto en el caso de un derrame.

EN EL AIRE:

El metanol reacciona en la atmósfera con especies oxidantes. Se ha reportado que la vida media del Metanol por causa de estas reacciones es de aproximadamente 8.4 días.

La reacción del metanol con dióxido de nitrógeno puede ser la mayor fuente de nitrito de metilo encontrado en atmósferas contaminadas.

EN EL AGUA:

Los efluentes que contienen las mayores proporciones de metanol son provenientes de plantas químicas, tratamiento de aguas residuales, producción de



papel y de látex.

Se han reportado valores muy amplios para la vida media del metanol en agua por reacciones de foto-oxidación, algunos son tan largos como 5.1 años y otros más cortos de 46.6 días, estos valores se han basado en información para la reacción de los radicales hidroxilo en soluciones acuosas.

EN EL SUELO:

El metanol es un sustrato de crecimiento para muchos microorganismos, los cuales son capaces de mineralizarlo completamente a monóxido de carbono y agua.

La velocidad de degradación del metanol varía considerablemente dependiendo del tipo de suelo en el que se libere, de esta forma, los suelos pueden caracterizarse en dos clases básicamente; los rápidos, en los cuales la velocidad de degradación es elevada y se incrementa con la adición de nitratos o sulfato y los lentos, en los cuales la velocidad de biodegradación es baja y decrece aún más con la adición de nitrato o sulfato, y la inhibición del sulfato incrementa la velocidad de degradación. Las velocidades de biodegradación se usaron para estimar la vida media del metanol, encontrando valores entre 58 y 263 días



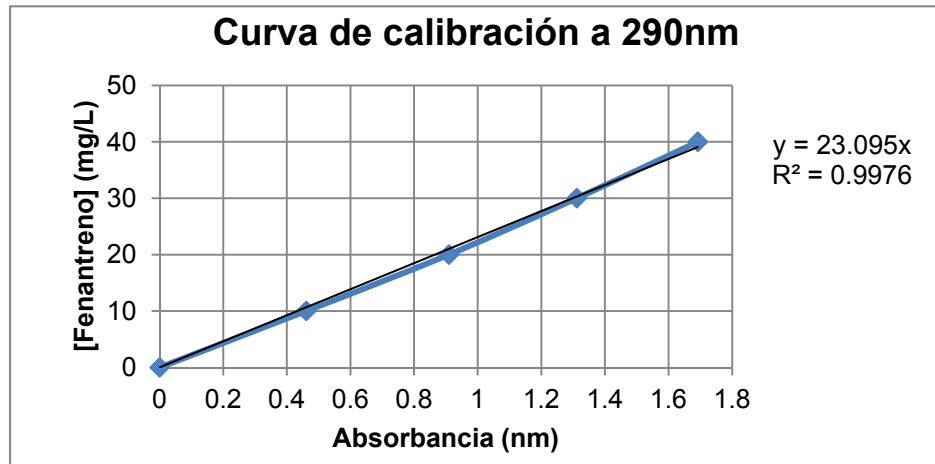
ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN EN LA DESORCIÓN

La curva de calibración para esta sección experimental se realizó a una longitud de onda de 290nm, en concentraciones de 0 a 40mg/L de fenantreno en metanol (Tabla 23). Cambia la longitud de onda ya que cambia el equipo, ahora se utiliza un espectrofotómetro UV-VIS Cary VARIAN.

Tabla 23 Valores de absorbancia para concentraciones de 0 a 40mg/L de fenantreno en metanol

[Fenantreno] (mg/L)	Absorbancia (nm)
0	0.0002
10	0.4610
20	0.9094
30	1.3112
40	1.6916

Al realizar la curva de calibración se observa que se sigue un comportamiento lineal (Gráfica 12).



Gráfica 12 Curva de calibración en la desorción de fenantreno.



ANEXO F. DISPOSICIÓN DE RESIDUOS

Durante la realización del presente trabajo los residuos generados fueron: Suelo contaminado y solventes con trazas de fenantreno.

- El suelo contaminado se sugiere que se coloque en un recipiente con plantas capaces de sobrevivir a la contaminación, habiendo acumulación del contaminante en la raíz, tallo y hojas, y donde además puede haber biodegradación bacteriana. En dado caso que se considere que hay exceso de solvente en el suelo se propone que haya un venteo previo con una trampa de vapores. Las plantas en caso de ser desechadas se tienen que considerar como residuos.
- Solventes con fenantreno: Fenantreno en acetato de etilo:etanol, fenantreno en acetona y fenantreno en metanol.

En primera instancia se propone que los solventes acetona y metanol sean reutilizados para la mismas prácticas, sometiéndolos a destilación, y el remanente del recipiente de destilación sea llevado a un tratamiento posterior debidamente almacenado y etiquetado, el tratamiento más común es la incineración.

El acetato de etilo y etanol, no pueden ser recuperados para su reutilización ya que no habría la certeza que se tiene una solución 1:1, y se tendrían que hacer nuevas curvas de calibración, aunque si se puede destilar y ocuparlo como fuente de energía en algún otro proceso. Y el desecho de la destilación se lleve a incineración.



BIBLIOGRAFÍA

AGUDO, A.; Los hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Acercamiento a su problemática como riesgo laboral. Ed. Comisión Ejecutiva Confederal. Madrid, 2009. Pág 24-27.

ALLOWAY, B.J.; El medio Ambiente. Introducción a la Química Ambiental y a la contaminación. Harrison, R.M. Eds.; Contaminación y recuperación de suelos. Ed. ACRIBIA, Zaragoza, 3ª Ed. 1999. pp 207-245.

CHIOU, E.T., McGrogy, S.E., Kille, D.E.; Environ. Sci. Technol., 32, 1401 (1998) Agency for Toxic Sustances and Disease Registry (ATSDR).

DOMÈNECH, X., Peral, J.; Química Ambiental en Sistemas Terrestres. Ed Reverté, Barcelona, 1 Ed. 2006. pp 39-76.

FERNÁNDEZ, J.C., Rojas, N.G., et al.; Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. México, 2006. Pp 91-93.

HERRANZ, M. J., Pérez, M. L.; Nomenclatura de Química Orgánica. ED. Síntesis S.A., Madrid, 2008. 1ª Edición. Pp 15-49, 71-122.

KOSTECHI, P.T., Clabrese, E.J. (1991). Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater. Vol. 1. Lewis Publishers, Michigan, EEUUA

MARTINEZ, J, et al.; Guía para la gestión integral de residuos peligrosos. Uruguay, 2005. Pp 27.

MEDINA, Ross José Antonio, et al. "Bases de política para la prevención de la



contaminación del suelo y su remediación”. México, 2001. pp. 10-11.

MENDOZA, J.A., Montañés, M.T., Palomares, A.E.; Ciencia y Tecnología del medio ambiente. ED. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1998. pp 169-176.

ORTIZ, Irene, et al. Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Ed. Universidad de Alcalá y Dirección General de Universidades e Investigación. Madrid, 2007. pp. 23-55.

SANTAS, R., Tenente, A., Santos, P., Korda, A. (1997). Petroleum hydrocarbon bioremediation: Sampling and analytical techniques, in situ treatments, and commercial microorganisms currently used. *App. Microbiol. Biotechnol.* 48:677-686.

SEOANEZ, M.; Ecología Industrial: Ingeniería medioambiental aplicada a la industria y a la empresa. Manual para responsables medioambientales. Ed. Mundi-prensa, México, 2ª Ed. 1998. pp 171-183.

SIEBE C. Rodarte H., Toledo G., Conservación y restauración de suelos, Editores, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1999. Pp.8, 541-556.

SKOOG, D.A. (2003) Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición. MC. Graw Hill. Madrid. España.

VERITAS, B. Manual para la formación en medio ambiente, Ed. Lex Nova S.A., Valladolid, 2008. 1 ra. Edición. Pág 395-418.

VOLKE, Sepúlveda Tania y Juan Antonio Velasco Trejo. “Tecnologías de



remediación para suelos contaminados”, Instituto Nacional de Ecología. México. 2002. pp. 10-11.

El composteo: alternativa tecnológica para la biorremediación de suelos en México (INE) <<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/381/volke.html>> (Consultado, Marzo 2013).

Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Guía de productos químicos. 1998. Pág 104-311. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104_07.pdf>, consultado (Enero 2012)

Extracciones con equipo soxleth, en: <<http://www.cenunez.com.ar/Documentos%20lab.%20qu%C3%ADm/Extracci%C3%B3n%20con%20equipo%20Soxhlet.pdf>>. Consultado: (septiembre, 2010).

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Parámetros de movilidad <<http://www.fao.org/docrep/005/x2570s/X2570S08.htm>> Consultado (Agosto 2010).

Fuentes de contaminación en México. Consultado en: <<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/372/fuentes.html>> (Mayo 2011)

La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. Instituto Nacional de Ecología. <<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/422/restauracion.html>>, consultado (Mayo, 2011)

Guía para la gestión integral de residuos peligrosos: Liberación y transportes de



contaminantes http://network.idrc.ca/uploads/user-S/11437484691gr-01_03-liberacion_pag25-30.pdf Consultado (Agosto 2010).

Hoja informativa sobre sustancias peligrosas: <http://www2.udec.cl/matpel/sustanciaspdf/f/FENANTRENO.pdf> Consultado (Diciembre 2014)

Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT/SS-2003. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Disponible en <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3335/1/nom-021-semarnat-2000.pdf>, Consultado (Enero 2012).

Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. Disponible en: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1340/1/nom-138-semarnat-ss-2003.pdf>, Consultado (Enero 2012).

Resumen de la salud pública HAP, 1995. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.pdf. Consultado (Septiembre 2010).

Saneamiento de suelos contaminados con hidrocarburos, mediante biopilas (UNAM). <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico13/029.pdf> Consultado (Mayo 2013)

United States Environmental Protection Agency (EPA). Chemicals in the Environment. Methanol. Agosto de 1994. Disponible en http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/s_methan.txt. Consultado (Mayo 2011).



United States Environmental Protection Agency (EPA) Guía del ciudadano para la desorción térmica. Diciembre del 2001. Disponible en <http://www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/td-sp12-6-1.pdf> > Consultado mayo 2103.

Universidad nacional de cuyo. “Contaminación orgánica en suelo: Cuantificación de hidrocarburos en fracción pesada” En: <http://www.fing.uncu.edu.ar/catedras/quimicaorganica/Determinacion%20Hidrocarburos%20en%20suelo%202009.pdf>>. pp. 5-6. Consultado (Mayo 2010).

Convenio de Brasilea “Directrices técnicas sobre desechos peligrosos resultantes de la producción y la utilización de disolventes orgánicos (y6)” En: http://www.upme.gov.co/guia_ambiental/basilea/CONVENIO/Guia%20tecnica%20sobre%20desechos%20de%20disolventes%20org%20%28Y6%29.pdf> Consultado (Enero 2015).

Centro de Andaluz de biología molecular y medicina regenerativa “Clasificación y gestión de residuos tóxicos y peligrosos”. En http://www.cabimer.es/web/docs/isotopos/gestion_de_residuos.pdf> Consultado (Enero 2015).

Instituto de Química Orgánica de la Universidad de Regensburg, Ratisbona, Alemania. “Tratamiento y eliminación de residuos químicos en el trabajo diario del laboratorio”. En: http://www.oc-praktikum.de/nop/es/articles/pdf/WasteTreatmentDisposal_es.pdf> Consultado (Enero 2015).



GUIONES EXPERIMENTALES PARA LA ASIGNATURA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL II



APÉNDICE A. RETENCIÓN DE UN CONTAMINANTE EN EL SUELO

Objetivo académico

El alumno comprenderá que la movilidad de un contaminante en suelo está determinada por el grado de solubilidad del contaminante adherido al tipo de matriz, a la profundidad en el cual es tomada la muestra y al coeficiente de distribución (K_d) del contaminante.

Problema

Determinar la movilidad del contaminante (fenantreno) dependiendo de su coeficiente de distribución (K_d) en tres diferentes matrices.

Introducción

El suelo es material no consolidado, compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende de la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad.

El manejo inadecuado de los materiales peligrosos, ha traído consigo, entre otras consecuencias, la contaminación de los suelos y de los cuerpos de agua; ya sea como resultado de eventos inesperados que han provocado su vertimiento accidental o por su liberación continua al ambiente.

El coeficiente de distribución es un parámetro fisicoquímico relevante para evaluar el reparto de un contaminante entre la fase sólida y acuosa. Permite predecir la capacidad del suelo para retener un contaminante.

A pesar de que este coeficiente es adimensional, suele expresarse en unidades de L/kg debido a la siguiente relación:



$$K_d = \frac{C_{i,s}}{C_{i,A}}$$

Donde $C_{i,s}$ y $C_{i,A}$, son las concentraciones de especie i en las fases sólida y acuosa. En realidad, estas constantes de reparto son relaciones entre actividades, no obstante en los sistemas acuosos de interés ambiental pueden sustituirse actividades por concentraciones. La concentración del sorbato está dada en mg/kg, mientras que la de la fase acuosa lo habitual es expresar la concentración en mg/L. Así que K_d queda expresado en L/kg.

El presente guión experimental se llevará a cabo en dos sesiones

Sesión A: Preparación de las soluciones y de los reactores

Sesión B: Contaminación de las matrices A, B y C con una concentración conocida de un contaminante (fenantreno) y su cuantificación.

Materiales y Reactivos

Para la sesión A se requiere del siguiente material

Materiales	Reactivos	Equipo
1 navecilla	Etanol	1 balanza digital
1 espátula	Acetato de Etilo	
1 matraz volumétrico de 100 mL	Fenantreno	
1 Vaso de pp de 200 mL	Acetona	
1 probeta de 100 mL	Tierra negra**	
1 matraz volumétrico de 500 mL	Materia orgánica**	
	Arena**	



36 charolas de aluminio 3 botellas de PET* 3 Cúter 3 reglas 3 bolsas de plástico 3 plumines indelebles 2 pliegos de papel filtro Papel filtro Cinta adhesiva		
--	--	--

* Las botellas serán indicadas por el profesor.

**Matrices proporcionas por el profesor.

Materiales requeridos para la sesión B

Material	Reactivos	Equipo
1 matraz volumetrico de 100 mL	solución de Fenantreno en	Espectrofotómetro UV-vis
1 matraz volumetrico de 500 mL	Acetona	Balanza digital
1 probeta de 50 mL	mezcla de Acetato de etilo:etanol 1:1	
3 espátulas pequeñas		
9 matraces Erlenmeyer		
9 matraces aforados de 25 mL		
3 pipetas graduadas de 10 mL con propipeta		
9 embudos chicos de		



.....

filtración rápida 1 piseta con Etanol Gradilla con 36 tubos de ensaye para centrifugar Gradilla con 36 tubos de ensaye con "Parafilm" 2 celdas de cuarzo 36 charolas de aluminio 45 piezas de Papel filtro		
--	--	--

Desarrollo experimental (Sesión A)

Preparación de soluciones

1. Preparar 500 mL de una solución de Acetato de etilo:Etanol (1:1) en volumen. Por grupo.
2. Preparar 100 mL de la solución stock: Pesar con exactitud 0.05g de Fenantreno y agregarlo a un matraz volumétrico de 100 mL llevar al aforo con Acetona. Por grupo.
3. Cortar los pliegos de papel filtro de 8x8cm (36 piezas de papel por pliego).

Preparación de los reactores

1. Con las botellas de PET preparar por equipo: Un reactor, como se muestra en la Figura 1. Las botellas deberán tener una altura total de 10 cm. A partir de una altura de 9 cm y con ayuda de un cúter realizar 4 perforaciones sucesivas alrededor del reactor de 1cm de alto por 2cm de ancho (sin desprender uno de los lados), a 1, 4 y 7cm. La medida de la altura se deberá tomar a partir de la parte superior de la botella.



2. Colocar cinta adhesiva en las perforaciones realizadas para evitar pérdida de tierra y de contaminante por las orillas.
3. Identificar los reactores para las tres muestras representativas de suelo de la siguiente manera:

Reactor 1: matriz A

Reactor 2: matriz B

Reactor 3: matriz C

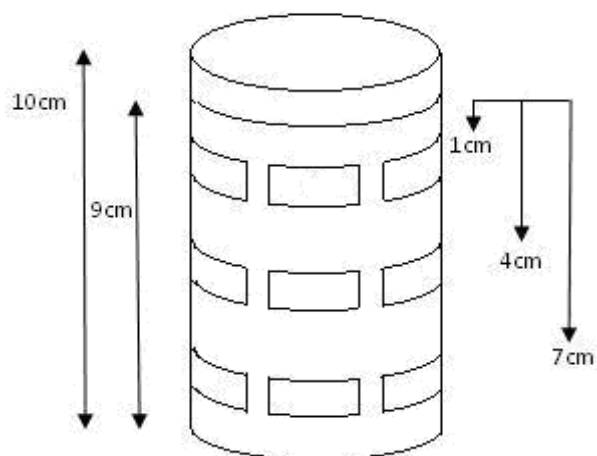


Fig. 1. Características del reactor

Preparación de las matrices

1. Colocar en cada reactor la cantidad de muestra establecida en la Tabla 1. La muestra deberá cubrir hasta una altura de 9 cm del reactor.



Tabla 1. Preparación de las matrices

Matriz	Preparación
A	193 gramos de Tierra negra
B	139 gramos Materia Orgánica
C	240 gramos de Arena

2. Guardar las muestras preparadas en bolsas de plástico debidamente etiquetadas hasta su utilización en la sesión B.
3. Marcar 12 charolas de aluminio del 1 al 12, especificando la matriz. Ejemplo 1A, 1B ó 1C. Según corresponda.
4. Pesar las charolas y anotar el peso en la Tabla 2.



Tabla 2. Características de las charolas

Matriz	Tiempo (min)	Altura (cm)	Charola	Peso de charola (gr)
A	15	1	1A	
		4	2A	
		7	3A	
	30	1	4A	
		4	5A	
		7	6A	
	45	1	7A	
		4	8A	
		7	9A	
	60	1	10A	
		4	11A	
		7	12A	
B	15	1	1B	
		4	2B	
		7	3B	
	30	1	4B	
		4	5B	
		7	6B	
	45	1	7B	
		4	8B	
		7	9B	
	60	1	10B	
		4	11B	
		7	12B	



Tabla 2. Continuación. Características de las charolas.

C	15	1	1C	
		4	2C	
		7	3C	
	30	1	4C	
		4	5C	
		7	6C	
	45	1	7C	
		4	8C	
		7	9C	
	60	1	10C	
		4	11C	
		7	12C	

Desarrollo experimental (sesión B)

1. Adicionar 30 mL de la solución stock (fenantreno en acetona) a cada uno de los reactores con matriz, procurando que el vertido sea de manera homogénea.
2. Después de 15, 30, 45 y 60 min tomar aproximadamente 1 g de muestra en cada reactor (en las charolas respectivas) a las alturas de 1, 4 y 7 cm.
Nota: Debido a la volatilidad del Acetona es necesario hacer este procedimiento con rapidez.
3. Esperar a que se evapore el acetona en las muestras (Las matrices deberán estar completamente secas). Pesar nuevamente las charolas con la muestra seca. Registrar en la tabla 3 el peso obtenido.



Tabla 3. Muestreo

Matriz	Tiempo (min)	Altura (cm)	Charola	Charola (g)	Charola + suelo (g)	Suelo seco (g)
A	15	1	1A			
		4	2A			
		7	3A			
	30	1	4A			
		4	5A			
		7	6A			
	45	1	7A			
		4	8A			
		7	9A			
	60	1	10A			
		4	11A			
		7	12A			
B	15	1	1B			
		4	2B			
		7	3B			
	30	1	4B			
		4	5B			
		7	6B			
	45	1	7B			
		4	8B			
		7	9B			
	60	1	10B			
		4	11B			
		7	12B			



Tabla 3. Continuación. Muestreo

C	15	1	1C			
		4	2C			
		7	3C			
	30	1	4C			
		4	5C			
		7	6C			
	45	1	7C			
		4	8C			
		7	9C			
	60	1	10C			
		4	11C			
		7	12C			

- Transferir las primeras 3 muestras obtenidas en matraces volumétricos de 25mL, adicionar 10 mL de la solución Acetato de etilo-Etanol y Agitar durante 5 minutos. Filtrar la solución
- Transferir los filtrados a tubos de ensaye con tapa previamente rotulados y filtrar nuevamente.
- Centrifugar las muestras durante 10 minutos.
- Con mucho cuidado verter la solución del centrifugado a nuevos tubos de ensaye rotulados. Evitar transferir matriz a la solución decantada. Tapar las muestras para evitar pérdidas por evaporación.
- Medir la absorbancia de la solución obtenida en el espectrofotómetro de UV-vis a una longitud de onda de 270 nm, utilizar como blanco la solución de Acetato de Etilo- Etanol y celdas de cuarzo.
- Registre los resultados de absorbancia obtenidas en la Tabla 4.



Tabla 4. Valores de absorbancia

Absorbancia λ									
	Para 1 cm			Para 4 cm			Para 7 cm		
Tiempo (min)	Matriz A	Matriz B	Matriz C	Matriz A	Matriz B	Matriz C	Matriz A	Matriz B	Matriz C
15									
30									
45									
60									

10. Realizar lo mismo con todas las muestras obtenidas, a los tiempos requeridos para cada distancia y para cada uno de los reactores.
11. Calcular el valor de la concentración de fenantreno en cada muestra y registrelos en la tabla 5. Utilice la curva de calibración del Anexo A.



.....

Tabla 5. Cálculos experimentales

Tiempo (min)	Altura (cm)	[Fenantreno] (mg/L) en la matriz A	[Fenantreno] (mg/L) en la matriz B	[Fenantreno] (mg/L) en la matriz C	[Fenantreno] (mg/kg) matriz A	[Fenantreno] (mg/kg) matriz B	[Fenantreno] (mg/kg) matriz C
15	1						
	4						
	7						
30	1						
	4						
	7						
45	1						
	4						
	7						
60	1						
	4						
	7						



Indicaciones

Para cada tiempo grafique la concentración de Fenantreno (mg/kg de suelo) vs el altura (cm) en los distintos tipos de suelo (Gráfica 1, 2, 3 y 4).

Para cada reactor grafique la concentración de Fenantreno (mg/Kg) vs altura (cm) para los diferentes tiempos (Gráfica 5, 6 y 7)

Cuestionario

1. Para los diferentes tiempos de muestreo: Describa el comportamiento del contaminante con respecto a la altura en las diferentes matrices (Gráficas 1, 2, 3 y 4).
2. Para las diferentes matrices: Describa el comportamiento del contaminante con respecto a la altura para cada tiempo (Gráficas 5, 6 y 7).
3. Después de haber contaminado la matriz, describa el desplazamiento de la solución de fenantreno en las tres diferentes muestras contenidas en cada uno de los reactores.
4. ¿De qué otra manera le llamarías al desplazamiento del contaminante?, ¿Qué característica física del suelo permite que eso suceda?
5. Menciona y describe el fenómeno físico que se presenta entre un contaminante y la superficie del suelo.
6. Con base a la respuesta de la pregunta anterior, ¿influye el contenido de materia orgánica presente en un suelo?



-
7. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos ¿en cuál de las tres matrices, se pudo retener la mayor cantidad del contaminante en la superficie? Justifique su respuesta.
 8. ¿Con qué tipo de matriz se logró tener menor cantidad de fenantreno en un tiempo de 60 min en el fondo del reactor? ¿A qué se debe lo anterior?
 9. ¿La respuesta de la pregunta anterior corresponde al suelo que pudo retener mayor contaminante? ¿Por qué?
 10. ¿Qué factores afectan para que un suelo pueda ser contaminado?
 11. Calcule la constante de reparto del Fenantreno, entre la materia orgánica y el agua contenida en el suelo. Ver anexo B.
 12. Determine el Coeficiente de distribución del contaminante para cada uno de los suelos y grafique K_d vs f_{mo} .
 13. Describa el comportamiento del coeficiente de distribución con respecto a la fracción de materia orgánica (f_{mo}) contenida en el suelo. ¿Qué representa la ordena al origen obtenido?
 14. ¿Qué relación encuentra entre la retención del contaminante en el suelo con respecto a su coeficiente de distribución?
 15. Calcule el log del coeficiente de distribución (K_d) y con base a la clasificación de movilidad mostrada en la tabla 7. Diga como es el desplazamiento del fenantreno para cada matriz.

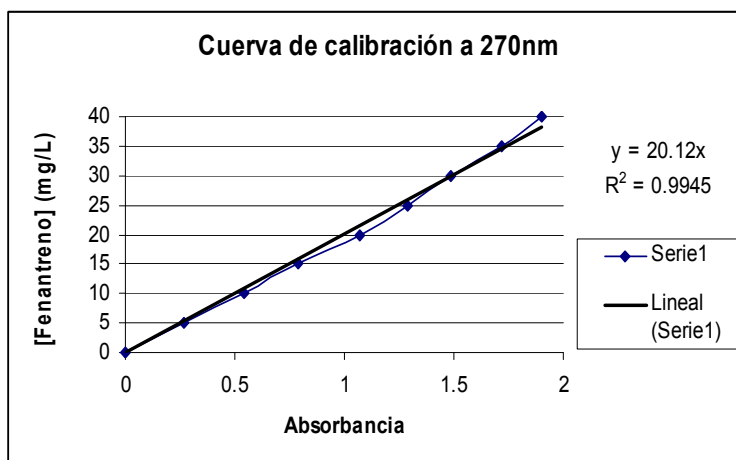


Tabla 6. Clasificación de la movilidad a partir del coeficiente de distribución

Log K_{oc}	Clasificación
< 1	Sumamente móvil
1–2	Móvil
2–3	Moderadamente móvil
3–4	Ligeramente móvil
4–5	Escasamente móvil
> 5	No es móvil

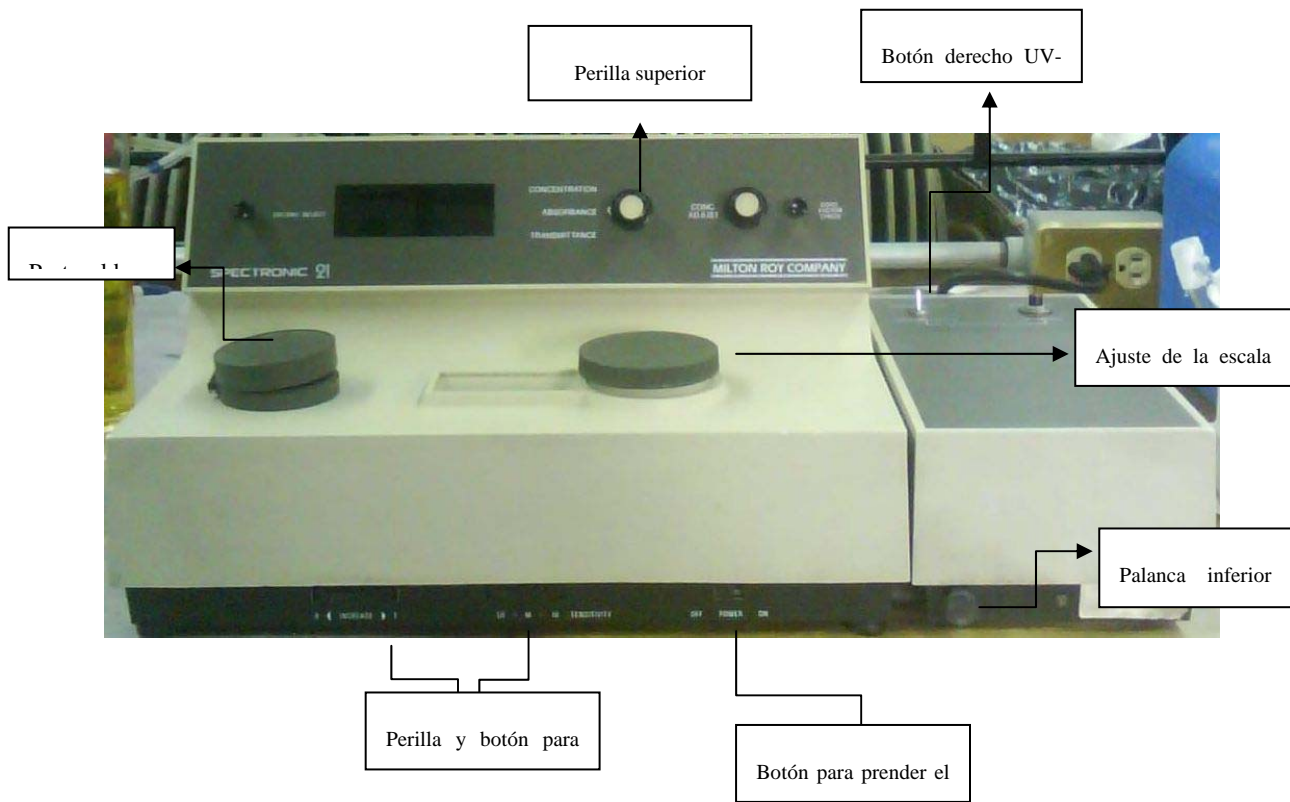
Curva de calibración realizada con el espectrofotómetro “Spectronic 21”

Conc. (mg/L)	Abs. (nm)
0	0
5	0.268
10	0.541
15	0.792
20	1.07
25	1.288
30	1.488
35	1.72
40	1.9



Instrucciones para el manejo del espectro UV-Vis

1. Prender el espectro con el botón ON/OFF.
2. Calentar el equipo durante 15 minutos mínimo.
3. Verificar que la perilla superior izquierda se encuentre en la marca de absorbancia,
4. Verificar que el botón derecho y la palanca inferior se encuentren marcando UV.
5. Seleccionar la longitud de onda a la cual se medirán las muestras con el botón de la escala de absorbancia (270nm).
6. Insertar la celda de cuarzo con el blanco (acetato de etilo: etanol) y ajustar a cero de absorbancia con ayuda de la perilla y el botón indicado como (increase y sensitivity colocado en HI, respectivamente) que se encuentran en la parte inferior izquierda del espectro.
7. Sacar la celda con el blanco
8. Introducir en otra celda de cuarzo la muestra las soluciones obtenidas de fenantreno.
9. Leer y anotar el valor de absorbancia de las muestras.
10. Verificar que no haya cambios de ajuste en el espectrofotómetro continuamente, utilizando el blanco.
11. Apagar el equipo con el botón indicando ON/OFF





.....

APÉNDICE B. DESORCIÓN DE UN CONTAMINANTE EN SUELO

Objetivo académico

Aplicar una técnica de análisis para la extracción de un contaminante en el suelo así como comprender que el grado de remoción de dicho contaminante dependerá de las características del suelo y del grado de contaminación del mismo.

Problema

Determinar el tiempo de operación en un sistema de extracción por reflujo para la remoción del 90 % del contaminante en el suelo.

Introducción

En muchos lugares del mundo, especialmente en los países más desarrollados, el suelo, que forma la capa superficial de la tierra, ha sido expuesto a distintos grados de contaminación por una gran variedad de compuestos químicos durante muchos años.

Algunos contaminantes que son sorbidos y no degradados se irán acumulando gradualmente y pueden alcanzar concentraciones que sean potencialmente peligrosas para el funcionamiento del sistema suelo-planta o para los seres vivos que consuman los cultivos, además de contaminación de aguas subterráneas y superficiales, y el riesgo de procesos de evaporación, combustión, sublimación o arrastre de gases tóxicos.

El número de compuestos químicos que se han encontrado produciendo contaminación de suelos es muy amplio e incluye, por ejemplo: metales pesados,



.....

hidrocarburos aromáticos policíclicos, sustancias químicas orgánicas sintéticas, entre otros.

El tratamiento de suelos contaminados es un asunto muy amplio y que se ha desarrollado muy rápidamente, creándose gran cantidad de tecnologías.

Las principales tecnologías de remediación de suelo se dividen en 3 principales grupos:

Biológicas: biorrestauración, fitorrestauración, etc.

Fisicoquímicas: solidificación, oxidación química, extracción con solventes, etc.

Térmicas: desorción térmica, incineración, etc.

Biorrestauración.- Está basada en la degradación de compuestos orgánicos hasta dióxido de carbono, mediante la actividad de microorganismos vivos que los utilizan como fuente de carbono y energía.

Fitorrestauración.- Se da mediante el cultivo en zonas contaminadas de genotipos de plantas extraordinariamente acumuladoras.

Solidificación.- Es la mezcla de suelos contaminados con materiales cementantes.

Oxidación química.- La oxidación química in situ se basa en liberar un oxidante químico al medio contaminado para destruir los contaminantes convirtiéndolos a compuestos inocuos. Los oxidantes comúnmente aplicados en este proceso son el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Extracción con solventes.- Basada en el empleo de productos disolventes, que son muy efectivos en determinados contaminantes.

Incineración.- Es la completa destrucción térmica de los contaminantes de tipo orgánico. El problema es que el suelo también se pierde con la incineración y que las cenizas resultantes deben ser tratadas como un residuo peligroso para su disposición final.



Desorción térmica.- Es únicamente aplicable a compuestos que pueden desorberse del suelo al aplicar calor, por ejemplo algunos hidrocarburos o plaguicidas. Esta técnica debe ir acompañada de otra operación unitaria para la recuperación y tratamiento de los vapores y gases de salida.

Para la realización de esta práctica se lleva a cabo la técnica de extracción con solventes, simulándolo en un equipo de extracción por reflujo. Este método consiste en extraer los hidrocarburos presentes en un suelo (para fines de esta práctica se considera como suelo la matriz de materia orgánica) mediante extracciones sucesivas con un solvente orgánico apropiado. Este proceso se lleva a cabo en un equipo soxhlet (fig.1), donde el solvente es llevado a una temperatura de ebullición, evaporándose y condensándose posteriormente en un refrigerante, el condensado se impregna en un cartucho con la muestra de suelo hasta llegar al nivel de bajada del sifón, rechupa con todo el material disuelto hacia el matraz de calentamiento, a esta acción se le conoce como sifonada.

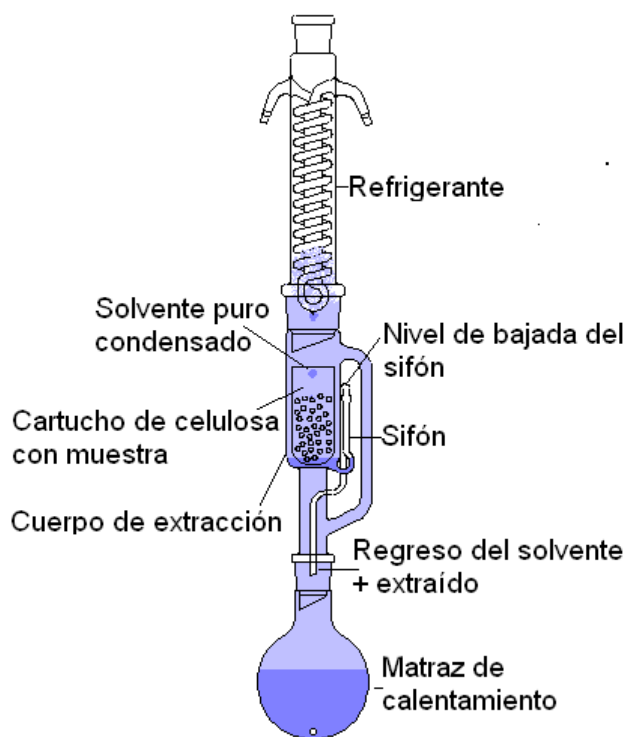


Fig. 1. Equipo Soxhlet

El presente guión experimental se llevará a cabo en dos sesiones

Sesión A: Preparación de una solución contaminante y la contaminación de la muestra.

Sesión B: Desorción de fenantreno en el suelo.



Materiales y Reactivos

Para la sesión A se requiere del siguiente material

Materiales	Reactivos	Equipo
1 navecilla	Fenantreno	1 balanza digital
1 espátula	Metanol	Estufa de
1 matraz volumétrico de 50 mL	Materia orgánica*	calentamiento
1 Vaso de pp de 200 mL		
3 pipetas graduadas de 5 mL con propipeta		
5 charolas de aluminio		
4 cartuchos de celulosa		
1 plumín indeleble		
Malla para tamizar No.10 (2mm)		
Mortero		

*Materia orgánica proporcionada por el profesor.



Materiales requeridos para la sesión B

Material	Reactivos	Equipo
1 probeta de 25 mL	Metanol	Espectrofotómetro UV-vis
4 soxhlet	Suelo contaminado	Centrifuga
Perlas de ebullición		2 Parrillas de calentamiento
4 soportes		
8 pinzas de 3 dedos		
1 vaso de pp de 200mL		
4 matraces aforados de 25 mL		
2 pipetas graduadas de 10 mL con propipeta		
Gradilla con 16 tubos de ensaye para centrifugar		
2 celdas de cuarzo		

Desarrollo experimental (Sesión A)

Preparación de la solución contaminante

- Preparar 50 mL de una solución de Fenantreno en Metanol a una concentración de 1000mg/L. Pesar con exactitud 0.05g de Fenantreno y agregarlo a un matraz volumétrico de 50 mL llevar al aforo con Metanol.



.....

Preparación de suelo

1. Secar aproximadamente 20g de suelo (materia orgánica) en la estufa durante 2 horas a una temperatura de 60°C o hasta que el suelo este completamente seco.
2. Molerlo en un mortero.
3. Tamizarlo para obtener partículas menores a 2mm.
4. Pesar por duplicado 1g de suelo seco y tamizado en charolas de aluminio.
5. Agregar 1mL de la solución de Fenantreno en metanol con una concentración de 1000ppm a los 2 gramos de suelo pesados con anterioridad, procurando que el vertido únicamente cubra al suelo y no haya perdida de solución y contaminante en las charolas.
6. Esperar a que se evaporen los restos de metanol.
7. Si se considera que hay restos de agua en el suelo: mezclar el suelo con sulfato de sodio anhídrido en relación 1:1, ya que el agua podría causar interferencias en la cuantificación del contaminante
8. Adicionar el suelo contaminado a sus respectivos cartuchos de celulosa y guardarlos para la sesión B.
9. Simultáneamente pesar 1 gramo de suelo seco por cada gramo de suelo contaminado (servirán como blancos), repetir el paso 19 y 20 para estas muestras.

Desarrollo experimental (sesión B)

1. Lavar bien los equipos de extracción soxhlet y de ser posible enjuagarlos con metanol, deberán estar completamente limpios y secos antes de su utilización.
2. Colocar respectivamente los cartuchos de celulosa en el cuerpo de extracción de los equipos (identificados).



.....

3. Adicionar 25mL de Metanol en los matraces de calentamiento y agregar suficientes perlas de ebullición, para evitar proyecciones del solvente durante el periodo de extracción.
4. Adicionar grasa en las uniones de los equipos y ensamblar.
5. Colocar los equipos tanto de una muestra contaminada como de un blanco; en una misma parrilla de calentamiento y asegurarlos con soportes y pinzas. Serán dos soxhlet por parrilla.
6. En los refrigerantes hacer un arreglo de mangueras en serie, para optimizar el consumo de agua.
7. Una vez montados los equipos empezar a calentar el solvente hasta que tenga una temperatura de 65°C (se logra esta temperatura, colocando en la parrilla un valor de 175°C).
8. Una vez transcurrida 1 sifonada en la operación del sistema, se procede a apagar una parrilla, retirando los equipos para que no continúen con el calentamiento.
9. Esperar a que en la otra parrilla se efectúen 4 sifonadas, y repetir el procedimiento del inciso anterior.
10. Para desmontar los equipos (desarmar) se debe esperar a que se enfríe el sistema.
11. Para cada muestra: se retira el cartucho de celulosa y con ayuda de una pipeta se toma el solvente remanente en el cuerpo de extracción y en el matraz de calentamiento, colocando el extracto en un matraz aforado de 25mL (identificados), se lleva al aforo con metanol.
12. Se transvasa el contenido de los matraces aforados en tubos para centrifuga previamente rotulados.
13. Se centrifuga durante un periodo de 30min para precipitar el suelo que pudo pasar a través de los poros del cartucho de celulosa. Con cuidado se coloca la solución centrifugada a otros tubos rotulados con tapa.



14. Se procede a cuantificar la absorbancia de las muestras contaminadas mediante un espectrofotómetro de UV-VIS (Spectronic 21) a una longitud de onda de 280nm utilizando como blanco, la solución de suelo obtenida en la extracción de suelo sin contaminar. Registrar resultados en la Tabla 1.

Tabla 1. Absorbancias obtenidas en el proceso de extracción.

Muestra	No. de sifonadas	Absorbancia
1	1	
2	4	

Nota: Es decir habrá dos blancos, uno para la muestra con 1 sifonada y el segundo para la muestra con 4 sifonadas.



Indicaciones

Calcule la concentración obtenida en los extractos a 1 y 4 sifonadas, registrar los resultados en la tabla 3. Para conocer la concentración de Fenantreno es necesario basarse en la curva de calibración del Anexo A.

Tabla 3. Concentración de fenantreno extraído.

Muestra	Sifonada	Absorbancia	Concentración (mg/L)
1	1		
2	4		

Calcule los porcentajes de remoción para las distintas sifonadas, en base a la concentración remanente en el suelo. Registre sus resultados en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentajes de remoción en el suelo.

Muestra	[Fenantreno] inicial (mg/kg)	Cantidad de fenantreno inicial en el suelo (mg)	Concentración de fenantreno en el extracto (mg/L)	Cantidad de fenantreno en el extracto (mg)	Cantidad de fenantreno remanente en el suelo (mg)	% Remoción
1						
2						

Cuestionario

1. ¿Qué diferencias nota en las concentraciones de las muestras para las distintas etapas de operación?

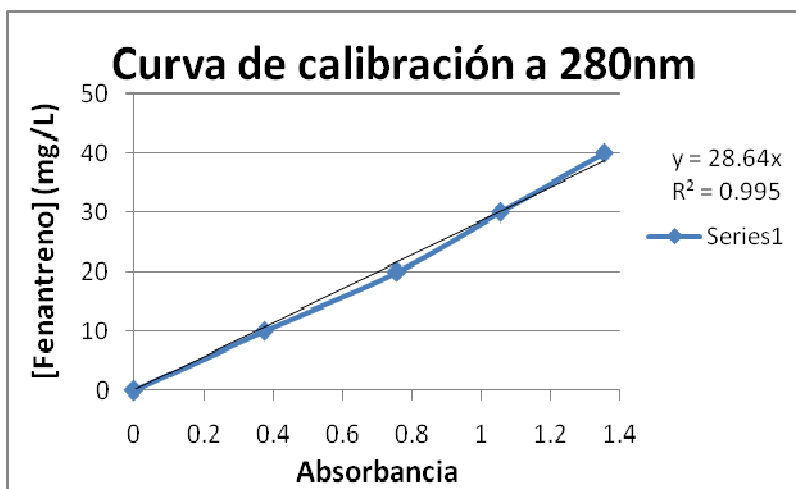


2. Investigue y mencione: el tiempo de operación recomendado para la extracción de hidrocarburos mediante soxhlet. ¿Considera que sea necesario en nuestro sistema ese tiempo de operación?, ¿Por qué?
3. ¿A qué cree que se deban los valores de remoción en el proceso?
4. ¿Cómo cree que influya el tipo de suelo en un proceso de remediación por extracción con solventes?
5. Por lo regular en la remediación de suelos se dan los llamados trenes de tratamiento, es decir; no es suficiente aplicar un solo método para remediar por completo el suelo. Considera que el hecho de que quede en el suelo metanol sea necesario aplicar algún otro método de remediación. ¿Por qué?
6. ¿Qué ventajas y desventajas considera que haya en este método de remediación respecto a los demás?



ANEXO A

Curva de calibración realizada con el espectrofotómetro “Spectronic 21”



Abs (nm)	Conc. Fenantreno (mg/L)
0	0
0.372	10
0.756	20
1.053	30
1.353	40

Instrucciones para el manejo del espectro UV-Vis

1. Prender el espectro con el botón ON/OFF.
2. Calentar el equipo durante 15 minutos mínimo.
3. Verificar que la perilla superior izquierda se encuentre en la marca de absorbancia,
4. Verificar que el botón derecho y la palanca inferior se encuentren marcando UV.
5. Seleccionar la longitud de onda a la cual se medirán las muestras con el botón de la escala de absorbancia (280nm).
6. Insertar la celda de cuarzo con el blanco (Metanol) y ajustar a cero de absorbancia con ayuda de la perilla y el botón indicado como (increase y sensitivity colocado en HI, respectivamente) que se encuentran en la parte inferior izquierda del espectro.
7. Sacar la celda con el blanco
8. Introducir en otra celda de cuarzo la muestra las soluciones obtenidas de fenantreno.



9. Leer y anotar el valor de absorbancia de las muestras.
10. Verificar que no haya cambios de ajuste en el espectrofotómetro continuamente, utilizando el blanco.
11. Apagar el equipo con el botón indicando ON/OFF

