



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Remediación de suelos contaminados
por hidrocarburos mediante los
métodos de oxidación química y lavado
de suelo**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Geólogo

P R E S E N T A

Mariano Pacheco Chim

DIRECTORA DE TESIS

Dra. María del Rosario Iturbe Argüelles



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A mis padres Irma y Antonio, por brindarme siempre su apoyo y amor para poder llegar hasta donde estoy ahora. Los amo.

A mi hermana Alicia, por ser mi ejemplo, por preocuparse siempre por mí y a pesar de nuestras diferencias siempre contaremos un uno con el otro.

A mi abuelita Fina y a mi Tía Loli, que a pesar de no estar cerca siempre recibí su apoyo y amor. Las amo mucho.

A mi tía Lilia y a mi prima Gabriela, por siempre creer en mí.

A mi tío Israel, por enseñarnos a mí y a mis primos a defendernos y que a todo hay que echarle ganas.

A mis amigas Adriana y Sarahi, por ser mis mejores amigas en la prepa y hacer de esa etapa la mejor. Las quiero mucho.

A mis amigos de lucha Popoca, Amhed, Wilberto, Miguel, Ricardo, Alberto, Edgar, Gabriel, Ivanna, Chava, Esperanza, Jehu, Andrea por apoyarme dentro y fuera del colchón y por hacer inolvidable cada competencia.

A mis amigos Manuel, Santiago, Enrique, Guillermo, Emmanuel, Rodrigo, Erick, Claudia, Giss, diana, Leonardo, Francisco por hacer increíble la carrera, pero sobre todo por su apoyo y sobre todo las risas.

A mis entrenadores Javier, Monter por estar en la esquina del colchón, por todo el apoyo, tiempo y comprensión que me dieron.

A Barra y a todo el equipo de rugby por ser un increíble equipo.

A mi entrenador Mario González por creer en mí dentro y fuera del colchón, por hacer de mí buena persona y deportista. Lo extraño.

A Jesús, por todo el apoyo y comprensión. Te quiero.

A la UNAM, la Facultad de Ingeniería, y a todos mis profesores, por sus enseñanzas.

A la Doctora Rosario Iturbe, por su confianza, paciencia y conocimientos para poder cumplir este logro.

A la Mtra. Alejandrina, por su apoyo y guía para el desarrollo de este trabajo.

A la química Adriana Ramírez, por sus conocimientos y apoyo a este trabajo.

Especial agradecimiento al Dr. Francisco Martín Romero perteneciente al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía donde se realizaron los análisis de difracción de Rayos X de dos muestras del suelo problema.

Asimismo, mi reconocimiento al Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines, a la Q. Astrid Vázquez Salgado y a la Q.F.B Laura Esperanza Cristóbal Legorreta.

A cada miembro del grupo de trabajo de saneamiento de suelos y acuíferos que colaboró para el desarrollo de este trabajo.

Y a cada persona que ha formado parte de mi vida pues gracias a todos y cada uno de ellos han hecho quien soy ahora.

Índice

Agradecimientos	2
Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1. Introducción	3
Capítulo 2. Objetivo	7
2.1. Hipótesis	7
Capítulo 3. Antecedentes	8
3.1 Contaminación por hidrocarburos en México	8
3.2 NOM-138-SEMARNAT	9
3.3 Área de estudio	11
Capítulo 4. Marco teórico	13
4.1 Oxidación química	13
4.1.1 Generalidades	13
4.1.2. Permanganato	18
4.1.3. Peróxido de Hidrógeno	22
4.1.4. Persulfato	26
4.1.5 Ozono	28
4.2 Lavado de suelos	30
4.2.1. Surfactantes	31
Capítulo 5 Metodología	34
5.1 Caracterización del suelo	34
5.1.1. Concentración de hidrocarburos	35
5.1.2. Granulometría	35
5.1.3. pH	36
5.2 Experimentación	36
5.2.1. Materiales	36
5.2.2. Dosis de oxidantes	36
5.2.3. Experimento 1: Zanjas	37
5.2.4. Experimento 2: mangueras	38
5.2.5. Experimento 2.1: peróxido	39
5.2.6. Experimento 3: inundación	39
5.2.7. Experimento 4: Lavado de suelo	40
Capítulo 6 Resultados y discusión	41
6.1. Caracterización del suelo	41
6.1.2. Granulometría	41
6.1.3. Concentración de hidrocarburos	43
6.2. Experimentación	44
6.2.1. Dosis de oxidantes	44

6.2.2. Experimento 1: zanjas	47
6.2.3. Experimento 2: mangueras	48
6.2.4. Experimento 3: inundación	53
6.2.5. Experimento 4: lavado de suelo	54
Capítulo 7 Conclusiones y recomendaciones	56
7.1. Conclusiones	56
7.2. Recomendaciones	57
Bibliografía	58
Anexos	61
Anexo 1	61
Anexo 2	62

Índice de tablas

<i>Tabla 1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TRES DIFERENTES TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN.</i>	5
<i>Tabla 2. HIDROCARBUROS A ANALIZAR DEPENDIENDO DEL PRODUCTO CONTAMINANTE.</i>	10
<i>Tabla 3. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CADA FRACCIÓN DE HIDROCARBUROS EN DIFERENTES USOS DE SUELO Y LOS MÉTODOS RECOMENDADOS PARA SU ANÁLISIS</i>	10
<i>Tabla 4. LMP DE ALGUNOS HAP EN DIFERENTES USOS DE SUELO Y EL MÉTODO ANALÍTICO PARA REALIZAR SU ANÁLISIS.</i>	11
<i>Tabla 5. CARACTERÍSTICAS DE OXIDANTES Tomado de In Situ Chemical Oxidation Fact Sheet, NAVFAC (Adaptado de Huling y Pivetz, 2006 y Siegrist et al., 2011)</i>	15
<i>Tabla 6. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS RADICALES PRESENTES EN LA REACCIÓN FENTON (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011)</i>	23
<i>Tabla 7. PROPIEDADES ANALIZADAS DEL SUELO.</i>	34
<i>Tabla 8. PROPIEDADES DEL SUELO.</i>	41
<i>Tabla 9. CLASIFICACIÓN DEL SUELO DE DOS PUNTOS DE MUESTREO.</i>	42
<i>Tabla 10. CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS FRACCIÓN MEDIA Y PESADA EN EL SUELO COMPARADOS CON LA NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.</i>	43
<i>Tabla 11. CONCENTRACIÓN DE HAP EN EL SUELO COMPARADO CON LA NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012</i>	43
<i>Tabla 12. CONCENTRACIÓN Y REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS FRACCIÓN PESADA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PERMANGANATO DE POTASIO.</i>	44
<i>Tabla 13. CONCENTRACIÓN Y REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS FRACCIÓN PESADA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.</i>	45
<i>Tabla 14. PH Y EH DEL SUELO DESPUÉS DE LA APLICACIÓN DE LOS OXIDANTES.</i>	45
<i>Tabla 15. REMOCIÓN DE HFM E HFP EN EXPERIMENTO 1.</i>	47
<i>Tabla 16. RESULTADOS DEL PRIMER MUESTREO.</i>	48
<i>Tabla 17. RESULTADOS DEL SEGUNDO MUESTREO.</i>	49
<i>Tabla 18. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL EXPERIMENTO 2 DE HAP POR EL $KMnO_4$</i>	50
<i>Tabla 19. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL EXPERIMENTO 2 DE HAP POR EL H_2O_2.</i>	50
<i>Tabla 20. CONCENTRACIÓN DE FE TOTAL EN DOS MUESTRAS DE SUELO.</i>	51
<i>Tabla 21. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL EXPERIMENTO 2 DE HAP POR EL H_2O_2</i>	52
<i>Tabla 22. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL PRIMER MUESTREO.</i>	53
<i>Tabla 23. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL SEGUNDO MUESTREO.</i>	53
<i>Tabla 24. RESULTADOS DE REMOCIÓN DE TWEEN 80.</i>	54
<i>Tabla 25. RESULTADOS DE REMOCIÓN DE HAP CON TWEEN 80.</i>	55

Índice de figuras

<i>Figura 1. Juego de mallas y rot-tap utilizados para el análisis granulométrico.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2. Soluciones de permanganato de potasio con sus duplicados y suelo contaminado.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3. Charolas con suelo contaminado con zanjas.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4. Sistema de tuberías que se usó en ambas charolas. Charola de KMnO_4.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 5. Segundo experimento de mangueras utilizando únicamente H_2O_2.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 6. Imagen del inciso a) representa la muestra M1(concentración más baja) con un sobrenadante transparente después de un día de haber vertido el oxidante y la imagen b) muestra la concentración más alta del permanganato igual aun día de haber vertido el oxidante y con un sobrenadante color morado.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 7. Reacción del H_2O_2 con el suelo contaminado.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 8. Charolas del experimento 2 después de agregar los oxidantes. A) charola donde se usó permanganato de potasio. B) charola donde se usó peróxido de hidrógeno.</i>	<i>48</i>

Resumen

En este trabajo se probó de manera experimental a nivel laboratorio las técnicas de oxidación química y lavado de suelos en un suelo contaminado con hidrocarburos, utilizando como agentes oxidantes permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno. Para el lavado de suelo se utilizó el surfactante Tween 80.

Se realizaron tres experimentos de oxidación química, para el permanganato de potasio se utilizó una solución de 15 g/L, y para el peróxido de hidrógeno se utilizaron dosis bajas debido a la fuerte reacción que tiene con el suelo contaminado. El Tween 80 se utilizó en una concentración de 10 g/L. Se probaron diferentes formas de distribuir los oxidantes al suelo como zanjas, mangueras e inundar el suelo tratando de emular las condiciones reales en las que se encuentra el suelo en el sitio a remediar.

Los resultados de remoción de los hidrocarburos fueron variables debido a diversos factores, pero se demostró que existe remoción de los contaminantes en suelos arcillosos.

Con el permanganato de potasio se lograron los siguientes porcentajes de remoción, 68% para los HFM, 84% para los HFP, 54% para el Benzo(k)fluoranteno, y 23% para el Indeno(1,2,3,C-D)pireno.

En cuanto al peróxido de hidrógeno los porcentajes de remoción fueron los siguientes, 58% para los HFM, 63% para los HFP, y para los HAP los porcentajes de remoción varían para cada compuesto.

El lavado de suelos con Tween 80 removi6 en un 65% los HFM, 86% los HFP, 17% al Benzo(k)fluoranteno, y en un 11% al Benzo(a)pireno.

Abstract

In this work, the techniques of chemical oxidation and soil washing in a soil contaminated with hydrocarbons were tested experimentally at laboratory level, using potassium permanganate and hydrogen peroxide as oxidizing agents. For soil washing, Tween 80 surfactant was used.

Three chemical oxidation experiments were performed, a solution of 15 g/L was used for potassium permanganate, and low doses were used for hydrogen peroxide due to the strong reaction it has with the contaminated soil. Tween 80 was used in a concentration of 10 g/L. Different ways of distributing oxidants to the soil such as ditches, hoses and flooding the soil were tried trying to emulate the real conditions in which the soil is in the site to be remedied.

The hydrocarbon removal results were variable due to various factors, but it was shown that there is removal of contaminants in clay soils.

The following removal rates were achieved with potassium permanganate, 68% for HFM, 84% for HFP, 54% for Benzo (k) fluorantene, and 23% for Indeno (1,2,3, CD) Pyrenees

Regarding hydrogen peroxide, the removal percentages were as follows, 58% for HFM, 63% for HFP, and for HAP the removal percentages vary for each compound.

Soil washing with Tween 80 removed HFM in 65%, 86% for HFP, 17% for Benzo (k) fluorantene, and 11% for Benzo (a) pyrene.

Capítulo 1. Introducción

En todo el mundo se hacen esfuerzos por atender la contaminación de los suelos por actividades antropogénicas y México no es la excepción. Entre estas actividades se encuentra la minera que genera gran cantidad de residuos y utiliza una gran cantidad de vehículos y maquinaria para llevar a cabo todos los procesos de una mina. La extracción de combustibles fósiles como el carbón produce grandes cantidades de agentes contaminantes por lo que se debe tener un plan para su disposición final.

El incumplimiento de las normas ambientales y las malas operaciones puede generar la contaminación de un sitio donde se realizan ciertas actividades que en sí ya producen residuos peligrosos.

Además de los subproductos existentes en la explotación del carbón, es frecuente que en la industria minera también exista contaminación por hidrocarburos, debido a malas prácticas en la operación de vehículos y sistemas de almacenamiento.

La contaminación por hidrocarburos en México es un tema de suma importancia debido a los daños al ambiente, en suelos, acuíferos y vegetación, así como a la salud humana que se pueden causar.

En la actualidad se hacen esfuerzos para evitar la dispersión de productos tóxicos al ambiente y al ser humano, y así, prevenir la contaminación antes de tener que remediarla. Sin embargo, existen muchos sitios en México y en el mundo con pasivos ambientales cuya contaminación se generó hace décadas y que en la actualidad es necesario limpiar. Por ejemplo, en los Estados Unidos de Norteamérica se han invertido millones de dólares para limpiar sitios que se contaminaron desde inicios del siglo XX (US EPA, 2018).

En 1980 el Congreso de Estados Unidos de Norteamérica promulgó la Ley de Responsabilidad, Compensación y Responsabilidad Ambiental (CERCLA por sus siglas en inglés), comúnmente conocida como Superfund, en respuesta a la creciente preocupación por los riesgos para la salud y el medio ambiente que plantean los desechos peligrosos.

El programa Superfund es administrado por la EPA en cooperación con los gobiernos estatales y municipales. Este programa obliga a las partes responsables a realizar limpiezas o reembolsar al gobierno por los trabajos dirigidas por la EPA (US EPA, 2018).

En México fue hasta el año 2003 cuando se decretó la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) que tiene por objeto garantizar el derecho a un medio ambiente sano y propiciar un desarrollo sustentable de los residuos peligrosos, el Artículo 7 de esta ley señala la elaboración de un programa en materia de remediación de sitios contaminados. Así nace el Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados el cual describe el marco normativo relacionado con sitios contaminados y su remediación, y el diagnóstico de la situación en México.

Al igual que en Estados Unidos en México también es obligación de los propietarios, públicos o privados, la remediación y control de los residuos peligrosos generados en sus propiedades, pero esto no siempre es posible debido a problemas económicos o a la falta de capacidad técnica, es ahí cuando la SEMARNAT entra para ayudar a la remediación del sitio.

La SEMARNAT, a través de la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas (DGGIMAR) en coordinación con los gobiernos estatales y municipales, ha participado en acciones e invertido recursos públicos para la remediación de sitios contaminados considerados pasivos ambientales desde 2003 (SEMARNAT, 2018)

Con el objeto de conocer a nivel nacional los sitios contaminados considerados pasivos ambientales, la Secretaría ha implementado el Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO), que durante el 2017 registro 623 sitios considerados pasivos ambientales (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales , 2018).

Entre el 2008-2017 el 72% de los casos registrados como emergencias ambientales estuvieron involucrados los hidrocarburos, estas emergencias ambientales pueden convertirse en pasivos ambientales si no se realiza ninguna acción para remediar o si no se le da un seguimiento apropiado después de la remediación (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales , 2018)

Para la contaminación con hidrocarburos existen diversas técnicas de remediación que pueden ser fisicoquímicas, térmicas y biológicas.

Los tratamientos fisicoquímicos utilizan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para efectuar la limpieza del suelo contaminado. Los biológicos utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar, transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos

inocuos. Los tratamientos térmicos utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes.

Todas las técnicas presentan ventajas y desventaja. En la Tabla 1 se presentan algunas de ellas (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007):

TABLA 1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TRES DIFERENTES TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN.

Tipo	Técnicas	Ventajas	Desventajas
<i>Fisicoquímicas</i>	Oxidación química	<ul style="list-style-type: none"> • Efectivos en cuanto a costos, pero más elevados que los biológicos. • Pueden realizarse en periodos cortos. • Equipo accesible, no se necesita de mucha energía ni ingeniería. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los residuos generados por técnicas de separación deben tratarse o disponerse, por lo que existe un incremento en el costo. • Las soluciones de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes y pueden requerirse sistemas de recuperación.
	Lavado de suelo		
	Electrocinética		
	Extracción de vapores		
	Solidificación/estabilización		
<i>Térmicas</i>	Desorción térmica	<ul style="list-style-type: none"> • Los tiempos de limpieza son muy cortos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los costos aumentan en función del empleo de energía y equipo. • Intensivos en mano de obra y capital
	Incineración		
	Vitrificación		
	Pirolisis		
<i>Biológicas</i>	Biorremediación	<ul style="list-style-type: none"> • Efectivos en cuanto a costo. • Amigables con el ambiente. <ul style="list-style-type: none"> • Los contaminantes generalmente se transforman a compuestos inocuos • Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior 	<ul style="list-style-type: none"> • Requieren mayores tiempos de tratamiento. • Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios o productos. <ul style="list-style-type: none"> • No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano.
	Bioventeo		
	Biopilas		
	Biolabranza		
	Atenuación natural		

El propósito de esta tesis es evaluar a nivel laboratorio dos técnicas fisicoquímicas: oxidación química y lavado de suelos.

A continuación, se describe la preferencia de estas técnicas para el caso de estudio.

El suelo con el que se trabajó se clasificó como areno limo arcilloso (SW-SM) de acuerdo con el SUCS (Sistema Unificado de Clasificación de Suelos, por sus siglas en inglés), una de las características principales del suelo por la cual se decidió emplear tratamiento fisicoquímico para la remediación es por el contenido de arcilla, y por el bajo contenido de materia orgánica y de carbón orgánico. Además, resulta conveniente un tratamiento fisicoquímico por la posibilidad que ofrece de desorber los contaminantes del suelo, en un sitio considerado pasivo ambiental con muchos años de contaminación.

Las ventajas de la aplicación de una oxidación química son: baja generación de desechos, tiempo de tratamiento comúnmente corto, capacidad de trabajar con grandes volúmenes, capacidad de remoción de diversos tipos de contaminantes.

El lavado de suelos tiene a su favor la posibilidad de ser utilizado en una variedad de tipo de suelos y contaminantes, con nula o muy baja alteración del medio.

La oxidación química se ha estudiado ampliamente en otros países mientras que en México no hay suficiente información sobre la utilización de esta técnica. Es una técnica innovadora ya que los tiempos de remediación se reducen en comparación con técnicas como la biorremediación, y se puede aplicar in situ.

Por su parte, el lavado de suelos resulta ser una técnica que se ha utilizado por varios años (desde principios de 1980 en Europa) y que se ha ido mejorando con el paso de los años, una ventaja de esta técnica es que puede ser utilizada antes de otro tratamiento reduciendo así el costo de la remediación, y al igual que la oxidación química implica tiempos de tratamiento menores con respecto a técnicas como la biorremediación (Suer, 1995).

Capítulo 2. Objetivo

Evaluar experimentalmente las técnicas de oxidación química y lavado de suelo en la remoción de hidrocarburos en un suelo con contenido arcilloso.

2.1. Hipótesis

Las técnicas de oxidación química y lavado de suelos son eficientes para la remoción de hidrocarburos en suelo con contenido de arcilla.

La concentración de Fe en el suelo es óptima para la remoción de hidrocarburos mediante una reacción tipo Fenton en pH neutro.

Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Contaminación por hidrocarburos en México

Para la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos un sitio contaminado se define como: Lugar, espacio, suelo, cuerpo de agua, instalación o cualquier combinación de éstos que ha sido contaminado con materiales o residuos que, por sus cantidades y características, pueden representar un riesgo para la salud humana, a los organismos vivos y el aprovechamiento de los bienes o propiedades de las personas.

El suelo es un recurso natural no renovable, es de vital importancia para sustentar la vida y las actividades económicas de un país. La contaminación de sitios en México ha sido provocada por diversas actividades antropogénicas, algunas de éstas son:

- a) Actividades mineras. Han generado grandes cantidades de jales, muchos de los cuales, han sido generados antes de que iniciara la regulación ambiental en México, fueron dispuestos inadecuadamente. La lixiviación de estos residuos contamina el suelo.
- b) Actividades del sector hidrocarburos. Ha generado contaminación por hidrocarburos y otro tipo de sustancias potencialmente tóxicas que han dañado suelo y cuerpos de agua.
- c) Actividades agrícolas. El empleo de agroquímicos en las actividades agropecuarias y prácticas inadecuadas han impactado no sólo suelos de las áreas en donde se aplican, sino que llegan a través de los ríos hasta las zonas costeras.
- d) Actividades industriales. La producción de bienes de consumo ha generado focos de contaminación por el manejo inadecuado de materiales y todo tipo de residuos.
- e) Instalaciones de servicio. Como las estaciones de servicio de gasolina, talleres de reparación de autotransportes, estaciones e instalaciones de ferrocarriles, terminales de autobuses y aeropuertos entre otras, han generado contaminación de suelo y acuíferos por fugas en contenedores de residuos peligrosos, por derrames continuos de lubricantes, solventes orgánicos y otro tipo de sustancias, así como por prácticas inadecuadas en su manejo.

f) Uso de aguas residuales en irrigación de campos agrícolas. El empleo de dichas aguas para riego de cultivos agrícolas provoca que los suelos y los cultivos se contaminen con los residuos químicos provenientes de descargas industriales y municipales.

g) Basureros a cielo abierto. En estos sitios ocurre la disposición inadecuada de residuos sólidos municipales, que pueden contener residuos peligrosos, representa una seria amenaza de contaminación a los suelos y cuerpos de agua. (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2018)

En la gestión que atiende la SEMARNAT respecto del tema, los sitios contaminados se clasifican en emergencias ambientales y pasivos ambientales, según sea las causas y antigüedad de la contaminación.

Existe una emergencia ambiental cuando la contaminación del sitio derive de una circunstancia o evento, indeseado o inesperado, que ocurra repentinamente y que traiga como resultado la liberación no controlada, incendio o explosión de uno o varios materiales o residuos peligrosos que afecten la salud humana o el medio ambiente, de manera inmediata.

Se considera pasivo ambiental a aquellos sitios contaminados por la liberación de materiales o residuos peligrosos que no fueron remediados oportunamente para impedir la dispersión de contaminantes, pero que implican una obligación de remediación. En esta definición se incluye la contaminación generada por una emergencia que tenga efectos a largo plazo sobre el medio ambiente.

3.2 NOM-138-SEMARNAT

La NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, define a los hidrocarburos como compuestos químicos orgánicos, constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno y los clasifica dependiendo el número de átomos de carbono que contenga:

- Hidrocarburos fracción ligera (HFL): Mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contengan entre cinco y diez átomos de carbono (C5 a C10).
- Hidrocarburos fracción media (HFM): Mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contengan entre diez y veintiocho átomos de carbono (C10 a C28).
- Hidrocarburos fracción pesada (HFP): Mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contengan entre veintiocho y cuarenta átomos de carbono (C28 a C40).

La NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 establece los límites máximos permisibles (LMP) de cada fracción de hidrocarburos dependiendo del producto contaminante en el suelo, como se muestra en la tabla 2.

TABLA 2. HIDROCARBUROS A ANALIZAR DEPENDIENDO DEL PRODUCTO CONTAMINANTE.

PRODUCTO CONTAMINANTE	HIDROCARBUROS				
	FRACCIÓN PESADA	FRACCIÓN MEDIA	HAP	FRACCIÓN LIGERA	BTEX
Mezcla de productos desconocidos derivados del petróleo	X	X	X	X	X
Petróleo crudo	X	X	X	X	X
Combustóleo	X		X		
Parafinas	X		X		
Petrolatos	X		X		
Aceites derivados del petróleo	X		X		
Gasóleo		X	X		
Diesel		X	X		
Turbosina		X	X		
Queroseno		X	X		
Creosota		X	X		
Gasavión				X	X
Gasolvente				X	X
Gasolinas				X	X
Gas nafta				X	X

Los límites máximos permisibles de cada fracción de hidrocarburos se muestran en la tabla 3 tomado en cuenta el uso de suelo.

TABLA 3. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CADA FRACCIÓN DE HIDROCARBUROS EN DIFERENTES USOS DE SUELO Y LOS MÉTODOS RECOMENDADOS PARA SU ANÁLISIS

FRACCIÓN DE HIDROCARBUROS	USO DE SUELO PREDOMINANTE (mg/kg BASE SECA)			MÉTODO ANALÍTICO
	Agrícola, forestal, pecuario y de conservación	Residencial y recreativo	Industrial y comercial	
Ligera	200	200	500	NMX-AA-105-SCFI-2008
Media	1 200	1 200	5 000	NMX-AA-145-SCFI-2008
Pesada	3 000	3 000	6 000	NMX-AA-134-SCFI-2006

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son un grupo de moléculas orgánicas compuestas de anillos de benceno (Ferrarese, Andreottola, & Oprea, 2008), conocidas por ser sustancias peligrosas debido a sus propiedades carcinógenas, mutagénicas y teratogénicas (Peng, Wu, & Chen, 2011; Lau, Gan, Ng, & Poh, 2014).

Algunos de estos compuestos son regulados en la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 como se muestra en la siguiente tabla 4.

TABLA 4. LMP DE ALGUNOS HAP EN DIFERENTES USOS DE SUELO Y EL MÉTODO ANALÍTICO PARA REALIZAR SU ANÁLISIS.

HIDROCARBUROS ESPECÍFICOS	USO DE SUELO PREDOMINANTE (mg/kg BASE SECA)			MÉTODO ANALÍTICO
	Agrícola, forestal, pecuario y de conservación	Residencial y recreativo	Industrial y comercial	
Benzo[a]pireno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Dibenzo[a,h]antraceno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Benzo[a]antraceno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Benzo[b]fluoranteno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Benzo[k]fluoranteno	8	8	80	NMX-AA-146-SCFI-2008
Indeno (1,2,3-cd)pireno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008

3.3 Área de estudio

El área de estudio se encuentra en un estado al norte de México. El sitio contaminado fue un complejo minero industrial, donde se obtenía carbón. Posteriormente dejó de extraerse el carbón en el sitio y únicamente fungió como zona de lavado de carbón y de coquización. Debido a la falta de normatividad y de supervisión de las operaciones se constituyó en un pasivo ambiental debido principalmente a la falta de supervisión en la operación de los sistemas de administración y distribución de hidrocarburos.

Las rocas que componen la geología regional de la zona se conforma principalmente por rocas sedimentarias, marinas y continentales con edades que datan del Paleozoico hasta Cuaternario con fuertes plegamientos en dirección este-oeste en el sur del estado y noroeste-sureste hacia el centro y norte (INEGI, 2003).

La región se identifica por la gran cantidad de recursos minerales como el carbón, por lo que forma parte de la llamada región carbonífera. Cabe destacar que la zona carbonífera, con depósitos sedimentarios, es el principal sitio productor de carbón en el país, además de contar con una importante reserva de gas natural.

El tipo de suelo del área está compuesto por un alto contenido de arcilla, correspondiente a un tipo de suelo vertisol (INEGI, 2004). Hacia la parte norte se observa principalmente suelo tipo xerosol y rendzina y este último también se observa hacia la parte sur. El suelo xerosol tiene por lo general una capa de bajo contenido de materia orgánica hacia la superficie, de color claro, y hacia la profundidad hay un suelo rico en arcillas. En el caso del suelo rendzina su capa superficial es abundante en materia orgánica, son arcillosos y poco profundos (INEGI, 2004).

Los estudios de caracterización del suelo muestran que 60 537 m² de extensión territorial del área de estudio están contaminados principalmente por HAP, HFM e HFP.

Capítulo 4. Marco teórico

4.1 Oxidación química

4.1.1 Generalidades

La oxidación química es una técnica de remediación en la cual se introduce un agente oxidante al suelo o acuífero para transformar los contaminantes en productos menos tóxicos. Hay diferentes agentes oxidantes usados en esta técnica, los más comunes son: permanganato (MnO_4^-), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), reacciones tipo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}$), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y ozono (O_3) (Huling & Pivetz, 2006).

La selección del agente oxidante depende del contaminante presente y la forma de aplicación del mismo en el suelo o en agua subterránea. La persistencia de cada oxidante juega un papel importante en su transporte, tiempo de reacción, distancia de reacción; y por ende en su eficiencia de aplicación (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

La oxidación química es un proceso en el que se aumenta el estado de oxidación de una sustancia, el oxidante se reduce al aceptar electrones de las especies reactivas, y éstas se oxidan al perder electrones. A esta reacción se le conoce como óxido-reducción “redox” (Ceulemans & Labeeuw, 2013). Este proceso oxidativo se puede llevar a cabo a través de dos formas: directamente donde hay transferencia de electrones (ganancia o pérdida que genera una transformación), o por generación de radicales libres (usando activadores) (Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), 2010).

La reacción redox significa la transferencia de electrones de una molécula (reductor) a otra (oxidante). Cuanto mayor es el potencial redox, más fácilmente se mueven los electrones al oxidante; el cual, actúa como un aceptor de electrones en la reacción química (Ceulemans & Labeeuw, 2013). Esto significa que al entrar en contacto un agente oxidante con un contaminante los electrones del contaminante se transferirán al oxidante aumentando así el estado de oxidación del contaminante y reduciendo el del oxidante que gana electrones y por la tanto se reduce.

La persistencia del oxidante depende de su estabilidad al contacto con el medio, suelo o agua. Los oxidantes pueden permanecer horas o meses y esto hace que varíe el tiempo de contacto, el transporte del mismo y su distribución en el medio.

Los potenciales estándar son una referencia general útil de la fuerza de un oxidante, pero estos valores no indican cómo se desempeñarán en condiciones de campo (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

La técnica se aplica principalmente para el tratamiento de suelos contaminados con disolventes orgánicos clorados e hidrocarburos del petróleo para lograr objetivos de remediación que van desde reducir la masa contaminante en una zona de origen hasta alcanzar niveles mínimos de contaminantes en una pluma. Para lograr los objetivos de remediación más estrictos, casi siempre se combina con otra tecnología, como biorremediación o atenuación natural monitoreada (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Muchos procesos están involucrados en las reacciones durante el tratamiento por oxidación química como: oxidación/reducción, adsorción/desorción, disolución, hidrólisis, intercambio iónico, precipitación, etc.

Los contaminantes susceptibles de ser tratados incluyen los siguientes:

- Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX)
- Metil terc butil éter (MTBE)
- Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH)
- Disolventes Clorados (etenos y etanos)
- Hidrocarburos Poliaromáticos (HAP)
- Bifenilos policlorados (PCB)
- Bencenos Clorados (CBs)
- Fenoles
- Pesticidas orgánicos (insecticidas y herbicidas)
- Constituyentes de las municiones (RDX, TNT, HMX, etc.).

En la tabla 5 se muestran las características de los principales oxidantes.

TABLA 5. CARACTERÍSTICAS DE OXIDANTES TOMADO DE IN SITU CHEMICAL OXIDATION FACT SHEET, NAVFAC (ADAPTADO DE HULING Y PIVETZ, 2006 Y SIEGRIST ET AL., 2011)

Oxidante	Especie Reactiva	Forma comercial	Activador	Persistencia	Potencial redox	Seguridad
<i>Permanganato (potásico o sódico)</i>	Ion Permanganato (MnO_4^-)	Sólido/líquido	Ninguno	Más de 3 meses	1.7 V	Contacto con la piel y los ojos; debe evitarse la inhalación de polvo $KMnO_4$ durante el almacenamiento y la manipulación.
<i>Peróxido de Hidrógeno</i>	Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) Radical hidroxilo (OH^\cdot) Radical perhidroxilo (HO_2^\cdot) Radical superóxido ($\cdot O_2^-$) Anión hidroperóxido (HO_2^-)	Líquido	Ninguno, Fe(II), Fe(III)	Minutos a horas	1.8 V 2.8 V 1.7 V -2.4 V -0.88 V	La descomposición del H_2O_2 genera calor y oxígeno que pueden resultar en la combustión de material inflamable. Puede causar quemaduras químicas / térmicas en la piel.
<i>Persulfato de sodio (activado o sin activar)</i>	Anión persulfato ($S_2O_8^{2-}$) Radical sulfato ($\cdot SO_4^-$) Radical hidroxilo (OH^\cdot) Radical superóxido ($\cdot O_2^-$)	Sólido/líquido	Ninguno, Fe (II), Fe (III), calor, H_2O_2 , pH alto (NaOH)	Semanas a meses	2.1 V 2.6 V	Debe evitarse la inhalación del polvo de persulfato de sodio ya que puede irritar el tracto respiratorio.
<i>Ozono</i>	Ozono (O_3) Radical hidroxilo (OH^\cdot)	Gas	Ninguno	Minutos a horas	2.1 V 2.8 V	O_3 tiene efectos respiratorios adversos. Se requieren controles de seguridad para evitar una vía de exposición inaceptable.

Como en todas las técnicas de remediación existen ventajas y desventajas a considerar para tomar una decisión adecuada (Huling & Pivetz, 2006):

Ventajas

1. Aplicable a una amplia gama de contaminantes.
2. Los contaminantes se destruyen *in situ*.
3. El tratamiento in situ puede reducir los costos incurridos por otras tecnologías como bombeo y tratamiento, etc.
4. Las fases acuosas, adsorbidas y no acuosas de los contaminantes se transforman.
5. Transferencia de masa mejorada (desorción mejorada y disolución de NAPL).
6. El calor de las reacciones de H_2O_2 mejora la transferencia de masa, las velocidades de reacción y la actividad microbiana.
7. Potencialmente mejora la actividad microbiana posterior a la oxidación y la atenuación natural.
8. Costo competitivo con otras tecnologías candidatas.
9. Tratamiento relativamente rápido.

Desventajas

1. Problemas de distribución de los oxidantes debido al transporte reactivo y heterogeneidades del acuífero.
2. La demanda natural de oxígeno puede ser excesiva en algunos suelos o acuíferos.
3. Persistencia corta de algunos oxidantes debido a las velocidades de reacción rápidas en el subsuelo.
4. Problemas de salud y seguridad con respecto al manejo de oxidantes fuertes.
5. Posible movilización de contaminantes.
6. Potencial de reducción de la permeabilidad.
7. Limitaciones para la aplicación en sitios altamente contaminados.
8. Las mezclas contaminantes pueden requerir trenes de tratamiento.
9. Puede tener menos control hidráulico o del oxidante en relación con otras tecnologías correctivas.

4.1.1.1. Materia orgánica natural

La materia orgánica natural en general es descrita como una mezcla compleja de humus, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y otros compuestos fenólicos y de quinina / hidroquinona (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

La mayoría de los agentes oxidantes, además de atacar a los contaminantes, también reaccionan con la materia orgánica del suelo. De los oxidantes más frecuentemente usados, el permanganato es el más reactivo con la materia orgánica natural y el persulfato es el menos reactivo (Ceulemans & Labeeuw, 2013).

La materia orgánica natural tiene una alta demanda de oxidante y, por lo tanto, puede ser importante al estimar la dosis química requerida. Para suelos altamente orgánicos con altos valores de materia orgánica natural, la oxidación química puede no ser una tecnología económicamente viable (The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, 2005)

4.1.1.2. Efecto rebote

El efecto rebote se refiere al fenómeno que se suele dar al aumentar las concentraciones de los contaminantes después de la aplicación de una técnica de remediación; lo cual se presenta en mayor o menor grado dependiendo de las características del suelo. Es un aspecto esperado de los tratamientos in situ que funcionan predominantemente dentro de la fase acuosa, incluyendo oxidación química, así como la biorremediación, y otros. (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

4.1.1.3. Combinación con otras técnicas de remediación

Históricamente, la oxidación química se ha visto como una tecnología de tratamiento independiente para lograr los objetivos de limpieza en muchos sitios donde el factor tiempo y la naturaleza de la contaminación requieren un enfoque más agresivo y rápido. Sin embargo, esta visión se ha ido modificando debido a los retos que representan cada sitio en los que se ha implementado esta técnica (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

Aun cuando es factible combinar varias tecnologías con la oxidación, es importante probar, experimentalmente, las interacciones que puedan presentarse. La combinación con otras técnicas se considera cuando la aplicación de oxidación química no es suficiente para llegar a los objetivos de remediación. Algunos de los beneficios de esta combinación es la reducción en tiempo.

Entre las más frecuentemente utilizadas con la oxidación química se encuentran la Biorremediación, Atenuación natural, pero también se han hecho trabajos combinando con surfactantes, usando *Air sparging* y métodos térmicos.

4.1.2. Permanganato

El permanganato ha sido uno de los agentes oxidantes más estudiados y usados en el tratamiento de sitios contaminados. Con un potencial de oxidación estándar de 1,7 [volts], se lo considera un oxidante fuerte capaz de romper dobles enlaces carbono-carbono, grupos aldehído e hidroxilo, pero no anillos de benceno (Lemaire, Buès, Kabeche, Hanna, & Simonnot, 2013).

Una de las propiedades más importantes del permanganato es su estabilidad, que a menudo se considera su mayor fortaleza. La alta estabilidad del permanganato permite largos tiempos de contacto y distancias significativas de transporte en el subsuelo. Esto promueve que el suministro del oxidante sea posible a través de procesos advectivos, dispersivos y difusivos dentro de entornos de subsuelo heterogéneos (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Su fuerte potencial de oxidación, química predecible, estabilidad y subproductos no tóxicos lo convierten en un oxidante atractivo para aplicaciones como la oxidación selectiva de sustancias orgánicas (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

4.1.2.1. Propiedades físicas y químicas

El agente oxidante activo es el ion permanganato (MnO_4^-). Aunque el ion MnO_4^- oxidará una amplia gama de contaminantes, hay excepciones notables para los compuestos que son recalcitrantes, incluyendo 1,1,1-tricloroetano (TCA), 1,1-dicloroetano (DCA), tetracloruro de

carbono (CT), cloroformo (CF), cloruro de metileno (MC), clorobenceno (CB), benceno, algunos pesticidas, PCB y otros (Huling & Pivetz, 2006).

Hay dos sales de permanganato disponibles para su aplicación como oxidante, permanganato potásico (KMnO₄) y permanganato sódico (NaMnO₄).

El permanganato potásico es producido como un sólido cristalino que tiene una solubilidad de 60 g/L (6%) pero esto puede verse afectado por la temperatura, por lo que a bajas temperaturas la solubilidad disminuye.

Por otro lado, el permanganato sódico es producido y distribuido como una solución acuosa de mayor solubilidad, 400g/L (40%), que el permanganato potásico. No existe un efecto significativo sobre el uso de las dos sales de permanganato más que las físicas (Huling & Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, 2005).

Singh y Lee, 2001; Waldemer y Tratnyek, 2006; clasifican al permanganato como un oxidante selectivo porque degrada solo algunos compuestos orgánicos, dependiendo de la estructura del contaminante y su susceptibilidad al ataque del permanganato (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011)

La reacción general que describe el proceso de oxidación en la mayoría de las condiciones ambientales (pH 3.5 a 12) es la siguiente:



Existen más reacciones que se llevan a cabo en este proceso de oxidación con permanganato, pero dependerán del contaminante al cual se ataca y las condiciones del medio (pH ácido o básico).

El MnO₂(s) es uno de los subproductos al usar el permanganato como oxidante al igual que el CO₂. La acumulación del MnO₂ es común y llega a causar un problema cuando los poros del medio se saturan, lo que puede significar un problema para la movilidad del oxidante hacia partes más profundas del sitio a remediar.

En la fabricación de este oxidante no se logra el cien por ciento de KMnO_4 , puede presentar impurezas como arsénico (As) y cromo (Cr) que, en ocasiones, no representan gran riesgo debido a sus bajas concentraciones en el suelo, pero hay que tomar en cuenta las características naturales del sitio ya que pueden contener los mismos metales (u otros) que al agregar el permanganato como oxidante incrementa y/o facilita la movilidad y concentración de los metales y por lo tanto, pueden llegar a representar un riesgo nuevo en el sitio. El catión, ya sea de sodio o potasio, permanece en solución y puede afectar el equilibrio de los metales a través del intercambio de iones en las superficies de los suelos (Gardner, y otros, 2015)

4.1.2.2. Demanda natural de oxígeno

Se refiere a la cantidad de oxidante que es consumida por compuestos orgánicos o especies químicas reducidas. Estas reacciones compiten con las de los contaminantes del sitio y generan un incremento en la demanda del oxidante que primero será consumido por los compuestos no contaminantes y luego la dosis de oxidante que quede será la que degrade al contaminante.

Cada sitio es diferente y por lo tanto el grado de la demanda natural de oxígeno también lo hará, localmente puede variar mucho por lo que una demanda alta consumirá demasiado oxidante y el costo para cubrir esta demanda y la degradación del contaminante se eleva hasta tal punto que la remediación con el oxidante resulta ineficaz.

Es importante conocer la demanda natural de oxígeno del sitio antes de seleccionar el oxidante y las posibles dosis. La forma más común de estimar esta característica en un medio específico sigue siendo un procedimiento de laboratorio para determinar la masa de permanganato consumida por suelo seco después de un tiempo prescrito (Siegrist, Crimi, & Simpkin, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, 2011).

La Asociación American de Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) ha desarrollado un método estandarizado para la estimación de la demanda natural de oxígeno usando permanganato. Siegrist y otros utilizaron una alternativa rápida que es utilizar la Demanda Química de Oxígeno modificada utilizando permanganato como oxidante (Siegrist, Crimi, & Simpkin, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, 2011).

4.1.2.3. Subproductos

El principal subproducto de la reacción de oxidación de permanganato con contaminantes orgánicos es el óxido de manganeso (MnO_2) en fase sólida. La producción de MnO_2 se confirma visualmente mediante una coloración marrón oscuro a negro del suelo (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Ninguno de los sólidos disueltos de Mn_2^+ o MnO_2 es tóxico, excepto en concentraciones extremadamente altas (ATSDR, 2000), por lo que normalmente no es preocupante desde una perspectiva de riesgo para la salud (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Los sólidos de MnO_2 pueden aumentar el potencial de sorción de metales como el cadmio y pueden representar un modo de inmovilización (Siegrist, Urynowicz, Crimi, & Lowe, 2002).

El dióxido de carbono (CO_2) también aparece como un subproducto de la oxidación de componentes orgánicos con permanganato (Huling & Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

4.1.2.4. Movilización de metales

Existe el potencial en cualquier sitio para que los metales se introduzcan como impurezas del oxidante, y/o metales preexistentes en el suelo que se movilicen por la aplicación de esta técnica. El $\text{MnO}_{2(s)}$ se comporta como un adsorbente para numerosos metales pesados que incluyen, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, entre otros (Huling & Pivetz, 2006).

Las condiciones del sitio pueden proporcionar información sobre la posible movilización de metales. Es importante tener datos de pH, capacidad de amortiguamiento, el potencial redox (Eh), permeabilidad, capacidad de intercambio catiónico, metales presentes de forma natural, impurezas del oxidante, y usos locales para el agua subterránea (Siegrist et al., 2002). Con esta información es factible decidir el tipo de agente oxidante a emplear.

El potencial redox (Eh) es una medida cuantitativa de la tendencia del suelo a oxidar o reducir sustancias (López Rosas & Tolome Romero, 2009). Los ambientes aireados son oxidantes y les corresponden valores altos de Eh, mientras que los ambientes saturados en

agua suelen ser medios reductores y se definen por valores bajos de Eh. Juntos, el pH y el Eh, delimitan los campos de estabilidad de los materiales del suelo.

4.1.3. Peróxido de Hidrógeno

Otro de los oxidantes más usados y estudiados para la remediación de sitios contaminados con hidrocarburos es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que es un líquido incoloro usado en bajas concentraciones como antiséptico.

Por si solo el H_2O_2 es un oxidante, pero a bajas concentraciones no es lo suficientemente fuerte como para degradar contaminantes orgánicos (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

4.1.3.1. Propiedades físicas y químicas

También conocido como agua oxigenada, el peróxido de hidrógeno es un líquido miscible, incoloro con un potencial de oxidación de 1.77 [volts], suficientemente fuerte para oxidar componentes orgánicos, pero se considera que no es lo suficiente como para degradar la mayoría de los contaminantes orgánicos antes de que se produzca su descomposición (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

El H_2O_2 es inestable al contacto con componentes del suelo (materia orgánica, contaminantes orgánicos, metales) y se descompone en agua y oxígeno a las pocas horas de haber hecho contacto con el suelo, generando calor en el proceso (USEPA United States Environmental Protection Agency, 2017).

La química de este proceso de oxidación es más compleja que la del permanganato ya que, además de involucrar transferencia de electrones (oxidación directa) existe la producción de radicales libres.

H. J. H. Fenton descubrió que la velocidad de oxidación con peróxido de hidrógeno del ácido tartárico aumentaba cuando se añadía Fe(II) a la reacción en condiciones ácidas (pH = 3-5) produciendo radicales hidroxilos ($\cdot OH$), a esta reacción se le conoce comúnmente como reacción tipo Fenton o proceso Fenton (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; Watts, M.ASCE, & Teel, 2005).

Los productos finales de una oxidación completa de los contaminantes orgánicos son dióxido de carbono, agua y sales (tales como cloruro, bromuro o nitrato), pero esto no siempre ocurre; en especial cuando el contaminante tiene una estructura compleja, por lo que se requieren múltiples etapas de oxidación y por ende múltiples ataques de radicales (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011)

4.1.3.2. Reaccion tipo Fenton

La reacción tipo Fenton está bien definida, involucra la reacción del H₂O₂ con sales de Fe (II) en una proporción 1:1 en un medio ácido y teniendo como producto principal los radicales hidroxilos (\cdot OH), Fe (III) e iones hidroxilo (\cdot OH) de acuerdo con la siguiente ecuación (Huling & Pivetz, 2006; ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; Watts, M.ASCE, & Teel, 2005):



Como se mencionó, la química de este oxidante con la adición del Fe como catalizador, es muy compleja e involucra solo esos tres subproductos. En la Tabla 6 se muestran los radicales presentes en la reacción tipo Fenton y sus características principales.

TABLA 6. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS RADICALES PRESENTES EN LA REACCIÓN FENTON (SIEGRIST, CRIMI, & SIMPKIN, 2011)

Radical	Fórmula	Potencial estándar [volts]	pH en que está presente	Actúa como
<i>Peróxido de Hidrógeno</i>	H ₂ O ₂	1.776	< 11.6	Fuerte oxidante, débil reductor
<i>Radical hidroxilo</i>	\cdot OH	2.59	<11.9	Fuerte oxidante
<i>Anión superóxido</i>	O ₂ ⁻	-0.33	>4.8	Débil reductor
<i>Radical per hidroxilo</i>	HO ₂ [·]	1.495	<4.8	Fuerte oxidante
<i>Radical Hidroperóxido</i>	HO ₂ ⁻	0.878	>11.6	Débil oxidante, débil reductor
<i>Ion Ferrilo [Fe(IV)]</i>	FeO ₂ ⁺	Desconocido	Desconocido	Oxidante fuerte
<i>Electrones</i>	e ⁻ (acuoso)	-2.77	>7.85	Fuerte reductor

*Oxígeno
atmosférico*

O ₂	1.23	Cualquiera	Débil oxidante
----------------	------	------------	----------------

Estos radicales se forman como resultado de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y algunos catalizadores, siendo el radical hidroxilo el principal degradador de una amplia variedad de componentes orgánicos.

4.1.3.3. Acidificación

La reacción Fenton clásica se da mejor a un pH ácido (pH = 3-5) ya que a un pH mayor el Fe(III) no puede permanecer como Fe(II) evitando la generación de más radicales hidroxilos (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

A pH muy bajo (pH < 3) y a muy altos (pH > 12) se reduce la efectividad de degradación de los contaminantes ya que se dejan de producir ·OH (Lin Yap, Gan, & Kiat Ng, 2011; Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

Watts et al., 2002; Flotron et al. 2005; informan que a pesar de que el pH óptimo para la reacción Fenton es bajo, la degradación de contaminantes orgánicos también ocurre a un pH neutro en presencia de hierro (Ferrarese, Andreottola, & Oprea, 2008).

Para acidificar el suelo se utilizan ácidos como HCl, H₂SO₄, y ácido acético. La persistencia de estos ácidos dependerá de la capacidad de amortiguamiento del suelo, entre 1 a 3 días en general, y regresará a su pH natural (Huling & Pivetz, 2006).

El uso de agentes quelantes para la aplicación de la reacción Fenton en un amplio rango de pH se ha ido utilizando cada vez más en la remediación de suelos contaminados, así estos agentes mantienen al Fe(II) soluble para seguir generando OH· sin la necesidad de acidificar el suelo y mejorado la dispersión y transporte del agente oxidante (Watts, M.ASCE, & Teel, 2005; Ferrarese, Andreottola, & Oprea, 2008; Huling & Pivetz, 2006; Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

4.1.3.4. Consumidores

Un problema común al utilizar como técnica de remediación a la reacción Fenton es el consumo de los radicales hidroxilo por reacciones secundarias no deseadas (secuestradores) que compiten por el oxidante al igual que el contaminante (Ferrarese, Andreottola, & Oprea, 2008).

Entre estos *secuestradores* se mencionan la materia orgánica del suelo, los iones bicarbonato, carbonato, ferroso, hidróxido, cloruro, sulfato, y el mismo peróxido de hidrógeno (Ferrarese, Andreottola, & Oprea, 2008; Huling & Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

4.1.3.5. Subproductos y reacción exotérmica

Un caso ideal donde la completa oxidación de los contaminantes orgánicos genera dióxido de carbono, agua y sales (como cloruro, bromuro o nitrato) no siempre se produce en campo. Para llegar a esos productos finales se requiere de varias etapas de oxidación, en especial si el contaminante tiene una estructura compleja. Aproximadamente el 94% (en peso) del peróxido de hidrógeno es oxígeno; por lo tanto, el oxígeno $O_{2(g)}$ puede ser un subproducto significativo de las reacciones del H_2O_2 (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Koyama et al., 1994; Bier et al., 1999; Huling et al., 2000b; Zazo et al., 2005; observaron cómo subproductos principales de una amplia gama de contaminantes orgánicos a ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como ácido fórmico, ácido oxálico, ácido acético y otros, que generalmente estos son no tóxicos o biodegradables (Siegrist, Crimi, & Simpkin, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, 2011).

La característica exotérmica de la reacción con peróxido de hidrógeno genera una elevación de temperatura, que está estrechamente relacionada con altas concentraciones de H_2O_2 (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005; Huling & Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Esta característica puede beneficiar o no la remoción de los contaminantes orgánicos, puede mejorar la desorción y disolución de los contaminantes adsorbidos, haciéndolos más disponibles para la oxidación pero también puede hacer que el contaminante migre o se

volatilice, difundiéndolos al medio ambiente (Ferrarese, Andreottola, & Oprea, 2008; ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

4.1.4. Persulfato

El persulfato es el oxidante más recientemente utilizado y estudiado para la remediación de contaminantes orgánicos en suelos y acuíferos (Chia-Hsien, Ku-Fan, Chih-Ming, Liang, & Chen, 2011).

4.1.4.1. Propiedades físicas y químicas

El peroxidisulfato ($S_2O_8^{2-}$) mejor conocido como persulfato es un oxidante fuerte ($E=2.1$ v) pero es cinéticamente lentos en la destrucción de muchos contaminantes orgánicos (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

El persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) es la sal más usada para la oxidación química pero también existen las sales de amonio y permanganato, pero estas dos últimas sales no son utilizadas porque la sal de amonio daría lugar a una contaminación de amonio/nitrato en el subsuelo, y el persulfato de potasio es menos soluble y generalmente más caro que el persulfato de sodio (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

Al igual que el peróxido de hidrógeno, la química del persulfato es compleja ya que involucra transferencia de electrones, radicales libres, entre otras reacciones.

El ion $SO_4^{\cdot-}$ que es liberado al activar al persulfato de diferentes formas, es el radical libre más oxidante que se obtiene del persulfato, el sulfato (SO_4^-), con un potencial de oxidación de 2.4v (Wu, Sun, Wang, & Wang, 2016).

Calor, luz UV, metales de transición, peróxido de hidrógeno, alto pH, son algunas de las formas para activar al persulfato y liberar al radical libre sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) (Tsitonaki, y otros, 2011).

4.1.4.2. Reacciones de oxidación

Oxidación directa

La oxidación directa no involucra la formación de radicales libres por lo que solo se da a través de transferencia de electrones en soluciones acuosas. La siguiente reacción describe esta oxidación directa, con un potencial de oxidación de 2.1 volts:



House (1962) indicó que muchas reacciones directas ocurren a velocidades cinéticamente lentas y que la descomposición del oxidante en radicales libres puede mejorar dramáticamente la velocidad a la que ocurren las reacciones de oxidación (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Oxidación con radicales libres

Las reacciones de radicales libres normalmente involucran una serie de reacciones separadas en cadena (iniciación, propagación y terminación) (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011)

La capacidad que tiene el persulfato de liberar radicales libres al ser activado por diversos métodos es importante para la oxidación de los contaminantes. En la ecuación 3 se muestran las reacciones que se dan cuando se activa el persulfato con calor / luz UV y las ecuaciones 4,5 por medio de un metal de transición (M^{n+}) (Tsitonaki, y otros, 2011)



En la reacción 5 observamos que el Mn^+ actúa como un consumidor no deseado del radical sulfato por lo que al usar metales de transición para la activación del persulfato se debe elegir con mucho cuidado la dosis en la que se añadirá (Chia-Hsien, Ku-Fan, Chih-Ming, Liang, & Chen, 2011; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Tanto la química de la activación por peróxido de hidrógeno como la de alto pH aún no son completamente claras pero los trabajos realizados con estos catalizadores muestran que existe la oxidación de los contaminantes con diferentes grados de remoción (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; Tsitonaki, y otros, 2011).

4.1.5 Ozono

Fue utilizado por primera vez en los Países Bajos en 1893 y fue utilizado en los Estados Unidos hasta el año de 1987 (US EPA, 1999). Ampliamente utilizado para el tratamiento y desinfección de agua residuales y para consumo humano (Nelson & Brown, 1994; ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005; US EPA, 1999).

Recientemente se ha ido utilizando con mayor frecuencia para limpiar sitios contaminados, principalmente de hidrocarburos, en suelo o subsuelo (Absolute Ozone®, 2018; ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005).

4.1.5.1. Propiedades físicas y químicas

El O_3 es un gas incoloro o azul en altas concentraciones, tiene un olor acre distintivo, más pesado que el aire ($\rho = 2.106 \text{ g/L}$) (Absolute Ozone®, 2018; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; Chen, 2018).

El ozono (O_3) es un fuerte oxidante ($E = 2.07V$) que reacciona con una amplia gama de estructuras orgánicas, como los hidrocarburos volviéndolos más solubles y de estructura más simple (Chen, 2018; Chen, y otros, 2017; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011)

La química del O_3 también es bastante compleja ya que, al igual que el peróxido de hidrógeno y el persulfato, involucra radicales libres cuando este es activado, y oxidación directa en fase acuosa o gaseosa (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011)

El O_3 es altamente inestable por lo que su vida media varía entre algunos minutos a días (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005). La descomposición es mucho más rápida en la fase acuosa que en la fase gaseosa debido a la fuerte reacción catalizadora del ion hidróxido (OH^-) (Huling & Pivetz, 2006).

4.1.5.2. Reacciones de oxidación

Las reacciones en la fase gaseosa han sido más estudiadas en la química atmosférica que en suelos y acuíferos. Mientras que las reacciones en la fase acuosa son ciertamente importantes para los tratamientos de oxidación química, en especial para la zona saturada (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

La oxidación directa del O_3 se da sobre enlaces ricos en electrones (enlaces insaturados $C=C$) y núcleos debido a sus características electrofílicas y nucleofílicas (Chen, y otros, 2017; Chen, y otros, 2016).

La oxidación por radicales libres es más rápida que la oxidación directa. Uno de los radicales que se liberan es el $OH\cdot$, aunque no es el único radical que se libera es el más importante debido a su alto potencial de oxidación (Huling & Pivetz, 2006).

Los productos de oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos son generalmente productos hidroxilados, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, dióxido de carbono y agua (The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, 2005).

Generación de O_3

Debido a su corta vida media, el ozono es generado en el sitio. Hay diferentes formas de producir O_3 , entre las que se encuentran el efecto corona, luz UV y electrólisis (US EPA, 1999; Absolute Ozone®, 2018). El método de efecto corona es el más utilizado para generar grandes cantidades de ozono (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Este efecto corona consiste en pasar un flujo de oxígeno puro (O_2) o aire entre dos placas cargadas eléctricamente, esto da la energía necesaria para disociar el oxígeno, lo que lleva a la formación del ozono (US EPA, 1999; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011; Chen, 2018).

Humedad, pH, metales

Lustre-Teasley et al. (2009) descubrieron que el pH y el contenido de humedad del suelo impactan en la efectividad de oxidación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en suelos no saturados (Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

En general se sabe que a pH ácido se ven favorecidas las reacciones de oxidación directa, mientras que a pH neutro y alcalino la oxidación a través de radicales libres será la predominante (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

Al igual que con otros oxidantes los metales presentes de forma natural en el suelo actúan como catalizadores del O₃ generando radicales libres. Los metales que se han reportado como catalizadores son el hierro y el manganeso (ITRC Interstate Technology & Regulatory Council, 2005; Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011).

4.2 Lavado de suelos

Esta técnica se desarrolló en Holanda a principios de 1980 y fue usada ampliamente en Europa. En 1990 llegó a Estados Unidos pero fue hasta 1995 cuando la EPA decide utilizar el lavado de suelo como la técnica para remediar algunos sitios del Superfund (Suer, 1995).

Dermont y otros., 2008 señalan que el lavado de suelos es una técnica simple pero eficiente, que se ha aplicado durante muchos años para la eliminación de hidrocarburos y metales pesados del suelo (Citado en Befkadu & Chen , 2018).

El lavado de suelo puede ser *in situ* (*soil flushing*) o fuera del sitio, es un proceso a base de agua para eliminar contaminantes del suelo empleando procesos de extracción y separación, y transferirlos a una fase líquida (Madadian, Gitipour, Amiri, Alimohammadi, & Saatloo, 2014; Befkadu & Chen , 2018).

La sorción del contaminante en el suelo es un problema en la aplicación de remediación, por lo que se han hecho muchos estudios en los que se prueban diferentes agentes que ayuden a la desorción de los contaminantes del suelo (Lau, Gan, Ng, & Poh, 2014; Cheng, y otros, 2017). Para esto se han usado aditivos que mejoran la desorción de los contaminantes entre los que se encuentran los solventes orgánicos, surfactantes, ácidos, bases, agentes quelantes (Lau, Gan, Ng, & Poh, 2014; Befkadu & Chen , 2018).

Los surfactantes han ganado importante interés debido a que no son tóxicos, son biodegradables, eficientes, económicos y rápidos (Deshpande, Shiau, Sabatini, & Harwell, 1999) (Befkadu & Chen , 2018; Madadian, Gitipour, Amiri, Alimohammadi, & Saatloo, 2014).

4.2.1. Surfactantes

Definición y clasificación

El término surfactante proviene de *surface-active agent (surfactant)*, y se refiere a una molécula de cadena larga y mixta con dos componentes principales; un grupo “cabeza” hidrófilo o soluble en agua y un grupo “cola” hidrófobo o insoluble en agua (Deshpande, Shiau, Sabatini, & Harwell, 1999; Paria, 2008; Befkadu & Chen , 2018) (Mohamed, 1998)

Rosen, 1989 dice que gracias a esta doble naturaleza de los surfactantes, hace que se absorban en las interfaces (reduciendo las energías interfaciales) (citado de Deshpande, Shiau, Sabatini, & Harwell, 1999).

En medio acuoso, a bajas concentraciones, las moléculas de los surfactantes aparecen como monómeros dispersos, a medida que aumenta la concentración estos monómeros comienzan a formar agregados (micelas), a dicha concentración se le conoce como Concentración Crítica Micelar (CCM) (Deshpande, Shiau, Sabatini, & Harwell, 1999; Befkadu & Chen , 2018; Madadian, Gitipour, Amiri, Alimohammadi, & Saatloo, 2014; Paria, 2008).

Esta CCM es diferente para cada surfactante y dependerá del tipo, estructura y composición del surfactante, de la fuerza iónica, la temperatura, de la presencia y tipos de aditivos orgánicos en la solución (Befkadu & Chen , 2018).

Ahn y otros, 2008; Ishiguro y Koopal, 2016; afirman que la formación de las micelas es lo que hace que un surfactante sea excelente para solubilizar compuestos hidrófobos (citado de Befkadu & Chen , 2018). Los contaminantes quedan atrapados dentro del núcleo hidrofobo de las micelas y, en consecuencia, su solubilidad en la fase acuosa aumenta (Befkadu & Chen , 2018).

Los surfactantes se clasifican de acuerdo con el grupo hidrófilo en catiónico, aniónico, no iónico y zwitteriónico. También existe una clasificación que se basa en el origen de los surfactantes, sintéticos o biosurfactantes (Cheng, y otros, 2017; Paria, 2008; Deshpande, Shiau, Sabatini, & Harwell, 1999; Befkadu & Chen , 2018).

- Catiónicos: estos surfactantes tienen varios usos, pero debido a que la parte hidrófila se adsorbe en las partículas del suelo que están negativamente cargadas su uso en el lavado de suelo está limitado. Son compatibles con los surfactantes no iónicos.
- Aniónicos: una alta eficiencia de remoción y baja adsorción es lo que hace atractivos a este tipo de surfactantes, pero tienen un valor elevado de CCM lo que incrementaría el costo del tratamiento.
- No iónicos: una mejor biodegradabilidad, baja tendencia a flocular partículas de arcilla, valores bajos de CCM, son características que hacen a estos surfactantes atractivos para el lavado de suelo.

La solubilización y el descenso de la tensión superficial e interfacial son los principales mecanismos para facilitar el transporte de contaminantes hidrófobos adsorbidos en el suelo a la fase acuosa (Cheng, y otros, 2017).

Mecanismo de remoción

Hay dos mecanismos por los que los surfactantes remueven a los contaminantes del suelo: mecanismo “roll-up” y por solubilización. El “roll-up” se da por debajo de la CCM y son los monómeros del surfactante los responsables de este proceso. Al tener una concentración por encima de la CCM, la solubilización de los contaminantes aumenta, estos contaminantes quedan atrapados en el núcleo hidrófobo de las micelas del surfactante (Deshpande, Shiao, Sabatini, & Harwell, 1999; Maoa, Jiang, Xiaoa, & Yub, 2015).

Tensión superficial/tensión interfacial

Cuanto mayor sea la capacidad del surfactante de disminuir la tensión superficial mayor será su eficiencia. Se ha demostrado que a medida que incrementa la concentración del surfactante, la tensión superficial disminuye hasta un punto donde no hay cambios, este valor es el de la concentración crítica micelar (Mohamed, 1998).

Las moléculas de surfactante se acumulan en la interfase suelo-contaminante, estas moléculas absorbidas en la interfase causan una repulsión entre el grupo hidrófilo (cabeza) y las moléculas del suelo, promoviendo así la separación del contaminante de las partículas del suelo (Deshpande, Shiao, Sabatini, & Harwell, 1999; Befkadu & Chen , 2018).

Tween 80

El monooleato polioxietileno de sorbitán, mejor conocido como Tween 80, es un surfactante de tipo no iónico que ha ganado particular interés debido a su bajo costo, baja toxicidad y alta capacidad de solubilización (Cheng, y otros, 2017).

No existe información exclusiva del Tween 80 en remediación de suelos, ya que siempre se encuentra mezclado con otros surfactantes. Se usa principalmente para la remediación de suelos contaminados con compuestos orgánicos hidrofóbicos (hidrocarburos, HAP) (Cheng, y otros, 2017).

Capítulo 5 Metodología

Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM tratando de emular las condiciones naturales en las que se encuentra el suelo en el sitio a remediar.

5.1 Caracterización del suelo

La caracterización del suelo del área de estudio se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de Ingeniería de la UNAM y en el Laboratorio del Departamento de Suelos de la Universidad Autónoma de Chapingo (UACH) de acuerdo con lo establecido en la NOM-021-RECNAT-2000 obteniendo las siguientes características: densidad real y aparente, pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, fracción de carbono orgánico y porosidad. En la Tabla 7 se muestran las propiedades obtenidas por cada laboratorio.

TABLA 7. PROPIEDADES ANALIZADAS DEL SUELO.

Propiedad del suelo	Laboratorio	Método analítico
<i>pH</i>	LIA, UACH	Potenciométrico, relación suelo-agua 1:5, 1:2
<i>Densidad real</i>	LIA, UACH	Método del picnómetro
<i>Densidad aparente</i>	LIA, UACH	Método del terrón parafinado
<i>Porosidad</i>	LIA	Método por diferencia porcentual
<i>Fracción carbono orgánico</i>	LIA	
<i>Materia orgánica</i>	LIA, UACH	Método Walkley y Black
<i>Conductividad eléctrica</i>	LIA, UACH	Puente de conductividad eléctrica en suspensión, muestra - agua 1:5
<i>Bacterias heterótrofas</i>	LIA	
<i>Granulometría</i>	FI	Método de cribado por mallas

Nota:

LIA: Laboratorio de Ingeniería Ambiental

UACH: Universidad Autónoma de Chapingo

FI: Facultad de Ingeniería

5.1.1. Concentración de hidrocarburos

El análisis de concentraciones de hidrocarburos fracción media y pesada se realizaron en el LIA mediante los métodos analíticos referidos en la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Las concentraciones de los HAP se determinaron en los Laboratorios ABC.

5.1.2. Granulometría

La granulometría se hizo en el Laboratorio de Mecánica de Suelos de la Facultad de Ingeniería. El análisis granulométrico se realizó mediante un proceso mecánico usando un *rot-tap* y un juego de mallas. Se utilizaron las mallas #4, #10, #20, #30, #40, #60, #100 y #200.

Las muestras de suelo se extrajeron a diferentes profundidades, de 0.5 a 2.5 m para el sitio A y de 0.5 a 3.5 m para el sitio B a cada 0.5 m de profundidad.

La preparación de las muestras para su análisis granulométrico fue el siguiente; se secaron, una vez secas se disgregaron todas las muestras.

En el laboratorio se tomó el peso inicial de cada muestra para luego pasarlas a las mallas que, previamente fueron acomodadas de forma descendente a la apertura de la malla, el juego de mallas se puso en el *rot-tap* por 15 minutos (Figura 1), terminado el tiempo se pesó el suelo retenido por cada malla y se fueron registrando los pesos.



Figura 1. Juego de mallas y rot-tap utilizados para el análisis granulométrico.

Teniendo todos los datos por malla de cada muestra se procedió a realizar las gráficas para calcular el coeficiente de uniformidad (Cu) y el coeficiente de curvatura (Cc) y clasificar el suelo de acuerdo con SUCS (Sistema Unificado de Clasificación de Suelos).

5.1.3. pH

El pH del suelo se determinó de acuerdo con el método AS-02 de la NOM-021-SEMARNAT-2000.

A las muestras de suelo que se les determinó su pH, fueron primero secadas a temperatura ambiente para luego pasarlas por la malla #10 y así obtener una muestra homogénea. Se pesaron 10 g de este suelo tamizado.

Los 10 g de suelo se vertieron a un frasco de 125 ml de boca ancha junto con 20 ml de agua destilada, se agitaron las muestras durante 15 minutos en un sistema de vibración y después se dejaron reposar por 15 minutos. La medición de pH se hizo con un potenciómetro previamente calibrado, en el sobrenadante.

5.2 Experimentación

5.2.1. Materiales

Los oxidantes utilizados fueron peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y permanganato de potasio ($KMnO_4$) y se obtuvieron de FERMONT, la ficha técnica de cada uno se encuentra en el anexo 1 y anexo 2 respectivamente.

5.2.2. Dosis de oxidantes

Para seleccionar la dosis de cada oxidante se utilizaron 20 g de suelo contaminado con diferentes concentraciones de los dos oxidantes. Se realizó un duplicado por muestra.

Para el permanganato de potasio se utilizaron las concentraciones de 0.1, 0.3, 0.4 y 0.5 g diluidos en 20 ml de agua destilada, posteriormente se agregaron al suelo en un frasco de vidrio y se mezcló por aproximadamente 5 minutos. En la figura 2 se muestran los recipientes donde se mezcló el suelo y la solución de permanganato.



Figura 2. Soluciones de permanganato de potasio con sus duplicados y suelo contaminado.

En cuanto al peróxido de hidrógeno, se utilizaron tres dosis al 30%; 5, 10 y 15 ml, los cuales se vertieron al suelo y se mezcló.

5.2.3. Experimento 1: Zanjas

En dos charolas de paredes altas, se pesaron en cada una 4.3 kg de suelo contaminado, una vez pesado el suelo se hicieron dos pequeñas zanjas en dos de los extremos de cada charola como se muestra en la figura 3 y se inclinaron las charolas a aproximadamente 25°.



Figura 3. Charolas con suelo contaminado con zanjas.

En una charola se agregaron 500 ml de una solución de permanganato de potasio en la zanja superior para permitir la percolación hacia la segunda zanja. Este mismo procedimiento se hizo con la segunda charola, agregando 300 ml de peróxido de hidrógeno.

5.2.4. Experimento 2: mangueras

En este experimento se utilizaron 8.6 kg de suelo contaminado, el cual se compactó dentro de las charolas para simular una condición más real. Previamente, se introdujeron cuatro mangueras de 1 cm de diámetro con perforaciones a todo lo largo de ellas, dos en el fondo y dos cercanas a la superficie. Mediante un dispositivo de distribución se conectaron las cuatro mangueras a una bomba peristáltica, como se muestra en la figura 4. Se agregó un litro de la solución de permanganato de potasio a una de las charolas.



Figura 4. Sistema de tuberías que se usó en ambas charolas. Charola de KMnO_4 .

Lo mismo se realizó para la otra charola, pero con un flujo más lento y con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Una vez que se terminó de distribuir cada oxidante se realizó un primer muestreo del suelo una semana después para conocer las concentraciones de los hidrocarburos y se continuó el experimento agregando nuevamente las mismas cantidades de oxidante. Una semana después se realizó un segundo muestreo.

5.2.5. Experimento 2.1: peróxido

En este experimento se realizó un procedimiento similar al anterior, en este caso se agregó una manguera más en el fondo, siendo 5 mangueras en total, como se muestra en la figura 5. El suelo seguía estando compactado y solo se utilizaron 300 ml de peróxido de hidrógeno.

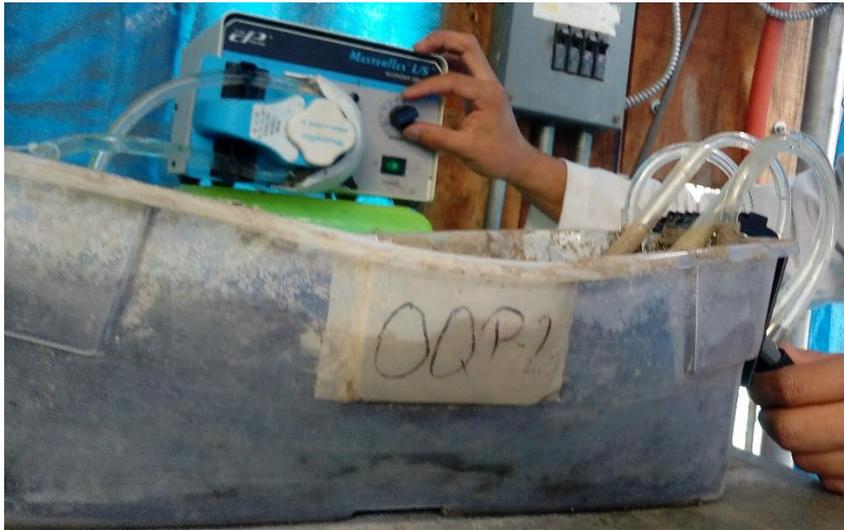


Figura 5. Segundo experimento de mangueras utilizando únicamente H_2O_2 .

El primer muestreo se realizó tres días después de haber agregado el oxidante y se agregaron nuevamente 300 ml de peróxido de hidrógeno. Tres días después se efectuó un segundo muestreo.

5.2.6. Experimento 3: inundación

En dos vasos de precipitados de 1000 ml se colocaron 200 g del suelo contaminado.

En un vaso se agregaron 88 ml de solución de permanganato de potasio, quedando el suelo completamente inundado, mientras que en el otro vaso se agregaron 50 ml de peróxido de hidrógeno obteniendo un suelo inundado.

Una semana después se hizo un primer muestreo a cada suelo y se agregaron de nuevo las mismas cantidades de oxidantes; una semana después, se realizó un segundo muestreo.

Así mismo se realizó un análisis mineralógico del suelo contaminado y del tratado con H₂O₂ con objeto de observar los cambios en el suelo.

El análisis se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM.

5.2.7. Experimento 4: Lavado de suelo

Tween 80

En este experimento se utilizaron 2 kg de suelo al que se le agregó un litro de una solución de surfactante Tween 80. La solución contenía 10 g de surfactante y un litro de agua. Con ayuda de una bomba peristáltica se hizo circular continuamente la solución de agua y surfactante.

Luego de una semana se drenó el suelo y se tomó una muestra, se volvió a agregar la solución de surfactante con las mismas concentraciones de agua y Tween 80; una semana después se drenó la solución, se enjuagó el suelo con agua, se drenó y se tomó una segunda muestra del suelo.

Capítulo 6 Resultados y discusión

6.1. Caracterización del suelo

La caracterización del suelo, se realizó previamente a poner en marcha la experimentación. A continuación, se muestran los resultados (tabla 8) de las pruebas realizadas al suelo contaminado.

TABLA 8. PROPIEDADES DEL SUELO.

<i>Propiedad</i>	Suelo contaminado
<i>pH</i>	8.03
<i>Densidad real (g/cm³)</i>	2.39
<i>Densidad aparente (g/cm³)</i>	1.4
<i>Porosidad</i>	0.41
<i>Materia orgánica (%)</i>	5.87
<i>Conductividad eléctrica (μS/cm)</i>	1.19

El pH del suelo es adecuado para la experimentación de ambas técnicas, para el KMnO₄ el rango de pH es de 3.5 a 12 y para el H₂O₂ se recomienda pH neutro para reacciones modificadas de Fenton.

La materia orgánica en el suelo contaminado es alta y dificulta la aplicación de las técnicas ya que la materia orgánica adsorbe parte de los oxidantes y del surfactante.

La conductividad eléctrica indica que es un suelo ligeramente salino lo cual no afecta el uso de oxidantes y tampoco el del surfactante.

6.1.2. Granulometría

Los resultados de granulometría de cada punto de muestreo se presentan a continuación en la Tabla 9. Las curvas granulométricas de cada perfil están en el Anexo 3.

TABLA 9. CLASIFICACIÓN DEL SUELO DE DOS PUNTOS DE MUESTREO.

Perfil A						
<i>Granulometría</i>	0.5 m	1 m	1.5 m	2 m	2.5 m	
<i>Grava (%)</i>	39.22	39.83	26.86	39.33	36.93	
<i>Arena (%)</i>	57.94	59.14	68.05	47.46	57.53	
<i>Arcilla (%)</i>	2.84	1.03	5.09	13.21	5.54	
<i>Cu</i>	18.9	19.84	13.93	IND	29.14	
<i>Cc</i>	1.98	1.86	2.65	IND	3.25	
<i>SUCS</i>	SW	SW	SW-SM	SM	SP-SM	

Perfil B							
<i>Granulometría</i>	0.5 m	1 m	1.5 m	2 m	2.5 m	3 m	3.5 m
<i>Grava</i>	44.65	34.22	30.8	12.64	29.89	0.41	4.33
<i>Arena</i>	50.3	60.6	62.44	71.3	56.56	81.55	67.6
<i>Arcilla</i>	5.05	5.18	6.76	16.05	13.55	18.05	28.07
<i>Cu</i>	17.26	19.78	25.05	IND	IND	IND	IND
<i>Cc</i>	1.89	2.39	3.59	IND	IND	IND	IND
<i>SUCS</i>	SW-SM	SW-SM	SP-SM	SM	SM con grava	SM	SM

Nota

IND: Indeterminado

Cu: Coeficiente de uniformidad

Cc: Coeficiente de curvatura

SP: Arena pobremente clasificada con grava

SW: Arena bien clasificada con grava

SP-SM: Arena pobremente clasificada con arcilla-limo con grava

SW-SM: Arena bien clasificada con arcilla-limo con grava

SM: Arena Limosa-Arcillosa

En el Perfil A el porcentaje entre gravas, arenas y arcillas es constante, no varía con la profundidad, pero en el perfil B la arcilla se incrementa a partir de los 2m y llega a 28% a 3.5 m. Predominan las arenas seguido por las gravas y es, en general, un suelo bien clasificado.

El suelo del Perfil B es más arcilloso. A 3.5 m de profundidad presenta 28% de arcillas. Aquí se observa que a medida que aumenta la profundidad la cantidad de gravas disminuye y aumenta la de arenas y arcillas.

La presencia de arcillas implica una dificultad para cualquier tipo de técnica ya que estas partículas finas tienden a adsorber a los contaminantes, a disminuir la permeabilidad, siendo así más difícil la remoción de hidrocarburos del suelo.

6.1.3. Concentración de hidrocarburos

Las concentraciones de hidrocarburos fracción media y pesada están por encima de los límites máximos establecidos en la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 como se muestra en la Tabla 10:

TABLA 10. CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS FRACCIÓN MEDIA Y PESADA EN EL SUELO COMPARADOS CON LA NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.

<i>Hidrocarburos</i>	Suelo contaminado	NOM-138 Límite permisible
<i>Fracción Media (HFM)</i>	26220.44 (mg/kg)	5000 (mg/kg)
<i>Fracción Pesada (HFP)</i>	9258.61 (mg/kg)	6000 (mg/kg)

Las concentraciones de los HAP se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11. CONCENTRACIÓN DE HAP EN EL SUELO COMPARADO CON LA NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012

<i>HAP [mg/kg]</i>	Concentración inicial	NOM-138 Límite permisible
<i>Benzo(a)antraceno</i>	127	10
<i>Benzo(a)pireno</i>	112	10
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	184	10
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	212	80
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	34	10
<i>Indeno(1,2,3,C-D)pireno</i>	107	10

Las concentraciones de los HAP son muy altas en el suelo y debido al peligro que representan para la salud humana es necesaria la remediación del suelo.

De acuerdo con la caracterización del suelo es posible intentar el uso de las técnicas de oxidación química y de lavado de suelo, aunque debe considerarse que las altas concentraciones y el porcentaje de arcillas, representan una dificultad importante.

6.2. Experimentación

6.2.1. Dosis de oxidantes

En el experimento previo a pequeña escala se realizaron dos muestreos, con una semana de diferencia entre cada uno. Se tomó como referencia la concentración inicial del suelo para obtener el porcentaje de remoción de hidrocarburos (Tabla 12).

TABLA 12. CONCENTRACIÓN Y REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS FRACCIÓN PESADA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PERMANGANATO DE POTASIO.

Permanganato de potasio			
<i>Primer muestreo</i>	KMnO4 [g]	HFP [mg/kg]	% removido
M1	0.1	2671	37.87
M2	0.3	2044	52.45
M3	0.4	2260	47.43
M4	0.5	2317	46.11
M1 (D)	0.1	2573	40.16
M2 (D)	0.3	1841	57.18
M3 (D)	0.4	2114	50.84
M4 (D)	0.5	2259	47.46
<i>Segundo muestreo</i>	KMnO4 [g]	HFP [mg/kg]	% removido
M1	0.1	2272	47.16
M2	0.3	1258	70.75
M3	0.4	1201	72.08
M4	0.5	1426	66.84
M1 (D)	0.1	1242	71.10
M2 (D)	0.3	1281	70.20
M3 (D)	0.4	ND	ND
M4 (D)	0.5	1275	70.34

Nota:

D: Duplicado

ND: No Determinado

Concentración inicial en el suelo: 4299.46 [mg/kg]

En la Tabla 13 se presentan los resultados con el peróxido de hidrógeno.

TABLA 13. CONCENTRACIÓN Y REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS FRACCIÓN PESADA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.

Peróxido de Hidrógeno			
<i>Primer muestreo</i>	H ₂ O ₂ [ml]	HFP [mg/kg]	% removido
<i>M1PX</i>	5	2891	32.77
<i>M2PX</i>	10	2386	44.50
<i>M3PX</i>	15	2363	45.04
<i>M1PX (D)</i>	5	2636	38.69
<i>M2PX (D)</i>	10	2587	39.84
<i>M3PX (D)</i>	15	2591	39.73
<i>Segundo muestreo</i>	H ₂ O ₂ [ml]	HFP [mg/kg]	% removido
<i>M1PX</i>	5	1068	75.17
<i>M2PX</i>	10	2744	36.19
<i>M3PX</i>	15	1026	76.15
<i>M1PX (D)</i>	5	2283	46.91
<i>M2PX (D)</i>	10	2679	37.69
<i>M3PX (D)</i>	15	1010	76.50

Nota:

D: Duplicado

Concentración inicial en el suelo: 4299.46 [mg/kg]

Para determinar que concentración de permanganato de potasio se utilizaría en los experimentos posteriores se tomó en cuenta el porcentaje de remoción de hidrocarburos, la persistencia y el efecto del pH en el suelo.

Los resultados de pH y Eh del suelo se muestran en la tabla 14.

TABLA 14. PH Y EH DEL SUELO DESPUÉS DE LA APLICACIÓN DE LOS OXIDANTES.

Muestra	pH	Eh
<i>M1</i>	7.03	602
<i>M2</i>	7.10	651
<i>M3</i>	7.08	659
<i>M4</i>	7.13	666
<i>M1PX</i>	7.08	249
<i>M2PX</i>	7.09	277
<i>M3PX</i>	6.58	286

Los resultados indican que a mayor concentración de permanganato de potasio en la solución éste permanece por más tiempo en el suelo sin oxidarse, y también se notó que con dos concentraciones altas (M3 y M4) se forma una capa de apariencia cristalina debido

a la precipitación del permanganato de potasio. En la figura 6 se observan las muestras con las concentraciones más baja y la más alta.



A)



B)

Figura 6. Imagen del inciso A) representa la muestra M1 (concentración más baja) con un sobrenadante transparente después de un día de haber vertido el oxidante y la imagen B) muestra la concentración más alta del permanganato igual aun día de haber vertido el oxidante y con un sobrenadante color morado.

En la literatura consultada se menciona que un subproducto de la oxidación del KMnO_4 es el $\text{MnO}_2(\text{s})$, lo cual puede confirmarse de manera visual por una coloración marrón del suelo. En las muestras M1 y M3 se pudo observar esta coloración.

La reacción entre el peróxido de hidrógeno y el suelo contaminado fue muy violenta y generó mucho calor y vapor, la figura 7 muestra esta reacción, que además fue inmediata y rápida.



Figura 7. Reacción del H_2O_2 con el suelo contaminado.

Con base en los resultados se decidió usar la concentración de la muestra M2 para los siguientes experimentos. Esto porque la remoción de hidrocarburos con M2 fue la más alta, no se produjo precipitación de permanganato de potasio.

En cuanto al peróxido de hidrógeno se decidió que se trabajaría con la dosis más baja (M1PX) en los experimentos posteriores ya que no se observó un cambio significativo en la remoción de hidrocarburos al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno.

6.2.2. Experimento 1: zanjas

En este experimento hubo un solo muestreo y se analizaron hidrocarburos fracción media y pesada en el suelo contaminado. A continuación, se muestran los porcentajes de remoción en la tabla 15.

TABLA 15. REMOCIÓN DE HFM E HFP EN EXPERIMENTO 1.

<i>Inicial</i>	Base seca [mg/kg]	
<i>HFP</i>	9258.61	
<i>HFM</i>	26220.44	
<i>HFM</i>		
<i>Oxidante</i>	C final [mg/kg]	% removido
<i>Permanganato</i>	25232	3.77
<i>Peróxido</i>	20538	21.67
<i>HFP</i>		
<i>Oxidante</i>	C final [mg/kg]	% removido
<i>Permanganato</i>	7294	21.22
<i>Peróxido</i>	10189	-10.05
<i>Nota:</i> <i>C final: concentración final</i>		

La remoción de hidrocarburos fracción media fue más alta con el H₂O₂ que con el permanganato, aunque no es una remoción alta si se puede decir que el peróxido de hidrógeno es capaz de degradar la fracción media más que el permanganato de potasio. La fracción pesada fue mejor degradada por el permanganato que por el peróxido.

En la figura 6.3 se muestra cómo el permanganato de potasio se dispersó por toda la charola sin llegar a inundar el suelo, mientras que en el peróxido de hidrógeno se quedó

únicamente en la zona donde fue añadido sin esparcirse en toda la charola como lo hizo el permanganato.

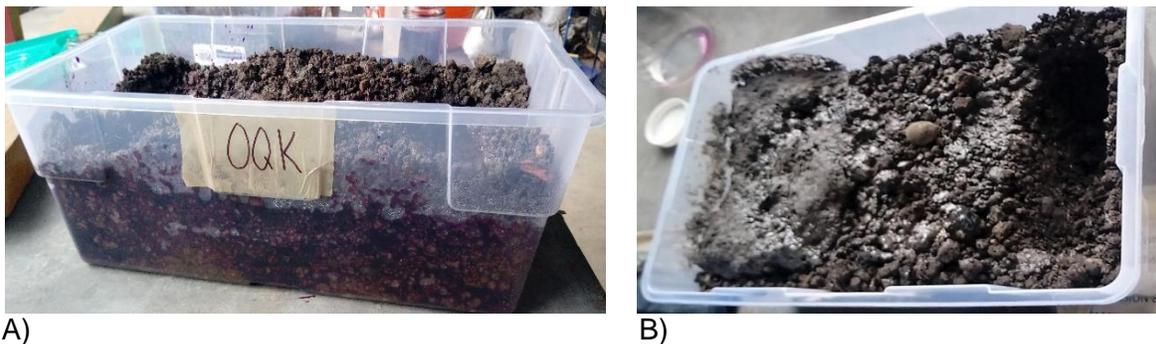


Figura 8. Charolas del experimento 2 después de agregar los oxidantes. A) charola donde se usó permanganato de potasio. B) charola donde se usó peróxido de hidrógeno.

Gracias a este experimento se pudo observar el radio de influencia de los oxidantes en el suelo. El permanganato de potasio fue el oxidante que recorrió mayor distancia mientras que el peróxido de hidrógeno quedó prácticamente en la zona de aplicación. En el experimento 2 se probó una forma diferente de aplicación de los oxidantes.

6.2.3. Experimento 2: mangueras

En este experimento se decidió utilizar mangueras enterradas en el suelo para simular una remediación *in situ* de la oxidación química. Como se mostró en el capítulo anterior el sistema simula pozos horizontales para introducir el agente oxidante al suelo que fue compactado para representar la situación real del sitio. La siguiente tabla 16 muestra los resultados obtenidos.

TABLA 16. RESULTADOS DEL PRIMER MUESTREO.

<i>HFM</i>		
<i>Oxidante</i>	C final [mg/kg]	% removido
<i>Permanganato</i>	16734	36.18
<i>Peróxido</i>	10894	58.45
<i>HFP</i>		
<i>Oxidante</i>	C final [mg/kg]	% removido
<i>Permanganato</i>	11056	-19.42
<i>Peróxido</i>	10147	-9.59

En este primer muestreo ambos oxidantes fueron buenos para degradar HFM en especial el peróxido de hidrógeno que alcanzó un porcentaje de remoción de 58%, aun mejor que en el experimento anterior.

Para los HFP no hubo remoción con ningún oxidante. Esto puede deberse a la dificultad de oxidar cadenas más largas de carbono.

A continuación, se presentan los resultados del segundo muestreo en la Tabla 17.

TABLA 17. RESULTADOS DEL SEGUNDO MUESTREO.

<i>HFM</i>		
<i>Oxidante</i>	C final [mg/kg]	% removido
<i>Permanganato</i>	8378	68.05
<i>Peróxido</i>	15434	41.14
<i>HFP</i>		
<i>Oxidante</i>	C final [mg/kg]	% removido
<i>Permanganato</i>	9185	0.79
<i>Peróxido</i>	12104	-30.73

Aquí se puede ver una mejoría en la remoción de HFM con el permanganato de potasio incluso más alta que con el peróxido de hidrógeno que había mostrado mejores resultados en el primer muestreo, de hecho, la concentración final de HFM aumenta en la charola donde se usó peróxido de hidrógeno en este segundo muestreo.

Para los HFP los resultados tienen la misma tendencia que en el primer muestreo, en la charola con H₂O₂ la concentración de estos hidrocarburos aumentó mientras que con el permanganato hubo una muy ligera remoción.

En la charola donde se usó KMnO₄ como agente oxidante se observó que éste tiñe de color morado al suelo al momento que se vierte y cuando se termina la reacción de oxidación el suelo toma una coloración café, también se observó que al quedar estancada la solución de permanganato este puede precipitarse sobre el suelo dejando una capa cristalina; como lo ocurrido en las muestras M3 y M4 donde hay altas concentraciones de permanganato sin reaccionar. La coloración café en el suelo es debido a la producción de MnO₂ (s), un subproducto de la oxidación de KMnO₄.

Como en los experimentos anteriores, la reacción del peróxido de hidrógeno con el suelo contaminado resulta ser intensa generando calor y vapor. Ésta propiedad de la reacción favoreció a que el oxidante se abriera paso a través del suelo y se distribuyera más uniformemente a pesar de que éste estuviera compactado, lo cual no pasó con el permanganato de potasio el cual le fue difícil circular por el suelo y por lo tanto se estancó gran parte de la solución en la superficie.

Además de analizar los HFM e HFP también se analizaron los HAP. En la tabla 18 se presentan los resultados obtenidos por el permanganato de potasio y en la tabla 19 por el peróxido de hidrógeno.

TABLA 18. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL EXPERIMENTO 2 DE HAP POR EL $KMNO_4$

<i>HAP [mg/kg]</i>	Permanganato de potasio			% Remoción 1° muestreo	% Remoción 2° muestreo
	C inicial	Primer muestreo	Segundo muestreo		
<i>Benzo(a)antraceno</i>	126.81	145	180	-14.34	-41.94
<i>Benzo(a)pireno</i>	111.64	147	260	-31.67	-132.89
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	183.63	248	391	-35.05	-112.93
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	211.53	96	172	54.62	18.69
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	34.07	42	175	-23.28	-413.65
<i>Indeno(1,2,3,C-D)pireno</i>	106.51	132	82	-23.93	23.01

TABLA 19. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL EXPERIMENTO 2 DE HAP POR EL H_2O_2 .

<i>HAP [mg/kg]</i>	Peróxido de hidrógeno			% Remoción 1° muestreo	% Remoción 2° muestreo
	C inicial	Primer muestreo	Segundo muestreo		
<i>Benzo(a)antraceno</i>	126.81	207	69	-63.24	45.35
<i>Benzo(a)pireno</i>	111.64	158	105	-41.53	5.95
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	183.63	387	170	-110.75	7.42
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	211.53	118	72	44.22	65.96
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	34.07	62	ND	-82.86	100.00
<i>Indeno(1,2,3,C-D)pireno</i>	106.51	31	52	70.61	51.65

Nota:

ND: No detectado

En ambos oxidantes se observa una variabilidad en la remoción de los HAP ya que existe un aumento en las concentraciones de los hidrocarburos, solamente en el segundo muestreo del peróxido de hidrógeno se observan resultados positivos en la remoción.

Con el permanganato de potasio solo hubo remoción de dos HAP, el benzo(k)fluoranteno con una remoción máxima de 54% en el primer muestreo y de casi 19% en el segundo muestreo, y el Indeno (1,2,3, C-D) pireno que disminuyó en un 23% en el segundo muestreo.

El Dibenzo (a, h) antraceno se reporta como No Detectado por lo que sus concentraciones en el suelo utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante fueron tan bajas que no se pudo detectar su presencia en el suelo. Tan solo el Benzo(k)fluoranteno presenta una tendencia de disminuir en el suelo, tanto en el primer muestreo con un 44% de remoción y 66% en el segundo muestreo. El Indeno (1,2,3, C-D) pireno también se remueve del suelo con un 70% en el primer muestreo.

En la tabla 20 se muestran los resultados de concentración de Fe total en el suelo antes y después de su tratamiento con H₂O₂.

TABLA 20. CONCENTRACIÓN DE FE TOTAL EN DOS MUESTRAS DE SUELO.

Muestra	Contenido %
<i>Suelo sin tratar</i>	1.96
<i>Suelo tratado con H₂O₂</i>	2.71

Los resultados muestran un incremento de Fe en el suelo después del tratamiento con H₂O₂. Este incremento es atribuido a que al reaccionar el peróxido con las partículas de pirita (FeS₂) para llevar a cabo una reacción tipo Fenton, presentes en el carbón mineral de la zona de estudio, se libera Fe incrementando así su concentración en el suelo. Otra razón del incremento del Fe es que algunos componentes del suelo como la materia orgánica adsorben el Fe y al ser “destruida” por el peróxido de hidrógeno se libera Fe al suelo.

Por los resultados favorables en el segundo muestreo de HAP utilizando H₂O₂ como oxidante se decide hacer un segundo experimento únicamente con H₂O₂. En la tabla 21 se presentan los resultados de remoción de HAP de este experimento.

TABLA 21. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL EXPERIMENTO 2 DE HAP POR EL H₂O₂

<i>HAP [mg/kg]</i>	Peróxido de hidrógeno segundo experimento			% Remoción 1° muestreo	% Remoción 2° muestreo
	C inicial	Primer muestreo	Segundo muestreo		
<i>Benzo(a)antraceno</i>	126.81	172	133	-35.64	-4.88
<i>Benzo(a)pireno</i>	111.64	95	71	14.91	36.40
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	183.63	197	147	-7.28	19.95
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	211.53	65	40	69.27	81.09
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	34.07	22	16	35.43	53.04
<i>Indeno(1,2,3,C-D)pireno</i>	106.51	17	13	84.04	87.79

En este segundo experimento con peróxido de hidrógeno hay mayor remoción de HAP tanto en el primer como en el segundo muestreo. Tan solo el Benzo(a)antraceno no muestra resultados positivos constantes como los demás tipos de HAP que muestran remociones de entre el 19 al 88%.

La materia orgánica tiene la característica de adsorber a los contaminantes los cuales son liberados al ser oxidada la materia orgánica, eso explicaría la variabilidad en la remoción de los hidrocarburos en el suelo.

Los resultados de HAP de este segundo experimento con H₂O₂ es bueno para la remoción de este tipo de hidrocarburos.

En este experimento se pudo notar que una segunda aplicación del oxidante mejora la remoción de los hidrocarburos y que, además, la forma en que se decida distribuir el oxidante debe permitir que éstos lleguen y estén en contacto con todo el suelo. Por eso se decidió hacer un experimento en el cual todo el suelo a tratar está en contacto en todo momento con el oxidante.

6.2.4. Experimento 3: inundación

Para observar mejor cómo se comporta el oxidante en el suelo contaminado se realizó este experimento para observar cómo reaccionaba el suelo cuando estuviera saturado de oxidante, como si se tratara de una piscina.

En la tabla 22 se presentan los resultados de remoción obtenidos.

TABLA 22. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL PRIMER MUESTREO.

HFM		
<i>Oxidante</i>	C final	% removido
<i>Peróxido</i>	14597	44.33
<i>Permanganato</i>	12455	52.50
HFP		
<i>Oxidante</i>	C final	% removido
<i>Peróxido</i>	3427	62.98
<i>Permanganato</i>	1498	83.82

Hay buenos resultados de remoción de HFM con ambos oxidantes en este primer muestreo, para el permanganato de potasio existe una remoción de 52%, una de las mayores remociones que se registraron en los experimentos realizados. El peróxido de hidrógeno también registra una buena remoción, la segunda más alta de todos los experimentos.

Para los HFP se han tenido los mejores resultados de todos los experimentos, por primera vez se llegaron a concentraciones por debajo de los límites establecidos por la NOM-138. El permanganato fue el de mayor remoción con 83%, mientras que para el peróxido se obtuvo 62% de remoción con una sola aplicación de los oxidantes.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del segundo muestreo en la Tabla 23.

TABLA 23. RESULTADOS DE REMOCIÓN EN EL SEGUNDO MUESTREO.

HFM		
<i>Oxidante</i>	C final	% removido
<i>Peróxido</i>	11378	56.61
<i>Permanganato</i>	9588	63.43
HFP		
<i>Oxidante</i>	C final	% removido
<i>Peróxido</i>	11572	-24.99
<i>Permanganato</i>	9589	-3.57

En el segundo muestreo se observa un incremento en la remoción de HFM con ambos oxidantes, siendo el permanganato el que tiene mejor remoción en esta fracción de hidrocarburos con un 63% y el peróxido tuvo una remoción de 56%, aunque con ninguno de los oxidantes se llegó a los límites permisibles de la NOM-138 es uno de los resultados que más se aproximan a esos límites.

Después de haber presentado los mejores resultados de remoción en el primer muestreo para los HFP en este segundo muestreo la concentración de esta fracción de hidrocarburos no siguió la tendencia de bajar.

Siegrist, Crimi, & Simpkin, 2011, consideran que un efecto rebote es común en esta técnica de remediación y que no siempre indica que la tecnología no sirva en el suelo, sino que ayudaría a entender mejor el comportamiento del suelo, una razón por la que puede existir un aumento en las concentraciones de los hidrocarburos es que se tratan de contaminantes que estuvieron adsorbidos y se han liberado después de la aplicación.

Este experimento resultaría complicado en su aplicación en una escala más grande, pero ha servido para comprender una situación más ideal en la cual el suelo está en contacto con el oxidante.

6.2.5. Experimento 4: lavado de suelo

En el experimento de lavado se trabajó con el surfactante Tween 80.

No fue necesario hacer un experimento para saber la dosis que se utilizaría del surfactante ya que se decidió trabajar con una concentración superior a la CCM (concentración crítica micelar). La concentración utilizada fue de 10 g de Tween 80 por un litro de agua, los resultados se muestran en la Tabla 24.

TABLA 24. RESULTADOS DE REMOCIÓN DE TWEEN 80.

1° muestreo		
<i>HFM</i>	C final	% removido
<i>Tween 80</i>	24702	5.79
<i>HFP</i>	C final	% removido
<i>Tween 80</i>	1291	86.05
2° muestreo		
<i>HFM</i>	C final	% removido
<i>Tween 80</i>	9076	65.39
<i>HFP</i>	C final	% removido
<i>Tween 80</i>	5594	39.58

En el primer muestreo del lavado de suelo se observa una disminución de los HFM en un 5%, mientras que para los HFP la remoción fue de 86%, muy cercano a la remoción que se alcanzó con el permanganato en el experimento 3.

Para el segundo muestreo los resultados vuelven a ser positivos, para los HFM la remoción aumentó a 65%, siendo este el mejor resultado obtenido en un segundo muestreo para esta fracción de hidrocarburos. Aunque en los HFP únicamente hubo una remoción de 39%, se muestra el mejor resultado en un segundo muestreo para la fracción pesada.

Además de tener las concentraciones de los HFM y de HFP, se realizó un muestreo para HAP los cuales se presentan en la tabla 25.

TABLA 25. RESULTADOS DE REMOCIÓN DE HAP CON TWEEN 80.

<i>HAP [mg/kg]</i>	Lavado de suelos Tween 80		Remoción primer muestreo %
	C inicial	Primer muestreo	
<i>Benzo(a)antraceno</i>	126.81	267	-110.55
<i>Benzo(a)pireno</i>	111.64	99	11.32
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	183.63	508	-176.64
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	211.53	176	16.80
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	34.07	118	-246.35
<i>Indeno(1,2,3,C-D)pireno</i>	106.51	285	-167.58

Los dos HAP que tuvieron remoción con Tween 80 fueron el Benzo(a)pireno y el Benzo(k)fluoranteno.

Al igual que en experimentos anteriores hay variabilidad en los resultados, a pesar de eso, la técnica de lavado de suelos es una opción para la remediación del suelo pues presenta buenos resultados para los HFM e HFP, además existen factores que influyen en la remoción como el tiempo de tratamiento, el modo y la velocidad en la que se mezcla el suelo con el surfactante y la relación líquido/sólido.

Este experimento también sirvió para observar el cambio de solubilidad de los contaminantes en este pasivo ambiental con la ayuda de un surfactante.

Capítulo 7 Conclusiones y recomendaciones

7.1. Conclusiones

- La oxidación química es más efectiva para la remoción de HFM (68%) con el permanganato de potasio.
- El lavado de suelos resultó más eficiente en la remoción de HFP (86%) que la oxidación química.
- En el segundo experimento con H_2O_2 se obtuvo una mejor remoción de HAP debido a un mayor contacto entre el oxidante y el suelo.
- Los factores que influyen en la oxidación química son: la forma en que debe agregarse el oxidante, cuántas veces debe agregarse el oxidante al suelo y la dosis del oxidante.
- La persistencia del permanganato de potasio en el suelo es mayor cuando aumenta su concentración, pero eso no implica que haya mayor remoción de hidrocarburos.
- La oxidación química y el lavado de suelos no alteran significativamente el pH del suelo.
- A pesar del contenido de arcillas y materia orgánica en el suelo, existe remoción de hidrocarburos con ambas técnicas.
- La mezcla del suelo con los oxidantes es importante en la remoción de HFP.
- La variabilidad en los resultados de remoción de hidrocarburos, se debe a diversos factores como: la heterogeneidad del suelo, la presencia de materia orgánica y de arcillas.
- Las condiciones de pH y Eh del suelo indican que la especie predominante de Fe es el Fe^{2+} .
- El Fe como impureza del peróxido de hidrógeno (<0.5 ppm) no influye en la concentración final de dicho elemento pues las dosis usadas son bajas para contribuir al aumento de Fe.
- Se comprobó que a pH neutro del suelo existe remoción de hidrocarburos utilizando H_2O_2 como agente oxidante con el Fe presente de forma natural en el suelo.
- Se requiere analizar el agua remanente después de lavar el suelo para definir si es necesario su tratamiento de acuerdo a la normatividad.
- El movimiento mecánico (mezclado) resultó ser un factor que influye en la remoción en ambas técnicas.

- Al igual que los hidrocarburos, los surfactantes contienen cadenas de C en su estructura lo que pudo haber interferido en el análisis de las concentraciones finales de los hidrocarburos.

7.2. Recomendaciones

- Agregar entre 3 y 4 veces los agentes oxidantes para determinar la opción con los mejores resultados de remoción.
- Para controlar la reacción del H_2O_2 con el suelo se propone agregar dicho oxidante gradualmente.
- Probar la combinación de las técnicas de oxidación química y lavado de suelos.
- Para el lavado de suelo se propone realizar experimentos variando factores como: la forma en la que se agita el suelo con la solución del surfactante, la velocidad de dicha agitación, aumentar el tiempo de tratamiento y determinar diferentes relaciones líquido-sólido.
- Experimentar la combinación de la oxidación química con la biorremediación.
- Experimentar la combinación del lavado de suelo con la biorremediación.
- Realizar un experimento a escala piloto con oxidación química para observar el comportamiento del suelo a una escala mayor y en condiciones reales.

Bibliografía

- Chen, T., Delgado, A., Yavuz, B., Maldonado, J., Zuo, Y., Kamath, R., . . . Rittmann, B. (2017). Interpreting Interactions between Ozone and Residual Petroleum Hydrocarbons in Soil. *Environmental Science & Technology*, 506-513.
- Gardner, K., Hadnagy, E., Smith, B., O'Shaughnessy, K., Fimmen, R., Nair, D., & Rectanus, H. (2015). *GUIDANCE DOCUMENT: ASSESSING THE POTENTIAL FOR METALS MOBILIZATION DURING THE APPLICATION OF IN SITU CHEMICAL OXIDATION TECHNOLOGIES*. SERDP Project Number.
- Huling, S., & Pivetz, B. (2006). In-Situ Chemical Oxidation. *Engineering Issue*.
- Paria, S. (2008). Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, 24–58.
- Siegrist, R., Urynowicz, M., Crimi, M., & Lowe, K. (2002). Genesis and Effects of Particles Produced during In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING*, 1068-1079.
- Watts, R., M.ASCE, & Teel, A. (2005). Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations–CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. *J. Environ. Eng.*, 612-622.
- Wu, H., Sun, L., Wang, H., & Wang, X. (2016). Persulfate Oxidation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Pol. J. Environ. Stud.*, 851-857.
- Absolute Ozone®. (Mayo de 2018). Obtenido de Ozone soil remediation sanitation: <http://www.absoluteozone.com/ozone-generator-soil-remediation.html>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 557-572.
- Befkadu, A., & Chen, Q. (2018). Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review. *Pedosphere*, 383–410.
- Ceulemans, P., & Labeeuw, V. (2013). *Code of good practice: In- situ chemical oxidation*.
- Chen, T. (Agosto de 2018). Applying Ozone to Accelerate Remediation of Petroleum-Contaminated Soils. US: ARIZONA STATE UNIVERSITY.
- Chen, T., Delgado, A., Yavuz, B., Proctor, A., Maldonado, J., Zuo, Y., . . . Rittmann, B. (2016). Ozone enhances biodegradability of heavy hydrocarbons in soil. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1-11.
- Chen, T., Delgado, A., Yavuz, B., Maldonado, J., Zuo, Y., Kamath, R., . . . Rittmann, B. (2017). Interpreting Interactions between Ozone and Residual Petroleum Hydrocarbons in Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 506-513.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C., & Liu, Y. (2017). Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the

- remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 98–113.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C., & Liu, Y. (2017). Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 98–113.
- Chia-Hsien, Y., Ku-Fan, C., Chih-Ming, K., Liang, S.-H., & Chen, T.-Y. (2011). Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of Hazardous Materials*, 2097–2102.
- Deshpande, S., Shiau, B., Sabatini, D., & Harwell, J. (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research*, 351-360.
- Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). (2010). *In Situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Groundwater. Frequently Asked Questions*.
- Ferrarese, E., Andreottola, G., & Oprea, I. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 128–139.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (15 de 11 de 2007). Obtenido de Tecnologías de remediación:
<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/372/tecnolog.html>
- ITRC Interstate Technology & Regulatory Council. (Enero de 2005). *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*. Obtenido de <http://www.itrcweb.org>.
- Lau, E., Gan, S., Ng, H., & Poh, P. (2014). Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. *Environmental Pollution*, 640-649.
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., & Simonnot, M.-O. (2013). Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1261-1268.
- Lin Yap, C., Gan, S., & Kiat Ng, H. (2011). Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 1414-1430.
- López Rosas, H., & Tolome Romero, J. (2009). *Medición del potencial redox del suelo y construcción de electrodos de platino*.
- Madadian, E., Gitipour, S., Amiri, L., Alimohammadi, M., & Saatloo, J. (2014). The Application of Soil Washing for Treatment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil: A Case Study in a Petrochemical Complex. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 107-113.
- Mao, X., Jiang, R., Xiaoa, W., & Yub, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 419-435.

- Mohamed, A. M. (1998). *Geoenvironmental Engineering*. Elsevier.
- Nelson, C., & Brown, R. (1994). Adapting ozonation for soil and groundwater cleanup. *Chemical Engineering*, 18-25.
- Peng, S., Wu, W., & Chen, J. (2011). Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere*, 1173–1177.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales . (2018). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México 2018*. Ciudad de México.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2018). *PROGRAMA NACIONAL DE REMEDIACIÓN DE SITIOS CONTAMINADOS*. Ciudad de México.
- SEMARNAT. (2018). *Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados (PNRSC)*. Obtenido de gov.mx:
<https://www.gob.mx/semarnat/documentos/programa-nacional-de-remediacion-de-sitios-contaminados>
- Siegrist, R., Crimi, M., & Simpkin, T. (2011). *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. USA: Springer.
- Suer, A. (1995). *Soil Washing Technology Evaluation*. US.
- The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team. (Enero de 2005). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. 2.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R., & Bjerg, P. (2011). In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 55-91.
- US EPA. (Abril de 1999). Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual. US.
- US EPA. (2018). *United States Environmental Protection Agency. Superfund*. Obtenido de <https://www.epa.gov/superfund/superfund-cercla-overview>
- USEPA United States Environmental Protection Agency. (2017). *How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites. A Guide For Corrective Action Plan Reviewers*.



CERTIFICADO DE ANÁLISIS

PRODUCTO:	PERÓXIDO DE HIDRÓGENO, 30 %		
CALIDAD:	PURIFICADO	FÓRMULA:	H ₂ O ₂
No. DE ESPECIFICACIÓN:	5600	FECHA DE LIBERACIÓN :	FEB/01/2018
No. DE LOTE :	803343		

PRUEBA	ESPECIFICACIÓN	VALOR DEL LOTE
Contenido (H ₂ O ₂)	29.0 - 32.0 %	30.2 %
Residuos después de evaporación	Máx. 0.08 %	0.002 %
Cloruro (Cl)	Máx. 3 ppm	<3 ppm
Sulfato (SO ₄)	Máx. 5 ppm	<5 ppm
Metales pesados (como Pb)	Máx. 1 ppm	<1 ppm
Hierro (Fe)	Máx. 0.5 ppm	<0.5 ppm
Color (APHA)	Máx. 15	<15
Nitrato (NO ₃)	Máx. 0.04 %	<0.04%
Ácido titulable	Máx. 0.002 meq/g	<0.002 meq/g
Fosfato (PO ₄)	Máx. 0.04 %	<0.04%
Amonio (NH ₄)	Máx. 0.002 %	<0.002%

Ferromont

COMENTARIOS

APROBADO

Responsable de Control de Calidad: L.Q.I. Héctor Patiño Zúñiga

Si necesita mas detalles, por favor póngase en contacto con la empresa o con nuestro distribuidor local.



CERTIFICADO DE ANÁLISIS

PRODUCTO :	PERMANGANATO DE POTASIO		
CALIDAD :	ACS	FÓRMULA :	KMnO₄
No. DE ESPECIFICACIÓN:	5584	FECHA DE LIBERACIÓN:	FEB/19/2018
No. DE LOTE:	806469		

PRUEBA	ESPECIFICACIÓN	VALOR DEL LOTE
Contenido (KMnO ₄)	Mín. 99.0 %	99.6 %
Materia Insoluble	Máx. 0.2 %	<0.2 %
Cloruro y clorato (como Cl)	Máx. 0.005 %	<0.005 %
Sulfato (SO ₄)	Máx. 0.02 %	<0.02 %
Aspecto	Cristales	Cristales

Fermont

COMENTARIOS

Coordinador de Calidad: QFB Irma Belmares

Si necesita más detalles, por favor póngase en contacto con la empresa o con nuestro distribuidor local.