

133
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO
Y CONTROL DE LOS ACUIFEROS CONTAMINADOS
POR HIDROCARBUROS ALIFATICOS
HALOGENADOS"**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
Que para Obtener el Titulo de:
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a :
ALEJANDRO ROLDAN ESCOBEDO

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CGN
FALLA LE OR.GEN



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 está 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.

INDICE

CAPITULO I	1
I. INTRODUCCION	1
I.1 OBJETIVOS	4
CAPITULO II	5
II. GENERALIDADES	5
II.1 HIDROGEOLOGIA GENERAL DE LA CUENCA DE MEXICO	5
II.2 LOCALIZACION ACTUAL DE ALGUNAS FUENTES POTENCIALES DE CONTAMINACION	6
CAPITULO III	13
III. PROCESOS QUE INFLUYEN EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES EN EL SUELO	13
III.1 SORCION	17
<i>III.1.1 Equilibrio de Adsorción e Isotermas de Adsorción</i>	18
III.2 ADVECCION	22
III.3 DISPERSION-DIFUSION	23
III.4 VOLATILIZACION	24
III.5 PRECIPITACION Y OXIDO-REDUCCION	25
III.6 HIDROLISIS	26
III.7 DEGRADACION	26

CAPITULO IV		32
IV.	CARACTERISTICAS DE LOS CONTAMINANTES	32
IV.1	LIXIVIADOS	32
IV.2	CONTAMINANTES QUIMICOS	33
IV.3	HIDROCARBUROS ALIFATICOS HALOGENADOS	35
	IV.3.1 <i>Tetracloroetileno</i>	35
	IV.3.2 <i>Tricloroetileno</i>	36

CAPITULO V		43
V.	MODELOS MATEMATICOS DESARROLLADOS	43
V.1	MODELOS MATEMATICOS Y SU IMPORTANCIA	43
V.2	ECUACION DE CONVECCION-DISPERSION (CDE)	44
V.3	MODELO DE TRANSPORTE CON FRACCIONES DE AGUA MOVIL-INMOVIL	46
V.4	MODELO DE DIFUSION SUPERFICIAL Y POROSO CON FLUJO DISPERSO (DFPSDM)	47
V.5	MODELO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA NO SATURADA	49
V.6	FACTOR DE RETARDO	51

CAPITULO VI		54
VI.	ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO Y CONTROL DE LOS ACUIFEROS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS ALIFATICOS HALOGENADOS	54
VI.1	EXTRACCION AL VACIO <i>IN-SITU</i>	54
VI.2	PAREDES DE REACCION PERMEABLES	60

VI.3	PROCESO DE SOLIDIFICACION/ESTABILIZACION <i>IN-SITU</i>	62
VI.4	APLICACION DE SURFACTANTES PARA LA REMOCION DE CONTAMINANTES ORGANICOS DE ACUIFEROS	64
VI.5	TRATAMIENTO MICROBIOLOGICO	68

CAPITULO VII	73
---------------------	-----------

VII.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73.
-------------	---------------------------------------	------------

BIBLIOGRAFIA	75
---------------------	-----------

CAPITULO I

INTRODUCCION

En el Valle de México viven alrededor de 20 millones de habitantes. De ellos residen en el Distrito Federal 8.3 millones, más la población flotante que entra y sale diariamente de esta entidad.

Para atender los requerimientos de agua potable, se suministra un caudal medio anual de 58 m³/s, con lo que se alcanza una cobertura mediante tomas domiciliarias del 97% en el Distrito Federal y 85% en los municipios conurbados del Estado de México. El resto de los habitantes se abastecen a través de carros cisterna.

Por lo que respecta al consumo, el 67% del caudal suministrado es destinado al uso doméstico, el 17% a las industrias y el 16% restante se emplea en los comercios y servicios. (Fig. 1.1).

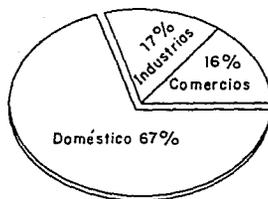


Fig. 1.1. Distribución de Usos del Agua en la Ciudad de México

El 81% del caudal suministrado proviene de fuentes subterráneas: 72% del acuífero del Valle de México y 9% del Lerma; en tanto que el 19% restante corresponde a fuentes superficiales,

básicamente de la cuenca del río Cutzamala (Fig 1.2) y (TABLA 1.1) (Ref. 1). Cabe mencionar, que la CNA maneja un caudal promedio de 64 m³/s proveniente de las siguientes fuentes:

44 m ³ /s	Subsuelo del Valle de México
7 m ³ /s	Sistema Lerma
12 m ³ /s	Sistema Cutzamala
1 m ³ /s	Aprovechamientos Superficiales.

También la DGCOH maneja un valor de 60 m³/s con caudal medio a la Cd. de México de 35.31 m³/s y el resto (24.69 m³/s) al Edo. de México. (Refs. 33 y 34)*.

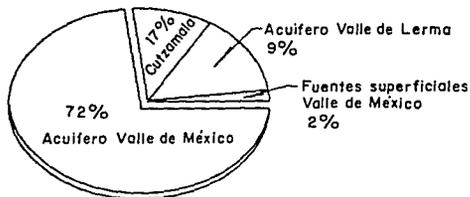


Fig. 1.2. Distribución de Agua Potable por Fuentes de Suministro en la Ciudad de México, 1990.

TABLA 1.1. DISTRIBUCION DE AGUA POTABLE POR FUENTES DE SUMINISTRO EN LA CIUDAD DE MEXICO, 1990.

ENTIDAD	VALLE DE MEXICO					EXTERNAS		TOTAL m ³ /s
	SUPERFICIALES		SUBTERRANEAS			LERMA m ³ /s	CUTZAMALA m ³ /s	
	PROPIA m ³ /s	GAVM m ³ /s	PROPIA m ³ /s	GAVM m ³ /s	POZO m ³ /s			
DDF	0.7	0.0	14.3	7.7	1.0	4.1	6.8	34.6
ESTADO DE MEXICO	0.0	0.5	9.5	6.4	2.5	1.0	3.1*	23.0
SUMA	0.7	0.5	23.8	14.1	3.5	5.1	9.9	57.6
	1.2		41.4			5.1	9.9	57.6

* Incluye 0.5 m³/s a TOLUCA.

Ref. 33 Comisión Nacional de Aguas del Valle de México. SRH. "Sistema Cutzamala", México, D.F., 1992.

Ref. 34 D.D.F., D.G.C.O.H., "Compendio DGCOH 1992", México, D.F., Noviembre, 1992.

Es necesario señalar que la extracción del agua del Valle de México, es superior al 100% con respecto a la recarga, esto ha provocado abatimientos de los niveles en algunos sitios hasta de 3 metros por año y la disminución paulatina de los caudales extraídos. Los hundimientos afectan el funcionamiento de la infraestructura hidráulica y provocan daños en las edificaciones, cuyo costo si bien es difícil de evaluar, no por ello deja de ser importante. Para el caso particular del drenaje, han obligado a la construcción de plantas de bombeo e infraestructura compleja y costosa para evacuar las aguas residuales y pluviales.

Además la sobreexplotación ha inducido la degradación de la calidad físico-química del agua en algunas zonas y en otras, sigue representando un riesgo potencial de contaminación con aguas residuales, cuyas consecuencias serían incalculables. (Ref. 2).

La generación de residuos urbanos e industriales, tanto líquidos como sólidos, es considerable ya que se trata de la ciudad más grande del mundo y de la concentración industrial más importante del país. Para el depósito final se han elegido sitios indiscriminadamente, sin considerar el impacto que los residuos líquidos (lixiviados) puedan tener en la calidad del agua subterránea. Desafortunadamente varios tiraderos se localizan en zonas de recarga natural del acuífero del Valle de México, con el consecuente riesgo de contaminarlo.

La contaminación de las aguas de superficie es muy visible y por ello es capaz de poner en movimiento acciones y remedios para evitarla, o por lo menos tratar de paliarla. No sucede lo mismo con las aguas subterráneas, que al no ser visibles y estar su explotación muy distribuida, la acción protectora o paliadora llega con frecuencia tarde, y ello en el supuesto de que llegue a producirse. Además cuando la contaminación se hace perceptible, usualmente ya ha alcanzado un importante desarrollo en extensión.

Los acuíferos, por la lenta circulación de sus aguas, la capacidad de adsorción del suelo y el tamaño de poros del suelo, pueden tratar mucho tiempo en mostrar la contaminación. Asimismo es posible que se tenga en los acuíferos un notable poder depurador frente a muchos agentes contaminantes, aunque este tiene un límite que varía mucho según sea el agente que se considere. Además, el gran volumen de agua que contienen los acuíferos hace que las contaminaciones locales no aparezcan hasta que se haya desplazado hacia captaciones en explotación, lo cual por lo general ocurre después de un tiempo largo.

Del mismo modo que un acuífero resiste la contaminación una vez que se ha producido y establecido, la regeneración suele ser extraordinariamente lenta, a veces de muchos años; si

es que puede lograrse por medios económicamente viables. Lógicamente, la persistencia y evolución depende del contaminante, pues mientras que unos son fácilmente degradables naturalmente, otros son altamente refractarios.

De lo anterior, se desprende la gran importancia que tiene la protección y el control de la contaminación del agua subterránea. Actualmente, y desde un punto de vista de planificación, control y tratamiento, es preciso conocer los posibles caminos a recorrer por los agentes de contaminación con base en las condiciones geológicas, hidráulicas y químicas y para ello la herramienta más adecuada es la simulación matemática, con modelos numéricos.

En el presente trabajo se aborda el tema de un proyecto de investigación consistente en estudiar las posibles alternativas para el tratamiento y control de contaminación de los acuíferos por hidrocarburos alifáticos halogenados.

Los objetivos primordiales a desarrollar en el presente trabajo son:

- a) Revisar los procesos de transformación y de transporte, de los compuestos alifáticos halogenados, a través del suelo.
- b) Proponer la aplicación de posibles alternativas de control y tratamiento de la contaminación de los acuíferos -que por medio de pozos de extracción- sirven para satisfacer las demandas de agua de la Ciudad de México.

CAPITULO II

GENERALIDADES

II.1 HIDROGEOLOGIA GENERAL DE LA CUENCA DE MEXICO

El Valle de México está ubicado en el borde sur de la Mesa Central con una extensión de 9,600 Km², su forma es semejante a la de una elipse, su eje mayor de Noreste a Sureste, mide unos 110 Km y su menor, de Este a Oeste, tiene una longitud de 80 Km. Completamente rodeado por montañas, las altitudes de su planicie central oscilan entre los 2,240 y 2,390 m.s.n.m., constituyéndose una cuenca cerrada, sin salidas naturales para los escurrimientos generados dentro de la misma; sin embargo, protegida de la acción directa de los huracanes.

El clima del Valle de México se clasifica como subtropical de altura, templado, semiseco y sin estación invernal bien definida. La temperatura media anual es de unos 15°C. En general las lluvias ocurren de mayo a octubre y la época de secas abarca el resto del año, siendo su precipitación media anual equivalente a una lámina de 700 mm la cual aumenta en el Valle del Noreste hacia el Suroeste alcanzando valores de 1,200 y 1,500 mm.

Las lluvias de verano, que son las más intensas, generalmente tienen su origen en fenómenos convectivos que producen tormentas intensas, concentradas espacialmente y de corta duración provocando los problemas de inundaciones que tradicionalmente se enfrentan y que recientemente tuvieron gran alivio con el Sistema de Drenaje Profundo. Las lluvias de invierno son más extensas, de mayor duración, y generalmente no provocan inundaciones importantes debido a su baja intensidad.

La distribución temporal de lluvias en el Valle de México es muy desfavorable desde el punto de vista de su aprovechamiento o control, ya que casi la totalidad de la precipitación de un año se concentra en un número muy reducido de tormentas. Así, durante una sola tormenta es posible que se precipite entre el 7% y el 10% de la lluvia anual; de este volumen, más del 50% se precipita en tan sólo 30 minutos, lo cual provoca grandes crecientes de difícil aprovechamiento. Aún así, a pesar del gran desaprovechamiento de los volúmenes de agua que corren superficialmente se logran infiltrar en el subsuelo importantes volúmenes que pasan a formar parte de la recarga natural de los acuíferos del Valle. (Ref. 3).

La geología de la Cuenca de México es bastante compleja, existe una gran variedad de eventos geológicos ocurridos en ella desde el Cretácico al Reciente. En la superficie de la Cuenca de México se pueden identificar, regionalmente 4 unidades hidrogeológicas principales, representadas por un acuitardo* en rocas volcánicas del Terciario, un acuífero regional en materiales piroclásticos y aluvión (formación Tarango) que representa el acuífero** principal de la Ciudad de México; un acuífero en rocas volcánicas fracturadas y por un acuitardo arcilloso en materiales lacustres (Fig 2.1), (Ref. 4).

II.2. LOCALIZACIÓN ACTUAL DE ALGUNAS FUENTES POTENCIALES DE CONTAMINACIÓN

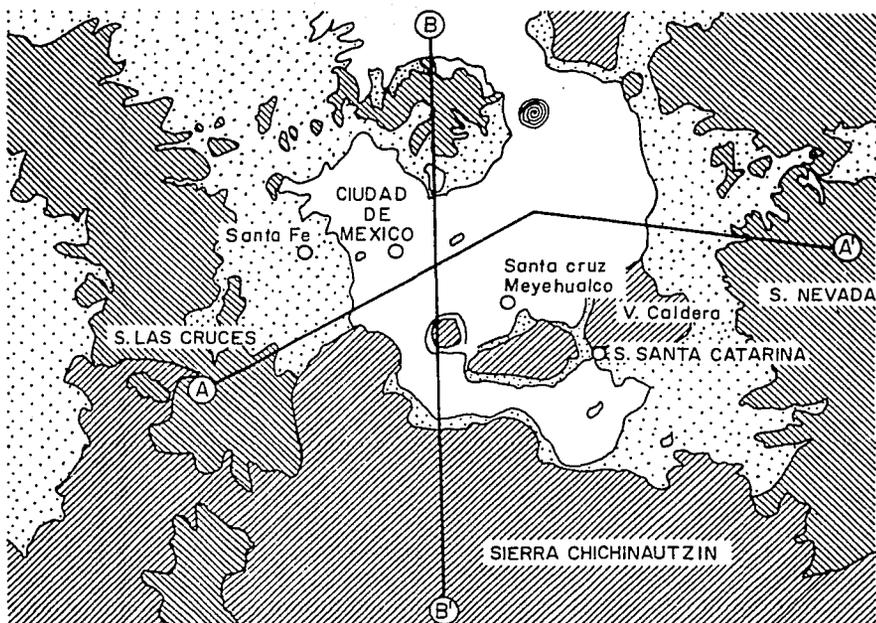
Las fuentes de contaminación del suelo y del acuífero se clasifican en: (Ref. 5)

- **Descarga de sustancias peligrosas**

- Percolación subsuperficial; fosas sépticas, cisternas
- Pozos de inyección
- Aplicación al terreno; riego por aspersión, lodos de desecho, descargas industriales al suelo, etc.

* **ACUITARDO:** Capas menos permeables en una secuencia estratigráfica, puede ser lo suficientemente permeable para transmitir agua en un estudio del Flujo Regional del agua subterránea, pero no lo suficientemente permeable para su explotación en pozos de producción. (Ref. 10)

** **ACUIFERO:** Unidad geológica permeable saturada que puede proporcionar cantidades significativas de agua, bajo gradientes hidráulicos ordinarios. (Ref. 10).



0 5 15 km

-  Acuitardo en rocas volcánicas fracturadas del terciario
-  Acuífero en materiales piroclásticos y aluvión
-  Acuífero en rocas volcánicas cuaternarias
-  Acuitardo en sedimentos lacustres
- Secciones Hidrogeológicas

Fig. 2.1. Distribución de Unidades Hidrogeológicas

- ***Almacenamiento, Tratamiento y/o disposición de sustancias***

- Rellenos sanitarios, con la consecuente infiltración de lixiviados
- Depósitos de desechos en pilas: contenedores, tanques de almacenamiento enterrados
- Depósitos de desechos; presas de jales
- Sitios de incineración
- Depósitos de desechos radiactivos; sitios de disposición de desechos de plantas nucleares.

- ***Fuentes diseñadas para retener sustancias durante su transporte o transmisión***

- Tuberías con desechos; transporte de desechos líquidos industriales, aguas residuales municipales
- Transporte de materiales: banda transportadora de desechos industriales

- ***Descarga de sustancias como consecuencia de otras actividades***

- Irrigación con agua tratada o cruda
- Aplicación de plaguicidas y fertilizantes
- Operaciones para alimentar ganado
- Escurrimiento urbano
- Percolación de contaminantes atmosféricos
- Infiltración en zonas minerales.

- ***Inducción de descargas a través de patrones de flujo alterados***

- Producción de pozos: de petróleo y de gas, geotérmicos, de monitoreo, y de exploración
- Excavaciones

- ***Fuentes naturales cuya descarga se incrementa por actividades humanas***

- Lixiviación del agua de escurrimientos naturales

- Intrusión salina.

Dentro de los desechos sólidos, su producción es muy variable y se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- 1) Residuos inertes, tales como tierras que no ofrecen peligrosidad
- 2) Residuos domésticos y comerciales (basuras) y escombros, que son contaminantes o potencialmente contaminantes.
- 3) Residuos industriales generales, con un elevado potencial contaminante, en especial, si contienen cenizas tóxicas, sustancias solubles y ciertos líquidos que los impregnan.

La basura generada está formada principalmente por sustancias orgánicas, algunas sales solubles y materiales inertes muy diversos. Las formas de eliminación de los desechos son:

- a) **Incineración:** Es muy costosa y no está suficientemente experimentada, en especial por el reducido poder calorífico de los desechos, la agresividad de los productos de combustión de los materiales plásticos, problemas de humos y disposición de las cenizas producidas.
- b) **Fabricación de Composta (abonos y fertilizantes):** Hay problemas por la baja calidad como abono y problemas en la separación de inertes y metales, así como de olores.
- c) **Rellenos Sanitarios:** Es el vertido controlado en excavaciones, estableciendo barreras impermeables para evitar la propagación de la contaminación que en ellos se origina, depositando la basura, compactándola o previamente triturándola, con capas alternadas de tierra.

Durante las pasadas décadas numerosos sitios donde se habían depositado diferentes sustancias tóxicas de origen urbano e industrial, incluyendo aquellas conocidas como de alto riesgo, están causando serios problemas de contaminación en los acuíferos de la Ciudad de México. En algunos de estos sitios, se han encontrado algunos productos químicos (orgánicos e inorgánicos) que tienen características cancerígenas y/o mutágenas lo cual constituye un gran riesgo a la salud humana.

El primer lugar destinado para la disposición de desechos sólidos, comenzó a funcionar a finales de 1948 y se conoce como tiradero de Santa Cruz Meyehualco. Después de 35 años de operación fue cerrado y se creó un parque para fines recreativos. Posteriormente, el depósito de basura se trasladó al Cerro de la Caldera, denominado Tiradero de Santa Catarina, que se encuentra localizado sobre materiales piroclásticos y funcionando actualmente. A partir de 1955 se formó un tiradero más en el poniente de la Ciudad de México llamado tiradero de Santa Fe, constituyéndose como el más grande existente en todo el D.F., localizado también sobre materiales piroclásticos de alta permeabilidad y que representan zonas de recarga al sistema del acuífero del Valle de México. Además de estos tiraderos, existen otros de menor tamaño, aunque de igual importancia, algunos de los cuales han sido sepultados, destacando los localizados en: San Lorenzo Tezconco, Tláhuac, Milpa Alta y Tlalpan. (Ref. 4).

Cabe recordar que ninguno de ellos fue proyectado como relleno sanitario. El único que se implementó recientemente como tal es el Bordo Poniente localizado sobre el poniente del Lago de Texcoco; en este caso la impermeabilización fue natural debido al paquete arcilloso de espesor considerable, cuyo acuífero está constituido por aguas salobres, y que de cualquier manera deben protegerse puesto que aunque no son para consumo humano directo (agua potable) son utilizadas para la producción de sosa, carbonatos, etc. (TABLAS 2.1 y 2.2).

Por otro lado aunque un acuífero no sea explotado para agua de consumo humano, es indispensable su protección ya que este puede estar comunicado con otro que si se explota.

TABLA 2.1. CARACTERISTICAS DE LOS TIRADEROS ACTUALES DE BASURA, EX-TIRADEROS Y FUTUROS RELLENOS SANITARIOS.

SISTEMA	NOMBRE	SUPERFICIE	RECEPCION	8 Operación	Volumen Depositado	Delegaciones que depositan
Tiraderos fuera de operación	Sta. Cruz Meyehualco	148	3,000	35	690,000 50,000 94,800	A.O.Azcp., B.J.,Cuaj.,Ma gCont.
	Sn. Lorenzo	17.7	1,000	2		
	Tezonco	0.7		2		
	Milpa Alta	2		2		
	Tlalpan					
	Sta. Fe	60	1,100	44		
Tiraderos actuales	Sta. Catarina	50	2,000	10		Izt.Tláhuac,Co yoacán, B.J.,Edo. de México
Relleno Sanitario	Bordo Poniente Ex-Lago Texcoco	200	2,200	7		G.A.M., V.C., Izt. Azc., D.G.C.O.H. (Desasolve)
	Prados de la Montaña 2 Km Sta.Fe Reserva Ecológica	15		6		

A.O. = Alvaro Obregón

Azcp. = Azcapotzalco

B.J. = Benito Juárez

Cuaj. = Cuajimalpa

Mag. Cont. = Magdalena Contreras

Izt. = Iztapalapa

G.A.M. = Gustavo A. Madero

V.C. = Venustiano Carranza

D.G.C.O.H. = Dirección General de Construcción y Obras Públicas

TABLA 2.2. FUTUROS SITIOS PROPUESTOS

Cabe destacar que la mayoría de estos sitios propuestos se localizan en el sur de la Ciudad de México, lugar considerado como la zona de recarga natural del sistema acuífero del Valle de México.

SITIO	UBICACION	SUPERFICIE (Ha)
1. La Chinita	Km 31 México-Cuernavaca por vía libre	150
2. Llano de Vidrio	Km 30 Carretera México-Santo Tomás Ajusco	256
3. Valle del Tezontle	Km 24 Carretera México-Santo Tomás Ajusco	135
4. San Bartolo Xicomulco	Km 22 Carretera Milpa Alta	100
5. San Mateo Xalpa 1	Km 12 Carretera Santa Cruz Xochitepec	110
6. Santa Catarina (Yecahuizotl)	7 Km del entronque de Carretera de cuota México-Puebla	166

Estos son los sitios de mayor superficie. Existen 11 sitios más para disposición de basura, sin embargo no tienen una superficie mayor de 100 Ha.

PROCESOS QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE CONTAMINANTES EN EL SUELO

Para aquellos compuestos químicos que contaminan las aguas subterráneas, la primera ruta de transporte es como solutos disueltos en agua moviéndose hacia abajo a través de la zona vadosa. Los procesos que afectan el flujo de agua y contaminantes en la zona vadosa son muchos y muy complejos. Las propiedades de la zona vadosa y zona saturada son resumidas y comparadas en la (TABLA 3.1). (Refs. 6, 7, 28).

Notar que la zona insaturada tiene un contenido volumétrico de humedad* ($\theta = \text{volumen de agua/volumen total}$) menor que la porosidad ($\mu = \text{volumen de vacíos/volumen total}$). El agua es almacenada en los poros del suelo bajo fuerzas de tensión superficial resultantes en una tensión o cabezal negativo. La zona saturada tiene un contenido volumétrico de humedad igual a la porosidad ($\text{volumen de agua} = \text{volumen de vacíos}$) y tiene una presión en el cabezal positiva.

* Contenido Volumétrico de Humedad. También conocido como el Contenido Volumétrico de Agua.

TABLA 3.1

PROPIEDADES HIDROLOGICAS		
PROPIEDAD	ZONA INSATURADA	ZONA SATURADA
Cabezal de Presión del Fluido Ψ	Negativo (Tensión o Cabezal de Presión)	Positivo (Cabezal de Presión)
Contenido de Humedad Volumétrico	Parámetro Variable $\theta (\Psi) = \frac{\text{volumen agua}}{\text{volumen total}}$	Parámetro Constante $\theta = \frac{\text{volumen de vacíos}}{\text{volumen total}}$
Conductividad Hidráulica (K)	Parámetro Variable $K (\Psi)$	Parámetro Constante K
E C U A C I O N E S A P L I C A B L E S	Ecuación de Buckingham-Darcy $Q = - K (\Psi) A \frac{dh}{dz}$ $V = - K (\Psi) \frac{dh}{dz}$ $h = \Psi + z$ $z = \text{cabezal de elevación}$	Ecuación de Darcy $Q = - KA \frac{dh}{dz}$ $V = - K \frac{dh}{dz}$ $A = \text{área superficial}$
	Ecuación de Richards $\frac{\partial}{\partial z} \left\{ K (\Psi) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} + 1 \right) \right\}$ $= C (\Psi) \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ donde $C (\Psi) = \frac{\partial \theta}{\partial \Psi}$	Ecuación de Continuidad $\frac{\partial}{\partial x} \left\{ K \frac{\partial h}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ K \frac{\partial h}{\partial y} \right\}$ $+ \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K \frac{\partial h}{\partial z} \right\} = \frac{\partial n}{\partial t} = S_s \frac{\partial h}{\partial t}$

El flujo de agua a través de medio poroso es descrito por la Ley de Darcy; una ley empírica y macroscópica la cual trata con flujo a través de un medio poroso de volumen unitario (sólidos y vacíos). La versión insaturada de Buckingham-Darcy, también considera la variación de la conductividad hidráulica con el contenido de humedad. Porque la disminución en el contenido de humedad causa un "hinchamiento" poroso para los primeros vacíos

(orificios), dejando el tamaño promedio, de los poros saturados, muy pequeños.

En la zona vadosa, las relaciones de contenido volumétrico de humedad (θ) y la dirección de tensión del fluido (ψ) es histerético* (Fig 3.1.a). El contenido de humedad de un suelo será mayor sobre un ciclo de secado que en un ciclo de llenado en la misma dirección de tensión. Esto también es cierto de las curvas características describiendo la conductividad hidráulica (K) como una función de la dirección de la tensión del fluido (Fig 3.1.b). No solamente la conductividad hidráulica es una función del contenido de humedad sino que también es dependiente de la historia del suelo de mojado-secado. Sin embargo, en muchos modelos de flujo a través de la zona vadosa, la histéresis es generalmente ignorada debido a la falta de datos suficientes para caracterizar este efecto. Por ejemplo las curvas características de θ, ρ y $K(\psi)$ son usadas para un sólo tipo de suelo. Ejemplos hipotéticos de curvas características para diferentes texturas de suelo se muestran en la Fig. 3.2. La pendiente de la curva característica de contenido de humedad, representan la propiedad de almacenamiento de un suelo y está definido como la capacidad específica de humedad.

$$C(\psi) = \frac{d\theta}{d\psi} \quad (3.1)$$

La capacidad de campo es el equilibrio de contenido de humedad encontrado después del drenado por gravedad de un suelo. Sin embargo, para algunos suelos el drenado continua en una disminución de velocidad por largos periodos y esto dificulta para definir una capacidad de campo.

En un acercamiento macroscópico para describir el flujo a través de un medio poroso, una distribución de tamaño de poro muy reducido es considerada para que permita ser definido un promedio macroscópico de velocidad de poro de agua; por ejemplo, el agua se considera que se mueve uniformemente hacia abajo. Sin embargo, realmente, muchos suelos tienen grandes poros resultado de rompimientos, hoyos de raíces, madrigueras y poros inter-agregados. Mucho del flujo de agua ocurrirá en esos "macroporos" mientras que el agua de los pequeños poros intra-agregados (microporos) será relativamente inmóvil. Esto es, de las modificaciones de la Ley de Darcy, muchas no contienen estas consideraciones. Un acercamiento alternativo es tomar dentro de las variaciones calculadas en el tamaño de poro

* El efecto histerético es resultado de las diferencias en drenado y llenado de pequeños y grandes poros.

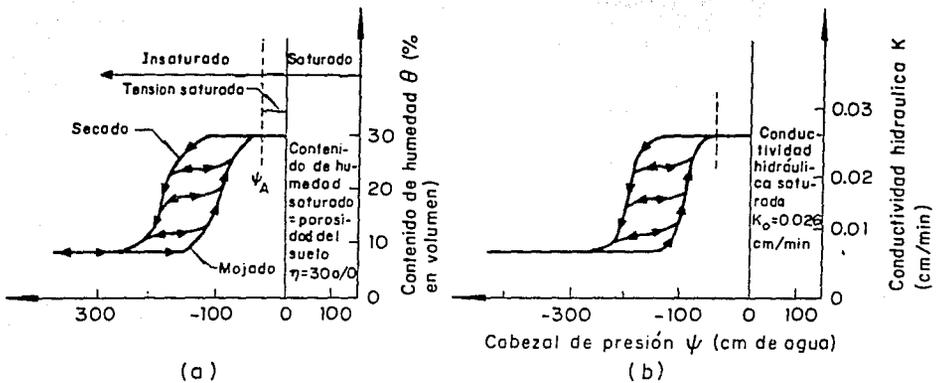


Fig 3.1 Relación de Histeresis del cabezal de tensión, y:
 a) Contenido de humedad b) Conductividad hidráulica

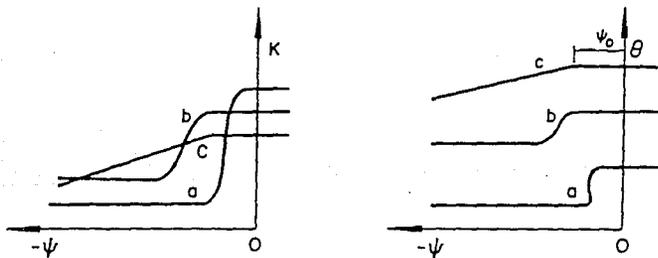


Fig 3.2 Ejemplos de curvas características para diferentes texturas de suelo

y flujo de agua, es el flujo en macroporos. Sin embargo, aunque ésta aproximación conceptualmente es más interesante, no está lo bastante bien desarrollada hasta el momento.

Modelando la hidrología subsuperficial requiere especificar dos importantes "condiciones límite": La velocidad de infiltración y la velocidad de evapotranspiración; el problema es por supuesto para obtener mediciones o estimaciones de ellas, ya que son funciones complejas de otros factores. Por ejemplo la velocidad de infiltración en el suelo es dependiente de la composición, compactación y textura de los suelos, la velocidad de precipitación o irrigación y la velocidad de arranque de las prácticas de cultivo o cosecha así como de la presencia de macroporos. La evapotranspiración depende del contenido de calor del suelo, condiciones meteorológicas, profundidad del agua subterránea y tipo de cosecha. La evaporación en un suelo húmedo ocurre en una velocidad constante relativamente hasta que el secamiento de las capas superiores del suelo decrece la velocidad de conductancia del agua y subsecuentemente, la velocidad de transporte de agua hacia la superficie del suelo es el factor limitante y por tanto la velocidad de evapotranspiración decrece.

III.1 SORCIÓN (Refs. 8, 9)

La adsorción es el proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra en la superficie de otra, por lo que se considera apropiadamente como un fenómeno superficial. El proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases tales como *líquido-líquido*, *gas-líquido*, *gas-sólido* o *líquido-sólido*. El material que se concentra, en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase se llama adsorbente.

Contrariamente la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda. El término sorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida.

En el caso de los contaminantes en el suelo y en las aguas subterráneas pueden ser sorbidos, es decir, interactuar con los sólidos del subsuelo, disminuyendo su concentración en el agua. Los posibles mecanismos de sorción son las fuerzas de Van der Waals, uniones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno, transferencia de carga, intercambio iónico e intercambio de ligandos. Para compuestos orgánicos hidrofóbicos la división entre el agua y el contenido de carbón orgánico del suelo es el mecanismo de sorción más importante.

El retraso en el movimiento del contaminante con respecto al flujo de la masa de agua debido al fenómeno de sorción, se le conoce como "Retardo" y es el limitante principal del movimiento de los contaminantes en el suelo y en las aguas subterráneas.

Los principales materiales adsorbentes son las arcillas y la materia orgánica, debido a que son materiales con mayor porosidad, es decir mayor área superficial para la adsorción.

En el caso de los contaminantes orgánicos, como los solventes orgánicos halogenados, la adsorción es afectada significativamente sólo por dos factores: El carácter hidrofóbico del contaminante (es decir, a menor atracción al disolvente mayores posibilidades de ser adsorbida) y la fracción de materia orgánica en el suelo (contenido de carbón orgánico).

En cuanto a los metales traza en el suelo, el proceso de adsorción es el más importante en la inmovilización de éstos y no es fácilmente reversible, existiendo indicios de que se convierten en formas no intercambiables del suelo. Su mecanismo no ha sido determinado, sin embargo se sugiere que la adsorción se produce en la superficie de formas amorfas y cristalinas de óxidos de hierro, manganeso y aluminio.

La sorción puede ser vista desde una aproximación al equilibrio o cinética. Si el medio geológico es supuesto homogéneo, la fracción de contaminante adsorbido es constante con el tiempo en los modelos de equilibrio. En modelos cinéticos la cantidad relativa de contaminante en solución y en la fase sólida cambian con el tiempo. Un modelo cinético puede ser cuando la reacción de sorción es lenta comparada con la velocidad de flujo (y por tanto el equilibrio no puede ser alcanzado).

Generalmente para la mayoría de los modelos se suponen condiciones de equilibrio, y la sorción es considerada instantánea. Además se considera despreciable el efecto de las variaciones de temperatura en la subsuperficie. Por ello, la sorción se representa más comúnmente en modelos de isotermas de equilibrio.

III.1.1 Equilibrio de Adsorción e Isotermas de Adsorción (Ref. 9)

La adsorción en un sistema sólido-líquido proviene de la separación del soluto de la solución y su concentración en la superficie de un sólido hasta que se establece el equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración de soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto. En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto

entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución es una medida de la posición del equilibrio entre el proceso de adsorción y puede ser una función de la concentración de soluto, concentración y naturaleza de los solutos competitivos, naturaleza de solución, etc. La forma preferida para expresar esta distribución consiste en expresar la cantidad q_e como una función de C_e a una T fija; la cantidad q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido, y C_e es la concentración de soluto que permanece en solución en el equilibrio. Una expresión de este tipo se llama Isoterma de Adsorción. La isoterma de adsorción es una función de la variación de la adsorción con la concentración del adsorbato en la masa principal de la solución a temperatura constante. Comúnmente la cantidad de material adsorbido por peso unitario de adsorbente aumentó al aumentar la concentración pero no en proporción directa. (Fig. 3.3)

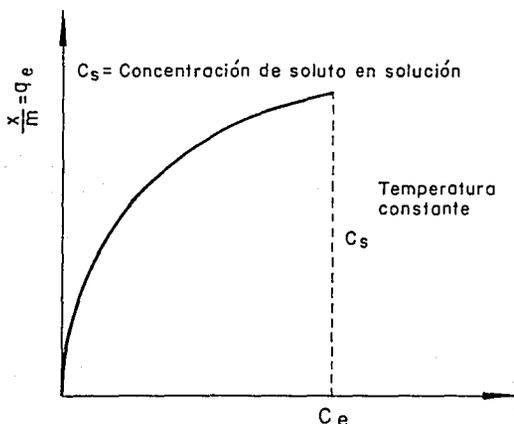


Fig. 3.3. Isoterma de Langmuir

a) Ecuación de Langmuir

Desarrollada inicialmente para adsorción de gases, en sólidos se aplicó para la adsorción de materia orgánica en el suelo y se expresa en términos de concentración como

$$F = \frac{K_d K_2 C}{1 + K_2 C} \quad (3.2)$$

donde:

F cantidad adsorbida/unidad de masa adsorbente, M/M

- K_d constante experimental que indica la cantidad de sitios de adsorción, M/M
- K_2 constante experimental que indica la medida de la fuerza de enlace, M/M
- C concentración del soluto en la solución, M/M.

La ecuación (3.2) se basa en considerar

- i) El calor de adsorción tiene el mismo valor en cualquier punto de la partícula del sólido.
- ii) El mecanismo de adsorción es el mismo para todo el suelo.
- iii) No hay interacción entre centros activos adyacentes ni con moléculas adsorbidas.
- iv) El nivel máximo de adsorción es una MONOCAPA.

Las constantes de esta ecuación se obtienen al trazar la gráfica $1/F$ vs $1/C$, la intercepción da $1/K_d$ y la pendiente es igual a $1/(K_d K_2)$

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{K_d} + \left(\frac{1}{C}\right) \left(\frac{1}{K_d K_2}\right) \quad (3.3)$$

b) Ecuación de Freundlich

Expresa la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos a partículas:

$$F = K_d C^{1/n} \quad (3.4)$$

donde:

- F concentración del compuesto en la fase sólida, M/M
- C concentración del compuesto en el agua, M/M
- K_d coeficiente de partición para sorción, masa del soluto en fase sólida por unidad de masa sólida sobre la concentración del soluto en solución (M/M)/(M/M)
- $1/n$ factor exponencial (para efectos ambientales = 1).

La ecuación de Freundlich es básicamente empírica, sin embargo es muy útil en la descripción de datos. Estos generalmente se ajustan a la forma logarítmica de la ecuación:

$$\text{Log } F = \text{Log } K_d + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C \quad (3.5)$$

Se obtiene una línea recta con pendiente $1/n$ y ordenada al origen $\text{log } K_d$. La ordenada al origen es una indicación de la capacidad de sorción y la pendiente de la intensidad de adsorción.

El coeficiente de distribución K_d se relaciona con el coeficiente de partición octanol-agua, sobretodo, para los hidrocarburos clorados y los compuestos aromáticos.

Se considera que la materia orgánica sólida en el medio acuifero domina la sorción y por tanto, que el coeficiente de sorción puede ser calculado como:

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (3.6)$$

donde:

f_{oc} fracción del carbón orgánico en el suelo

K_{oc} coeficiente de partición de carbón orgánico

independiente del pH y contenido de arcilla.

El coeficiente de partición de carbono orgánico K_{oc} , se calcula generalmente del coeficiente de partición de la mezcla compuesto (octanol-agua)- usando correlaciones empíricas. Por tanto K_d se considera una aproximación razonable para compuestos débilmente polares no iónicos debido a su dependencia del contenido de carbono orgánico.

Si
$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (3.7)$$

entonces
$$\log K_d = \log f_{oc} + a \log K_{ow} + b \quad (3.8)$$

$$K_{ow} = \text{coef. de partición octanol-agua}$$

En la TABLA 3.2 se muestran los valores de los coeficientes a y b de la ec. (3.8) para los

diferentes grupos de contaminantes orgánicos.

TABLA 3.2

ESTIMACION DE K_{oc} BASADA EN K_{ow}			
COEFICIENTE		RANGO DE Log K_{ow}	TIPO DE COMPUESTO
a	b		
0.54	1.37	- 3.0 a 6.6	Químicos agrícolas
1.0	- 0.21	2.1 a 6.3	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
0.93	- 0.006	2.1 a 6.3	Compuestos de Karickhoff
1.02	- 0.18	0.4 a 6.3	Pesticidas
1.00	- 0.31	1.6 a 6.5	Compuestos heterocíclicos aromáticos
0.72	0.49	2.6 a 4.7	Hidrocarburos clorados

III.2 ADVECCION (Ref. 7)

Los compuestos químicos orgánicos pueden ser transportados con agua, verticalmente por medio de advección en la zona insaturada. La dirección y velocidad de advección del agua dependerá sobretodo de la conductividad hidráulica y el contenido de humedad del suelo. La advección hacia abajo es dependiente de las velocidades y duración de la irrigación y precipitación respectivamente. La advección hacia arriba es dependiente de las velocidades de evapotranspiración.

A causa de la complejidad de representar la totalidad de esos procesos, muchos modelos de transporte suponen que allí hay una velocidad de agua (V) constante hacia abajo. En un caso altamente simplificado el cambio de concentración (C) del contaminante debido a la advección está dado por:

$$dC / dt = - VdC / dz \quad (3.9)$$

donde:

$\frac{dC}{dt}$ rapidez de decaimiento de la concentración del compuesto

V velocidad del agua hacia abajo.

III.3 DISPERSION-DIFUSION (Ref. 7)

Los compuestos químicos orgánicos en la fase gaseosa y líquida se difundirán a través de gradientes de concentración. Debido a la reducida área de flujo y a la longitud de la trayectoria se incrementan los coeficientes de difusión de gas o líquido definidos, los cuales deben ser multiplicados por un factor de tortuosidad para ser de uso en medio poroso. El modelo más comúnmente usado es el de Millington-Quirk

$$D_L = \theta^{10/3} D_L^W \quad (3.10)$$

$$D_G = a^{10/3} D_G^{Ato} \quad (3.11)$$

donde:

a contenido volumétrico de aire.

La difusión del vapor es más rápida que la difusión líquida; los coeficientes de difusión típicos para los dos procesos son 10^{-1} cm²/s y 10^{-6} cm²/s respectivamente.

Los compuestos contaminantes en la fase líquida experimentan dispersión hidrodinámica debido al flujo no uniforme a través del medio poroso. En un medio conteniendo poros interconectados de diferente tamaño, las velocidades de agua de poro diferirán y la trayectoria del flujo de agua a lo largo diferirá por unidad de tiempo de flujo. La dispersión de los solutos, resulta longitudinal y transversalmente. El modelo de la dispersión debido al flujo y difusión a través de micro y macroporos es complicado e incierto. La dispersión hidrodinámica es generalmente considerada para ser proporcional a la velocidad

$$D = \alpha V \quad \text{donde} \quad \alpha = \text{dispersividad}$$

La dispersión hidrodinámica y difusión líquida son usualmente combinadas dentro de un coeficiente efectivo de difusión-dispersión D_E y el transporte debido a esos procesos es

modelado como:

$$\frac{dC_L}{dt} = - \frac{D_E d^2 C_L}{dz^2} \quad (3.12)$$

III.4 VOLATILIZACION (Refs. 7, 8)

Los contaminantes orgánicos son emitidos desde la superficie del suelo a la atmósfera mediante volatilización. Este proceso se ve favorecido por la solubilidad tan baja en agua que presentan estos compuestos, también depende de la advección y difusión del compuesto en la superficie del suelo, siendo su presión de vapor efectiva en el suelo inferior a la del componente puro debido a la adsorción sobre sólidos y disolución en agua.

En un suelo húmedo, la volatilización se determina por el coeficiente de partición (K_{wa}) entre el agua y el aire. El coeficiente de partición de un compuesto químico está definido como la relación entre la concentración en agua ($\mu\text{g/ml}$) a la correspondiente concentración en aire ($\mu\text{g/ml}$) a 25°C , por lo que los compuestos más volátiles tendrán valores pequeños de K_{wa} .

Como rara vez se alcanza en el suelo un estado estacionario de concentraciones en equilibrio, los coeficientes de partición de un compuesto entre el agua y el aire deben determinarse experimentalmente.

Matemáticamente, el valor de K_{wa} para un compuesto químico es igual al inverso de la constante de la Ley de Henry [$C_G = K_H C_L$; $C_G =$ concentración en fase gas, $C_L =$ concentración fase líquida, $K_H =$ constante de la Ley de Henry] y puede ser calculado aproximadamente, dividiendo la solubilidad en el agua entre la concentración de vapor saturado (cantidad del compuesto en la fase de vapor: $\mu\text{g (vol/gas)}$). Usando la ley de los gases ideales para evaluar la concentración de vapor saturado, K_{wa} puede ser expresado como:

$$K_{wa} = \frac{[S * 0.062368 * (273 + T)]}{[V_f * M]} \quad (3.13)$$

donde

S solubilidad en agua del compuesto químico, ($\mu\text{g/ml}$)

- T* temperatura en °C, a la cual se determinó la solubilidad
V_s presión de vapor saturado a temperatura *T*, (mm Hg)
M peso molecular del compuesto.

III.5 PRECIPITACION Y OXIDO-REDUCCION (Ref. 8)

Los contaminantes pueden ser removidos de la masa de agua por precipitación directa o cuando sustituyen iones de tamaño idéntico en cristales ya formados (reemplazamiento) o en formación (co-precipitación). En la remoción de contaminantes, son de importancia particular la formación de carbonatos ($SiCO_3$, $CdCO_3$), de fosfatos ($FePO_4 \cdot 2H_2O$), de sulfuros (ZnS , PbS), de hidróxidos ($Fe(OH)_3$) y de óxidos (MnO_2). Es posible determinar si la especie mineral, se encuentra en solución o en forma precipitada, comparando el producto de sus concentraciones molares $[A^+][B^-]$ con el producto de solubilidad K_{so} , cuando el producto de las concentraciones es mayor que el producto de solubilidad ($[A^+][B^-] > K_{so}$), la solución está sobresaturada y se espera que precipite.

Los potenciales Redox permiten predecir la forma en que se encontrará un elemento, según las condiciones oxidantes o reductivas de las aguas subterráneas. Si existe oxígeno disuelto en el agua de la zona no saturada, el modelo de la secuencia de reacciones que se espera es:

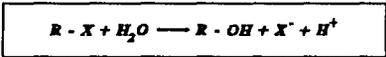
- a) La oxidación de la materia orgánica
- b) La oxidación de los sulfuros a sulfatos
- c) La oxidación del Fe y la precipitación de óxido férrico
- d) La oxidación del ión amonio a nitrato
- e) La oxidación del manganeso disuelto y su precipitación como MnO_2 .

Este comportamiento del ambiente Redox es importante para predecir la movilidad de los elementos que tienen valencias variables y la solubilidad de los óxidos de metales de transición que pueden ser función de los materiales adsorbentes de la zona no saturada. Es el caso de las formas de Fe y Mn oxidadas, las cuales son termodinámicamente más estables y son insolubles; mientras que sus formas reducidas (Fe^{2+} y Mn^{2+}) son solubles y se mueven con el agua subterránea, causando deterioro en la calidad del agua. También este es el comportamiento del arsénico.

III.6 HIDROLISIS (Ref. 8)

La hidrólisis de compuestos orgánicos halogenados es el proceso en el cual un grupo hidroxilo (-OH) se introduce en la estructura química eliminando un grupo funcional halogenado (X^-).

La reacción es:



La presencia de una base débil (CO_3^{2-} o HCO_3^-) o de un ácido (ión hidronio H_3O^+) favorece la velocidad de reacción.

La tasa de decaimiento de la concentración del compuesto debido a hidrólisis es:

$$- \frac{dC}{dt} = K_h [C] = K_A [H^+] [C] + K [OH_B^-] [C] + K_n [C] \quad (3.14)$$

donde:

- $\frac{dC}{dt}$ rapidez de decaimiento de la concentración del compuesto

K_h constante de reacción de 1er. orden a pH

K_A y K_B constantes de 2o. orden de ácido y/o base

K_n constante de reacción de 1er. orden para pH indistinto

K_n TABLA (4.2) para TCE y PCE, (Ref. 8).

III.7 DEGRADACION (Refs. 7,22)

Los compuestos orgánicos e inorgánicos que penetran a las aguas subterráneas pueden ser transformados por reacciones abióticas y bióticas. Los compuestos orgánicos en la superficie del suelo están sujetos a una degradación fotoquímica. Las transformaciones químicas tales como la hidrólisis, oxidación y reducción son catalizadas por las superficies arcillosas, superficies orgánicas y metales en el ambiente del suelo. La degradación microbiológica es un proceso muy importante en la zona del suelo de raíces. Los microorganismos no fotosintéticos obtienen su energía de crecimiento por la oxidación de compuestos orgánicos, hidrógeno o compuestos inorgánicos reducidos de hierro, nitrógeno o azufre. Para estos procesos de oxidación se requieren aceptores de electrones, los microorganismos utilizan

oxígeno en condiciones anaerobias. Estas reacciones de óxido-reducción de materia orgánica es la ruta principal para la biodegradación de contaminantes orgánicos en el subsuelo. (TABLAS 3.3 y 3.4).

TABLA 3.3. ACEPTORES DE ELECTRONES EN PROCESOS MICROBIOLÓGICOS

AMBIENTE	ELECTRO-ACEPTOR	PROCESOS	ORDEN DE PREFERENCIA
Aeróbico	O_2	Metabolismo Aeróbico	1
Anaeróbico	NO_3^-	Desnitrificación	2
	SO_4^{2-}	Sulfatorreducción	3
	CO_2	Metanogénesis	4

La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos por microorganismos será dependiente de muchos factores: Los tipos y población de microorganismos presentes en el suelo, si el compuesto es utilizado como una fuente de energía primaria o es solamente cometabolizada por las enzimas microbiológicas, si las condiciones son aerobias o anaerobias, temperatura, humedad del suelo, pH y contenido de materia orgánica

Aparentemente, algunos compuestos se degradan solamente bajo condiciones aerobias y otros sólo bajo condiciones anaerobias. También se encuentran algunos que se degradan en ambas condiciones y los no degradables. Los estudios de laboratorio batch de flujo continuo muestran que: (Ref. 8).

- a) Se degradan en condiciones aerobias los compuestos policíclicos no halogenados como naftaleno y stireno; compuestos aromáticos clorados como clorobenceno, 1,2 diclorobenceno, 1,4 diclorobenceno, 1,2,3 triclorobenceno, 1,2,4 triclorobenceno, excepto el 1,3 diclorobenceno que no se degrada como sustrato secundario. Estos compuestos se consideran degradables en suelos con flujo no saturado.

TABLA 3.4. REACCIONES ABIOTICAS Y BIOTICAS DE COMPUESTOS ALIFATICOS HALOGENADOS.

REACCIONES	EJEMPLOS
<p>I. SUSTITUCION</p> <p>(a) Solvolisis, hidrólisis</p> $RX + H_2O \longrightarrow ROH + HX$ <p>(b) Conjugación y otras reacciones nucleofílicas</p> $RX + N^- \longrightarrow RN + X^-$	$CH_3CH_2CH_2Br + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + HBr$ $CH_3CH_2Br + HS^- \longrightarrow CH_3CH_2SH + Br^-$
<p>II. DESHIDROHALOGENACION</p> $\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ X \quad H \end{array} \longrightarrow C=C + HX$	$CCl_3CH_3 \longrightarrow CCl_2CH_2 + HCl$
<p>III. OXIDACION</p> <p>(a) α-hidroxilación</p> $\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \\ OH \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} \\ -C-X \\ \\ OH \end{array} + 2H^+ + 2e^-$ <p>(b) Halosil oxidación</p> $\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} \\ -C-X^+O^- \\ \end{array} + 2H^+ + 2e^-$ <p>(c) Epoxidación</p> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad O \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + 2H^+ + 2e^-$ <p>(d) Biohalogenación (para alquenos)</p> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + X^- + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-C \\ \quad \\ OH \quad X \end{array} + H^+ + 2e^-$	$CH_3CH_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHCl_2OH + 2H^+ + 2e^-$ $CH_3CHCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHClClO^- + 2H^+ + e^-$ $CHCl_2CCl_2 + H_2O \longrightarrow CHClOCCl_2 + 2H^+ + 2e^-$ $CH_2=CH_2 + Cl^- + H_2O \longrightarrow CH_2OHCH_2Cl + H^+ + 2e^-$

TABLA 3.4. REACCIONES ABIOTICAS Y BIOTICAS DE COMPUESTOS ALIFATICOS HALOGENADOS.
(CONTINUACION)

REACCIONES	EJEMPLOS
<p>(a) <i>Hidrogenolisis</i></p> $RX + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons RH + X^-$	$CCl_4 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CHCl_3 + Cl^-$
<p>(b) <i>Dihalo-eliminación</i></p> $ \begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ X \quad X \end{array} + 2e^- \rightleftharpoons C=C + 2X^- $	$CCl_3CCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons CCl_2CCl_2 + 2Cl^-$
<p>(c) <i>Acoplamiento</i></p> $2RX + 2e^- \rightleftharpoons R-R + 2X^-$	$2CCl_4 + 2e^- \rightleftharpoons CCl_3CCl_3 + 2Cl^-$

- b) Se degradan sólo en condiciones anaerobias los compuestos alifáticos halogenados como cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano, tricloroetileno, tetracloroetileno, tricloroetano por lo que se considera que no se degradan en suelo no saturado.

Como es difícil para determinar separadamente las velocidades de degradación biológica y química, es común agrupar todos los procesos de degradación en un modelo de velocidad. Para los compuestos orgánicos en especial para los pesticidas, la velocidad de degradación puede ser descrita por dos leyes de velocidad común:

Ley de velocidad exponencial

$$R = - dC / dt = K C^n \quad (3.15)$$

Ley de velocidad hiperbólica

$$R = - dC / dt = K_1 C / (K_2 + C) \quad (3.16)$$

El modelo de velocidad hiperbólica es el más utilizado debido a que se aplica a reacciones con superficie catalizada y es una forma general de la ecuación de Michaelis-Menton para cinética enzimática.

Sin embargo, dada su simplicidad, la Ley de velocidad exponencial se utiliza para establecer relaciones empíricas con datos experimentales.

Si los compuestos son completamente degradados, los productos son dióxido de carbono, agua y sales minerales. Sin embargo cuando las transformaciones son incompletas, los productos o metabolitos son, por ellos mismos, compuestos tóxicos o compuestos orgánicos.

Cabe mencionar que en el caso de la biodegradación se puede modelar por la cinética de biopelícula. Una biopelícula ideal tiene una matriz homogénea de bacterias, cuyos polímeros extracelulares las unen entre si y a la superficie inerte. La biopelícula tiene densidad celular uniforme X_p (M/L^3) y espesor uniforme L_p (L). La concentración del sustrato dentro de la película cambia sólo en la dirección Z. La concentración de bacterias X_p , se mide como espesor de la capa de microorganismos (L), al dividir el volumen de la película biológica por unidad de masa del suelo (L^3/M) entre el área superficial contenida en la masa del suelo

(L²/M).

El uso del sustrato (biodegradación dentro de la película se describe por la cinética bacteriana establecida por Monod:

$$\frac{\partial (S_p)}{\partial t} = - \frac{K \cdot X_p \cdot S_p}{K_s + S_p} \quad (3.17)$$

donde

S_p concentración del sustrato alrededor de la película, DBO en M/M

K tasa máxima de degradación del sustrato/masa de bacterias, T⁻¹

K_s constante de saturación, con valor igual a la concentración de sustrato cuando $(dS_p/dt)/X_p = 0.5 K$, M/M.

Si el sustrato S_p es mucho mayor que la constante de saturación K_s ($S_p \gg K_s$) se tiene crecimiento de pocas bacterias con aguas residuales ricas en materia orgánica, por ejemplo, en el caso de lixiviados de basureros o rellenos sanitarios; lo que permite reducir la ecuación a expresión de orden cero con respecto a la concentración del sustrato, con la forma:

$$\frac{\partial S_p}{\partial t} = - K X_p \quad (3.18)$$

Si el sustrato S_p es mucho menor que la constante de saturación K_s ($S_p \ll K_s$), se tiene crecimiento de bacterias en agua casi limpia, como en el caso de aplicación de aguas residuales tratadas para recargar el acuífero; entonces, se puede despreciar S_p de la suma en el denominador y la ecuación se reduce a una expresión de primer orden con respecto a la concentración del sustrato:

$$\frac{\partial S_p}{\partial t} = - \frac{K X_p S_p}{K_s} = - K X_p S_p \quad (3.19)$$

CARACTERISTICAS DE LOS CONTAMINANTES

IV.1 LIXIVIADOS

En el caso de la Ciudad de México, el sistema clásico de eliminación, es el de Rellenos Sanitarios. Sin embargo y desafortunadamente no siempre se consideran las debidas precauciones y en ocasiones ninguna, llegando a depositar la basura en excavaciones o socavones que a veces penetran bajo el nivel freático (Ejem. Ex-tiradero de San Lorenzo Tezonco); una vez llena la excavación se cubre con tierra quedando aislados del exterior; hecho esto, el terreno se utiliza para otros fines distintos, entre ellos recreativos; aunque no es raro que aparezcan algunos problemas derivados. El problema se agrava si se han admitido residuos industriales.

La cantidad de líquido lixiviado; esto es, líquido que se percola a través de los desechos sólidos y que extrae, disuelve o suspende materiales de ellos, depende inicialmente del que contenga la propia basura, pero principalmente del agua de infiltración que reciben de la lluvia y otros aportes. En general se ha encontrado que la cantidad de lixiviado producido, es una función directa de la cantidad de agua externa que entra al tiradero, ex-tiradero o relleno sanitario. La velocidad con que se producen las reacciones de descomposición de los desechos, depende de la humedad del suelo, actividad biológica y temperatura (en general se produce calor que puede aumentar la temperatura, llegando a encontrarse hasta 54°C en tubos de muestreo de biogás, en el ex-tiradero de San Lorenzo Tezonco) así como del suministro de oxígeno.

De lo anterior, los lixiviados, son líquidos con gran abundancia de sólidos, en sus diversas

formas muestran un color oscuro, olor desagradable y se encuentran a temperaturas elevadas y puede tener una composición química muy variable, ya que su grado de contaminación es muy elevada. En general los sólidos disueltos, la dureza y los contenidos en Cl , SO_4 , HCO_3 , Na , K , Ca , Mg son muy elevados durante varios años, aunque no siempre aparecen inmediatamente. La agresividad depende del pH debido a que el líquido es muy reductor y suele contener mucho NH_4^+ (hasta 1,500 mg/l) así como Fe^{2+} y Mn^{2+} y a veces Zn^{2+} (hasta más de 1000 mg/l en algún caso). Es típico una elevada demanda química y bioquímica de oxígeno hasta llegar a valores insólitos (más de 100,000 mg/l). El número de bacterias puede llegar a ser superior al del terreno, pero los patógenos no subsisten en un medio tan desfavorable y con frecuencia no se encuentran coliformes en el líquido saliente. (Ref. 2).

El impacto de los lixiviados en la calidad del agua subterránea radica en:

- La cantidad tan deficiente de los mismos; aún cuando sean producidos en volumen mínimo comparado con los volúmenes de agua subterránea.
- El caudal de lixiviado que se infiltre o que pueda escurrir superficialmente.
- El grado de autodepuración que se pueda producir durante la infiltración en medio no saturado (zona vadosa), suministro de O_2 del flujo de agua subterránea y del grado de mezcla de la misma.

El agua contaminada del acuífero se puede caracterizar por su mayor mineralización y temperatura, frecuentemente acompañados por la aparición del color (amarillento oscuro o verdoso y el olor desagradable).

IV.2 CONTAMINANTES QUÍMICOS (Ref. 10)

Las enormes cantidades de desperdicios minerales y químicos de las fábricas, que son cada vez más complejos y variables, contribuyen a uno de los problemas que merecen más atención e investigación por sus efectos adversos a la salud.

En 1979 la Agencia de Protección Ambiental (EPA) publicó una lista de los 129 principales contaminantes, basado sobre estudios realizados en Estados Unidos para conocer los contaminantes que se encuentran con mayor frecuencia en aguas residuales. Estos

contaminantes se conocen como prioritarios y proceden principalmente de fuentes artificiales.

Asimismo, existen varias formas de clasificarlos, siendo una de las más comunes la basada en la similitud de la estructura química. La TABLA 4.1 muestra dicha clasificación.

Algunos compuestos de estos, producen mutaciones en diversas células y hay evidencia de una correlación entre tales mutaciones y la incidencia de cáncer, aunque todavía existe la duda de que concentraciones en el agua pueden ser significativas.

TABLA 4.1. CLASIFICACION DE LOS CONTAMINANTES PRIORITARIOS

Metales e Inorgánicos	20
Plaguicidas	16
Bifenilos Policlorados	8
Hidrocarburos Alifáticos Halogenados	26
Eteres Halogenados	7
Esteres de Acido Ftálico	6
Aromáticos de Acido Ftálico	23
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	16
Nitrosaminas	7
TOTAL 129	

En 1977 la EPA determinó los siguientes compuestos como cancerígenos:

- Acrilonitrilo
- Benceno
- Bencidina
- Hexaclorobenceno
- Bifenilos bromados
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos
- Tricloroetileno

Por todo lo anterior se comprende la gran importancia que tiene proteger los embalses

subterráneos contra la contaminación, cualquiera que sea su origen. Para combatir la polución de los acuíferos es conveniente que la población en general y principalmente los industriales adquieran conocimientos generales y concientización sobre las leyes básicas de las aguas subterráneas y sobre la contaminación; las cuales están muy lejos de poseer actualmente y por desgracia. Lo mismo cabe decir de la administración pública, en sus diferentes niveles, siendo el problema de carácter universal.

IV.3 HIDROCARBUROS ALIFATICOS HALOGENADOS (Refs. 20, 21)

Los compuestos alifáticos halogenados son contaminantes imperantes del agua subterránea y son componentes significativos de desechos peligrosos y lixiviados percolándose en la tierra. Muchos compuestos alifáticos halogenados peligrosos arrojados desde fuentes industriales, comercial y agricultura son alcanos bromados o clorados y alquenos que contienen entre uno y tres átomos de carbono. Los etanos y etenos están en uso común como solventes en operaciones de limpieza en seco y manufacturas de semiconductores.

De la TABLA 4.1 se observa que estos compuestos ocupan el primer lugar en cantidad, de la clasificación de contaminantes prioritarios. De estos sobresalen dos y sobre los cuales se realiza el presente estudio. Tetracloroetileno, Tricloroetileno (TABLA 4.2).

IV.3.1 *Tetracloroetileno*

También llamado: Percloroetileno, Tetracloruro de Etileno, Tetracap, Perclene, Tetrapil, etc.

Fórmula: C_2Cl_4 P.M. 165.85

C - 14.48 %

Cl - 85.52 %

$Cl_2 C = C Cl_2$

Se obtiene por oxidación catalítica del 1,1,2,2 Tetracloroetano.

Propiedades: Líquido incoloro, no inflamable, olor etéreo

Punto de congelación: - 22°C

Punto de ebullición: 121°C a 760 mm Hg

Presión de vapor: 14 Torr.

n_D^{20} 4.5055 d_4^{20} 1.6320 d_4^{15} 1.6311

Solubilidad en H_2O $20^\circ C$ = 150-200 mg/l, miscible en alcohol, éter, cloroformo y benceno;

$L_{D_{50}}$ oral en ratones 8.85 g/kg; Concentración letal para ratones en el aire 59.25 ppm.

Toxicidad Humana: Narcótico en altas concentraciones, su acción desgrasante sobre la piel puede inducir a dermatitis.

Usos: Limpiar en seco, desgrasante de metales, solvente.

IV.3.2 Tricloroetileno

Tricloroeteno, Tri-clene, Trielene, Trilene, Tricloran, etc.

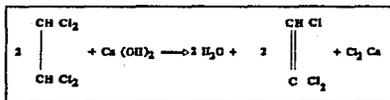
C_2HCl_3 P.M.: 131.40

C - 18.28%

H - 0.77%

Cl - 80.95%

Se obtiene este compuesto hirviendo el tetracloroetano con lechada de cal en una caldera provista de agitador, también puede emplearse el hidrato cálcico en forma sólida.



El tri es un líquido no inflamable con olor característico a cloroformo

d_4^4 1.4904 d_4^{15} 1.4695 d_4^{20} 1.4649

Densidad de vapor: 4.53 (aire: 1.00) PV_{20} : 57.9 Torr.

Solidifica cerca de -84.8°

bp_{760} : 86.7°

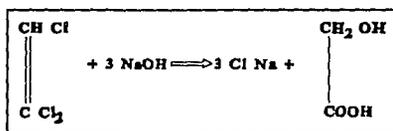
bp_{400} : 67.0°

η_D^{17} 1.47914

η_D^{25} 1.4556

Solubilidad en $H_2O = 1,100 \text{ mg/l}$

Es prácticamente insoluble en agua, miscible en éter, alcohol, cloroformo. Inalterable por los álcalis diluidos y fríos, pero cuando son concentrados y calientes lo convierten en ácido glicólico.



Disuelve muchos compuestos y aceites volátiles. Lentamente se descompone (con formación HCl) por la luz y en presencia de humedad.

L_{50} : en ratas oralmente: 4.92 ml/kg; LC : 4 hrs
en ratas 8 000 ppm.

Precaución: Usar con ventilación adecuada. Conservar el tri en recipientes cerrados herméticamente y en botellas ambar (contra la luz). Evitar la exposición prolongada del producto al calor.

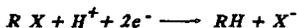
Toxicidad Humana: Exposiciones moderadas pueden causar síntomas iguales a una ebriedad alcohólica. Altas concentraciones pueden causar efectos narcotizantes. Puede ocurrir la muerte después de una alta exposición, atribuyéndose a una fibrilación ventricular. Se ha encontrado que induce carcinomas en pruebas sobre ratones (NCI).

Usos: Solvente de grasas, ceras, resinas, aceites, caucho, pinturas y barnices. Solvente para esterres de celulosa y éter. Usado para la extracción de solvente en muchas industrias. En desengrasar, en limpiar en seco. En la manufactura de químicos orgánicos, farmacéuticos tales como el ácido cloroacético. Se emplea en medicina como antineurálgico o

antihelmíntico.

La importancia del estudio del transporte de estos compuestos TCE y PCE, radica no sólo en su toxicidad como tales, sino también en los compuestos que originan durante su descomposición que resultan en compuestos cancerígenos comprobados. Lo anterior se basa en los estudios realizados sobre las condiciones de degradación.

- a) Se degradan sólo en condiciones anaerobias los compuestos alifáticos halogenados como: cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano, tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (PCE). Por lo que se considera que no se degradan en condiciones de no saturación.
- b) Para los compuestos TCE y PCE la principal reacción de degradación es la reducción (Hidrogenólisis).



- c) Los lixiviados son líquidos muy reductores con pH ácido.

De acuerdo a estas condiciones, la hidrogenólisis del tetracloroetano hasta cloroetano (cloruro de vinilo) se ilustra en la Fig. 4.1. (Ref. 22).

- PCE: Percloroetileno
- TCE: Tricloroetileno
- cDCE: Cis-dicloroetileno
- tDCE: Trans-dicloroetileno
- 1,1,DCE: 1,1,dicloroetileno
- V.C.: Cloruro de vinilo o cloruro de etileno

PR: Potencial de reducción: Los compuestos altamente halogenados tienen altos potenciales que sus contrapartes menos halogenadas. Por esto más energía es liberada sobre la reducción de los compuestos más altamente halogenados.

La oxidación mediada biológicamente procede vía epoxidación promovido por la mono-oxigenosa contenida en el Citocromo P450. Esto ocurre en células hepáticas de ratones vivos. (Ref. 22).

La química del epóxido en soluciones acuosas parcialmente explican el destino de epóxidos en sistemas mamíferos. En solución acuosa, por ejemplo, el epóxido tricloroetano descompone a formol-cloruro y diclorometanol. Subsecuentemente el formol cloruro elimina ácido clorhídrico (*HCl*) para formar monóxido de carbono y diclorometanol el cual hidroliza para originar Formato. Estos dos productos predominan a $\text{pH} > 7$. En bajos pH otros productos predominan; en $\text{pH} 7$ ácido dicloroacético y en $\text{pH} 2$, ácido glioxílico es producido. (Fig. 4.2).

TABLA 4.2. PROPIEDADES DE LOS 2 COMPUESTOS TCE, PCE

	P.M. g/mol	Solubilidad (μ mol/L)	Log Kow	Log Koc
TCE	131.4	1,000 - 10,000	2.5 - 3.5	2.65
PCE	167.9	1,000 - 10,000	2.5 - 3.5	2.65

	P.V. mm Hg, 20 °C \pm 2	Volatilización Kwa	Hidrólisis kh/s-1	Biodegradación	
				k (1/día)	K (1/día)
TCE	60	1.5×10^3	---	0.0495	15.0
PCE	20	4.5×10^3	---	0.0495	15.0

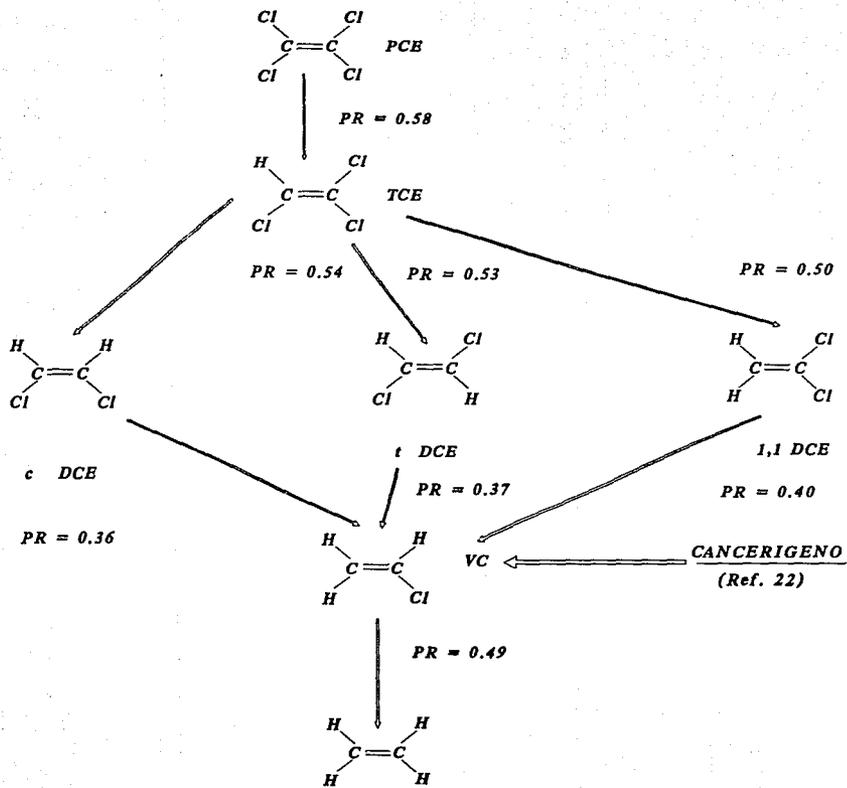


Fig. 4.1. Productos de Hidrogenolisis de PCE y TCE

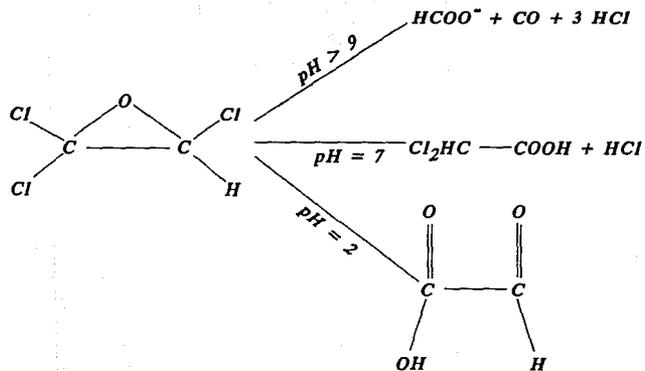


Fig. 4.2. Productos de Epoxidación de la doble ligadura
Carbón - Carbón

MODELOS MATEMATICOS DESARROLLADOS

V.1 MODELOS MATEMATICOS Y SU IMPORTANCIA

Muchos suministros de agua subterránea han sido contaminados con químicos orgánicos tóxicos, débilmente hidrofóbicos y ligeramente degradables tales como el tetracloruro de carbono, tricloroetileno (TCE), PCE, Herbicidas, Fertilizantes, etc. (Ref. 17). Muchos de esos contaminantes son originados en malos diseños de disposición, derrames accidentales de químicos y las fugas de los tanques de almacenamiento. Un número de mecanismos, tales como dispersión, difusión y adsorción influyen en el movimiento de los químicos orgánicos con flujo de agua subterránea y es necesario estudiar esos mecanismos separadamente así como en combinación para predecir adecuadamente el movimiento de los químicos orgánicos.

El desarrollo de modelos matemáticos describiendo el transporte y atenuación de esos contaminantes a través del suelo y con flujo de agua subterránea puede ayudar grandemente en el manejo apropiado de suministros de agua potable. Una correcta conceptualización y un modelo predictivo pueden emplearse para estimar el tiempo requerido por un contaminante para viajar a través de la zona vadosa hasta un acuífero subterráneo y la dilución sufrida en su recorrido hacia el agua subterránea. Los ingenieros y proyectistas necesitan apreciar la relativa importancia de cada mecanismo en el transporte de químicos orgánicos tóxicos a través del suelo para predecir la extensión de la contaminación, diseñar sistemas de aprovechamiento del agua subterránea y legislar para la protección local al agua subterránea.

Es muy difícil diseñar un modelo de transporte de contaminantes hacia el sistema de agua subterránea y aún más difícil de verificar el modelo una vez desarrollado. Los experimentos

de desplazamiento de miscibles han sido usados por un gran número de investigadores y representan un primer paso hacia el entendimiento de los mecanismos de transporte químico. Mientras que una columna de suelo en el laboratorio es una situación simplificada, es totalmente necesario incluir un gran número de mecanismos en un modelo con el fin de describir la migración de contaminantes. Sin embargo, una vez desarrollado un modelo adecuado, y calibrado para situaciones simplificadas tales como las columnas de suelo en laboratorio es necesario adaptarlo en el diseño de experimentos de campo. Además, las mismas técnicas usadas para el caso simple puede ser aplicado para la derivación y calibración de modelos para sistemas más complejos hallados en el campo. (Ref. 17).

V.2 ECUACION DE CONVECCION-DISPERSION (CDE)

La ecuación convencional que se utiliza en gran parte de los experimentos con columnas, es la ecuación de transporte de convección-dispersión en una dirección:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.1)$$

donde

- C concentración del soluto en la solución (g/cm³)
- t tiempo, (día)
- D coeficiente de dispersión hidrodinámica, cm²/d
- R factor de Retardo
- u velocidad promedio porosa $u = q/\theta$, cm/d
- x coordenada espacial, (distancia), (cm)
- θ contenido volumétrico de humedad, cm³/cm³
- q flujo de agua, cm/d.

Esta ecuación puede transcribirse como

$$R \frac{\partial C^*}{\partial P} = \frac{1}{p} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.2)$$

- donde: $C^* = C/C$ $P = uC/D$
 $p = ut/L$ $x = x/L$

- C concentración en el tiempo, g/cm³
- C_0 concentración inicial, g/cm³

L longitud de la columna, cm
 P número de Peclet, $P = VL/D$,

El número de Peclet describe la forma de la curva BTC y permite conocer la magnitud de la dispersión; R describe su posición relativa a la velocidad media del flujo. Si P aumenta, la curva BTC es más simétrica e implica una dispersión grande. (Fig. 5.1).

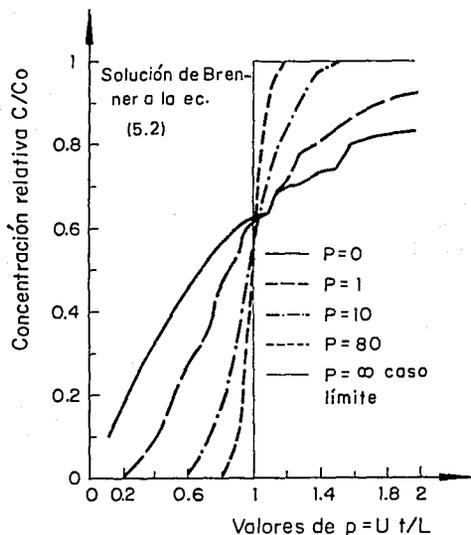


Fig. 5.1. Variación de la dispersión en función del número de Peclet

La ecuación de convección-dispersión (CDE) ha sido utilizada por F. de Smedt (Ref. 11), F. de Smedt y P.J. Wierenga (Ref. 12) sobre experimentos en columnas empacadas con cuentas de vidrio. También ha sido utilizada por: Wierenga P.J., Van Genuchten (Ref. 13); por Jury A. William, *et al.* (Ref. 14) y por Iturbe A.R. (Ref. 15). Cabe resaltar que se emplearon columnas empacadas con material poroso como lo es: arena de playa, arcilla limosa, etc., Sobresale el trabajo de Jury *et al.* debido a su confrontación de las columnas de suelo con el estudio paralelo, hecho sobre un campo. En el trabajo de Iturbe A.R., se desarrolla con

compuestos químicos como lo son TCE, PCE y $CHBr_3$, sobre columnas de suelo.

V.3 MODELO DE TRANSPORTE CON FRACCIONES DE AGUA MOVIL-INMOVIL

Debido al comportamiento no ideal para el movimiento de solutos a través de un medio NO saturado fue desarrollado por Van Deemter y Genuchten, Wierenga (Ref. 11). Consiste en considerar que bajo condiciones de insaturación el transporte de agua y solutos es primeramente a través de pequeños poros los cuales están completamente llenos de agua; mientras que los poros grandes están parcialmente ocupados con aire y partículas de agua sobre las paredes del poro, las cuales no contribuyen al transporte convectivo. Por tanto dos fases de agua pueden identificarse. Una fase móvil de agua con transporte convectivo y dispersivo de soluto y una fase inmóvil de agua, actuando como sumidero o fuente debido a la resistencia de transferencia de solutos entre las fases

$$\frac{\partial \theta_m C_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right] - \frac{\partial q C_m}{\partial z} - \alpha \theta_m (C_m - C_{im}) \quad (5.3)$$

$$y \quad \frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} = \alpha \theta_m (C_m - C_{im}) \quad (5.4)$$

donde

- C_{im} concentración de soluto en la zona inmóvil, (g/cm³)
- C_m concentración de soluto en la zona móvil, g/cm³)
- D_m coeficiente de dispersión hidrodinámica en la zona móvil, (cm²/d)
- q flujo de agua, (cm/d)
- t tiempo, (d/a)
- z distancia, (cm)
- θ contenido total de agua, (cm³/cm³)
- θ_m contenido de agua inmóvil, (cm³/cm³)
- θ_{im} contenido de agua inmóvil, (cm³/cm³)
- α coeficiente de velocidad de transferencia de soluto entre las fases

donde m e im se refieren a la fase móvil e inmóvil respectivamente.

Estas ecuaciones se han utilizado en experimentos de transporte de cloruros en columnas

empacadas con cuentas de vidrio, y fueron confrontadas con la ecuación de dispersión de Smedt F. de, Wierenga (Ref. 12) y por Smedt F. de (Ref. 11). También se utilizó y confrontó este modelo para diferentes tipos de tamaño de columnas por Wierenga P.J. y Van Genuchten (ref. 13).

V.4 MODELO DE DIFUSION SUPERFICIAL Y POROSA CON FLUJO DISPERSO (DFPSDM)

Las siguientes ecuaciones componen el modelo DFPSDM que fue desarrollado por Crittenden *et al.*, para describir el perfil de concentraciones en una columna de suelo como respuesta a los cambios de tiempo en la concentración del influente. El desarrollo fue basado en balances de masa de las fases móvil y estacionario, y condiciones límite iniciales. (Ref. 17).

$$\frac{1}{(Dg + 1)} \frac{\partial \bar{C}_b(\bar{z}, T)}{\partial T} = \frac{1}{P\theta} \frac{\partial^2 \bar{C}_b(\bar{z}, T)}{\partial \bar{z}^2} - \frac{\partial \bar{C}_b(\bar{z}, T)}{\partial \bar{z}} - 3 St [\bar{C}_b(\bar{z}, T) - \bar{C}_b(\bar{r} = 1, \bar{z}, T)] \quad (5.5)$$

$$\bar{C}_b(0 < \bar{z} < 1, T = 0) = 0 \quad (5.6)$$

$$\bar{C}_i(T) - \bar{C}_b(\bar{z} = 1, T) = \frac{1}{(Dg + 1)} \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\left\{ \int_0^1 [\bar{C}_b(\bar{z}, T) + 3 Dg \int_0^1 \bar{X}(\bar{r}, \bar{z}, T) r^{-2} \partial \bar{r}] \partial \bar{z} \right\} \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_b(\bar{z} = 1, T)}{\partial T \partial \bar{z}} = 0 \quad (5.8)$$

donde:

$C_b(z, t)$ concentración volumétrica de la fase-fluída en la fase móvil como una función de la posición axial y el tiempo (M/L³)

$\bar{C}_b(\bar{z}, T) = C_b(\bar{z}, T)/C_o$ (adimensionales)

$C_i(t)$ concentración del influente de la columna como una función del tiempo, igual a

$$C_0 (z = 0, t) \quad (M/L^3)$$

$$\bar{C}_i (T) = C_i (T) / C_0 \quad (\text{adimensionales})$$

C_0 concentración arbitraria usada para normalizar las ecuaciones adimensionales, usualmente la concentración inicial de alimentación, concentración inicial en botella isotérmica, (M/L^3)

$C_p (r, z, t)$ concentración de la fase fluida en microporos de los agregados como una función de la posición radial, axial y tiempo, (M/L^3)

$$\bar{C}_p (\bar{r}, T) = C_p (\bar{r}, \bar{z}, T) / C_0 \quad (\text{adimensionales})$$

Dg relación de distribución de solutos, la relación de las masas del adsorbato contenido en la fase de intraagregado por la masa de soluto contenido en la fase móvil evaluado en el equilibrio y C_0 igual a $Dg_p + Dg_s$ (Adimensionales)

Dg_p relación de distribución de solutos en el fluido inmóvil, la relación de la masa de soluto contenido en la fase móvil evaluado en el equilibrio y C_0 , igual a $(1 - \epsilon) \epsilon_s / \epsilon$, (Adimensionales)

Dg_s relación de distribución de solutos adsorbidos, la relación de la masa de adsorbato en la superficie del suelo por la masa de soluto contenido en la fase móvil evaluado en el equilibrio y C_0 igual a $(1 - \epsilon) \rho_s q_s / (\epsilon C_0)$ (Adimensionales)

E_x coeficiente de difusión y dispersión axial, (L^2/t)

K constante de la capacidad en la isoterma de Freundlich, $(L^3/M)^{1/n}$

K_f coeficiente de transferencia de película, (L/t)

L longitud de la columna, (L)

M masa de suelo en la botella isotérmica, (M)

$1/n$ constante de intensidad de la isoterma de Freundlich (adimensional)

Pe número de Peclet, igual a VL/E_x (Adimensional)

q_s concentración en la fase de suelo en equilibrio con C_0 igual a $K C_0^{1/n}$ (M/M)

R radio de la partícula de agregado, (L)

r coordenada radial, (L)

$$\bar{r} = r/R \quad (\text{Adimensional})$$

S_t número de Stanton, la relación de la transferencia de masa debido a la transferencia en la fase líquida externa por la transferencia de masa debido a la advección, igual a $(1 - \epsilon) k_f L / (\epsilon v R)$ (Adimensional)

T masa, la relación de masa de soluto alimentado a la columna por la masa de soluto en la columna saturado a su capacidad, igual a $tv/L (1 + D_g)$

- t tiempo transcurrido, (t)
 v velocidad promedio intersticial en microporos, igual a v_p/ϵ (L/t)
 V_s velocidad superficial de flujo/área transversal de la columna (L/t) o descarga específica.
 X_s concentración en el intra-agregado en equilibrio con C_s , igual a $\epsilon_a C_s + \rho_a q_s$ (M/L³)
 $\bar{X}(\bar{r}, \bar{z}, T) = X(\bar{r}, \bar{z}, T)/X_s$ (Adimensional)
 z coordenada axial, (L)
 $\bar{z} = z/L$ (Adimensional)
 ϵ fracción de vacíos de la columna empacada por el fluido móvil (Adimensional)
 ϵ_a fracción de vacíos de agregado (Adimensional)
 ρ_a densidad de partícula agregada la cual incluye el volumen de microporo, (M/L³)

Este modelo fue confrontado para explicar el comportamiento de compuestos químicos (TCE, Bromoformo) con flujo saturado por Hutzler, N.J. *et al.* (Ref. 17).

V.5 MODELO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA NO SATURADA

Desarrollado por Cruickshank, C. *et al.* (Ref. 8). La ecuación de balance de masa de una sustancia disuelta en el líquido se escribe en la forma:

$$\eta S \rho_1 \frac{\partial C}{\partial t} = \eta S \rho_1 \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q}{\eta S} dz \frac{\partial C}{\partial z} \right] - \rho_1 q \frac{\partial C}{\partial z} - Ad - \eta S \rho_1 \lambda C - \eta S \rho_1 KhC \quad (5.9)$$

El balance de masa en la fase adsorbente (suelo) se expresa:

$$(1 - \eta) \rho_a \frac{\partial F}{\partial t} = Ad - (1 - \eta) \rho_a \lambda F \quad (5.10)$$

Sustituyendo la ecuación de Langmuir en F , llamando retraso R , a la expresión

$$R = 1 + \frac{K_1 K_2 (1 - \eta) \rho_a}{(1 + K_2 C)^2 \eta \rho_1 S} \quad (5.11)$$

Ecuación de Langmuir

$$F = \frac{K_1 K_2}{1 + K_2} \quad (3.2)$$

velocidad aparente v_a , a la velocidad media real del fluido disminuida por el factor Retardo, debido a la adsorción

$$v_a = q/\eta SR \quad (5.12)$$

y el coeficiente de decaimiento, λ_r , a la expresión

$$\lambda_r = \frac{\lambda C}{R} \left[\frac{1 + K_1 K_2 (1 - \eta) \rho_s}{1 + K_2 C \eta \rho_s S} \right] - \frac{K_h C}{R} \quad (5.13)$$

La ecuación final de transporte es

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[v_a dz \frac{\partial C}{\partial z} \right] - v_a \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda_r \quad (5.14)$$

donde

- F cantidad adsorbida/unidad de masa adsorbente, M/M
- K_1 constante experimental que indica la cantidad de sitios de adsorción, M/M
- K_2 constante experimental que indica la medida de la fuerza de enlace, M/M
- C concentración del contaminante en solución, M/M
- $-dc/dt$ rapidez del decaimiento de la concentración del compuesto
- K_h constante de reacción, primer orden para un pH
- S_p concentración del sustrato alrededor de la película, DBO en M/M
- q caudal infiltrado/área, L/T
- z coordenada vertical, positiva hacia arriba, L
- η porosidad del suelo, % M/M
- S saturación del suelo, % L/L³
- dz dispersividad en coordenada z
- R factor de retardo
- λ coeficiente de decaimiento, T⁻¹

- λ_r coeficiente de decaimiento e hidrólisis considerando adsorción
- v_a velocidad aparente es la velocidad media real del fluido disminuida por el factor retardo, L/T
- ρ_s densidad del suelo, M/M
- ρ_l densidad del líquido, M/M

Este modelo fue desarrollado en el Instituto de Ingeniería y es utilizado para el transporte con dispersión y procesos no conservativos de sustancias disueltas en el agua que se infiltra verticalmente en un medio permeable estratificado y con flujo no saturado como sucede en la mayor parte de los casos reales. No incorpora ecuaciones que describan los estados de óxido-reducción, precipitación y solubilización, así como el de volatilización.

V.6 FACTOR DE RETARDO

Un obstáculo al movimiento de los sólidos en el suelo y en las aguas subterráneas es la adsorción, fenómeno en el cual, los sólidos disueltos interactúan con los sólidos del subsuelo, produciéndose una distribución de los sólidos entre la fase acuosa y el suelo. Esto disminuye la concentración en el agua y, en consecuencia, se retrasa el movimiento del sólido disuelto con respecto al flujo del agua. A este fenómeno se le llama "Retardo". Los principales materiales adsorbentes son las arcillas y la materia orgánica.

Para desplazamiento con agua, R está dado por

$$R^w = 1 + \frac{\rho (OC) P^w}{\theta} \quad (5.15)$$

donde

OC concentración de C orgánico (Ref. 19).

Para un soluto no sorbible $R^w = 1.0 \therefore P^w = 0$. Un incremento en la sorción ($P^w \gg 0$) nos guía a un crecimiento en el retardo del soluto lixiviado ($R^w \gg 1$).

Mediante la ecuación (4.30) el factor de retardo está dado por: (Ref. 8)

$$R = \frac{1 + K_1 K_2 (1 - \eta) \rho_s}{(1 + K_2 C)^2 \eta \rho_l S} \quad (5.11)$$

Para una adsorción en equilibrio lineal, R , está dado por

$$R = 1 + \rho K / \theta \quad (5.16)$$

donde

K coeficiente de distribución

ρ densidad volumétrica del suelo.

El factor de retardo (R^m) se utiliza para lixiviación con mezcla de solventes binarios y se muestra como:

$$R^m = 1 + \frac{\rho (OC) P^m}{\theta} \quad (5.17)$$

donde:

$$P^m = P^w \exp(-\alpha \sigma^2 f^o) \quad 0 \leq f^o \leq 1 \quad (5.18)$$

$$\sigma^2 = \Delta \gamma^o (HSA) / KT \quad (5.19)$$

donde

C cosolvente

m mezcla

Rearreglando la ec (4.35) y usando la ec (4.36) se obtiene

$$\ln (R^m - 1) = \ln \left[\frac{\rho (OC) P^w}{\theta} \right] - \alpha \sigma^2 f^o \quad (5.20)$$

siendo los valores límite de $\ln (R^m - 1)$: (Ref. 18)

$$Ln (R^m - 1) = \begin{cases} \ln (R^w) & f^o = 0 \\ \ln (R^w - 1) \alpha \sigma^2 & f^o = 1 \end{cases} \quad (5.21)$$

Es evidente que el término $(R^m - 1)$ decrece exponencialmente conforme f^o se incrementa desde 0 (ejem. sólo agua) a 1.0 (sólo: puro solvente orgánico).

Básicamente, y de acuerdo a lo expuesto por estas ecuaciones, la evaluación del factor de Retardo procede por experimentos de isotermas de adsorción y la obtención de K_d , es decir mediante condiciones estáticas.

Para condiciones dinámicas (a través de las curvas BTC) el factor de retardo se obtiene de la integración del área bajo la curva ó involucrando suposiciones de que las condiciones de equilibrio prevalecen durante la lixiviación, y las curvas son simétricas (BTC).

Dada la simplicidad de cálculo para R la ecuación mayormente usada es:

$$R = 1 + \rho K / \theta \quad (5.16)$$

e incluso comparada con una estimación de R a partir de condiciones dinámicas (integración del área bajo la curva) los valores son muy parecidos para el mismo compuesto. (Ref. 18).

Ya que incluso R puede calcularse a partir de: (Ref. 18)

$$V/V_0^{-1} \quad \text{cuando} \quad C = 0.5 C_0$$

La aplicación de modelos de transporte más complejos reduce la posibilidad de suposiciones simplificadas para estimar los parámetros del modelo, además de que el tiempo de cálculo se incrementa enormemente y la complejidad de esas estimaciones aumenta.

CAPITULO VI

ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO Y CONTROL DE LOS ACUIFEROS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS ALIFATICOS HALOGENADOS

Esta discusión está limitada a los contaminantes orgánicos porque son los químicos que constituyen un riesgo a la salud humana y han sido detectados con frecuencia en el agua subterránea de diferentes lugares. Asimismo son de interés para su remoción.

Existe una amplia variedad de técnicas de tratamiento que son viables, incluyendo métodos físicos, métodos post-extracción y tratamiento *in situ*. La evaluación de estas tecnologías que emplean procesos fisicoquímicos para el tratamiento y control constan de los siguientes factores. (Ref. 23).

- Naturaleza del contaminante a tratar: Es decir sus propiedades fisicoquímicas (estado físico, etc.)
- Concentración de la corriente a tratar
- Equipo principal o básico
- Equipo auxiliar
- Pre o post-tratamiento requerido
- Efectividad y el costo de la tecnología.

VI.1 EXTRACCION AL VACIO *IN SITU* (Ref. 23)

Es un proceso de remoción y tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) en la

zona vadosa o zona insaturada de los suelos. En ocasiones, estos compuestos se pueden remover de la zona vadosa antes de que contaminen las aguas subterráneas. En esta tecnología se utiliza un pozo para extraer los contaminantes orgánicos subterráneos. La corriente de contaminante extraída pasa a través de un separador vapor/líquido y los gases que resultan se someten a un tratamiento antes de ser liberados a la atmósfera. Una variante de este método y cuando los compuestos no son tan volátiles, es tratar la corriente de agua-contaminante con algún -o combinación de ellos-, método de tratamiento de aguas de descarga adecuado para eliminar compuestos orgánicos de los cuales destacan:

- 1) *Deshalogenación*: Para la destrucción de compuestos orgánicos halogenados que son tóxicos peligrosos, esto se consigue con reactivos KPEG (polietilenglicol-KOH). Cabe destacar que esta técnica también se llevó a pruebas de remoción directa sobre suelo obteniéndose buenos resultados en laboratorio, en tanto que en pruebas de campo no fue tan satisfactoria la conclusión ya que se desactivó por la presencia de O_2 del aire y agua.
- 2) *Radiación/Oxidación Ultravioleta*. (Ultratrox International). Utiliza radiación UV, ozono (O_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Este proceso oxida compuestos tóxicos o refractarios (solventes halogenados, fenol, PCB's, etc.).
- 4) *PACT/oxidación de aire húmedo*. (Zimpio/Passvant Inc.). (Carbón activado en polvo, PACT) remueve los orgánicos mediante biodegradación y adsorción con carbón activado.
- 5) *Microfiltración por Membrana*. (E.I. Dupont de Nemours and Company, Oberlin Filter Co.).
- 6) *Desintoxicación Ultrasónica*. (Trinity Environmental Technologies Inc.).
- 7) *Irradiación de Electrones de Alta Energía*. (Miami University). Para TCE, PCE, solventes clorados CCl_4 , benceno, tolueno.
- 8) *Destrucción por Oxidación Fotoquímica inducida por Laser*. (Energy and Environmental Engineering, Inc.).

9) *Electro-Osmosis*. (Electrokinetics, Inc.).

10) *Proceso de Electrocoagulación de Corriente Alterna*. (Electropure Systems, Inc.).

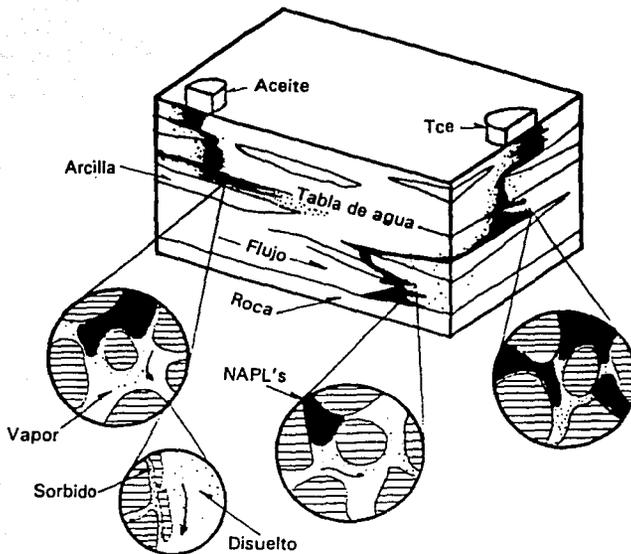
La tecnología de extracción al vacío utiliza un equipo práctico tal como pozos de extracción y monitoreo, tuberías múltiples de distribución, un separador vapor/líquido, una bomba de vacío y un dispositivo de control de emisiones como puede ser un bote con carbón activado. El proceso se lleva a cabo más rápidamente entre más volátiles sean los compuestos orgánicos.

Este proceso de extracción al vacío, junto con el método de extracción de agua subterránea contaminada presentan las siguientes consideraciones: (Ref. 24).

La Figura (6.1) ilustra algunas de las muchas complejidades del suelo granular así como las fases en las cuales los contaminantes pueden estar presentes y emigrar a través del medio poroso que comprende las zonas insaturadas y saturada. Por tanto, los líquidos en fase NO acuosa (NAPL's) no pueden ser removidos directamente ya que solamente en forma diluída ya sea como vapor o en disolución en el agua. Estos métodos requieren la extracción de considerables volúmenes de gas o agua y por tanto el costo por equipo y tiempo puede incrementarse principalmente para contaminantes en la zona saturada.

VI.1.1 Efecto de la Desorción de Contaminantes desde los Sólidos del Suelo

Los contaminantes orgánicos disueltos generalmente se mueven más lentamente a través de acuíferos granulares que en el agua subterránea en si, debido a las interacciones de sorción con los sólidos del acuífero. Con ello aumenta el volumen de agua por extraer. La Fig (6.2.a) ilustra un caso idealizado para un contaminante con factor de retardo de 2 (en el cual las interacciones sorción/desorción causan que el contaminante se mueva a una fracción constante, 1/2 de la velocidad del agua subterránea). Los factores de retardo observados en acuíferos de arcilla-grava para contaminantes tales como TCE, PCE, PCB's, etc., varían desde 1 a 33.



Fases ilustradas en las cuales los contaminantes orgánicos pueden estar presentes o desplazarse. Notar que la desviación de los NAPL's es mayor en los estratos arcillosos y finos que en los materiales permeables (acuífero arena-grava). Notar que la fase de sorción puede estar asociada con el exterior de las partículas o con los sitios interiores.

Fig. 6.1. Representación del Ambiente Granular Subterráneo

VI.1.2 Efectos de las complejidades Geológicas

Una pluma de contaminación en un acuífero se mueve más rápidamente a través de las zonas más permeables mientras que son más lentas en las menos permeables y en esta también puede estar presente la difusión por lo cual una pluma puede ocupar grandes volúmenes de material de baja permeabilidad.

La Fig. (6.2.b) ilustra un caso ideal en el cual el acuífero está compuesto de 2 estratos horizontalmente continuos de arena y grava, el superior tiene una alta conductividad hidráulica no así el inferior. El contaminante se considera disuelto y en fase sorbida uniformemente extendido. Si se extrae el agua, algunos estratos pueden limpiarse antes que los otros.

La Fig. (6.2.c) ilustra otra situación, un estrato de arcilla de baja permeabilidad en medio del acuífero. La permeabilidad de la arcilla es baja, la porosidad es tan grande o mayor que el acuífero adyacente facilitando la difusión. Además la porosidad aumenta la capacidad de sorción de contaminantes por unidad de volumen. Con ello aún cuando se limpie el acuífero vecino, esta capa de arcilla puede estar suministrando por difusión, una concentración de contaminantes en el agua extraída durante largo tiempo, incrementando costo y tiempo del tratamiento.

VI.1.3 Efectos de Volatilidad de Compuestos Orgánicos

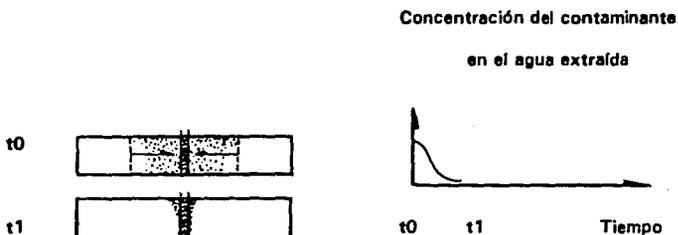
Aún cuando se tenga información de existencia y tipo de contaminación es difícil estimar el volumen de NAPL's derramados o dispuestos sobre los sitios de agua subterránea. Además, aún, conociendo el tamaño y localización de fuentes de NAPL's y las zonas residuales es difícil pronosticar como operaría un programa de bombeo y tratamiento para su limpieza.

La Fig (6.2.d) ilustra el efecto de que aún relativamente pequeñas cantidades de NAPL's podrían tener un programa de limpieza, en general la extracción se localiza a alguna distancia de los NAPL's que han penetrado a la zona saturada. La extracción de agua remueve rápidamente el volumen de NAPL's disuelto y sorbido que ha emigrado desde la fuente de NAPL's y de esta manera un decremento en la concentración del agua se observaría. Sin embargo, las fuentes o saturación residual se podría disolver lentamente, manteniendo concentraciones de contaminantes en niveles significativos, aún en acuíferos relativamente uniformes.

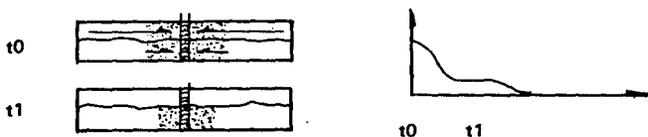
VI.1.4 Limpieza de Acuíferos en Rocas Fracturadas

Generalmente, las rocas del acuífero contienen roturas o fracturas de varias longitudes, anchos y aperturas. Cuando los NAPL entran en tales acuíferos fluyendo principalmente a través de las fracturas interconectadas y superficiales (Fig. 6.3). Volúmenes relativamente pequeños de NAPL's pueden moverse a las profundidades de la roca debido a la capacidad de retención de las fracturas ya sea fluyendo o por difusión y adsorción. Aquí la limpieza es pésima en comparación con los acuíferos de arena-grava, así como la determinación de la extensión de la contaminación.

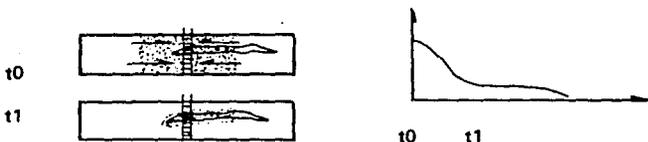
(a) Acuífero uniforme Arena-grava



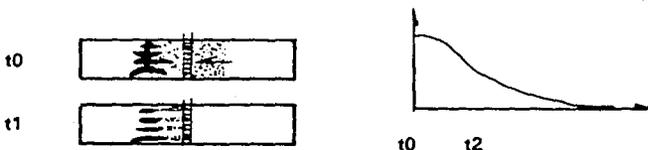
(b) Acuífero estratificado Arena-grava



(c) Capa Arcillosa en un acuífero uniforme Arena-grava



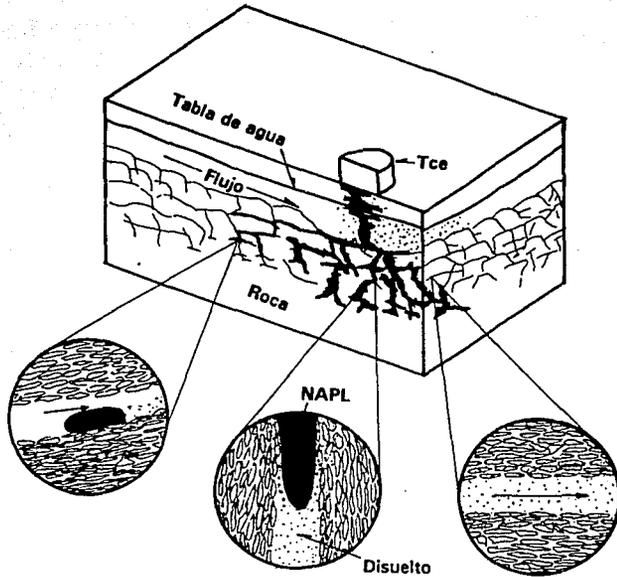
(d) Acuífero uniforme Arena-grava



(a) El color denso indica el contaminante NAPL, la zona punteada indica el contaminante en fase disuelta y sorbida (se considera una distribución inicial uniforme), y las flechas indican la velocidad relativa del flujo de agua subterránea. Se considera que el agua subterránea se extrae del pozo a la misma velocidad en los 4 casos.

(b) Las líneas punteadas encierran el volumen total de agua que podría ser bombeada para remover el contaminante con un factor de Retardo de 2.

Fig. 6.2. Ejemplos Hipotéticos de Remoción de Contaminantes de los Acuíferos.



El sistema de fracturas puede originar la aparición de NAPL o contaminante disuelto en lugares impredecibles. El color denso indica el contaminante NAPL. Los puntos indican contaminante en fase disuelta en el agua de las fracturas o por difusión en la roca.

Fig. 6.3. Representación de un Ambiente Subterráneo Compuesto de Roca Fracturada.

VI.2 PAREDES DE REACCIONES PERMEABLES (PRM) (Permeable Reactive's Wall), (Ref. 25)

Esta tecnología está siendo investigada y aplicada por el Dr. John A. Cherry *et al.*, en la Universidad de Waterloo ON Canada y consiste básicamente en:

- a) Caracterizar el área contaminada así como la fuente de contaminación y tipo de contaminación.

- b) Modelado del transporte de contaminantes a través de la zona vadosa del suelo.
- c) Caracterización del suelo, temperatura, viento, etc., es decir, las condiciones geológicas y ambientales.
- d) Estudio del desplazamiento del flujo de agua, así como el o los acuíferos más cercanos.

Una vez hecho el estudio previo de estos factores, se procede a la colocación de la pared de reacción permeable, la cual contiene reactivos que interaccionan con los contaminantes, transformándolos en compuestos menos tóxicos o en inorgánicos tales como CO_2 y H_2O , metano, etc.. Así por ejemplo, en un sitio de disposición de contaminantes (relleno sanitario, contenedor, etc.), (Fig. 6.4 y 6.5) se realiza el estudio y se tienen las siguientes condiciones hipotéticas.

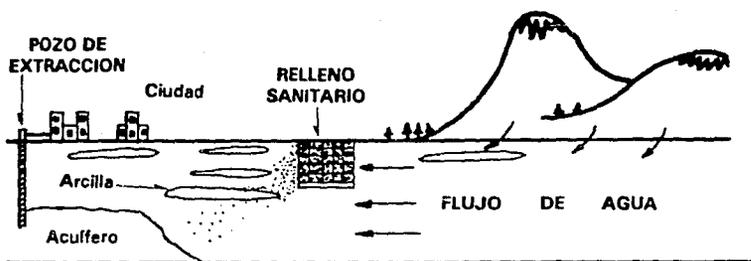


Fig. 6.4. Zona de Caracterización

Una vez establecidas estas condiciones, el siguiente paso es colocar la pared de reacción.

Esta tecnología requiere, para su aplicación, de la excavación de grandes extensiones de tierra y profundidades lo que hace que su costo se incremente considerablemente. También requiere de la evaluación de los factores de retardo para los compuestos contaminantes hallados en el sitio así como su transporte y condiciones del suelo. Todo ello con el objeto de delimitar el área de aplicación, así como los compuestos incluidos dentro de la pared de reacción para evitar el avance de los contaminantes.

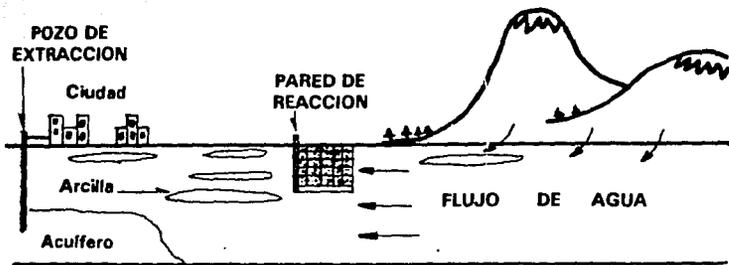


Fig. 6.5. Zona Caracterizada con la PRW en Acción

VI.3 PROCESOS DE SOLIDIFICACIÓN/ESTABILIZACIÓN *IN SITU* (Ref. 23) (International Waste Technologies/Geo-Con. Inc.)

Esta tecnología inmoviliza compuestos orgánicos e inorgánicos en suelos húmedos o secos usando reactivos (aditivos) para producir una masa semejante al cemento. Los componentes básicos de esta tecnología son: 1) Sistema de suelos profundos Geo-con's, (*DSM*) el cual distribuye y mezcla los químicos con el suelo *in situ*, y 2) Una planta mezcladora intermitente para suministrar los tratamientos químicos propios de las tecnologías internacionales de residuos (IWT).

Los aditivos apropiados generan una red de unión compleja y cristalina de polímeros inorgánicos. Los enlaces estructurales en los polímeros son principalmente covalentes. El proceso consta de una reacción de dos fases donde los contaminantes se complejan primeramente en una reacción de acción rápida y posteriormente en una reacción lenta, donde la formación de macromoléculas continúan por un largo periodo de tiempo. Para cada tipo de residuo, la cantidad de aditivo varía. Se recomiendan pruebas de tratabilidad.

El sistema *DSM* involucra una mezcla mecánica e inyección. El sistema consiste en la colocación de cuchillas cortantes y dos cuchillas mezcladoras unidas a un barreno de conducción que está aproximadamente a 15 rpm. Se usan dos conductos en el barreno para

inyectar la suspensión de aditivo y el agua suplementaria. La inyección de aditivo ocurre en la parte inferior; más adelante se realiza una mezcla en el barreno. Las columnas de suelo tratado tienen un diámetro de 36 pulgadas y están colocadas en un patrón traslapado de columnas primarias alternantes y columnas de suelo secundarias.

Es factible aplicar esta tecnología a suelos, sedimentos y fondos de lodos contaminados con compuestos orgánicos y metales. Se ha probado en suelos que contienen PCB's, pentaclorofenol, hidrocarburos clorados y nitrados.

El sistema se puede aplicar en casi todos los tipos de suelo; aún cuando con los finos, el tiempo de mezcla se incrementa. Se puede usar debajo del nivel de agua freática y en las formaciones de roca suave. Se deben evitar grandes obstrucciones.

Esta tecnología se aplicó en abril de 1988 en Idaleah, Florida y las conclusiones son:

- Un análisis microestructural indicó un potencial de durabilidad grande y baja permeabilidad.
- Una inmovilización de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles. Posiblemente esto se deba a las arcillas organofílicas presentes en los reactivos IWT. No existen pruebas suficientes para confirmar dicha inmovilización.
- Los lixiviados mostraron niveles indetectables de PCB's aún después de 1 año.
- No se obtuvieron resultados suficientes para evaluar el funcionamiento del sistema respecto a metales y otros compuestos orgánicos.
- La prueba a la intemperie con humedad/seco fue satisfactoria, mientras que congelado/seco no fue satisfactorio.
- El equipo Geo-Con *DSM* se opera fácilmente.

VI.4 APLICACION DE SURFACTANTES PARA LA REMOCION DE CONTAMINANTES ORGANICOS DE ACUIFEROS. (Refs. 23, 26, 27).

La técnica de este proceso emplea el uso de surfactantes selectos (compuestos químicos semejantes al detergente) en soluciones acuosas, para extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos de los suelos (Fig. 6.6).

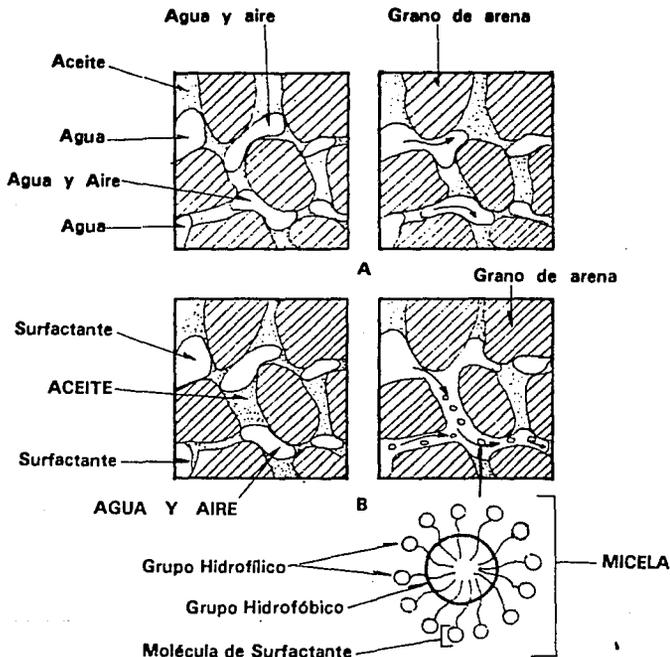


Fig. 6.6. El Desplazamiento y Solubilización de Aceite

- A. El aceite desplazado por el agua a través de los poros puede ser atrapado por pequeños poros.
- B. El aceite desplazado por el surfactante es dispersado y solubilizado en las micelas del surfactante y transportado a través de los poros por el flujo de agua.

En 1990 se evaluó la relativa conveniencia de 10 surfactantes comerciales para la limpieza de un aceite ATF (Fluido para Transmisión Automática) en el suelo arenoso. Esta evacuación se basó en diversos factores incluyendo a tensión superficial, extensión y dispersión del aceite en el suelo y la solubilización del aceite en las soluciones surfactantes, Concentración Micelar Crítica (MCM), la extensión del lavado del aceite en el suelo de pruebas Batch. Además de:

- Espuma
- Mojado
- Solubilidad en aceite y agua
- Emulsificación
- Detergencia
- Otras propiedades físicas, químicas y biológicas.

De los 10 surfactantes seleccionados, incluyeron al menos uno de los 4 grupos comunes de surfactantes comerciales.

- 1) Alcoholes Etoxilados (no iónico)
- 2) Nonifenol Etoxilado (no iónico)
- 3) Sulfato (Aniónico)
- 4) Sulfonato (Aniónico).

Los surfactantes Anfotéricos y Catiónicos no fueron seleccionados porque se espera una fuerte complejación con los minerales del suelo.

De este estudio se observó que el grupo de surfactantes de alcohol etoxilado resultó más efectivo en la remoción del aceite, especialmente el Witconol SN70 debido a las siguientes propiedades:

- Baja tensión superficial
- Buena detergencia y solubilización
- Baja dispersión en el suelo

- Menor CMC* (Concentración Micelar Crítica)
- Biodegradabilidad tanto en ambientes anaeróbicos como aeróbicos
- Gravedad específica de 0.98, lo cual permite que el detergente se mantenga en la tabla de agua, donde residen los compuestos orgánicos
- Bajo peso molecular, favoreciendo el movimiento a través del suelo o en el sistema acuífero
- La viscosidad de las soluciones a bajas concentraciones no es diferente significativamente del agua y por tanto no se esperan efectos adversos al flujo de la solución a través del suelo o sistema acuífero.

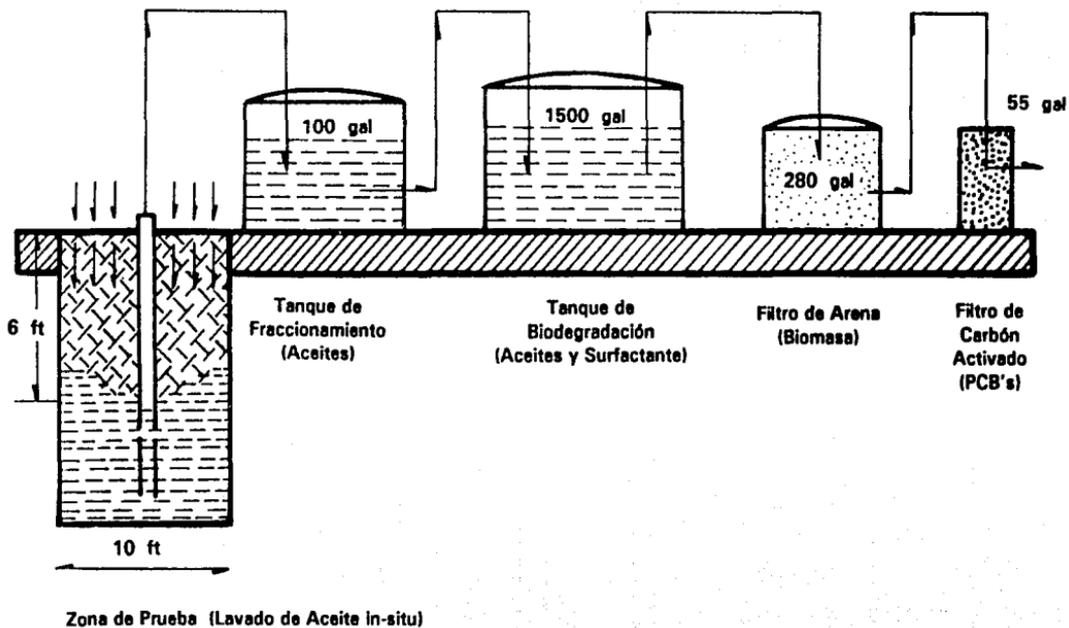
En un estudio posterior con Witconol SN70 (Ref. 27) y en condiciones de campo para la remoción de PCB's (Bifenilos policlorados) y aceites se obtuvieron resultados alentadores de más de un 80% de remoción de PCB's y aceite con el lavado con surfactante Witconol SN70 *in situ*.

Durante este experimento se tuvieron las siguientes consideraciones:

- a) Se cercó (delimitó) el área de aplicación del surfactante (solución al 0.75%) para evitar la dispersión y por tanto pérdidas en el suelo.
- b) El agua se extrajo mediante pozos de extracción y se pasó por un tren de tratamiento que incluyó (Fig. 6.7)
 - Tanque de Fraccionamiento: De una capacidad de 1000 gal.
 - Cuatro bio-reactores de 1500 gal.
 - 2 tanques de fijación (no mostrada) de 1500 gal.
 - Un filtro de arena de 280 gal.
 - Tres tambores de carbón activado de 58 gal.

* CMC Es la concentración de surfactante en la solución, en la cual la tensión superficial de la solución es mínima, es un parámetro que determina la detergencia y la solubilización y movilidad del producto orgánico atrapado, la cual se espera que aumente en la CMC. Las micelas son agregados, grupos o racimos que tienen interiores hidrofóbicos y exteriores, hidrofílicos y juegan un papel muy importante en los procesos de solubilización y detergencia, esto último es la capacidad del surfactante de remover los contaminantes de las superficies y mantenerlos suspendidos en el medio acuoso.

Fig. 6.7. Diagrama de la Zona de Prueba y el Sistema de Tratamiento



El proceso consistió en coleccionar el lixiviado en el tanque de fraccionamiento y remover el aceite flotante, bombearlo después a los biorreactores para la degradación de surfactantes y aceites y posteriormente bombearlo hasta los tanques de fijación, luego a través de un filtro de arena para remover la biomasa y por último a través del carbón activado para remover los PCB's y otros constituyentes orgánicos que aún quedaran.

Estas pruebas indicaron que el método de lavado con surfactantes es una técnica promisoría para la limpieza de suelos contaminados. El componente de mayor costo es el surfactante, sin embargo su recuperación y reuso podría disminuir los costos y para ello se investiga el tratamiento del lixiviado con ultrafiltración para recuperar el surfactante y el residuo sería incinerado por sistemas adecuados.

IV.5 TRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO (Refs. 29, 30)

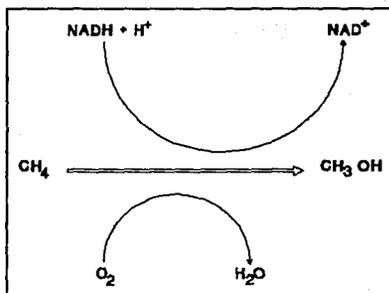
Algunos de los contaminantes más problemáticos del agua subterránea son los químicos orgánicos sintéticos, especialmente los compuestos clorados. Estos son ampliamente usados como solventes, desinfectantes y pesticidas, sin embargo son pobremente degradados por las poblaciones microbiológicas, (PCE) y Tricloroeteno son producidos en niveles similares y principalmente usados como agentes desgrasantes; los bencenos, anilinas, fenoles son utilizados como desinfectantes, pesticidas y en síntesis química.

Los tratamientos mediante el bombeo y tratamiento posterior de agua contaminada extraída han producido resultados no tan satisfactorios ya que los contaminantes permanecen adsorbidos a los sedimentos, sin embargo una solución viable es el uso de microorganismos para degradar estos agentes contaminantes *in situ*.

Aunque varias bacterias han sido capaces de degradar un amplio rango de compuestos clorados, los cultivos más promisorios para la renovación de acuíferos parecen ser los metanotróficos. Estos son organismos capaces de utilizar metano como única fuente de carbón. Los metanotróficos son organismos muy importantes en los ambientes naturales, 50% del carbón orgánico degradado anaeróbicamente es convertido a metano, y solamente el 2% alcanza la atmósfera, el resto es digerido por los metanotróficos.

Con el objeto de metabolizar metano, los metanotróficos primero lo oxidan a metanol y esto es catalizado por la enzima Metano Mono-Oxigenosa (MMO). Es una mono-oxigenosa porque solamente un átomo de dióxígeno (Oxígeno molecular) es incorporado al metanol. El otro

átomo se convierte en agua



Usando cultivos de células se ha establecido que la MMO es capaz de insertar un átomo de oxígeno dentro de un amplio rango de sustratos de hidrocarburos incluyendo alcanos, alquenos, éteres e hidrocarburos aromáticos. También es capaz de degradar y de oxidar un amplio rango de compuestos clorados y varios otros refractarios. Esta última cualidad convierte a los metanotróficos como candidatos con respecto a la limpieza de acuíferos.

Se ha encontrado la MMO en dos formas dentro de los metanotróficos, soluble y como partícula.

La forma soluble tiene un amplio rango de sustrato. También se encontró que la forma en la cual se manifiesta la MMO depende de las condiciones de desarrollo. La forma de partícula se encontró en cultivos ricos en cobre y limitados de oxígeno mientras que la forma soluble se encontró en cultivos ricamente oxigenados con muy bajas concentraciones de cobre. Para la degradación de compuestos clorados la forma soluble deberá estar presente. La degradación de compuestos refractarios por los metanotrófos es co-metabólica. El co-metabolismo se define como "la transformación de un sustrato no degradable en la presencia rígorosa de un sustrato apto para el crecimiento o algún otro compuesto transformable.

El significado evolutivo del co-metabolismo es incierto todavía. Como la MMO requiere NADH para efectuar alguna transformación deberá por tanto utilizar las fuentes de energía de la célula para oxidar sustratos no necesariamente transformables. Esto puede, sin embargo,

originar el rompimiento de sustratos no transformables suministrados por hidrocarburos útiles, los cuales suplementan el metabolismo y facilitan la sobrevivencia bajo severas limitaciones de metano. Debido a esta amplia especificidad de la MMO, puede haber evolucionado para permitir la remoción de otras fuentes de carbón tanto que los organismos puedan reaccionar a los cambios en la utilidad de fuentes de carbón en el ambiente. Una ventaja adicional de la amplia especificidad puede ser que en algunos casos el sustrato co-metabólico sea tóxico al organismo mientras que el producto transformado no. Lo opuesto, sin embargo, también puede ocurrir y productos como orgánicos halogenados, y haluros de acilo son conocidos como resultado del co-metabolismo de sustratos halogenados. (Esto puede explicar las incrustaciones biológicas de compuestos halogenados en la naturaleza). Cualquiera que sea el significado evolutivo, no existe duda de que los organismos co-metabólicos podrían ser, externadamente útiles en biotecnología. El área considerada aquí es, sin embargo, el uso de los metanótrofos en la descontaminación de suelos y acuíferos o cursos de agua ya que un amplio espectro de compuestos son degradados por ellos, y principalmente compuestos refractarios.

En experimentos hechos en cultivos de laboratorio para la degradación de compuestos halogenados, PCE, TCE, cloroformo, 1,1-dicloroetano, Pentacloroetano, etc., con condiciones de: agua destilada, ausencia de iones de cobre y utilizando cultivos de metanótrofos (*Methylosinus*, *Trichosporium OB3b* (INCIB 11131)). Se obtuvo:

- El compuesto más ampliamente degradado es el TCE
- La bacteria mantiene su poder de degradación aún después de una semana que se detuvo su crecimiento (hasta 19 días).
- La concentración de metano -como sustrato degradable- puede inhibir la degradación de TCE.
- Otros compuestos con un rango amplio de degradación fueron, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, C-1.2-Dicloroetileno.
- Cultivos hechos en agua proveniente de un acuífero no mostraron alto grado de degradación de compuestos orgánicos halogenados debido posiblemente a la presencia de iones cobre.

En otro estudio (Ref. 31) realizado en columnas y utilizando TCE y 1,2-Dicloroetano se obtuvieron los siguientes factores:

- La concentración de metano tiene gran influencia sobre la degradación de TCE, esto posiblemente a la competencia entre metano y TCE por la MMO.
- Se obtienen mejores resultados si se alternan las condiciones de alimentar y dejar que la bacteria degrade el TCE.
- Se degrada más rápidamente el 1,2-DCA, debido posiblemente a que es menos sorbido por los sólidos del acuífero.

También en un estudio realizado en campo Pensacola, Florida (Ref. 32).

- Las bacterias metanogénicas son capaces de degradar compuestos de la Creosota (mezcla compleja de más de 200 compuestos individuales con diferente peso molecular, polaridades y funcionalidades junto con sólidos dispersos y productos de polimerización. Un análisis realizado muestra que aproximadamente 85% son hidrocarburos aromáticos polinucleares pesados PAH, 12% de compuestos fenólicos y 3% de compuestos heterocíclicos conteniendo O_2 , N_2 , azufre), pasando por el intermedio Acido acético hasta llegar a CO_2 y CH_4 .
- El área de estudio es anaeróbica y contiene de 60-70% de metano.
- La degradación de estos compuestos ocurre a pH menores de 6.

El término biotransformación generalmente se refiere a un cambio en la estructura química de un compuesto, mientras que la degradación es la conversión a productos inorgánicos finales y componentes celulares (Ref. 31).

La esperanza de usar estos cultivos para la limpieza de acuíferos requerirá que crezcan *in situ* (debido al poco oxígeno y mucho cobre presente en las profundidades se manifiesta la forma de MMO en partículas) o bien el cultivo de células sobre la superficie y combinándolo con un método de inyección para impregnar la subsuperficie con cultivos de metanótrofos.

También se podrían combinar con un tratamiento de bombeo y tratamiento, donde el agua

del acuífero podría ser bombeada a la superficie y tratada para remover cobre antes de añadirle nutrientes, metano y cultivos de metanótrofos. El agua tratada sería reinyectada como una suspensión de células metanotróficas conteniendo la metano-mono-oxigenosa (MMO) soluble, las cuales durante varios días transformarían los contaminantes antes de perder su capacidad.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- 1) Los sitios donde se dispusieron y se disponen fuentes contaminantes no han sido -en general- los más adecuados desde el punto de vista de contaminación de acuíferos.
- 2) Se requiere una profunda investigación sobre la ubicación de nuevos sitios y su impacto sobre los acuíferos, utilizando técnicas especiales de Hidrogeología.
- 3) Se recomienda la construcción de mapas de orientación al vertido de desechos sólidos y líquidos, con base en estudios hidrogeológicos.
- 4) Se requiere de investigaciones de hidrogeología, química de contaminantes en sitios donde ya existe o potencialmente existe contaminación para evaluar la gravedad del problema.
- 5) También se recomienda un estudio profundo sobre los procesos químicos de remoción de contaminantes en el suelo, así como la obtención de un(os) modelo(s) de transporte de contaminantes que aunado al estudio de las condiciones geohidrológicas permitirán la aplicación de algún (o combinación de ellos) método de control y remoción de contaminantes.
- 6) Es indispensable una mejor comprensión y un estudio a fondo sobre los métodos de tratamiento y control para mejorarlos tanto técnica como económicamente. Entre los factores que se investigarían se tienen:

- a) En el caso de bombeo y un postratamiento en la superficie, se recomienda hacer estudios hidrogeológicos así como la inyección del agua tratada en otro extremo del acuífero para evitar hundimientos que afectan la infraestructura hidráulica y provocan daños a las edificaciones.
- b) Para el caso de las Paredes de Reacción Permeables se necesita que cuando se realice la elección del sitio para la disposición de contaminantes, tenga un fondo impermeable y de no ser así, que este sea hecho mecánicamente, para evitar la percolación vertical y con ello la ineficacia de la pared.

Lo anterior, debido a que en México no se realiza impermeabilización del piso, salvo en el caso de Bordo Poniente.

- c) Para los surfactantes sería conveniente un estudio sobre más surfactantes, combinaciones de ellos, variaciones meteorológicas, así como métodos de recuperación de surfactantes viables para lograr su reutilización y con ello la economía del proceso.
- d) Por medio de metanótrofos, se considera adecuada la investigación adicional de otros microorganismos (hongos, algas, bacterias) para ampliar la biodegradación sobre la amplia variedad de compuestos orgánicos, así como las condiciones para una mejor aplicación sobre contaminantes en condiciones reales.

Aquí mismo, también es posible la combinación de todos estos procesos, y algunos otros bajo investigación, para mejorar:

- a) Su poder depurador
- b) Eliminar o disminuir equipo auxiliar
- c) Minimizar un pre o post tratamiento
- d) Costo de la tecnología, así como su aplicación a condiciones en México.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D.D.F., D.G.C.O.H., *"Agua 2000, Estrategia para la Cd. de México"*, México, D.F., 1991. Boletín Informativo.
- 2) D.D.F., D.G.C.O.H., *"Memoria. Programa de Uso Eficiente del Agua"*, Boletín Informativo, México, D.F., 1990.
- 3) D.D.F., D.G.C.O.H., *"El Sistema Hidráulico del Distrito Federal"*, México, D.F., 1982.
- 4) ORTEGA, G.M.A., SOLANO, V.M.A., *"Importancia de los Estudios Geohidrológicos en la Ubicación de Rellenos Sanitarios y otras obras para el vertido de Residuos Industriales y Urbanos"*, UNAM, 1990.
- 5) ITURBE A.R., SILVA A.E., *"Revisión Bibliográfica sobre Contaminación de Suelos y Acuíferos"*, Instituto de Ingeniería, UNAM, México, 1989.
- 6) NIELSEN, D.R., VAN. GENUCHTEN M., BIGGAR, J.W., *"Water Flow and Solute Transport Process in the Unsaturated Zone"*, Water Resources Research, 22, 895, 1986.
- 7) PESTICIDE BEHAVIOR TRANSPORT MODELS. Pesticides in Groundwater. Applicability of transport models. Environmental Science and Engineering School of Public Health UCLA.
- 8) ITURBE A.R., CRUICKSHANK C.V., *"Modelación del Transporte de Contaminantes en la Zona No Saturada"*, Instituto de Ingeniería, UNAM, 1990.
- 9) WEBER, J.W., *"Control de Calidad del Agua: Procesos Físicoquímicos"*, Ed. Reverté, S.A., México, 1979.

- 10) MORENO, S.A., *"Procesos para la Remoción de Compuestos Orgánicos en Aguas Residuales tratadas con fines de recarga de Acuíferos"*, Tesis, México, 1989.
- 11) DE SMEDT, F., *"Solute Transfer through Unsaturated Porous Media in Quality of Groundwater"*, Vol. 17, *Studies in Environmental Science*, Elsevier, N.Y., 1981, 1011.
- 12) DE SMEDT, F. and WIERENGA P.J., *"Solute Transfer through Columns of Glass Beads"*, *Water Resource Research*, 20, 225, 1984.
- 13) WIERENGA, P.J., VAN GENUCHTEN, M., *"Solute Transport through small and large Unsaturated Soil Columns"*, *Groundwater*, Vol. 27, No. 1, Ene. 1989.
- 14) JURY, W.A., ELBD., H. and RESKETO, M., *"Field study of Napropamide movement through Unsaturated Soil"*. *Water Resources Research*, 22, 749, 1986.
- 15) ITURBE A.R., *"Transporte de Tres Compuestos Orgánicos en dos Columnas Empacadas con material Poroso en condiciones No Saturadas"*, Instituto de Ingeniería, UNAM, 1991.
- 16) WINGROVE ALAN S., CARET ROBERT L., *"Química Orgánica"*, Ed. HARLA, S.A. de C.V., México, 1986.
- 17) HUTZLER, N.J., CITTENDEN, J.C., GIERICE, J.S., and JOHNSON, A.S., *"Transport of Organic Compounds with Saturated Groundwater Flow: Experimental Results"*, *Water Resources Research*, 22, 285, 1986.
- 18) BOUCHARD D.C., WOOD, AL. L., CAPBELL M.L., NKEDI-KIZZA, P., RAO., *"Sorption Nonequilibrium during Solute Transport"*. *Journal of Contaminant Hidrology*, 2, 209, 1988.
- 19) NKEDI-KIZZA, P., RAO P.S.C., and HORNSBY A.G., *"The Influence of Organic Cosolvents on Leaching of Hidrophobic Organic Chemicals through Soils"*. *Environ. Sci. Technol.* 21, 1107, 1987.
- 20) EPA: *Water Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants; Vol. II; Dic. 1979,*

- 21) MERCK INDEX: The Merck Index Publisher Merck & Co. Inc. N.J. USA, 1983.
- 22) VOGEL, TIMOTHY M., McCARTY PERRY L., *"Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds, Oxidation, Reduction, Substitution and Dehydrohalogenation Reactions Occur Abiotically or in Microbial and Mammalian Systems"*. Environ. Sci. Technol., Vol. 21, No. 8, 1987.
- 23) ESPINDOLA Z.M.V. et al., *"Evaluación de Tecnologías que emplean procesos Fisico-químicos para el Tratamiento de Residuos Peligrosos"*, Tesis, México, 1992.
- 24) MACKAY D.M., CHERRY J.A., *"Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation"*. Environ. Sci. Technol. Vol. 23, No. 6, 1989.
- 25) SIMPOSIUM "AGUA SUBTERRANEA Y CONTAMINACION". Tema: Contamination of Groundwater by Industrial Waste: Chlorinated Solvents, Dr. John Cherry, México, 7 abril, 1992, Instituto de Ingeniería.
- 26) ABDUL A.S., GIBSON T.L. et al., *"Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers"*. Groundwater, Vol. 28, No. 6, 1990.
- 27) ABDUL A.S., GIBSON T.L. et al., *"In-situ Surfactant Washing of Polychlorinated Biphenyls and Oils from a Contaminated Site"*. Groundwater, Vol. 30, No. 2, 1992.
- 28) REIBLE D.D. et al., *"Infiltración of Inmiscible Contaminants in the Unsaturated Zone"*. Groundwater, Vol. 28, No. 5, 1990.
- 29) HALDEN K, CHASE H.A., *"Methanotrophs for clean-up of Polluted Aquifers"*. Wat. Sci. Tech., Vol. 24, No. 11, pp. 9-17, 1991.
- 30) SEMPRINI L., ROBERTS P.U. "et al., *"A Field Evaluation of In-situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Part 2, Results of Biostimulation and Biotransformation Experiments"*, Groundwater, Vol. 28, No. 5, 1990.

- 31) LANZARONE N.A. *et al.*, "*Column Studies on Methanotrophic Degradation of Trichloroethene and 1,2-Dicloroethano*". Groundwater, Vol. 28, No. 6, 1990.
- 32) GODSY E.M. *et al.*, "*Methanogenic Biodegradation of Creosote Contaminantes in Natural and Simulated Ground-water Ecosystems*". Groundwater, Vol. 30, No. 2, 1992.