

252494



Universidad Nacional Autónoma de México

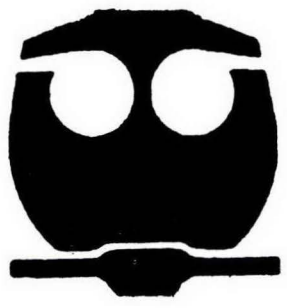
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



BIBLIOTECA
INSTITUTO DE ECOLOGIA
UNAM

DETERMINACION DE FACTORES DE RETARDO SOBRE ARCILLAS DE LA CIUDAD DE MEXICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)
P R E S E N T A
Q. F. B. CRISTINA HERNANDEZ EUGENIO



MEXICO, D. F.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

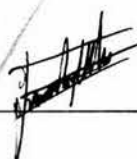
Presidente Dr. Armando Manjarrez Moreno
Primer Vocal M. en C. Santiago Capella Vizcaino
Secretario Dra. Luz Elena Vera Avila
Primer suplente Dra. Araceli Peña Alvarez
Segundo suplente M. en C. Reina del Carmen Labastida Rubio

Lugar donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Ecología Química, Instituto de Ecología. Universidad Nacional Autónoma de México

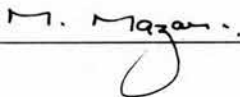
Asesor del tema:

M. en C. Francisco Rojo Callejas



Co-asesor del tema:

Dra. Marisa Mazari Hiriart



Sustentante:

Q.F.B. Cristina Hernández Eugenio



**Este trabajo está dedicado a mis padres
por su apoyo y comprensión**

**Con cariño a Enrique, mi esposo por
su amor y apoyo brindado**

**A mis hermanas, a mi único hermano
y a mis adorables sobrinos
por todos los momentos que
hemos vivido juntos.**

**Con sincero afecto a mis cuñados:
Rigoberto, Hugo, Victor y Donato.**

AGRADECIMIENTOS

- En primer lugar al M. en C. Francisco Rojo, por dirigirme este trabajo, ya que sus consejos han sido de gran ayuda.
- De forma muy especial deseo agradecerle a la Dra. Marisa Mazari H. su apoyo, ayuda y confianza que me ha brindado y me sigue brindando para mi realización profesional.
- Al Instituto de Ecología por el apoyo prestado para efectuar de este trabajo.
- A todos mis compañeros de laboratorio (Lucero, Bety, Lulu, Rosario, Elia, Sofia Jasminka y Ernesto) porque hacen de este lugar un sitio muy especial.
- A la compañía constructora TGC Geotecnia, por habernos proporcionado las muestras de suelo, sin las cuales no habría sido posible llevar a cabo este trabajo.
- Al Dr. Adalberto Noyola, por el apoyo y facilidades ofrecidas para realizar este trabajo.
- A la dirección General de Asuntos del Personal Academico, UNAM por el apoyo como becaria a través del proyecto: Transporte y Transformación de Compuestos Inorganicos y Orgánicos en Arcillas Lacustres de la Cuenca de México, No. IN301693.
- A la Dra. Cristina Siebe, por sus ayuda y sus valiosos comentarios a este trabajo. Igualmente agradezco al M. en C. Rufino Lozano por los análisis de Difracción de Rayos X para las muestras de suelo, sin los cuales habría sido más difícil de lo que fue la interpretación de los resultados.
- Al Dr. Exequiel Ezcurra y al M. en C. Salvador Sánchez Colón por su asesoría en la sección de análisis estadístico de este trabajo.
- Al Ingeniero Carlos Flores (Charlie) del Instituto de Ingeniería por la fabricación del mezclador y el rotador de muestras.
- A la Dra. Luz Elena Vera y a PADEP por el apoyo brindado para la presentación de este trabajo en el XI Congreso de Química Analítica. Toluca, Edo de México, Septiembre 1996.

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
OBJETIVOS	5
1. GENERALIDADES	6
1.1 Descripción de los compuestos químicos	6
1.1.1. Propiedades fisicoquímicas y usos de tricloroetileno.	6
1.1.2. Propiedades fisicoquímicas y usos de tetracloroetileno.	8
1.2 Fundamentos de sorción	10
1.2.1. Efecto de carbono orgánico	15
1.2.2. Contribución de los minerales al proceso de sorción	15
1.2.3. Métodos para medir sorción	17
1.3. Principios básicos del análisis por <i>Headspace</i>	18
1.3.1. Métodos para aumentar la sensibilidad analítica	21
2. MATERIAL Y METODOS	26
2.1. Equipo	26
2.2. Material	26
2.3. Reactivos	27
2.4 Caracterización de las arcillas	28
2.4.1. Color	28
2.4.2. Textura	29
2.4.3. pH	30
2.4.4. Densidad de sólidos	30
2.4.5. Contenido volumétrico de humedad	32
2.4.6. Porosidad	34
2.4.7. Fracción de carbono orgánico	35
2.4.8. Superficie específica	36
2.4.9. Determinación de minerales	38
2.5. Adaptación de la metodología	38
2.5.1. Preparación de soluciones	39
2.5.2. Condiciones de trabajo para la técnica de <i>Headspace</i>	39

2.5.3. Determinación de relación suelo-agua	39
2.6. Determinación de coeficientes de distribución (Kd)	41
2.6.1. Determinación del tiempo de equilibrio	41
2.6.2. Determinación de pérdida de PCE a través del septa	43
2.6.3. Calculo de Kd	43
2.7. Evaluación estadística	46
2.7.1. Linealidad y precisión del sistema	46
2.7.2. Regresión lineal múltiple	48
3. RESULTADOS Y DISCUSION	54
3.1. Caracterización de las arcillas	54
3.1.1. Color	54
3.1.2. pH	56
3.1.3. Textura	56
3.1.4. Densidad de sólidos	58
3.1.5. Contenido volumétrico de humedad	59
3.1.6.. Fracción de carbono orgánico	60
3.1.7. Superficie específica y minerales	60
3.2. Condiciones cromatográficas	64
3.3. Determinación de tiempo de equilibrio en <i>Headspace</i>	67
3.4. Determinación de tiempo de la relació suelo agua	68
3.5. Determinación de tiempo de equilibrio de distribución	68
3.6. Determinación de masa perdida en controles	72
3.7. Determinación de Kd	73
3.8. Determinación de factor de retardo(R)	94
3.9. Evaluación estadística	95
3.9.1. Linealidad del sistema	95
3.9.2. Regresión lineal múltiple	98
4. CONCLUSIONES	105
5. BIBLIOGRAFIA	106

RESUMEN

En este trabajo se muestran las isotermas de sorción de percloroetileno (PCE) y tricloroetileno (TCE) obtenidas con el método de lotes en pequeña escala en laboratorio. Estos compuestos constituyen algunos de los más frecuentemente reportados en agua potable, además su producto de degradación (cloruro de vinilo) es considerado altamente cancerígeno.

El estudio se realizó con muestras inalteradas de suelo obtenidas a profundidad de 8.3m a 75 m de un sitio ubicado en Paseo de la Reforma y Río Tiber, mismas que permanecieron en los tubos contenedores a 4 °C hasta antes de su análisis.

El termino sorción es usado en general para describir la retención de compuestos orgánicos sobre el suelo sin hacer referencia a ningún mecanismo específico (adsorción o absorción). Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado en acuíferos arenosos de Canadá como en otras partes del mundo y menos estudiado en suelos ricos en arcilla. Algunos de los problemas que se presentan al trabajar con arcillas son las partículas suspendidas debido a esto, se usó tubo de diálisis para separar físicamente las dos fases.

A las muestras de suelo se les determinó color con las tablas Munsell para suelos, pH en agua con electrodo combinado vidrio-calomel, textura a través de un análisis granulométrico, densidad aparente con el método de la bureta, densidad real con el método del matraz, fracción de carbono orgánico (f_{oc}) por vía húmeda, superficie específica con etilenglicol, contenido volumétrico de humedad y porosidad de forma gravimétrica.

Las secciones de 8.3 m a 25 m de profundidad presentan color, pH, fracción de carbono orgánico, densidad aparente, densidad real, contenido volumétrico de humedad y porosidad muy semejantes entre si. El color café oscuro predominante en la mayoría de estas muestras se puede deber a que tienen valores semejantes de carbono orgánico (1%), lo que se refleja en los resultados de densidad aparente baja. Por otra parte estas mismas muestras presentan alto contenido volumétrico de humedad y porosidad ($\geq 80\%$), con valores semejante entre estos dos parámetros, lo que significa que la mayoría de los poros están llenos de agua, dándole la característica de zona saturada a este sitio. El valor de pH mayor a 7.5 indica que es un suelo alcalino con carbonatos, lo que se comprobó con la prueba del HCl.

Después de 25 m de profundidad no existe ninguna tendencia específica, lo que indica que se trata de un medio heterogéneo en donde existen secciones completamente arenosas así como algunas arcillosas.

En base a los resultados de textura, fracción de carbono orgánico y superficie específica del suelo se realizó un análisis de regresión lineal múltiple para correlacionar estas características con los valores de las isotermas. El modelo obtenido muestra que la retención de PCE está directamente relacionado con la fracción de carbono orgánico presente en el suelo, pero inversamente con el porcentaje de arcilla, lo que significa que a bajas concentraciones de PCE el acuífero de la Ciudad de México estará protegido siempre que haya alto contenido de carbono orgánico en la formación arcillosa superior del suelo.

INTRODUCCION

Como resultado del creciente desarrollo tecnológico y el uso generalizado de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, tanto para uso industrial como doméstico, surgen problemas de manejo y de almacenamiento de residuos generados en actividades industriales así como de la eliminación de desechos en forma sólida y líquida. Estos compuestos vertidos en forma indiscriminada representan un serio problema ambiental por lo que la protección de fuentes de suministro de agua subterránea se ha transformado en una preocupación en diversos países (Dobbs *et al.*, 1989; Shackelford *et al.*, 1990; Mross y Konietzko, 1991 Rivett *et al.*, 1992)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son los contaminantes más frecuentemente encontrados en sitios de desperdicios de desechos peligrosos. Por sus características fisicoquímicas y su persistencia en el ambiente representan uno de los grandes problemas mundiales (Hewitt *et al.*, 1992).

Crawn en 1984 encontró que en la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) en 1972 se habían identificado 46 compuestos orgánicos tóxicos o potencialmente cancerígenos en agua potable en tres comunidades a lo largo del río Mississippi, y en 1974 también se habían encontrado 66 de estos compuestos en Nueva Orleans. Anteriormente Coleman y colaboradores (1980) habían observado 460 compuestos orgánicos en muestras de agua potable, las cuales se concentraron por ósmosis para su análisis, se identificaron 41 compuestos aromáticos polinucleares, 15 bifenilos policlorados así como aminas, amidas y otras especies halogenadas. En suministros de agua subterránea se han encontrado COVs tales como tetracloroetileno, tricloroetano, 1,1,1-tricloroetano en concentraciones de 0.88µg/L a 1.20 µg/L, 0.35µg/L a 0.79µg/L y 0.32µg/L a 1.2 µg/L respectivamente.

En muchas partes del mundo existen sedimentos con baja permeabilidad tales como arcillas lacustres y marinas así como materiales glaciales depositados que han servido como barreras protectoras entre una fuente superficial de contaminación y los sistemas de acuíferos subyacentes. La principal característica que hace a este tipo de depósitos atractivos para sepultar materiales de desecho peligrosos es la baja permeabilidad intrínseca. La velocidad de flujo del agua subterránea es extremadamente lenta y como resultado los contaminantes que provienen de una fuente superficial pueden requerir cien o hasta mil años para migrar antes de ser interceptados por el acuífero (Rudolph, 1992)

Las investigaciones recientes indican que la presencia de fracturas interviene en el movimiento de las especies contaminantes, además de influir en sus características físicoquímicas, y en la concentración a la cual se encuentran estos compuestos (Pankow y Cherry, 1996).

Históricamente los depósitos lacustres de la Cuenca de México han sido considerados impermeables. Esto significa que la velocidad de flujo de agua subterránea es tan lenta que el problema potencial de la contaminación de agua del acuífero, resultante de la infiltración a través de estos sedimentos, se puede considerar mínima. Sin embargo se han encontrado fracturas en los depósitos, lo que significa que no son impermeables como originalmente se creía (Marsal y Mazari, 1959; Murillo y García, 1978).

La sorción ha sido tema de estudio en acuíferos arenosos principalmente en Canadá (Curtis *et al.*, 1986; Mackay *et al.*, 1986; Allen King *et al.*, (1995 a, b,) sin embargo hasta la fecha se conoce muy poco sobre formaciones arcillosas. Recientemente se han iniciado investigaciones en esta área en México (Iturbe y Flores, 1995; Mazari *et al.*, 1996; Hernández *et al.*, 1996).

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es determinar los coeficientes de distribución (K_d) y obtener los factores de retardo para percloroetileno (PCE) y tricloroetileno (TCE) en material geológico arcilloso de un sitio específico de la Cuenca de México, utilizando la técnica analítica *headspace*-Cromatografía de Gases.

Se pretende explicar la relación que existe entre la sorción de estos compuestos y la composición en cada capa de suelo, y el tipo de minerales que constituyen cada estrato de suelo arcilloso a profundidades de 8 m a 75 m.

1. GENERALIDADES

1.1. Descripción de los Compuestos Químicos

Para llevar a cabo el trabajo experimental se escogieron dos de los compuestos volátiles orgánicos más comúnmente encontrados en sistemas de agua subterránea tricloroetileno (TCE) y percloroetileno (PCE) (Mackay y Vogel 1985; Mackay y Cherry, 1989; Pankov y Cherry, 1996)

1.1.1 Propiedades fisicoquímicas y usos del tricloroetileno

Nombre: Tricloroetileno, 1-cloro-2,2-dicloroetileno, TCE

Formula: C_2HCl_3

Propiedades y usos:

Líquido incoloro, olor dulce semejante al cloroformo, temperatura de fusión $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura de ebullición $86.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto de inflamación $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, nivel mínimo explosivo 12.5 %, nivel máximo explosivo 90 % a temp $> 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto de congelación $-86.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura de autoignición $420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Peso molecular 131.38, prácticamente insoluble en agua pero muy soluble en lípidos (Sax y Lewis, 1987).

Compuesto usado principalmente como disolvente desengrasante de metales, en operaciones de limpieza en seco, en fumigantes y refrigerantes, en el pasado fue usado como anestésico. Los principales usuarios son la industria automotriz y la metal - mecánica, aunque también se puede encontrar en algunos productos caseros tales como corrector líquido, adhesivos, y quitamanchas (Xintaras, 1996)

Aunque puede formarse durante los procesos de cloración del agua, la principal fuente de contaminación ambiental por este compuesto es la volatilización durante su manufactura. (Pearson, 1982)

Efectos en salud :

La exposición a TCE puede provocar depresión del sistema nervioso central, daños hepáticos y necrosis del riñón, respiración dolorosa y arritmia cardiaca, el punto más crítico de la evaluación toxicóloga es su potencial carcinogénico (USEPA, 1989).

Recomendaciones:

En altas concentraciones el TCE puede provocar ignición suave si está en contacto con mecheros, aunque es difícil provocar flamas, no debe usarse en equipos cerrados.

Cuando se calienta para descomposición puede emitir vapores tóxicos de cloro, puede reaccionar violentamente con Al, Ba, Li, Mg, oxígeno líquido, O₃ y KOH.

Los límites de exposición máximos recomendados por “ The Occupational and Health Administration de E U.” en una jornada de trabajo de 8 horas son 50 partes de TCE por un millón de partes de aire (50 ppm) (Stott W.T. *et al.*, 1982).

1.1.2 Propiedades fisicoquímicas y usos de tetracloroetileno

Nombre: Tetracloroetileno, percloroetileno PCE

Formula: C_2Cl_4

Propiedades y usos :

Líquido incoloro de olor dulce semejante al cloroformo, líquido no inflamable a temperatura ambiente, punto de fusión $-23.35^{\circ}C$, punto de ebullición $121.20^{\circ}C$, peso molecular 166.82.

Este material es extremadamente resistente a la hidrólisis. Reacciona violentamente con Ba, Be, Li, N_2O_4 , metales y NaOH. Cuando se calienta para descomposición emite vapores fumantes de cloruros (Sax y Lewis, 1987).

El tetracloroetileno es ampliamente usado en fábricas de limpieza en seco y para remover grasa de superficies metálicas, la mayoría de la gente puede percibirlo a niveles muy bajos en aire o en agua a través del olfato.(Xintaras, 1996)

Efectos en salud:

En aire a niveles altos pueden causar daño a los ojos, dolor de cabeza, confusión, náusea, así como dermatitis, particularmente después de un contacto prolongado con este material sobre la piel. Irrita el tracto gastrointestinal por ingestión. (Pearson, 1982)

Los efectos causados por tomar agua potable contaminada con este compuesto en bajas concentraciones no son conocidos. Varios estudios sugieren que las mujeres que

trabajan en industrias de limpieza en seco tienen más problemas de aborto que las no expuestas a tetracloroetileno. No se ha observado que cause malformaciones en niños de padres expuestos. (Xintaras, 1996)

Los estudios de laboratorio usando ratas indican que el tetracloroetileno causa daño hepático y en riñón en estos animales.

Existen pruebas de laboratorio que pueden medir tetracloroetileno, tricloroetileno y otros compuestos en aliento, sangre y orina varias semanas después de una exposición aguda (Pearson 1982)

Recomendaciones:

La USEPA recomienda que los niños no tomen más de 2 partes por millón en agua durante un día o más de 1.4 ppm por día en períodos de exposición largos. Los adultos no deben consumir más de 5 ppm en agua durante periodos de tiempo largos.

La cantidad límite de tetracloroetileno en áreas de trabajo debe ser menor a 100 ppm en una jornada de trabajo de 8 horas al día en un periodo de 40 horas a la semana, se debe manejar como potencialmente carcinogénico.

1.2 Fundamentos de Sorción

Muchos investigadores han tratado de explicar la penetración de compuestos químicos no polares en cualquier tipo de materia orgánica natural en fase sólida. Dado que estos compuestos son poco solubles en agua, la incorporación a la materia orgánica resulta difícil de explicar, ya que ésta se encuentra rodeada por moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno, generalmente a una superficie mineral polar natural. Algunos de estos investigadores consideraban que el mecanismo dominante era la absorción (Chiou *et al.*, 1986; Chiou y Shoup, 1985; Wu y Gschwend 1986). Otros proponían el mecanismo de adsorción (Murphy *et al.*, 1990; McIntryre y Smith, 1984). Por otra parte también se ha sugerido que ambos mecanismos contribuyen al proceso (Karickhoff, 1984;).

Al proceso por el cual los compuestos químicos se asocian con una fase sólida se denomina generalmente sorción (tanto adsorción sobre una superficie bidimensional o absorción en una matriz tridimensional) (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

El coeficiente de sorción expresa la relación de concentraciones en fase sólida y en solución en equilibrio. Una gráfica de concentración en fase sólida contra concentración en fase líquida a una temperatura dada se denomina isoterma. Para soluciones diluídas de disolventes halogenados la isoterma es generalmente lineal. En este caso K_d es igual a la pendiente de la isoterma (Weber *et al.*, 1992; Ball y Roberts, 1991a)

$$K_d = \frac{q}{C_w} \quad \dots 1.1$$

Donde:

q es la concentración de los compuestos de interés en fase sólida (masa de sorbato/masa de sólido)

C_w es la concentración en fase acuosa (masa de soluto/vol de agua)

Las dimensiones de K_d son volumen de agua por masa de sólido, cm^3/g .

En el caso de una isoterma lineal, cuando la interacción entre los sólidos del suelo y la solución en un sistema dado ocurre rápidamente y es reversible, el factor de retardo (R) es definido y relacionado al K_d por Freeze y Cherry (1979) según:

$$R = \frac{V}{V_c} = 1 + \frac{\rho_b}{\eta} \cdot K_d \quad \dots 1.2$$

Donde:

V es la velocidad promedio del agua.

V_c es la velocidad del contaminante.

ρ_b es la densidad aparente del suelo.

η es la porosidad del suelo.

Debido a que el retardo se atribuye principalmente a la sorción, un aumento en el retardo implica un aumento en el tiempo de migración de los solutos, así como una mayor cantidad de solutos orgánicos adsorbidos por los sólidos en el acuífero, Ball y Roberts (1991a,b) sugieren que el fenómeno antes mencionado se puede atribuir a las siguientes posibilidades:

1. Una tendencia a aumentar la capacidad adsorptiva de los sólidos del acuífero.

2. Un comportamiento de adsorción no lineal al equilibrio (como el que se muestra en el caso I de la figura 1.1.) puede dar un aumento en los valores de K_d cuando el proceso de dispersión disminuye la concentración sobre el tiempo.
3. Un comportamiento adsorción-desorción poco común el cual es lento cuando se compara con la velocidad de flujo por gradiente natural
4. Biotransformación del soluto por microorganismos presentes en el medio.

Las relaciones no lineales generalmente se ajustan con las isothermas de Freundlich o Langmuir. La isoterma de Freundlich es de la siguiente forma:

$$C_s = K_f \cdot C_w^{1/n} \quad \dots 1.3$$

Donde:

C_s es la concentración de los compuestos de interés en fase sólida (masa de sorbato/masa de sólido)

C_w es la concentración en fase acuosa (masa de soluto/vol de agua)

K_f es la constante de Freundlich, indica la magnitud de la sorción

$1/n$ representa el grado de desviación de la linealidad. Se considera que está relacionado con las diversas energías asociadas a un proceso de sorción particular.

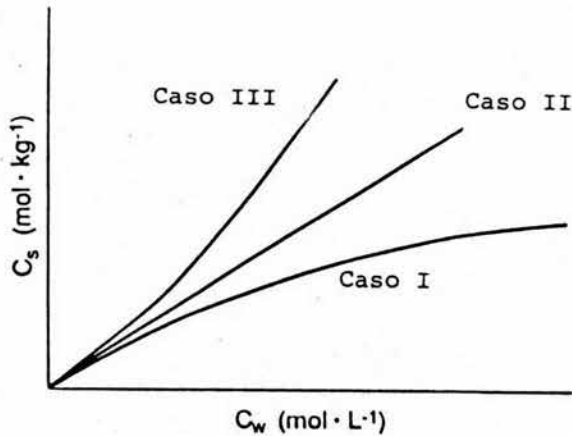


Figura 1.1 Diferentes casos de concentración obtenida en fase líquida contra concentración en fase sólida para los casos en los cuales las isothermas se desvían de la relación lineal. (Schwarzenbach *et al* 1993)

El caso I como se observa en la figura 1.1 cuando $1/n < 1$ muestra que a mayor concentración de sorbato, es más difícil sorber moléculas adicionales. Esto puede ocurrir principalmente cuando se tienen sitios específicos de enlace ocupados o que haya sitios menos atractivos a las moléculas de sorbato.

El caso III $1/n > 1$ describe una situación en la cual se han adsorbido previamente moléculas que modifican la superficie con lo que se favorece una sorción posterior tales efectos se han observado para tensoactivos como alquil bencen sulfonatos.

Finalmente el caso II $1/n = 1$, refleja la situación en la cual la atracción de las moléculas del sólido por el sorbato permanece igual para todos los niveles de concentración.

La isoterma de Lagmuir esta expresada por la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{Q \cdot b \cdot C_w}{1 + b \cdot C_w} \quad \dots 1.4$$

Donde:

Q es la capacidad de sorción

b relaciona la afinidad de la superficie por el soluto

La isoterma de Lagmuir se vuelve asintótica cuando se ha alcanzado el valor que corresponde a la capacidad máxima de adsorción. (O'Conor y Connolly, 1980).

Las isothermas no lineales generalmente se observan a concentraciones altas de compuestos orgánicos hidrofóbicos (COHs). Murphy *et al.*, (1990). y Grathwol *et al.*, (1990), sugieren que en la mayoría de los casos la concentración de COHs en agua subterránea es suficientemente baja y que están en el intervalo lineal de la isoterma por lo que no es necesario considerar la no linealidad. Sin embargo, en algunos casos, las isothermas no lineales pueden resultar por otro tipo de mecanismos tales como competencia de otros compuestos químicos sorbentes.

Debido a la diferencia de sorción relacionada con propiedades químicas, la movilidad de diferentes compuestos puede variar por órdenes de magnitud en un material geológico dado. La sorción también varía significativamente entre sitios para un compuesto determinado. En acuíferos arenosos el grado de sorción es en general relativamente bajo comparado con la sorción en limo, arcilla o sedimentos ricos en materia orgánica

De acuerdo con Mackay *et al.*, (1990) para un compuesto disuelto en agua subterránea que no sufre degradación, los procesos que controlan su transporte a través

de un medio permeable en zona saturada son: advección, es el desplazamiento de los solutos por el flujo de agua, propagación de los solutos dentro del acuífero y retardo que es la disminución del contaminante por los materiales del medio geológico. En realidad el acuífero actúa como un proceso de separación cromatográfica en donde se lleva a cabo la difusión por caminos múltiples, difusión molecular y transferencia de masa

Cabe mencionar que las propiedades de los compuestos y de los sólidos tienden a presentar una gran influencia sobre el grado de retardo. Los sistemas geoquímicos específicos y las propiedades físicas tales como pH, temperatura, materia orgánica disuelta y el grado de saturación también pueden afectar el proceso de sorción.

La sorción de compuestos ha sido medida usando métodos en pequeña y gran escala. Los pequeños se realizan generalmente con pequeños lotes experimentales o usando columnas (Mackay, 1990). Los métodos a gran escala incluyen análisis en campo con gradiente de concentración forzado.

1.2.1. Efecto de carbono orgánico sobre el proceso de sorción

Chiou *et al.*, (1983) proponen el “modelo de sorción hidrofóbico,” en este modelo se considera que los compuestos orgánicos no iónicos están disueltos en la porción orgánica de los sólidos del suelo.

Se ha observado que la K_d de compuestos aromáticos clorados aumenta al aumentar la fracción de carbono orgánico (f_{oc}) en el suelo. Por otra parte se observa una tendencia de incremento de K_d al disminuir la solubilidad (o incrementar la hidrofobicidad) de los solutos. Estas observaciones han sido realizadas por Karichoff *et al.*, (1979); Chiou *et al.*, (1979); Powell *et al.*, (1989) en la sorción de contaminantes

orgánicos no iónicos en solución a bajas concentraciones, generalmente menores de la mitad de la solubilidad en agua. De acuerdo con estas observaciones se concluye que uno de los parámetros predominantes en la sorción en sólidos es el contenido de materia orgánica.

En la literatura la información sobre sorción en materiales con bajo contenido en carbono orgánico es escasa. Las investigaciones de Lion *et al.*, (1990) y Murphy *et al.*, (1990) sugieren que con un bajo contenido de carbono orgánico la sorción de compuestos de moderada a alta hidrofobicidad puede estar dominada por el contenido de materia orgánica, pero Murphy *et al.*, (1990) menciona que estas correlaciones son inexactas para determinar el K_d .

Aunque la superficie mineral se ha considerado poco importante en los procesos de sorción para materiales con alto contenido de materia orgánica, se sugiere que puedan tener un papel relevante en sistemas con bajo contenido de carbono orgánico (Green *et al.*, 1983)

1.2.2. Contribución de los minerales al proceso de sorción

La contribución de los minerales sobre el proceso de sorción es probablemente más importante en materiales con un alto contenido de arcillas que se hinchan (aumentan de volumen) fácilmente y con bajo contenido de carbono orgánico. Karickhoff, (1984) sugiere que para diferentes relaciones de fracción de arcilla con respecto a materia orgánica, la sorción se ve dominada por los minerales y no por la materia orgánica.

Otros autores encontraron que cuando la fracción de carbono orgánico disminuye al calentar las muestras el K_d también se reduce, lo que sugiere que la sorción está al menos parcialmente controlada por la materia orgánica (Mackay y Cherry, 1989).

1.2.3. Métodos para medir sorción

La sorción de compuestos orgánicos en diversos materiales orgánicos ha sido medida usando tanto métodos a pequeña escala como a gran escala. Los métodos a pequeña escala son experimentos por lotes y columnas experimentales, lo que se conoce como experimentos de desplazamiento miscible. Los métodos a gran escala incluyen gradientes en medios naturales. (Grathwohld y Reinhard 1993).

En los métodos usados para COVs, tales como disolventes halogenados, debe tenerse cuidado de prevenir la pérdida de los componentes en todos los pasos de la medición. Deben elegirse materiales tales como vidrio tratado, acero inoxidable y teflón para minimizar la sorción sobre los materiales de medición (Lion *et al.*, 1990).

Los métodos a pequeña escala proporcionan mediciones de K_d para muestras pequeñas, bajo condiciones que maximizan el contacto entre los sólidos y la solución ya sea en columna o por lotes en laboratorio

El estudio por lotes en laboratorio consiste en poner en contacto una masa conocida de los sólidos del acuífero con una masa conocida de la solución contaminante a estudiar en frascos cerrados a temperatura constante. En algunos casos sólo necesitan de 24 a 48 horas de contacto para alcanzar el equilibrio de las fases y poder calcular K_d (Ptacek y Gillham, 1992; Lion *et al.*, 1990; y Curtis *et al.*, 1986). Para evitar la interferencia de micropartículas del material sólido se ha medido la concentración de los compuestos volátiles en fase gaseosa en lugar de fase líquida (Garbarini y Lion, 1985), también se ha variado la proporción sólido/agua (Wu y Gsechwend 1986) y se ha usado un tubo de diálisis para separar físicamente las dos fases de acuerdo con el método propuesto por Allen *et al.*, (1995 b).

Los experimentos en columna (o de desplazamiento miscible), son métodos que generalmente incluyen columnas empacadas con material del acuífero, estableciendo un flujo de agua a través de la columna, adicionando un volumen pequeño de solución acuosa que contenga el compuesto de interés y colectando las muestras del efluente a un determinado tiempo.

Se han desarrollado métodos *in situ* por Gillham *et al.*, (1990), los cuales fueron utilizados por Ptacket y Gillham (1992), para medir factores de retardo de disolventes clorados en un acuífero arenoso de Borden, Canadá. En este método una columna natural de material del acuífero es separada del material restante por una barrera tipo cuchara abierta, la cual sirve como contenedor antes de su instalación. Se colocan un par de tubos que constituyen la zona de inyección y la zona de recolección. La geoquímica y la estratigrafía de la zona se consideraron en este trabajo.

Los métodos a gran escala o de gradiente natural son los experimentos que se han llevado a cabo por el grupo Standford-Waterloo inyectando el contaminante y midiendo como afecta la sorción en un sistema natural. Este tipo de experimentos proporcionan datos más completos que los otros (Roberts *et al.*, 1986; Mackay *et al.*, 1986)

1.3 Principios básicos del análisis por *Headspace*

El análisis por *Headspace* (HS) es un método indirecto para determinar constituyentes volátiles en líquidos o sólidos por cromatografía de gases

La principal razón para usar análisis por HS es evitar inyectar directamente compuestos con punto de ebullición tan alto que se queden sin eluir en la columna o muestras complejas que incrementen la cantidad de solutos que llegan al detector y por lo tanto que interfieran con los solutos de interés. (Ghaoui, 1993)

La adaptación de HS al análisis cromatográfico es útil para determinar cantidades muy pequeñas (trazas) en una muestra que no pueda ser manipulada directamente por cromatografía de gases.

La aplicación de esta técnica incluye la determinación de residuos de disolventes en compuestos químicos sólidos, materiales de empaque, monómeros residuales, sustancias de olor característico en plásticos y análisis de ingredientes aromáticos en alimentos.

Es evidente la ventaja de HS comparado con otros métodos de extracción tales como destilación y extracción líquido-líquido. Para la concentración de trazas estos requieren mayor manipulación de la muestra. (Hachenberg y Schmidt, (1977).

Comparado HS con el análisis clásico de cromatografía de gases surgen parámetros adicionales que hay que considerar.

El principio de todos los métodos de análisis cuantitativo por headspace se basa en condiciones termodinámicas de fases. En el equilibrio el potencial químico de un componente i debe ser el mismo en todas las fases, si existen j fases, se deduce que los potenciales químicos de ese componente están relacionados de la siguiente forma

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^j \quad \dots 1.5$$

Dado que el potencial químico del componente i -ésimo en la j -ésima fase, es una función de la concentración C_i , en la fase dada. La dependencia de la concentración para cada componente en la fase I y fase II en equilibrio se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$C_i^I = f_i^{I,II}(C_i^{II}) \quad \dots 1.6$$

La relación 1.6 sirve para establecer la composición de una de las fases. (por ejemplo encontrar C_i^I) por medio del análisis de la otra fase (por ejemplo. C_i^{II}), $f_i^{I,II}$ refleja la dependencia de la relación numérica de la concentración en ambas fases sobre la naturaleza del componente i y la correlación con las fases I y II. Es necesario considerar que como $f_i^{I,II}$ es una función de la concentración ($f(c)$) en las fases también depende de parámetros de equilibrio como temperatura y presión.

Para propósitos analíticos se puede establecer una proporcionalidad directa entre la concentración de un componente dado con dos fases en equilibrio con la siguiente ecuación:

$$C_i^I = k \cdot C_i^{II} \quad \dots 1.7$$

Donde:

k es la constante de proporcionalidad y de hecho corresponde al coeficiente de reparto de la especie i entre las fases I y II, está determinado por los mismos factores que influyen en la función $f(c)$

Se pueden distinguir dos grupos de métodos de análisis de HS dependiendo de las condiciones de equilibrio de fase:

1. Métodos estáticos, cuando el equilibrio entre el gas y una fase condensada forman un sistema cerrado.

2. Métodos dinámicos cuando el contacto entre las fases ocurre en un sistema abierto en el cual el gas es pasado a través de una fase líquida o un sólido granulado.

Cuando se está estableciendo el equilibrio entre una muestra líquida con volumen V_L y un gas que ocupa un volumen V_G , una parte de los componentes volátiles contenidos en el líquido migran a la fase vapor. La concentración al equilibrio del líquido C_L será menor que la concentración inicial C_L^o . La relación entre ellas se puede determinar por un balance de masas de la siguiente forma:

$$C_L^o V_L = C_L V_L + C_G V_G \quad \dots 1.8$$

De acuerdo con el equilibrio de distribución de (1.7) $C_L = k C_G$ La relación queda de la siguiente forma:

$$C_L^o = C_G \left(k + \frac{V_G}{V_L} \right) \quad \dots 1.9$$

Donde:

C_L^o es la concentración inicial en fase líquida.

C_G es la concentración al equilibrio en fase vapor.

k es el coeficiente de reparto.

Esta fórmula es el principio de todos los métodos de análisis por *head-space*, (estáticos) y también representa la base para la deducción de las ecuaciones que describen a los métodos dinámicos (purga y trampa) (Ioffe y Vitenberg, 1989)

1.3.1 Métodos para aumentar la sensibilidad analítica

Para determinar cuantitativamente componentes traza empleando la técnica de cromatografía de gases (CG) es necesario incrementar la concentración de los

compuestos que llegan al detector y/o usar detectores específicos que aumenten la sensibilidad del análisis. Para CG-HS la sensibilidad se puede aumentar de varias formas.

La sensibilidad del método, generalmente es llamada respuesta del HS y se puede incrementar modificando los parámetros de temperatura y coeficiente de reparto.

De acuerdo con Ghaoui, (1993) la sensibilidad del análisis de HS depende de factores tales como:

1. La relación de volúmenes entre fase líquida y fase gaseosa
2. El coeficiente de reparto del analito entre la fase líquida y la fase gaseosa en equilibrio a una temperatura dada.

La sensibilidad de la técnica de HS puede aumentarse, incrementando la concentración de analito en fase gaseosa en equilibrio con la fase líquida. Dependiendo de la matriz, puede ser ajustando el pH, adicionando un disolvente, adicionando alguna sal o incrementando la temperatura de equilibrio.

En los últimos años ha habido avances significativos en la tecnología de HS. El más importante es la automatización, que permite mejorar la precisión al reducir las desviaciones en el tamaño de muestra inyectado. Por otra parte algunos analizadores de HS permiten que la muestra sea calentada en el horno a 200 °C, con la válvula, loop y línea de transferencia a 250 °C. Temperaturas altas en las muestras aumentan la sensibilidad del análisis, al mismo tiempo mantener la temperatura más alta en la línea de transferencia reduce el efecto contaminación remanente, obteniendo resultados rápidos y precisos. (Perlinger *et al.*, 1993)

Aunque mantener la temperatura alta en el horno de HS aumenta la concentración de compuestos que pueden ser determinados por esta técnica, debe considerarse el riesgo de degradación de la muestra, ruptura del contenedor o la pérdida del analito a través del septum del vial (Parson y Stafford 1994)

Para la determinación de compuestos orgánicos en disolventes suficientemente volátiles tales como: alcohol, ácido acético y dimetilformamida, un aumento considerable en la temperatura durante el establecimiento del equilibrio es indeseable, debido a que tal incremento podría aumentar la concentración del disolvente en fase gaseosa, lo que da como resultado un pico ancho en el cromatograma, que se superpone a los picos de los solutos que van a ser analizados. En estos casos, se obtienen mejores resultados diluyendo el disolvente con agua. Un ejemplo de Hachenberg y Schmidt (1977) en el que miden la concentración en fase gaseosa de alcoholes $C_2 - C_5$ en una solución de dimetilformamida con proporciones variables de agua, indica que la sensibilidad del análisis en HS para series homologas aumenta al diluir el solvente, como se puede ver en la figura 1.2

Los datos indican que el incremento en la sensibilidad (expresado como la pendiente de una línea recta) aumenta en las series homólogas cuando el disolvente es diluido en agua .

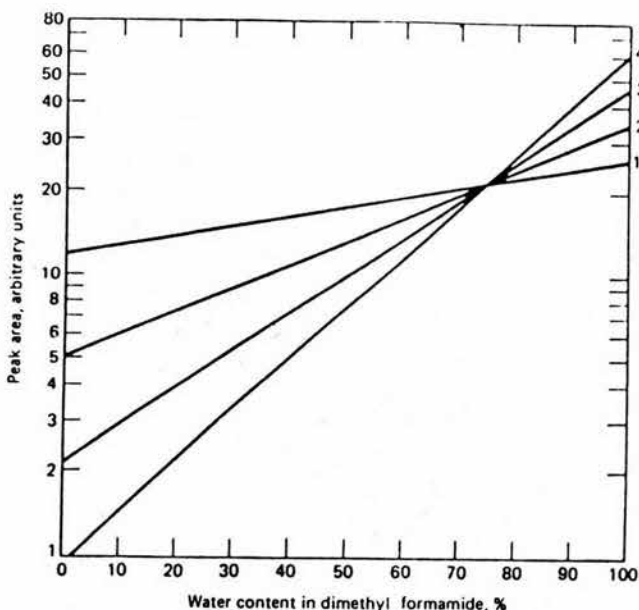


Figura 1.2. Variación de áreas de picos de soluciones de alcoholes C2-C5 en agua (120 mg/L) con respecto al contenido de dimetilformamida. Solutos: 1, pentanol; 2, butanol; 3, propanol; 4, etanol. (Hachenberg y Schmidt 1977)

Si a una mezcla de benceno, tolueno y xileno en ácido acético se diluye con agua, se obtendrá que mientras mayor sea la cantidad de agua adicionada, los solutos son menos solubles favoreciendo un enriquecimiento en la fase vapor, que da como resultado un aumento en la sensibilidad del análisis (Ioffe y Vitenberg 1982)

Introducir sales a una solución puede disminuir el coeficiente de distribución e incrementar la sensibilidad del análisis por HS de soluciones acuosas de COVs.

La naturaleza de la sal usada influye en el grado de sensibilidad del análisis por HS. La concentración también puede afectar el grado máximo de saturación de la solución. Usualmente un descenso en el coeficiente de distribución es observado con concentraciones de sal de 10 a 20%, aumentos posteriores disminuyen el valor de K sólo ligeramente (Vitenberg y Kalacheva, 1986).

En 1979 Friant y Suffet utilizando análisis de varianza encontraron que el efecto (medido en factor de enriquecimiento) de adicionar una sal a concentración 1.44 M no era mayor que el efecto obtenido cuando se aumenta la temperatura de 30°C a 50 °C para metil etil cetona, nitrometano, butanol y dioxano.

Otro método para aumentar la sensibilidad del análisis por HS es convertir la sustancia por determinar en una más volátil y menos soluble. Este método es aplicable en la determinación de compuestos reactivos caracterizados por coeficientes de distribución grandes ($K > 10^3$).

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Equipo

Cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones Hewlett Packard, Mod.5890

Automuestreador de *headspace* (HS) Hewlett Pacackard mod 7694.

Computadora Vectra Hewlett Packard 486 para procesamiento de datos.

Columna Quadrex 007624 (30m, 0.25 mm, 2 μ m).

Balanza Analítica Ohaus.

Parrilla thermoline.

Agitador vortex

Estufa para secar muestras.

Baño de ultrasonido Cole-Parmer mod 8891

2.2. Material

Viales de 20 mL de capacidad para HS.

Septa de teflón.

Casquillo de aluminio.

Engargoladora para casquillos de aluminio.

Vasos de precipitado de 50 mL, 100 mL y 500 mL.

Pipetas volumétricas de 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 5 mL y 10 mL.

Pipeta graduada de 5 mL sin punta.

Trampa de vacío como se indica en la figura No 3.

Desecador de vidrio marca Nalgene.

Cajas Pettri de 8 cm y 4 cm de diámetro.

Tubos de diálisis marca Spectra/Por (ancho plano 45 mm, diámetro 29 mm, vol/longitud 6.4 mL/cm)

2.3. Reactivos

Mezcla Argón-Metano y Helio pureza cromatográfica (Linde)

Metanol cromatográfico para análisis de residuos (Merck)

Percloroetileno, Tricloroetileno, Tetracloruro de carbono, estándares 99.9% pureza (Chem service)

Cloruro de potasio, R.A. (Sigma-Aldrich)

Sulfato de magnesio, R. A. (Sigma-Aldrich)

Carbonato de calcio, R. A. (Sigma-Aldrich)

Carbonato de sodio, R. A. (Sigma- Aldrich)

Etilen glicol monoetil éter 99.9% pureza (Merck)

Pentóxido de Fósforo, 97% pureza (Sigma Aldrich)

Cloruro de calcio, R.A. (Merck)

Sulfato ferroso, R. A. (Merck)

Dicromato de Potasio, R. (Aldrich)

Sulfato de plata, R.A. (Merck)

Indicador Ferroin-sulfato ferroso, (Sigma-Aldrich)

2.4. Caracterización de las arcillas

Para llevar a cabo experimentos de sorción con arcillas de la Cuenca de México como sorbente, se utilizaron muestras inalteradas de los estratos arcillosos encontrados entre 8 m y 75 m de profundidad, tomadas en un sondeo de mecánica de suelos en Paseo de la Reforma y Río Tiber, Ciudad de México. Las muestras fueron tomadas por la compañía TGC Geotécnia, utilizando un tubo muestreador TGC y un muestreador dentado simple, descritos en Tamez *et al.*, (1992).

El material geológico se nos proporcionó en tubos contenedores de aproximadamente 20 cm de longitud y 10 cm de diámetro, para los experimentos las muestras se separaron del tubo y se almacenaron en bolsas de polietileno a 4^oC, las mismas que se dividieron transversalmente en dos partes, se homogeneizaron y se dividieron en subsecciones de acuerdo con las determinaciones a realizar: color, textura, pH, densidad de sólidos y densidad aparente, contenido volumétrico de humedad (θ), porosidad (η), fracción de carbono orgánico (f_{co}) y superficie específica (Se).

2.4.1. Color

La caracterización física de las muestras de suelo se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Siebe. *et al.*, (1996). La determinación de color se hizo en base a las tablas *Standar Soil Color Charts*, para ello las muestras se humedecieron con fines comparativos.

La notación de las tablas de color es una designación sistemática con letras y números de las tres propiedades de color: matiz: indica el color principal presente en el

suelo, pureza: es la medida de tonos oscuros a claros, e intensidad mide la intensidad del color por ejemplo la clave 5YR 4/2: 5YR = matiz; 4 = pureza y 2 = intensidad.

El color de un suelo esta determinado principalmente por los ácidos húmicos y fúlvicos así como compuestos de hierro y en menor medida de manganeso (óxidos, hidróxidos y sulfuros). Por lo tanto, el color es indicativo del contenido de materia orgánica, al igual que de la existencia de procesos de oxidación o reducción en el suelo (Siebe *et al.*, 1996).

2.4.2. Textura

La textura de un suelo esta relacionada con la proporción y el tamaño de partícula de sus componentes. Esta caracterización se llevó a cabo en el laboratorio de análisis químicos del Instituto de Ecología de la UNAM, usando la técnica del hidrómetro, la cual consiste en determinar el porcentaje de arcilla, limo y arena de acuerdo con su velocidad de sedimentación.

En general las tres fracciones principales (arena, limo, arcilla) presentan las siguientes características en una prueba al tacto:

1. Arena: no es moldeable, no deja material fino en las palmas de las manos, los granos son claramente palpables
2. Limo: poco moldeable, se siente harinoso, al palparlo entre los dedos índice y pulgar, la superficie es áspera, se agrieta al presionarlo
3. Arcilla: es moldeable, deja material fino en las palmas de las manos, la superficie, al palparla entre los dedos índice y pulgar, es lisa y brillante.

2.4.3. pH

El valor de pH permite hacer inferencias con relación a la disponibilidad relativa de nutrientes y también controla crecimientos bacterianos.

La determinación de pH se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Siebe *et al.*, (1996). Se mezclaron 10 g de suelo con 25 ml de agua destilada, se agitaron durante 10 minutos y después se dejó reposar 15 minutos, la determinación se hizo potenciométricamente con electrodo combinado vidrio calomel.

2.4.4. Densidad

La determinación de densidad se llevó a cabo en el laboratorio del Instituto de Ecología de la UNAM. Esta determinación se divide en dos partes, una es la densidad real y otra es la densidad aparente

Densidad aparente

La densidad aparente es un criterio importante para la evaluación del balance hídrico y de nutrimentos de un suelo y es determinante con relación a la permeabilidad y profundidad hasta donde pueden llegar las raíces

La densidad aparente (ρ_b) es la relación entre la masa suelo por unidad de volumen (g/cm^3) que ocupa este suelo. La masa es determinada después de un secado a peso constante a 105°C . Difiere de la densidad real en que incluye al espacio poroso.

La determinación de densidad aparente se llevó a cabo por el método de la probeta. Este consiste en pesar una probeta de 10 mL vacía, agregar suelo hasta los 10

mL y golpear ligeramente diez veces sobre una franela, agregar el suelo que falte hasta los 10 mL pesar la probeta con el suelo y restar el peso de la probeta, para obtener el peso del suelo.

La fórmula para determinar la densidad aparente es la siguiente:

$$\rho_b = \frac{S}{Vol} = \left[\frac{g}{mL} \right]$$

Donde:

Vol es el volumen que ocupan los sólidos y el aire contenido entre los poros del suelo

S es el peso del suelo

Densidad real

La densidad real (ρ_s) es la medida del volumen que ocupan las partículas de suelo sin considerar el espacio que ocupan las moléculas de aire. Se puede considerar el valor promedio de la densidad real para cualquier suelo como 2.65 g/cm³ (Taylor, 1948; Freeze y Cherry, 1979).

Las técnicas para determinar densidad real son: la técnica del matraz y la de la parafina.

Se decidió utilizar la técnica del matraz que consiste en pesar aproximadamente 60 gramos de suelo previamente tamizado y secado a 110 °C. En un matraz de 500 mL se adicionaron 100 mililitros de agua destilada y se pesaron (W_m), los 60 gramos de suelo se vaciaron en el matraz con ayuda de un embudo, y se pesó nuevamente (W_{ms}). Los suelos que tenían una gran cantidad de materia orgánica se dejaron en baño María

para que se desprendieran las burbujas de aire y se dejaron enfriar; una vez a la temperatura ambiente se agregó agua destilada hasta la marca de aforo, eliminando el agua que quedó adherida al cuello de matraz, se midió la temperatura de la solución y se pesó (W_{mws}). Por separado se hizo una curva de calibración de peso del matraz mas agua contra temperatura en grados centígrados.

Por lo tanto la densidad real o de los sólidos será igual a:

$$\rho_s = \frac{W_s}{W_s + W_{mw} - W_{mws}} \cdot \rho_{H_2O}$$

Donde:

W_s es el peso del suelo seco ($W_s = W_{ms} - W_m$)

W_{mw} es el peso del matraz + agua a $t^\circ\text{C}$. (de la curva de calibración)

W_{mws} es el peso de matraz + agua + muestra a $t^\circ\text{C}$

ρ_{H_2O} es la densidad del agua a $t^\circ\text{C}$

2.4.5. Contenido Volumétrico de humedad

El contenido volumétrico de humedad del suelo es la relación que existe entre el volumen de agua contenida en una muestra de suelo y el volumen total de la misma.

En un medio saturado la porosidad y el contenido volumétrico de humedad son iguales (Taylor 1948) y se expresan como:

$$\theta = \frac{V_w}{V_t}$$

Donde:

θ es el contenido volumétrico de humedad

V_w es el volumen de agua

V_t es el volumen total de un suelo o roca,

El volumen total de un suelo o roca está constituido por el volumen de sólidos (V_s), el volumen de agua (V_w) y el volumen de aire (V_a).

El procedimiento para obtener el volumen de agua consistió en obtener el peso del agua que contenía la muestra de suelo y el peso del material sólido de la misma muestra.

Para determinar el peso de agua en la muestra se pesaron aproximadamente 60 gramos de suelo, este valor corresponde al peso total que es igual al peso del agua, más el peso de los sólidos, más el peso del aire en la muestra, como el peso del aire es considerado despreciable, se puede aproximar a:

$$W_t = W_s + W_w$$

Donde:

W_t es el peso total

W_s es el peso del material sólido

W_w es el peso del agua

Posteriormente la muestra se secó en un horno a 100°C durante 24 horas, se pesó y se calculó el volumen de agua (V_w) utilizando el valor de la densidad de agua a la temperatura a la que se hicieron las pesadas.

El volumen de sólidos se obtuvo dividiendo el peso de los sólidos entre la densidad real.

2.4.6. Porosidad

La porosidad (η) relaciona el volumen de espacios vacíos del suelo (V_v) con el volumen total (V_T) que éste tiene. Si se conoce la relación de vacíos la porosidad se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{V_v}{V_T}$$

En la práctica lo que se hace para obtener la relación de vacíos es medir el volumen total de una muestra de suelo dándole una forma regular (cilíndrica o rectangular) que permita determinar su volumen, si la muestra es de forma irregular se sumerge en un recipiente con mercurio, el volumen desplazado será el volumen total de la muestra. Después esta misma muestra se seca a 100 °C hasta peso constante con lo que se obtiene el peso de los sólidos (W_s), mismo que al multiplicarlo por la densidad de sólidos da como resultado el volumen de los sólidos. La relación de vacíos se obtiene de la siguiente forma

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{V_T - V_s}{V_s} = \frac{V_T}{V_s} - 1$$

La porosidad también se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{e}{1 + e}$$

Otra forma para determinar la porosidad es la reportada por Vomocil (1965) la cual relaciona la densidad aparente con la densidad de los sólidos. de la siguiente forma:

$$\eta = 1 + \frac{\rho_b}{\rho_s}$$

2.4.7. Fracción de carbono orgánico

Para la determinación de carbono orgánico se siguió el método de Walkley modificado por Allison (1965). Para esta determinación se molió el suelo y se pasó a través de un tamiz de 0.5 mm evitando contacto con fierro o acero.

Se puso una muestra homogeneizada de suelo menor a 1 gramo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se agregaron 10 mL de dicromato de potasio 1N y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado con 25 gramos de sulfato de plata por cada litro de ácido sulfúrico. Se calentó lentamente hasta una temperatura de 150°C durante 1 minuto. Se removió el contenido del matraz para evitar temperaturas más altas en forma localizada, lo cual podría provocar un error debido a la descomposición del dicromato.

Después de alcanzar dicha temperatura se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se agregaron 200 mL de agua y 3 gotas del indicador ferroína. Se tituló con sulfato ferroso 0.5 N estandarizado, hasta el vire de verde a rojo. El porcentaje de carbono orgánico se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% f_{co} = \frac{(me_{K_2Cr_2O_7} - me_{FeSO_4}) \cdot 3}{\text{Peso de la muestra (mg)}} \cdot 100 \cdot (f)$$

Donde:

$me_{k_2Cr_2O_7}$ miliequivalentes de dicromato de potasio

me_{FeSO_4} miliequivalentes de sulfato ferroso

$f = 1.12$ es un factor de compensación debido a la combustión incompleta de la materia orgánica (100/89)

3 = peso equivalente de carbono = $12/4$. Este cálculo asume que el carbono de la materia orgánica tiene un estado de oxidación igual al del carbono elemental (C^0)

2.4.8. Superficie específica

La determinación de superficie específica se llevó a cabo siguiendo la técnica de adsorción de etilen glicol (Morin y Jacobs, 1964) sobre las arcillas secas a temperatura ambiente y peso constante.

Se pesaron 0.5 gramos de suelo húmedo en cajas Petri de cristal previamente taradas, se colocaron sin tapa en los desecadores 5 y 6 (figura 2.1) en los que se encontraban cajas Petri con una capa delgada de P_2O_5 (pentóxido de fósforo) abajo del plato perforado que sostuvo las muestras y se aplicó vacío al desecador a través de una trampa de $CaCl_2$ (válvulas 5, 2, 3 y 4) como se observa en la Figura 4.1, hasta obtener peso constante.

Una vez obtenido el peso constante, se eliminó el P_2O_5 del desecador y se colocó en las mismas cajas $CaCl_2$ - etilén glicol monoetil éter, después a las cajas con suelo seco se les adicionó 1 mL de etilén glicol monoetil éter distribuyendo el líquido homogéneamente sobre la superficie. Para obtener la saturación, las cajas se volvieron a colocar sobre el plato del desecador, nuevamente se aplicó vacío y se dejaron reaccionar. Se registró el peso de las muestras hasta que quedaron a peso constante.

La liberación del vacío se hizo cerrando la llave de paso del desecador (válvula 5) y la de la bomba de vacío (válvula 4), y dejando pasar aire seco a través de las válvulas 1 y 3. La superficie específica (S_e), se obtiene de la siguiente forma:

$$S_e = \frac{P_{E.G.M.E.} - P_s}{P_s * 2.86 \cdot 10^{-4} (g/m^2)} = \left[\frac{m^2}{g} \right]$$

Donde:

- P(E.G.M.E.) es el peso de la muestra con etilen glicol monoetil éter.
- PS es el peso seco de las muestras
- 0.000286 son los gramos de etilen glicol necesarios para cubrir 1 m² de arcilla con una capa monomolecular.

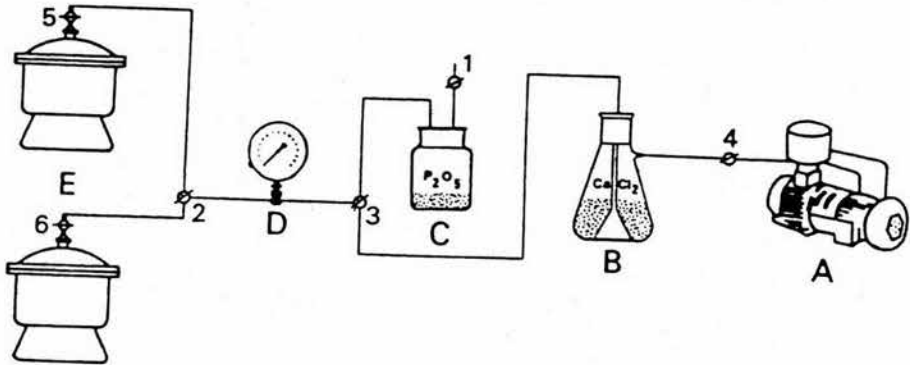


Figura 2.1. Aparato para la determinación de superficie específica con E.G.M.E. A, Bomba de vacío. B, Trampa para etilen glicol. C, Entrada de aire. D, Manómetro y E, Desecador.

2.4.9. Determinación de minerales

La determinación de minerales se llevó a cabo en el Instituto de Geología de la UNAM, empleando la técnica de Difracción de Rayos X, sobre las diferentes secciones de suelo.-

2.5. Adaptación de la metodología analítica

Los métodos EPA (502.2, 524.2, 601 y 8010) reportados para compuestos halogenados clorados en matrices tales como agua subterránea, suelo y sedimentos, proponen un sistema de purga y trampa adaptado a cromatografía de gases para su análisis. Sin embargo, el estudio realizado por Voice y Kolb (1993) demuestra que la recuperación y precisión obtenida por purga y trampa para compuestos halogenados es menor que la obtenida por análisis utilizando HS

Considerando estas ventajas para este trabajo se optó por utilizar el método HS modificando la metodología reportada por Allen-King *et al.*, (1995), para muestras de tipo ambiental.

2.5.1. Preparación de soluciones

La solución estándar de PCE se preparó en forma gravimétrica en metanol grado cromatográfico para análisis de residuos. De la solución estándar se hicieron varias diluciones con agua subterránea simulada, hasta obtener un intervalo de concentraciones de 10 µg/L a 2000 µg/L.

Considerando que las especies presentes en el agua pueden influir en el análisis cromatográfico por HS, el agua subterránea se preparó simulando las condiciones

reportadas para los alrededores del sitio de muestreo. La composición química del agua se decidió con base en información de la composición reportada por DDF (1985), Lesser *et al.* (1986) y SARH (1988). Los iones presentes en el agua fueron los siguientes:

Cationes: Na^+ 50ppm, K^+ 10ppm, Mg^{2+} 20ppm Ca^{2+} 25ppm

Aniones: HCO_3^- 50 ppm, CO_3^{2-} 25 ppm, SO_4^{2-} 20ppm y Cl^- 10 ppm.

2.5.2. Condiciones de trabajo para la técnica de *Headspace*.

El equipo de *Headspace* (HS) que se utilizó para este trabajo fue un Hewlett Packard modelo 7694, que permite inyectar compuestos volátiles existentes en la muestra en forma automatizada.

La temperatura del horno se fijó a 85°C, 10°C por debajo del punto de ebullición del agua, para evitar ruptura de los viales. El tiempo de equilibrio en el horno a esta temperatura se determinó midiendo la respuesta de una solución de 100 ppb de TCE y PCE en agua subterránea simulada, a diferentes intervalos de tiempo.

La temperatura del *loop* y de la línea de transferencia se fijaron en 150°C, para asegurar que los compuestos se encontraran en la fase de vapor.

2.5.3. Determinación de relación suelo-agua

La relación de suelo-agua utilizada en este trabajo se obtuvo mezclando inicialmente diferentes proporciones de suelo con agua subterránea simulada, hasta obtener una suspensión uniforme y fácil de tomar con una pipeta graduada de 5 mL a la cual se le quitó la punta para evitar que los sólidos quedaran retenidos en ella. Cabe aclarar que esto se hizo solamente para poder tomar la muestra pues lo que realmente

se midió fue el peso. El equipo que se utilizó para mezclar los sólidos se muestra en la figura 2.2

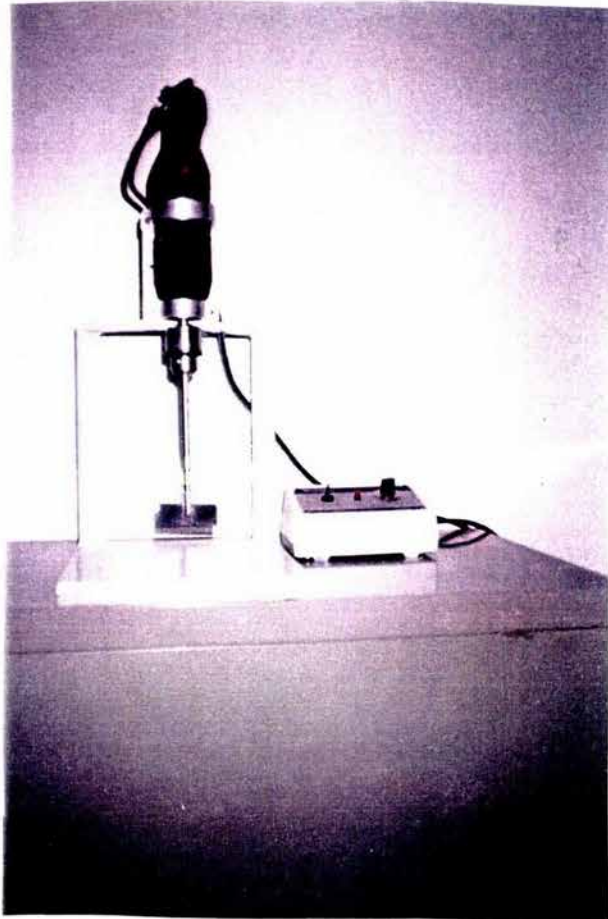


Figura 2.2 Aparato tipo taladro para homogeneizar muestras de suelo con control de velocidad y vaso para muestras

2.6 Determinación de coeficientes de distribución (Kd)

2.6.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Para determinar el tiempo en el que se alcanzaba el equilibrio entre el analito y las dos fases, se pesaron aproximadamente 100 gramos de suelo húmedo, los mismos que se cortaron en cubos pequeños y se transfirieron al contenedor del agitador mostrado en la figura 2.2, construido con el fin de homogeneizar la suspensión de suelo y agua subterránea simulada. Posteriormente se adicionaron 150 mL de agua subterránea simulada y se agitaron a 70 r.p.m. durante 20 minutos, después de este tiempo la velocidad de agitación se disminuyó a 50 r.p.m. y con la suspensión en agitación se tomaron 5 mL de ésta y se colocaron dentro de un tubo de diálisis (Spectra/Por, Spectrum Medical Industries, Inc., 29 mm), el cual se lavó previamente con agua corriente por 3 horas aproximadamente y se enjuagó con agua destilada antes de su uso.

El tubo se anudó en un extremo y se llenó con la suspensión de lodo usando una pipeta sin punta. Se tomó el peso de la suspensión para hacer la corrección de acuerdo con el peso seco. El extremo superior del tubo también se anudó y se colocó dentro de un vial de 20 mL con capacidad total hasta el borde de 21.8 mL. Se llenó completamente con solución estándar de PCE diluido en agua subterránea simulada en concentraciones de: 10, 100, 500, 1000 y 1500 $\mu\text{g/L}$, se selló con septa de silicón recubierto de teflón y se selló con casquillo de aluminio. Los viales se agitaron en un Vortex durante 30 segundos y se transfirieron a un aparato de rotación construido para homogeneizar continuamente las muestras (Fig 2.3) en donde se dejaron en rotación a 6 r.p.m.

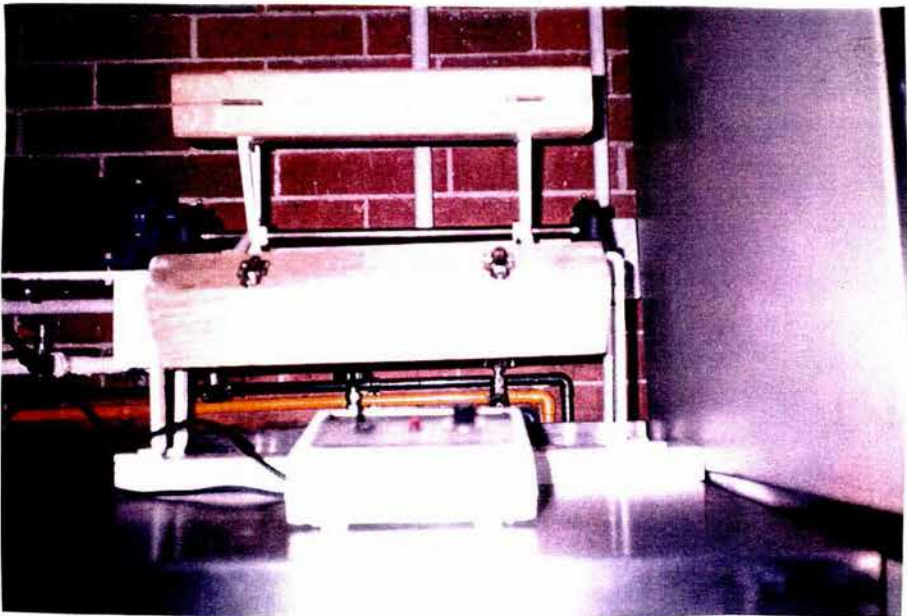


Figura 2.3. Aparato de rotación con control de velocidad ajustable en r.p.m. (revoluciones por minuto) equipado con 3 cajas las cuales pueden contener hasta 15 viales de 20 mL de capacidad. mantener los viales en movimiento constante y así permitir el contacto homogéneo entre ambas fases

2.6.2 Determinación de pérdida de PCE a través del septa

La pérdida de compuesto a través del septa se calculó de acuerdo con Allen-King *et al.* (1995). En éste caso también se observó que existe una dependencia lineal entre la masa total de PCE y la masa perdida. La masa corregida se calculó de la siguiente manera:

$$Mo' = Mo - K_1 \cdot C$$

Donde:

Mo es la masa total de PCE ó TCE adicionada

K_1 es la constante de proporcionalidad que relaciona la masa perdida a través del septa con la concentración inicial de PCE o TCE en solución

C es la concentración al equilibrio de PCE o TCE en solución.

Dado que la concentración de los analitos en solución puede variar por problemas de sellado en el septa, se decidió calcular el valor de K_1 para cada experimento, colocando viales completamente llenos con solución estándar a rotar bajo las mismas condiciones y niveles de concentración que las muestras. Al graficar concentración inicial de analito ($\mu\text{g/L}$) contra masa perdida (μg) se obtiene el valor de K_1 que es la pendiente de la recta obtenida (L).

2.6.3. Cálculo de K_d

La corrección en la concentración de la fase sólida debida al espacio de aire atrapado en el tubo de diálisis reportado por Allen-King *et al.* (1995), también se consideró en este trabajo y se calculó de la siguiente forma.

$$q = \frac{Mo' - C(Hc \cdot Vg + Vw)}{ms}$$

Donde:

q es la concentración en fase sólida ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)

H_c es la constante adimensional de Henry

V_w es el volumen de fase acuosa

V_g es el volumen en fase gaseosa

m_s , es la masa seca de sólidos

C es la concentración de PCE o TCE al equilibrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

El volumen de aire atrapado dentro del tubo de diálisis (V_g), se determinó como la diferencia entre la capacidad total del vial y los volúmenes ocupados por la suspensión de suelo, la solución de PCE y por el tubo de diálisis. El volumen de suspensión de suelo se determinó como la relación de la masa de la suspensión entre la densidad de ésta. La densidad de la suspensión fue diferente para sección y la densidad del tubo de diálisis obtenida fue $1.889 + 0.001\text{g}$ ($n = 10$).

El coeficiente de distribución se define como:

$$K_d = \frac{q}{C}$$

Si la sorción es lineal, la K_d se toma como la pendiente de la curva de regresión de concentración en fase líquida contra concentración en fase sólida. Para cada núcleo se determinó el valor de K_d a través de un análisis de regresión, y a través de la ecuación de Freundlich.

2.6.4. Cálculo de factor de retardo (R)

Si la sorción es lineal, reversible e instantánea, la velocidad promedio de migración de un soluto soluble moviéndose por advección o difusión a través de un medio poroso será menor que la velocidad de migración de un soluto no-sorbente a un factor constante, denominado factor de retardo (R) (Freeze y Cherry, 1979).

El factor de retardo (R), se estima de acuerdo con:

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_b}{\theta}\right) \cdot K_d$$

Donde:

ρ_b es la densidad aparente de sólidos

θ es el contenido volumétrico humedad y

K_d , es el coeficiente de distribución.

El factor de retardo correspondiente a isothermas de sorción de Freundlich esta dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \cdot \frac{1}{n} K_f C_w^{[1/n-1]}$$

Se determinó el factor de retardo para cada sección de suelo de acuerdo a las ecuaciones presentadas anteriormente.

2.7. Evaluación estadística

2.7.1. Linealidad y precisión del sistema

La linealidad del sistema se determinó construyendo una curva de calibración con muestras control en el intervalo de concentración de 10 a 2000 $\mu\text{g/L}$ y se evaluó con la prueba de linealidad. Para la precisión se emplearon los 5 niveles de concentración estudiados y 6 réplicas por cada nivel, está se evaluó a través del coeficiente de variación.

A. Prueba de linealidad

En la literatura se proponen varias pruebas para determinar si la correlación es lineal. En este trabajo se utilizará la prueba que mide la razón entre la desviación del valor promedio de un número de réplicas (y_1, \dots, y_n) para un mismo nivel de x con respecto a la recta de regresión y la desviación de los valores de y_n respecto a la media del grupo correspondiente.

Para la prueba de linealidad se necesitan varias réplicas ($y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{in}$) al mismo nivel de concentración (x_i), es importante que para cualquier valor de x aparezca al menos dos veces el valor de y

Para cada grupo de x_i con sus y_n replicas se determina el promedio y la desviación.

Esta prueba se basa en la suma de cuadrados de la regresión definida de la siguiente manera:

$$q = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^m (y_j - \eta_i)^2 \text{ donde } \eta_i = \bar{y} + b(x_i - \bar{x})$$

El cual se puede descomponer en dos términos: $q=q_1+q_2$

$$q_1 = \sum_{i=1}^r n(\bar{y}_i - \bar{\eta}_i)^2 \quad q_2 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Donde:

n es el tamaño de la muestra

r es el número de grupos (esto es, número de valores de x numéricamente diferentes en la muestra)

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ valores de x mencionados

n_i es el número de valores de y en el i -ésimo grupo

$y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{ij}, \dots, y_{im}$ son los valores de y en el i -ésimo grupo, el primer subíndice representa el grupo y el segundo representa el número del valor de y en el grupo.

\bar{y}_i es la media de los valores de y en el i -ésimo grupo

\bar{y} es la media de todos los valores de y en la muestra

El análisis de varianza de la descomposición es el siguiente:

Tabla 2.1 Análisis de varianza respecto a la descomposición de q

Fuente de Variación	SC	gl	CM	Fo
Desviación de media debido a la regresión	q_1	$r-2$	$q_1/(r-2)$	CMq_1 / CMq_2
Dentro de grupos (desviación de la media)	q_2	$n-r$	$q_2/(n-1)$	
TOTAL	q	$n-2$		

Si el valor del cociente $F = CMq_1/CMq_2$ es grande indica que CMq_1 es grande y por lo tanto las medias de los grupos se desvían en forma considerable de la recta de regresión, aun cuando los valores de cada grupo se desvíen poco de la media del grupo, lo que indicaría que no hay correlación lineal.

Criterio de aceptación.

Si F_o es mayor que F correspondiente al nivel de significancia (α) deseado y $(r-2, n-r)$ grados de libertad (gl), se rechaza la hipótesis de que la curva de regresión es una recta.

2.7.2. Regresión lineal múltiple.

Para la interpretación de los resultados se usó análisis de regresión múltiple para establecer la dependencia entre los coeficientes de sorción (K_d) en función de alguna o algunas de las variables medidas (tales como fracción de carbono orgánico, % arcilla, % de limo, % de arena, superficie específica).

Los valores de K_d considerados son los obtenidos por el análisis de regresión lineal aplicada a cada sección.

Para obtener el mejor modelo de regresión, se hizo una selección de variables.

El método de selección de variables usa como criterio el cambio (incremento/decremento) que se produce en la varianza no explicada dentro de una tabla de análisis de varianza. Los métodos de selección pueden ser hacia adelante, hacia atrás o por pasos.

Selección hacia adelante. A partir del modelo nulo (sin ninguna variable) se seleccionan las variables en forma secuencial, añadiendo en cada etapa a aquella variable que produce la mayor reducción en la varianza no explicada (SC residual).

Eliminación hacia atrás. A partir del modelo completo (con todas las variables independientes), se eliminan variables en forma secuencial, retirando en cada etapa a aquella variable que produce el menor aumento en la varianza no explicada (SC residual).

Por pasos.- Modificación de la selección hacia adelante en la que se añaden variables en forma secuencial pero en cada etapa se prueba si el modelo contiene alguna variable que pueda ser eliminada.

Dado que en la práctica solo se examina a una muestra de la población lo único que se obtiene es una estimación en los parámetros del modelo tal como:

$$\hat{y} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_1 + \hat{b}_2 x_2 + \dots + \hat{b}_k x_k$$

Una vez obtenida la ecuación matemática que describe la sorción de PCE en función de cualquier variable se procede a evaluar el modelo.

Los criterios de evaluación son:

- A. Análisis de la variable respuesta.
- B. Coeficiente de determinación del modelo.
- C. Prueba de hipótesis acerca de los parámetros del modelo.
- D. Análisis de los residuales del modelo

A. Análisis de varianza de la variable respuesta

La significancia de la variabilidad explicada por el modelo se evalúa mediante un análisis de Varianza simple, la misma que se muestra en la Tabla 2.2.

En una tabla de análisis de varianza simple se tiene:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_{calc} - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - y_{calc})^2$$

Donde:

$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$ Se denomina suma de cuadrados total (SC_{TOT}) y representa la variabilidad total de y .

$\sum_{i=1}^n (y_{calc} - \bar{y})^2$ Se denomina suma de cuadrados explicada (SC explicada) es la suma de cuadrados debida a la regresión. El modelo propuesto explica una porción de la variabilidad de y a través de esta ecuación..

$\sum_{i=1}^n (y_i - y_{calc})^2$ Suma de cuadrados residual, este término representa la variabilidad no explicada por el modelo.

Tabla 2.2. Análisis de varianza general

Fuente de Variación	SC	gl	CM	F
Explicada	SC explicada	1	CMm = $SC_{exp}/1$	CMm / CMr
No explicada	SC residual	n-2	CMr = $SC_{res}/n-2$	
TOTAL	SC TOT	n-1		

Sí $F = CMm/CMr$ es grande indica que CMm es grande y por lo tanto el modelo explica una parte de la variabilidad de la respuesta, este valor de F se compara con el valor de una distribución F correspondiente al nivel de significancia (α) deseado y $(1, n-2)$ grados de libertad (gl). El valor de F obtenido en la tabla de análisis de varianza debe ser mayor al de tablas para que se cumpla lo anterior

B. Coeficiente de determinación.

$$r^2 = \frac{SC \text{ explicada}}{SC_{total}}$$

El valor de r^2 es un cociente que puede asumir valores entre 0 y 1. Cuantifica la variabilidad total de y que el modelo propuesto es capaz de explicar. Da una idea de qué tan bien, el modelo propuesto describe a los datos de la muestra.

C. pruebas de hipótesis acerca de los parámetros del modelo.

La hipótesis para evaluar la significancia de cualquier regresor individual tal como b_j es:

$$H_0: b_j = 0.0$$

$$H_a: b_j \neq 0.0$$

Dado que los valores b_j siguen una distribución de probabilidades normal con media b_j y desviación estándar σ_{b_j} , se puede calcular dado el valor estimado de b_j por medio de la distribución t de student. Procedimiento:

1° Se calcula

$$t = \frac{\hat{b}_j - b_j}{Sb_j}$$

Donde: Sb_j es una estimación del error estándar de los valores muestrales b_j

2° De la distribución t de student, con $n-k-1$ grados de libertad se calcula $P(t)$.

Criterio de aceptación:

Si $P(t)$ es menor a 0.05 ó a 0.01, se rechaza $H_0: b_j = 0.0$ y se concluye que x_j ejerce un efecto significativo sobre y .

D. Análisis de los residuales.

-Residuales del modelo:

$$e_i = y_{obsi} - y_{calci}$$

$$e_i = y_{obsi} - (b_0 + b_1x_1 + b_2x_2)$$

Representan la diferencia entre lo observado y lo que predice el modelo propuesto.

Si el modelo es correcto, entonces sus residuales deben seguir una distribución normal de probabilidades, con media cero y varianza σ^2 (constante).



BIBLIOTECA
INSTITUTO DE ECOLOGIA
UNAM

3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de las arcillas

La caracterización de las muestras de suelo se hizo con base en sus propiedades de color, textura, pH, densidad aparente, densidad de sólidos, contenido volumétrico de humedad, porosidad, porcentaje de carbono orgánico y superficie específica.

3.1.1. Color

Los resultados de color para cada estrato se encuentran reportados en la Tabla 3.1, empleando la designación sistemática de las tablas así como su interpretación en lenguaje común. Los factores que afectan el color de un suelo son la presencia de materia orgánica y/o minerales. En general suelos ricos en materia orgánica presentan color café oscuro o incluso negro, mientras que suelos ricos en minerales presentan colores claros o grises. En este trabajo se encontró que en el intervalo de profundidades de 8.3 m a 25 m el color predominante es café oscuro grisáceo, lo que indica presencia de materia orgánica con poca cantidad de humus, material de descomposición de color negro, dado que las muestras presentan el mismo código de color se esperaría que todas presentaran cantidades de materia orgánica semejante. La única muestra que no presenta ese color es la muestra localizada a 19.1 m, la cual es de color gris oscuro

Otras muestras que también presentan color gris oscuro son las de 30 m y 50.5 m. Se ha encontrado que cuando hay asociación de materia orgánica a los minerales el color del suelo puede ser gris oscuro, debido a esto se esperaría una menor cantidad de materia orgánica que en las anteriores, pero mayor cantidad de minerales.

La única muestra de color negro rojizo está localizada a 75 metros de profundidad. El color negro es indicativo de la presencia de humus, las sustancias

húmicas constituyen el 80% de la materia orgánica descompuesta, son complejos coloidales amorfos no cristalinos, esto es lo que le da una consistencia fina a la muestra, el tono rojizo se puede deber a la presencia de óxidos de hierro.

Tabla 3.1. Determinación de color para cada fracción de suelo, a una profundidad promedio para cada muestra. El código de color de la tercera columna es la clave obtenida en tablas y se traduce en la cuarta columna.

Prof (m).	Código de color	Color	Descripción
8.3	4 / 2 HUE 2.5Y	café oscuro grisáceo	Color uniforme moldeable, al tacto.
14.9	4 / 2 HUE 2.5Y	café oscuro grisáceo	Color uniforme textura fina, no moldeable
19.1	4 / 1 HUE 5Y	gris oscuro	Color uniforme, moldeable, al tacto
20.8	4 / 2 HUE 2.5Y	café oscuro grisáceo	Color uniforme, moldeable, y grasosa al tacto.
25.6	4 / 2 HUE 10YR	café oscuro grisáceo	Color uniforme, moldeable al tacto
27.0	5 / 2 HUE 5Y	gris olivo	Color no uniforme, arenosa, no moldeable al tacto.
30.0	4 / 1 5 HUE 5Y	gris oscuro	Color uniforme moldeable al tacto.
32.3	5 / 2 HUE 5Y	gris olivo	Color uniforme, muy compacta moldeable y muy plástica.
39.0	5 / 3 HUE 2.5 Y	café olivo claro	Color no uniforme, con puntos color amarillo y café
50.5	4 / 1 HUE 5Y	gris oscuro	Color no uniforme, arenosa, puntos blanco y gris
60.5	5 / 2 HUE 10YR	café grisáceo	Color uniforme, moldeable
68.0	5 / 1 2.5	gris	Color no uniforme arena con puntos blancos y amarillos.
70.9	4 / 2 HUE 2.5Y	café grisáceo oscuro	Color no uniforme, mezcla de arcilla y arena.
75.5	N 2.5	negro	Color uniforme, negro rojizo muy fino

3.1.2. pH

Los resultados de la determinación de pH se encuentran reportados en la Tabla 3.2, al igual que la clase textural de cada sección.

El pH del suelo se encuentra en un intervalo de 6 a 8.5, lo que indica que van de ligeramente ácidos a alcalinos, se observa una tendencia diferente entre las secciones que se encuentran arriba de 27 m y las que se encuentran después de esta profundidad. las secciones de suelo de 8.3 m a 27m son suelos alcalinos, mientras que por abajo de esta profundidad los suelos son ligeramente ácidos, excepto la sección a 68 m cuyo pH es de 8.0. En el intervalo de 8.3m a 27 m de profundidad los valores de pH por arriba de 7.5 indicarían la presencia de minerales no arcillosos tales como la calcita, dolomita o incluso carbonatos disueltos por acción del CO₂.

3.1.3. Textura

Los porcentajes de arcilla, limo y arena así como clase textural también se encuentran reportados en la Tabla 3.2. En general el porcentaje de arcillas para estas secciones de suelo es menor a 60 %. La muestra que tiene mayor contenido de arcilla y menor contenido de arena (58% de arcilla y 16% de arena), es la que se encuentra a 32 m de profundidad, probablemente su alto contenido de arcilla es lo que le da la consistencia moldeable y que se haya encontrado muy compacta como se reportó en la tabla 3.1

Por otra parte parecería que hay una relación inversa entre el pH y el porcentaje de arcilla, puesto que en el intervalo de profundidad de 8.3 m y 27 m, que es el intervalo al cual el pH es en promedio 8, ninguna de las muestras tiene más de 25% de arcilla, incluso para la muestra que se encuentra a 68 metros de profundidad el contenido de arcilla es de 24%, mientras que para las muestras localizadas por abajo de 27 m, que es el intervalo en el que el pH es en promedio 6, la mayoría de las muestras

tienen un porcentaje de arcilla igual o mayor de 30%. Dado que se ha reportado que suelos arcillosos tienen pH ácidos (Jackson 1964), el pH alcalino de las primeras secciones a profundidad entre 8.3m y 27 m se debe a la presencia de carbonatos más que al bajo contenido de arcilla, mientras que a profundidad después de 27 m no se presenta presencia de carbonatos, excepto para la sección a 68 m que también tiene pH de 8. La determinación de presencia de carbonatos se llevó a cabo de forma cualitativa adicionado HCl al 10% a las muestras de suelo, si el suelo presentaba efervescencia era indicativo de carbonatos.

Tabla 3.2. Determinación de pH, textura (% arcilla, % limo, % arena) y clase textural, se reporta para cada muestra a una profundidad promedio.

Profundidad (m)	pH	% arcilla	% limo	% arena	Clase textural
8.3	8.0	21.5	15.4	63.1	Migajón arcillo arenoso
14.9	8.5	16	34.0	50	Franco
19.1	8.0	19.2	32.7	48.1	Franco
20.8	7.5	17.2	12.3	70.1	Migajón arenoso
25.6	7.8	10	24.0	66.0	Migajón arenoso
27.0	8.0	24	16	60	Migajón arcillo arenoso
30.0	6.0	40	38	22	Migajón arcilloso
32.3	6.5	58	26	16	Arcilla
39.0	6.5	30	18	52	Migajón arcillo arenoso
50.5	6.5	20	8	72	Migajón arcilloso
60.5	7.5	38	34	28	Migajón arcilloso
68.0	8.0	24	12	64	Migajón arcillo arenoso
70.9	6.0	38	20	42	Migajón arcilloso
75.5	6.0	50	20	30	Arcilla

3.1.4. Densidad

Los valores de densidad de sólidos y densidad aparente se encuentran reportados en la tabla 3.3. Se encontró que el intervalo para la densidad aparente va de 0.72 a 1.44 g/cm^3 y la densidad real fluctúa entre 1.90 y 2.76 g/cm^3 , valores cercanos a 2.65 g/cm^3 que es el valor medio reportado por Freeze y Cherry 1979. Estudios anteriores reportan como valor promedio de densidad para la Cuenca de México 2.42 g/cm^3 (Marsal y Mazari 1990).

Los valores más altos obtenidos para la densidad aparente son 1.1, 1.16, 1.44 y 1.10 correspondientes a 27m, 39m, 50.5m y 68m de profundidad respectivamente, estos valores se deben a que estas muestras presentan alto contenido de arena, aunque en los resultados de textura no se puede ver muy clara la relación, con la descripción visual reportada en la tabla 3.1 sí es evidente.

Tabla 3.3. Determinación de densidad aparente (ρ_a), densidad real (ρ_s), relación de vacíos (e), contenido volumétrico de humedad (θ) y porosidad (η) para cada estrato de suelo.

Profundidad (m)	ρ_a (g/cm^3)	ρ_s (g/cm^3)	e	(θ)	(η)
8.3	0.80	2.26	9	0.92	0.90
14.9	0.76	2.12	7.4	0.86	0.88
19.1	0.72	1.99	4.9	0.83	0.83
20.8	0.72	2.18	4.8	0.88	0.82
25.6	0.68	1.90	4.1	0.86	0.80
27.0	1.11	2.37	1.4	0.60	0.58
30.0	0.66	2.17	1.3	0.52	0.56
32.3	0.82	2.20	2.4	0.85	0.70
39.0	1.16	2.43	1.1	0.56	0.52
50.5	1.44	2.76	0.77	0.80	0.41
60.5	0.83	2.16	1.5	0.97	0.61
68.0	1.10	2.52	1.3	0.42	0.56
70.9	0.77	2.13	1.7	0.78	0.63
75.5	0.84	1.98	1.8	0.81	0.64

3.1.5. Relación de vacíos (e), Porosidad (η) y

Contenido volumétrico de humedad (θ)

La relación de vacíos, el contenido volumétrico de humedad y la porosidad de cada sección de suelo se reportan en la Tabla 3.3. Se observó que la porosidad es mayor para las muestras localizadas entre 8.3m y 25m de profundidad, el contenido volumétrico de humedad para estas muestras también es alto, con valores muy semejantes a la porosidad, lo que indica que el espacio vacío se encuentra lleno de agua. El alto contenido de agua (contenido volumétrico de humedad) se debe en parte a la arcilla presente, ya que como se sabe la arcilla tiene una área superficial grande que le permite expandir varias veces su propio volumen al estar en contacto con el agua y mantener a las moléculas de agua adsorbidas a ésta (Aguilera 1989). Aunque para estas secciones de suelo el porcentaje de arcilla es menor que en las secciones posteriores, este porcentaje de agua retenido también se puede deber al tipo de arcilla presente, dado que no todas tienen la misma capacidad de retención de agua o por otra parte a la materia orgánica, que también es capaz de retener moléculas de agua.

Los valores de porosidad menores encontrados después de 25 metros indican que hay menor cantidad de poros y por lo tanto menor cantidad de agua retenida dentro de las partículas del suelo, este comportamiento es típico de arenas, debido a que aunque su tamaño es grande comparado con limo o arcilla tienen área superficial baja, por lo que retienen menos agua y permiten el movimiento de agua y aire a través de ellas haciendo fácil la extracción de agua a esta profundidad y constituyendo el acuífero.

Dado que la mayoría de secciones presentan valores de θ semejantes a η se considera que las muestras son de la zona saturada, (freeze y Chery 1979)

3.1.6. Fracción de carbono orgánico (f_{oc})

Los resultados de fracción de carbono orgánico se encuentran en la Tabla 3.4. En la determinación de f_{oc} se observó que en las fracciones de 14.9m a 25.5m la fracción de carbono orgánico es mayor que después de 25.5m de profundidad, esto indicaría que en estas secciones de suelo el contenido de carbono orgánico también influye en la cantidad de agua retenida, dado que el contenido de arcilla fue menor que en las secciones a mayor profundidad.

Para las secciones de 25m a 75 m el porcentaje de carbono orgánico fue muy variable, no se presentó ninguna tendencia específica, las muestras que presentan mayor porcentaje de carbono orgánico en este grupo son las que se encuentran a 30m, 32m, 60.5m, 70m, y 75m de profundidad mismas que presentan densidad aparente menor al promedio de este mismo grupo.

En general se observó que el contenido de carbono orgánico por arriba de 0.5% proporciona coloración oscura y densidad aparente baja en las muestras de suelo.

3.1.7. Superficie específica (Se) y minerales

Los resultados de superficie específica se encuentran en la tabla 3.4. El intervalo obtenido fue de $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ a $124 \text{ m}^2 / \text{g}$. Dado que la superficie específica depende de las arcillas así como de la cantidad de materia orgánica presentes en el suelo, emplear éste valor para determinar el tipo de minerales que se tienen en el suelo no es adecuado, por lo que se llevó a cabo un análisis por Difracción de rayos X para determinar el tipo de arcillas presentes en cada sección de suelo,

Tabla 3.4 Determinación de porcentaje de carbón orgánico(% f_{co}) y superficie específica (S_e) para cada fracción de suelo.

Prof(m)	% f_{co}	S_e (m^2/g)
8.3	0.49	124.04
14.9	1.96	70.71
19.1	1.82	53.86
20.8	1.72	58.20
25.5	1.56	49.26
27.1	0.39	41.34
30.0	2.13	30.63
32.3	0.95	65.86
39.0	0.45	26.96
50.5	0.53	4.17
60.5	0.64	20.00
68.0	0.50	23.28
70.9	1.18	17.63
75.5	11.75	89.73
Caolinita	-----	16

La determinación de superficie específica para caolinita se hizo con el fin de verificar la reproducibilidad del método.

Los valores de superficie específica reportados para caolinita están entre 15 m^2/g y 18 m^2/g

Los resultados del análisis por Difracción de rayos X realizados en el Instituto de geología de la UNAM se reportan en la Tabla 3.5. Se observó que en general las muestras no presentaban materiales arcillosos bien definidos, por lo que fue necesario tratarlas con etilenglicol y temperatura.

Las únicas secciones que presentaron un solo tipo de minerales fueron las localizadas a 8.3 m en la que se encontró Halloysita, a 20m y 50.5 m se encontraron esmectitas, a 75 m se observó un amorfo, característico del alto contenido de carbono orgánico, a 25m de profundidad también se encontró Cristobalita, y a 27m Clorita, mineral que contiene hierro, en lugar de manganeso, en cuanto a las demás secciones, se encontró una mezcla de minerales.

Del grupo de las esmectitas la más estudiada ha sido la montmorilonita, esta arcilla presenta superficie específica de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, comparando este valor con la superficie específica obtenida para las muestras en las que se observaron esmectitas, el valor es mucho mayor, por lo que seguramente se trata de otro tipo de mineral de este grupo.

Para halloysita se reporta superficie específica de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Para la sección a 8.3m en donde este mineral es el único presente la superficie específica obtenida fue de $124 \text{ m}^2/\text{g}$. El hecho de que los valores experimentales no correspondan con los valores reportados para estas arcillas se debe a que en el suelo se encuentran mezclados de forma compleja minerales y materia orgánica, por lo que el área superficial libre no corresponde a la de un mineral puro.

Tabla 3.5 Determinación de minerales por fluorescencia de Rayos X, Muestras tratadas a 500°C(Tratada), Muestras tratadas con etilenglicol (Glicolada) y Muestras con Cloruro de Magnesio (Fracción Orientada)

Prof	Fracción Orientada	Glicolada	Tratada
8.3 m	Halloysita	Halloysita	Halloysita
14.9	Esmectita, Halloysita	Esmectita, Halloysita	
19.1	Esmectita, Halloysita	Esmectita, Halloysita	
20.0	Esmectita	Esmectita	
25.5	Esmect, Halloysita Cristobalita	Esmectita, Halloysita, Cristobalita	Halloysita
27.1	Clorita, Halloysita	Clorita, Halloysita	
30.05	Esmectita Halloysita	Esmectita, Halloysita	
32.3	Esmectita Halloysita	Esmectita, Halloysita	Halloysita
39	Esmectita Halloysita	Esmectita, Halloysita	
50.55	Esmectita	Esmectita	
60.5	Esmectita, Halloysita	Esmectita, Halloysita	Halloysita
68	Esmectita Halloysita	Esmectita, Halloysita	
70.9	Esmectita Halloysita	Esmectita, Halloysita	
75.5	Amorfo	Amorfo	

3.2 Condiciones Cromatográficas

Esta parte del trabajo se destinó a seleccionar las condiciones cromatográficas y las condiciones a usar para el sistema HS.

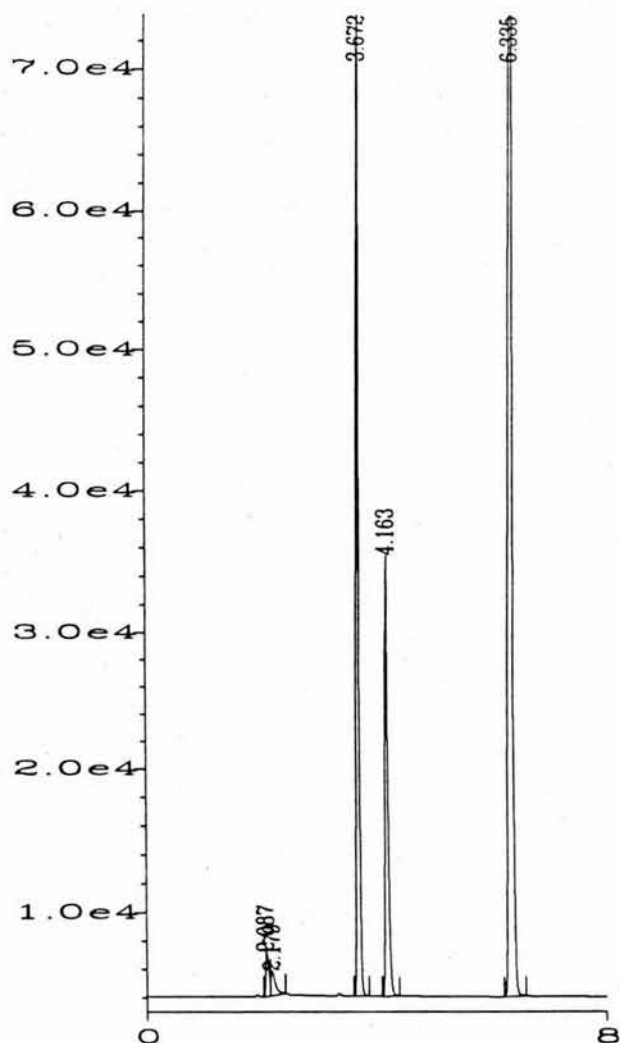
La elección de la columna cromatográfica DB-624, (6% cianopropilfenil y 94% dimetil polisiloxano de 30 m de largo, 0.25 mm de diámetro interno y 2 μm de espesor de película) se realizó con base a la selectividad de compuestos halogenados, además de ser propuesta por los métodos EPA mencionados anteriormente.

Se seleccionó un análisis isotérmico a 110 °C debido a que presenta la mejor resolución de los picos y el tiempo de total de análisis obtenido es de 7 minutos, como se puede observar en el cromatograma 1.

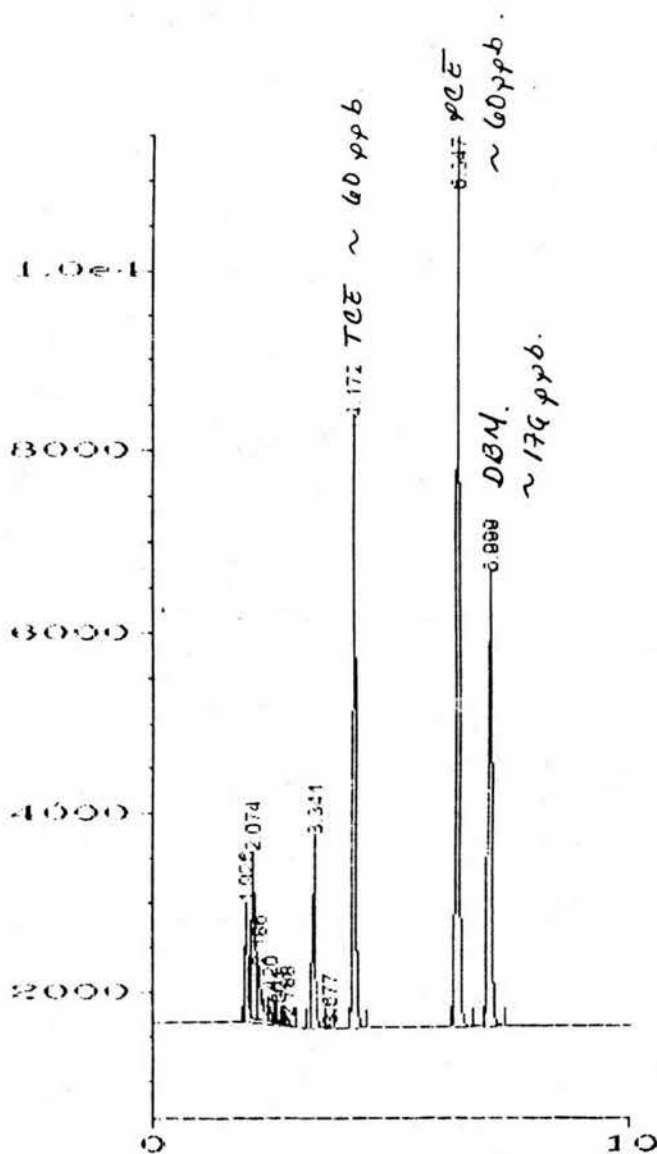
En la elección de estándar interno, se probaron como estándar interno diluciones en metanol de tetracloruro de carbono CCl_4 y dibromometano DBM, como se puede ver en los cromatogramas 1 y 2

Las temperaturas del inyector y del detector fueron 200°C y 250°C respectivamente. La temperatura de la línea de transferencia fue de 150°C y la de la columna de 110°C.

El flujo de gas acarreador (Helio) fue de 1 mL/min y el flujo de gas en el *make-up* (5% metano en argón) fue de 30 mL/min



Cromatograma 1. Determinación de tiempo de análisis para TCE ($t_r = 4.16$ minutos), PCE (6.33 minutos) y CCL_4 ($t_r = 3.67$ minutos).



Cromatograma 2. Determinación de tiempo de análisis para TCE ($t_r = 4.17$ minutos), PCE ($t_r = 6.34$ minutos) y DBM ($t_r = 6.99$ minutos).

3.3. Determinación de tiempo de equilibrio en *Headspace*

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio líquido/vapor para PCE y TCE a temperatura de 85 °C en el horno del *Headspace* fue de 30 minutos.

Como se observa en la figura 3.1, antes de 30 minutos la respuesta aumenta conforme aumenta la temperatura, esto se debe a que se está saturando la fase vapor con el o los analitos, a los 30 minutos se considera que se ha alcanzado el equilibrio líquido-vapor dado que la respuesta se mantiene constante hasta los 50 minutos lo que indica que la fracción mol de los solutos en fase vapor ya no aumenta. Debido a que la presión dentro del vial es mayor después de los 30 minutos, es necesario mantener los viales bien sellados para evitar fugas y por lo tanto una disminución en la respuesta. que es lo que se observa a los 60 minutos.

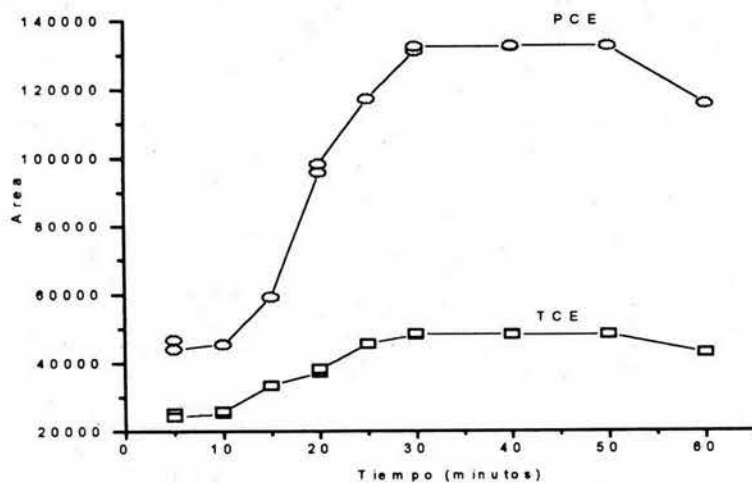


Figura 3.1 Determinación de tiempo de calentamiento de PCE y TCE en el horno de HS necesario para alcanzar la máxima sensibilidad

3.4. Determinación de la relación suelo-agua.

Se probó un relación 1:1 colocando 100 g de suelo húmedo con 100 mL de agua subterránea simulada y se obtuvo una masa difícil de homogeneizar dado que parte del líquido quedaba en la superficie mientras que en el fondo del recipiente el suelo se mantuvo casi intacto. Se intentó mezclar primero todo el suelo con la solución y después se puso en agitación a 100 r.p.m., durante 30 min, la solución obtenida en este punto no fue homogénea como se esperaba, puesto que aún hubo conglomerados que no se dispersaron.

La siguiente proporción evaluada fue 1:1.5 (suelo húmedo : agua subterránea simulada) y la misma velocidad de agitación, los resultados fueron mejores, se obtuvo una suspensión homogénea fácil de tomar con una pipeta sin punta para ser transferida al tubo de diálisis.

Por separado se determinó la relación peso húmedo, peso seco de suelo, secando las muestras por sextuplicado durante 72 horas a 80°C (hasta peso constante). Se encontró que la proporción suelo seco - agua promedio para las muestras era de 1:20

3.5 Determinación de tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de distribución

Para llevar a cabo los experimentos de sorción fue necesario determinar el tiempo en el que se alcanzaba el equilibrio entre el analito y las dos fases. La concentración en fase líquida se determinó cada 12 horas.

En las tablas 3.6, 3.7 y figuras 3.2 y 3.3 se observa que el tiempo necesario para que PCE se adsorba sobre las muestras de suelo es al menos de 72 horas. Las secciones estudiadas corresponden a 50.5 m y a 75.5 m seleccionadas así dado que presentan diferentes porcentaje de carbono orgánico.

Tabla 3.6 Determinación de la concentración de PCE en fase sólida para la sección a profundidad 50.5 m

Tiempo (horas)	Fase sólida $\mu\text{g}/\text{kg}$.	Tiempo (horas)	Fase sólida $\mu\text{g}/\text{kg}$.
12	40.57424	60	144.57424
12	24.43734	60	167.57424
12	44.67424	60	188.67424
24	47.20519	72	200.77424
24	69.57424	72	189.67424
24	67.57424	72	200.27424
36	67.57424	84	188.67424
36	53.30638	84	190.77424
48	93.57424	84	200.67424
36	88.57424	96	194.67424
48	104.19924	96	195.67424
48	120.03722	96	198.47424
48	156.57424	108	195.87424
		108	202.77424

Tabla 3.7 Determinación de la concentración de PCE en fase sólida para la sección a profundidad 75 m

Tiempo (horas)	Fase sólida $\mu\text{g}/\text{kg}$.	Tiempo (horas)	Fase sólida $\mu\text{g}/\text{kg}$.
12	348.5482	60	396.1028
12	360.0462	60	387.3062
12	364.9142	60	403.08933
24	381.671	72	389.6239
24	361.2343	72	396.1549
24	372.4526	72	404.9514
36	386.0002	84	404.57816
36	392.4675	84	397.134
48	399.8422	84	389.1382
36	371.9266	96	396.20347
48	388.6662	96	388.202
48	381.671	96	403.83375
48	390.3182	108	402.15881
60	396.1028	108	393.0397

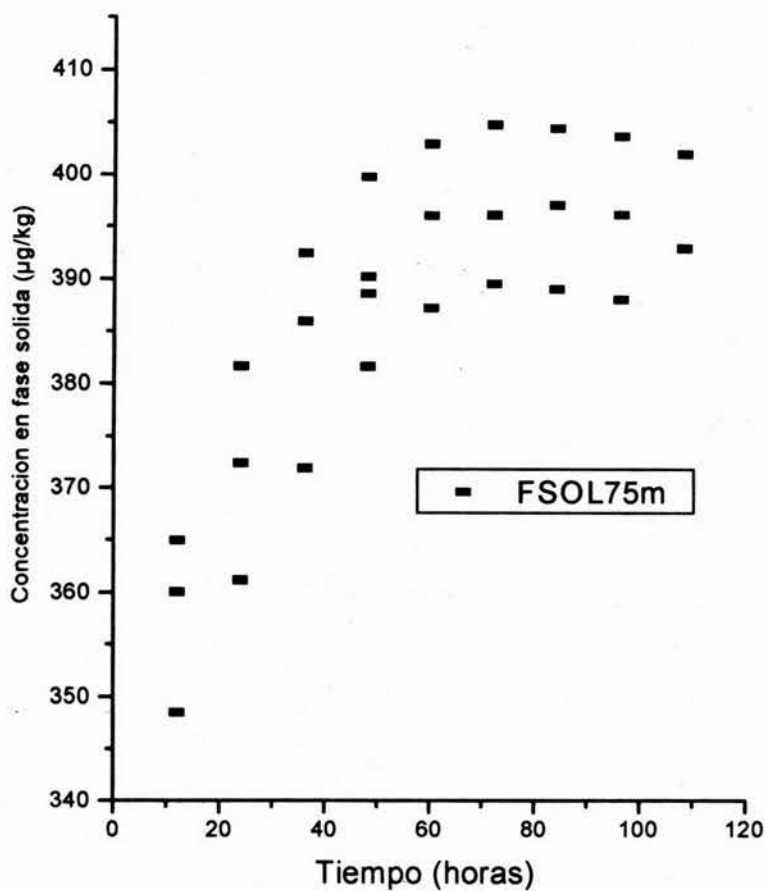


Figura 3.2. Gráfica para determinar el tiempo (horas) en el que se alcanza el equilibrio de distribución del analito entre las fases concentración de PCE en fase sólida para la sección a 75m

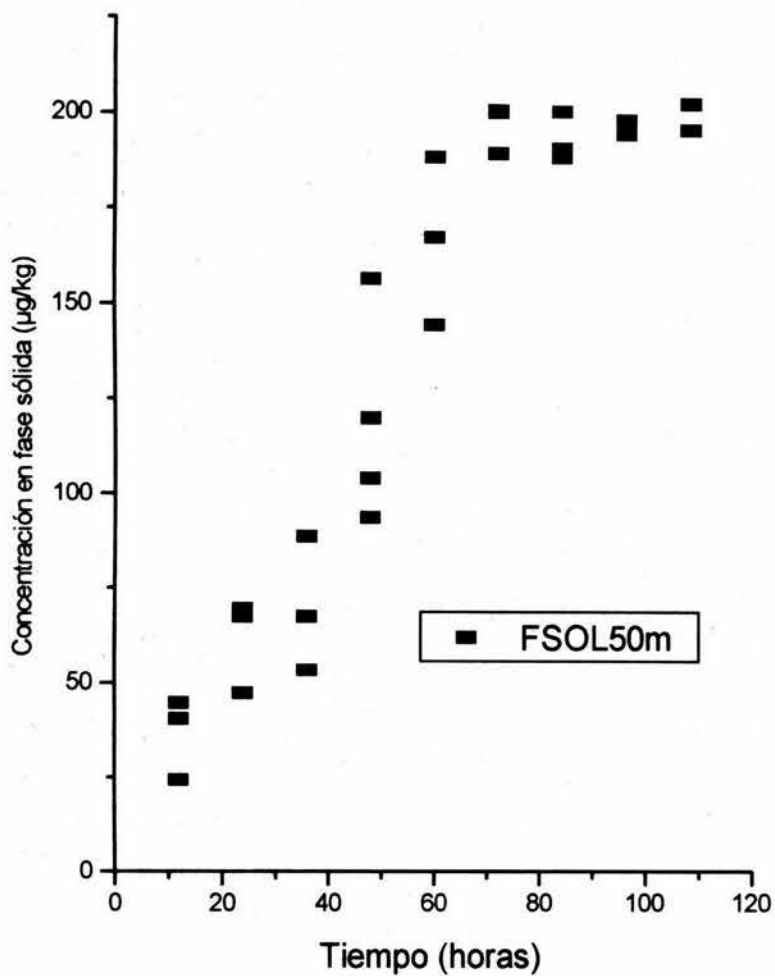


Figura 3.3 Gráfica para determinar el tiempo (horas) en el que se alcanza el equilibrio de distribución del analito entre la solución y la fase sólida concentración de PCE en fase sólida para la secciones a 50m.

La grafica 3.2. y 3.3 muestran el aumento de la concentración de PCE en muestras de suelo a 75 m de profundidad y a 50 m respectivamente, en la primer figura se observa una dispersión de los datos muy homogenea, mientras que en la segunda la dispersión no es tan uniforme como en la primera, esto se debe a que son muestras de composición muy diferente.

3. 6. Determinación de masa pérdida en controles

La figura 3.4 muestra la gráfica de concentración de PCE inicial considerada como concentración de PCE total contra masa perdida, después de 72 horas de estar en agitación constante,

La dependencia lineal entre la concentración inicial y la masa perdida se evaluó con la prueba de linealidad reportada en metodología. Los resultados se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Análisis de varianza respecto a la descomposición de q

Fuente de Variación	SC	gl	CM	Fo
Desviación de media debido a la regresión	560920.5	4	140230.11	0.45
Dentro de grupos (desviación de la media)	1859072.2	6	309845.3	
TOTAL	2419992.7	10		

Dado que 0.45 es menor que $F((r-2, n-r) = 3.4$ no se rechaza la hipótesis de que la curva de regresión es recta.

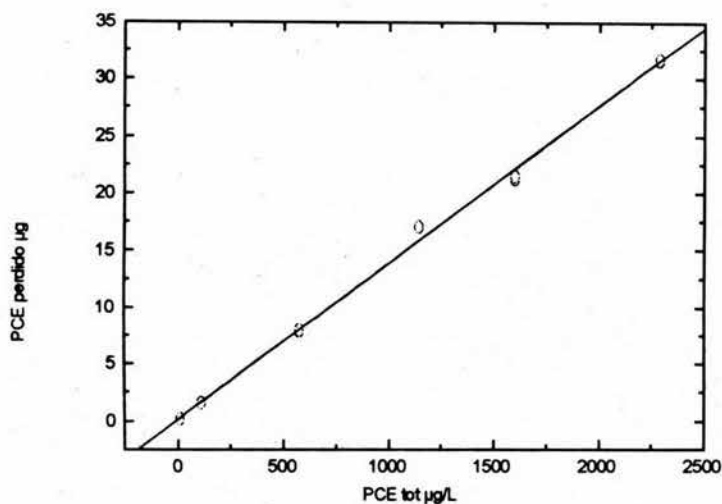


Figura 3.4. masa perdida de PCE en muestras control (sin suelo y sin tubo de diálisis)

3.7. Determinación de K_d

Para la determinación del coeficiente de distribución (K_d) del analito (PCE o TCE) entre la solución y el suelo, se graficó concentración en fase líquida contra concentración en fase sólida, las curvas obtenidas se ajustaron con un análisis de regresión (figuras 3.5a - 3.21a)

En algunas de estas figuras, los datos obtenidos presentan mucha dispersión con respecto a la recta de regresión, lo que se atribuye a la variabilidad en porcentajes y tamaño de partícula que presentan las arcillas, limos y arenas en estas muestras. Debido a que la mayor parte de las isothermas no tienen un buen ajuste lineal, se decidió ajustar los datos al

modelo de Freundlich que es el que describe mejor el fenómeno de sorción no lineal (Schwarzenbach 1993)

Se usó la forma linealizada del modelo de Freundlich, mismo que se expresa en la siguiente ecuación:

$$\log C_s = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_w$$

Donde:

$\log K_F$ es la ordenada al origen de la recta de regresión,

$\frac{1}{n}$ es la pendiente de la recta de regresión,

$\log C_s$ es el logaritmo de la concentración en fase sólida

$\log C_w$ es el logaritmo de la concentración en fase acuosa.

Los resultados obtenidos para la determinación de K_F se encuentran en las figuras 3.5.b - 3.21.b.

Figura 3.5.a. Isoterma de sorción para PCE a 8 metros de profundidad.

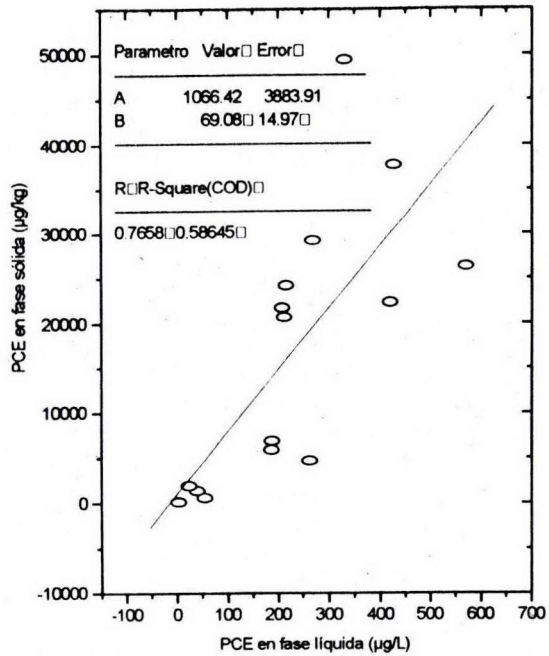


Figura 3.5.b. Isoterma de sorción para PCE a 8.3 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

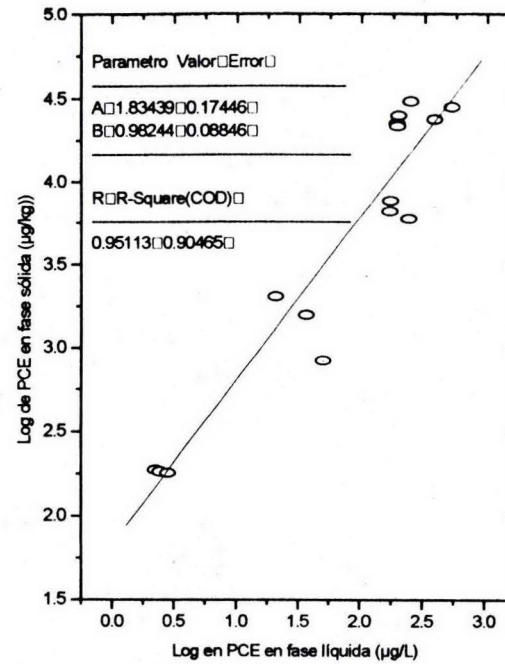


Figura 3.6.a. Isoterma de sorción para PCE a 14.9 metros de profundidad

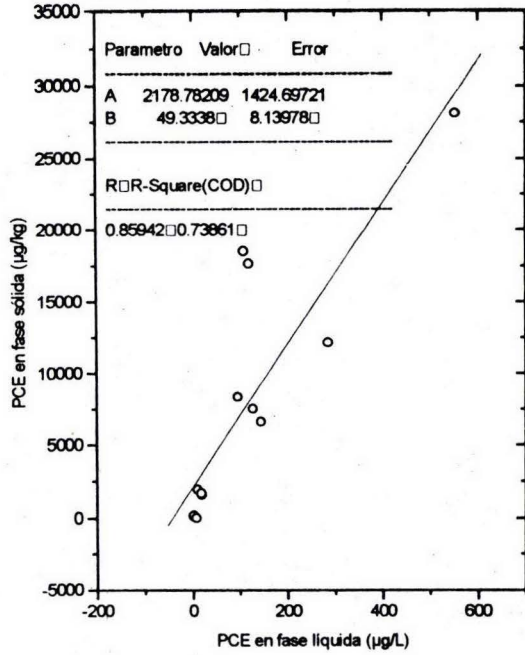


Figura 3.6.b. Isoterma de sorción para PCE a 14.9 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

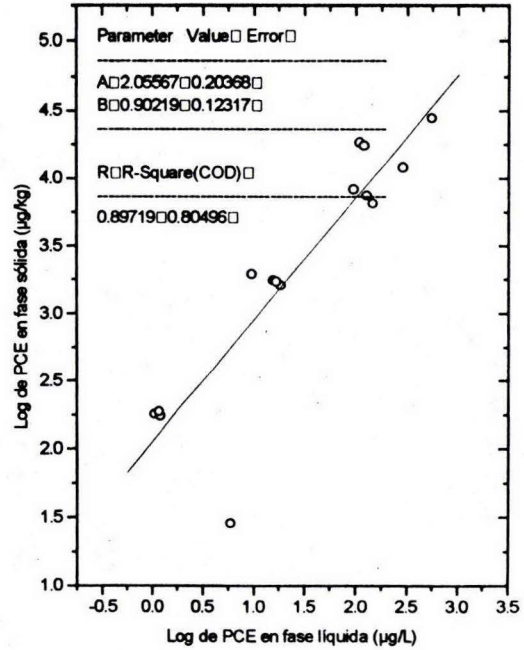


Figura 3.7.a. Isotherma de sorción para PCE a 19.1 metros

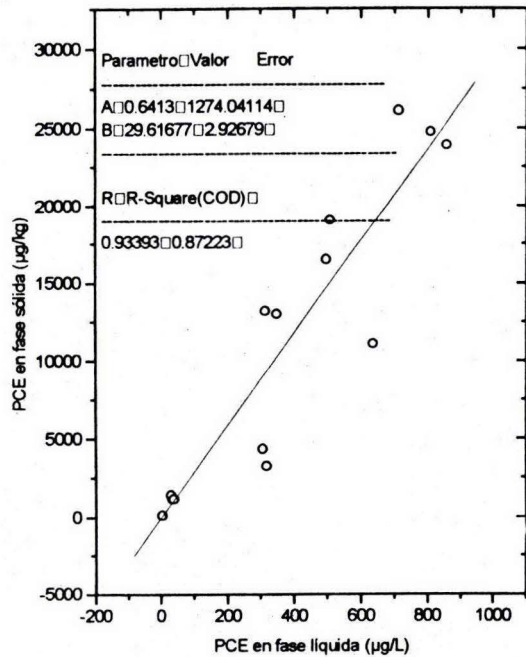


Figura 3.7.b. Isotherma de sorción para PCE a 19.1 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada

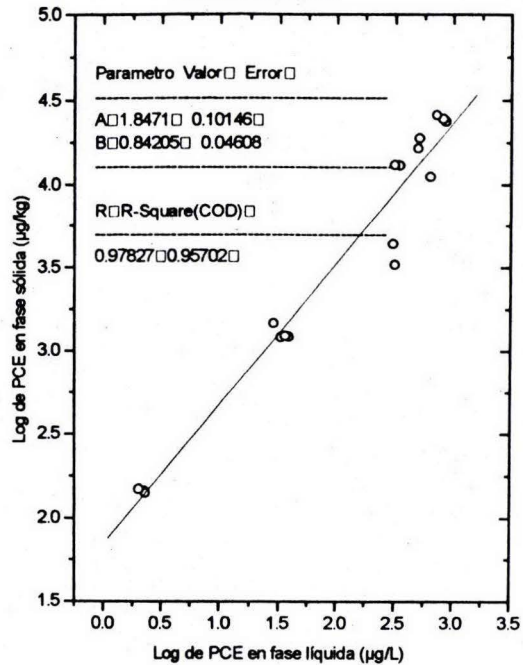


Figura 3.8.a. Isoterma de sorción para PCE a 20.8 metros

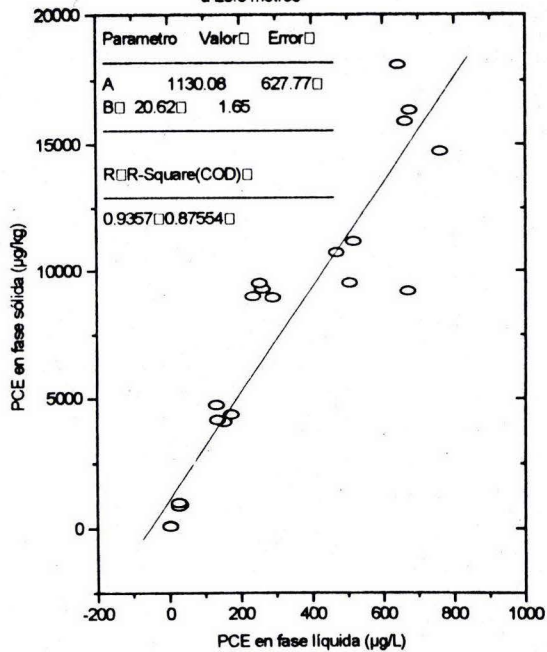


Figura 3.8.b. Isoterma de sorción para PCE a 20.8 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

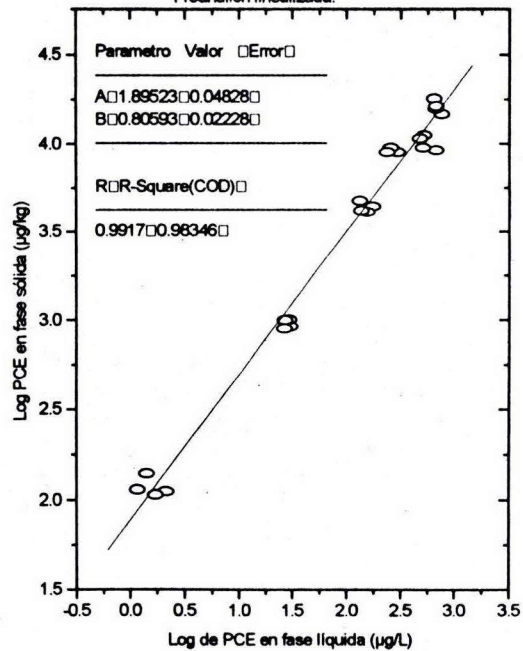


Figura 3.9.a. Isoterma de sorción para PCE a 25.6 metros

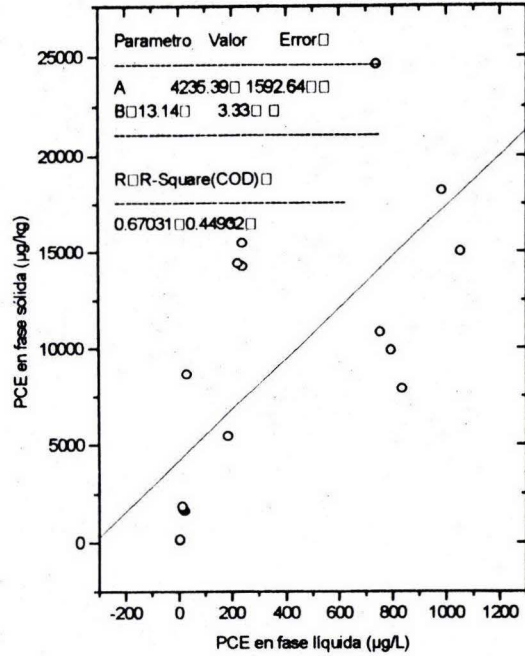


Figura 3.9.b. Isoterma de sorción para PCE a 25.6 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

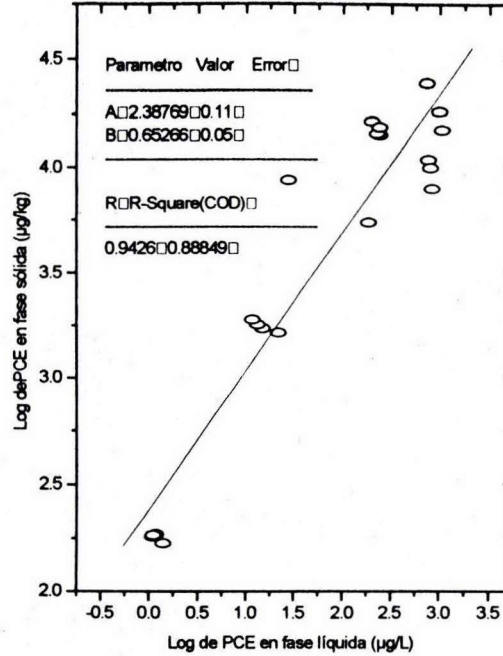


Figura 3.10.a. Isoterma de sorción para PCE a 27 metros

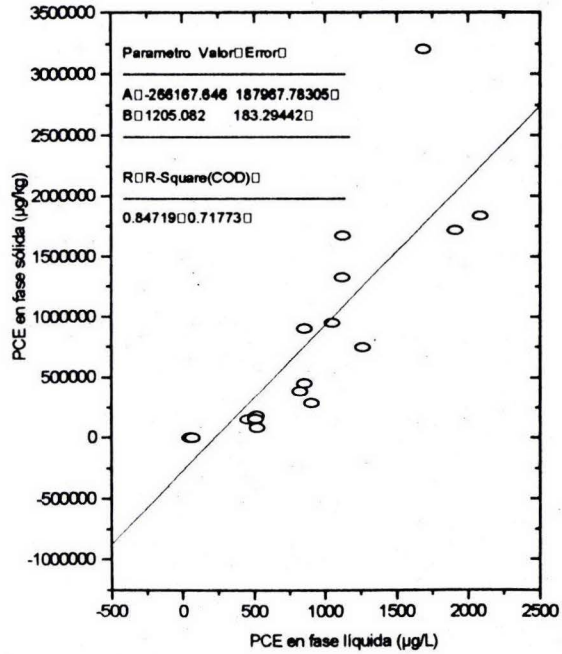


Figura 3.10.b. Isoterma de sorción para PCE a 27 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

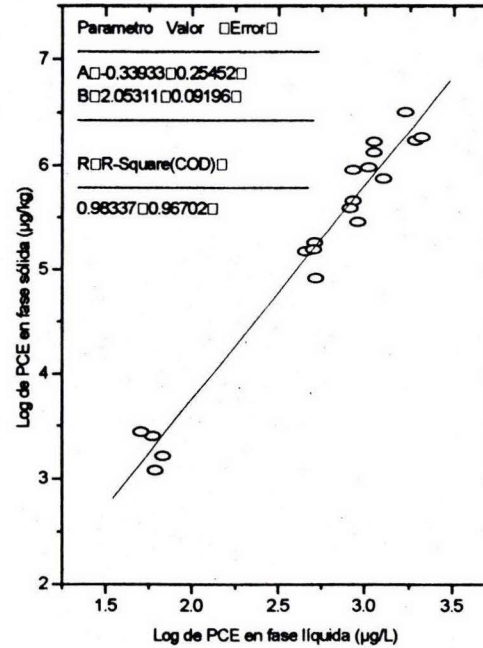


Figura 3.11.a. Isoterma de sorción para PCE a 30.05 metros

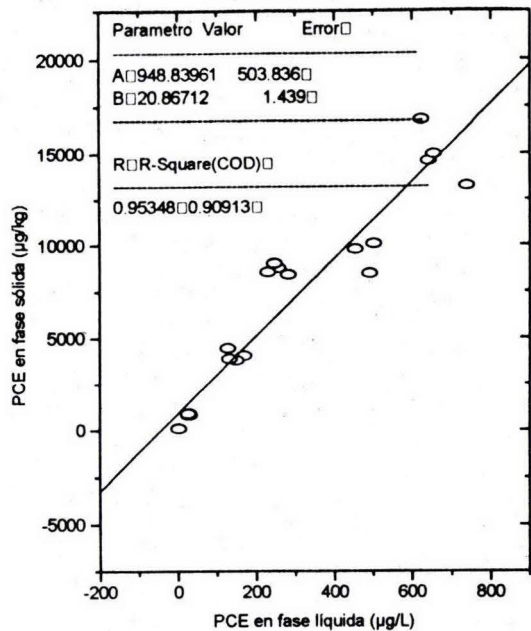


Figura 3.11.b. Isoterma de sorción para PCE a 30.05 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

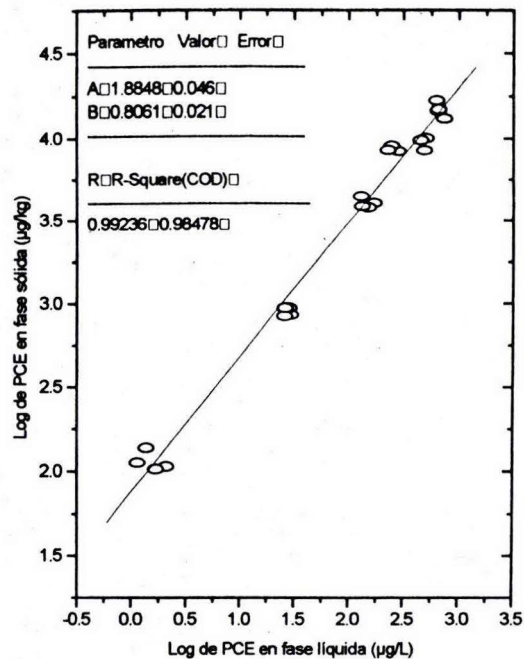


Figura 3.12.a. Isoterma de sorción de PCE a 32.30 metros de profundidad

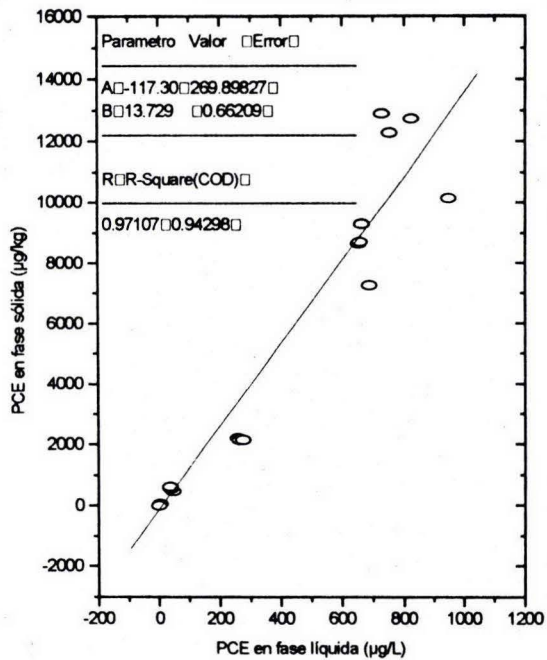


Figura 3.12.b. Isoterma de sorción para PCE a 32.30 metros aplicando la ecuación de Freundlich.

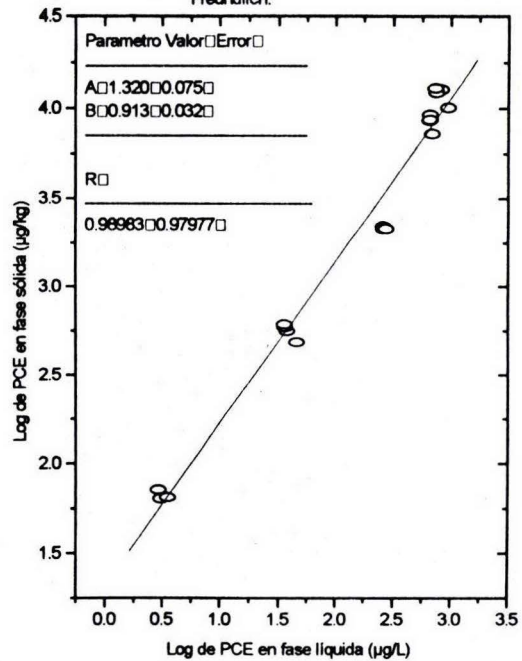


Figura 3.13.a. Isoterma de sorción para PCE a 39.0 metros.

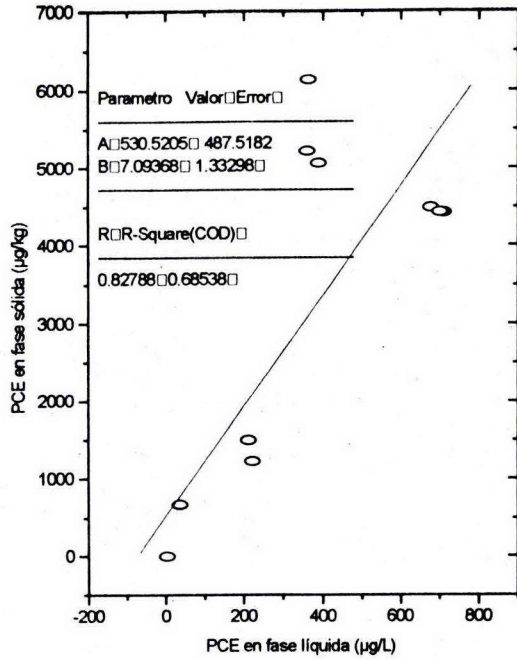


Figura 3.13.b. Isoterma de sorción para PCE a 39.0 metros aplicando la isoterma de Freundlich linealizada.

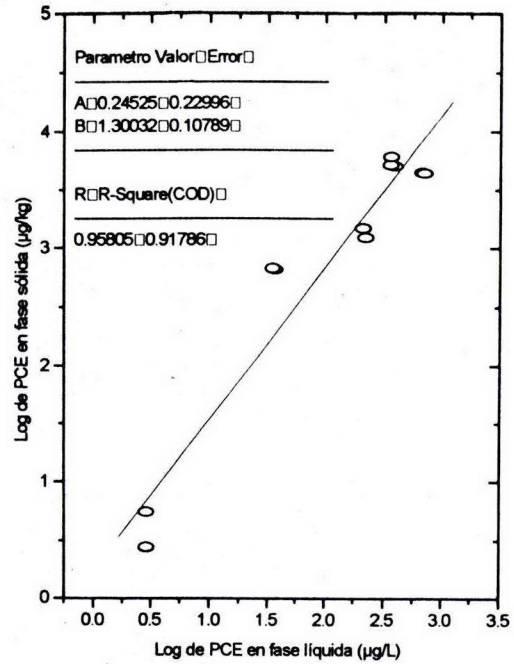


Figura 3.14 a. Isoterma de sorción para PCE a 50.55 metros

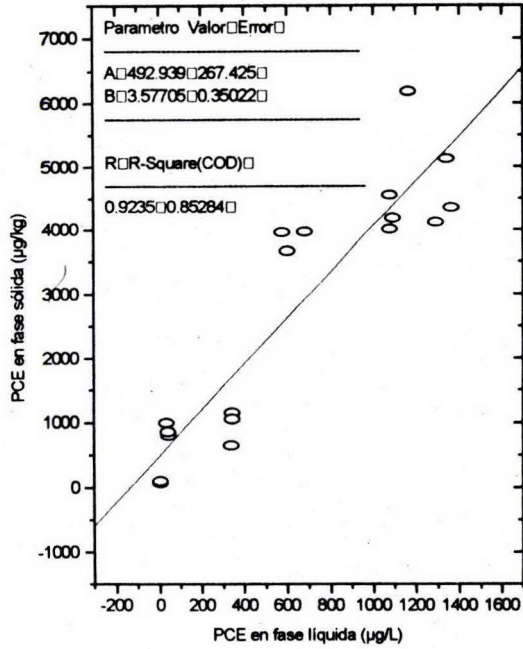


Figura 3.14. b. Isoterma de sorción para PCE a 50.55 metros aplicando la isoterma de Freundlich linealizada.

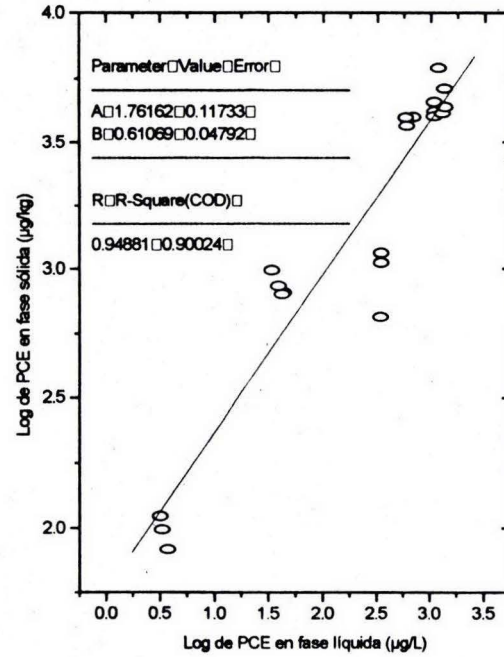


Figura 3.15.a. Isoterma de sorción para PCE a 60.5 metros

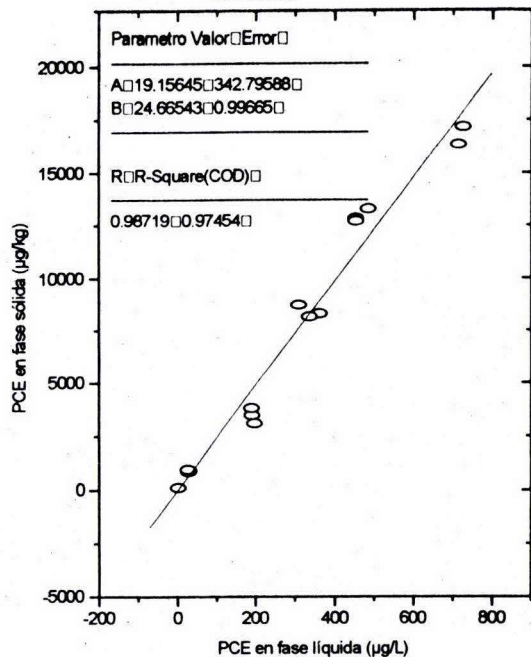


Figura 3.15.b. Isoterma de sorción para PCE a 60.5 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

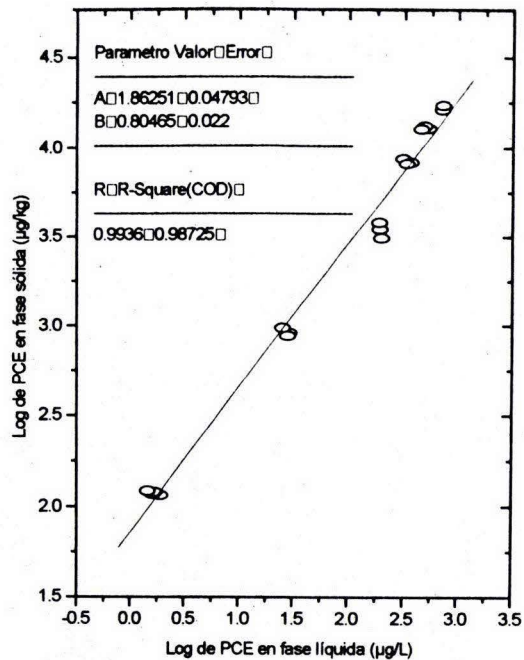


Figura 3.16 a. Isoterma de sorción para PCE a 68 metros.

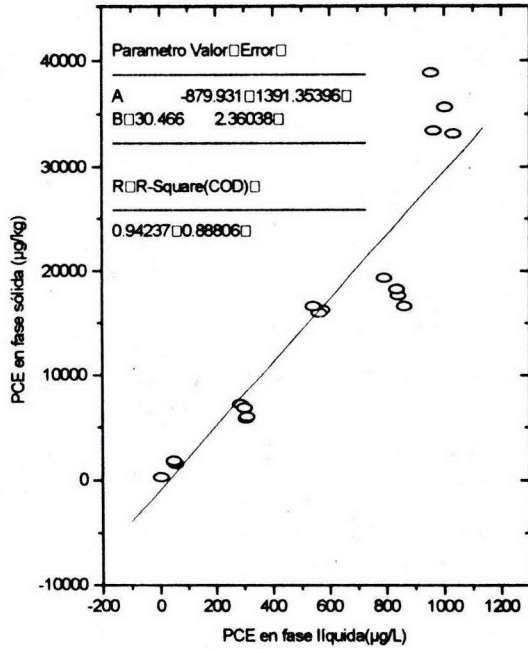


Figura 3.16.b. Isoterma de sorción para PCE a 68 metros aplicando la ecuación de Freundlich.

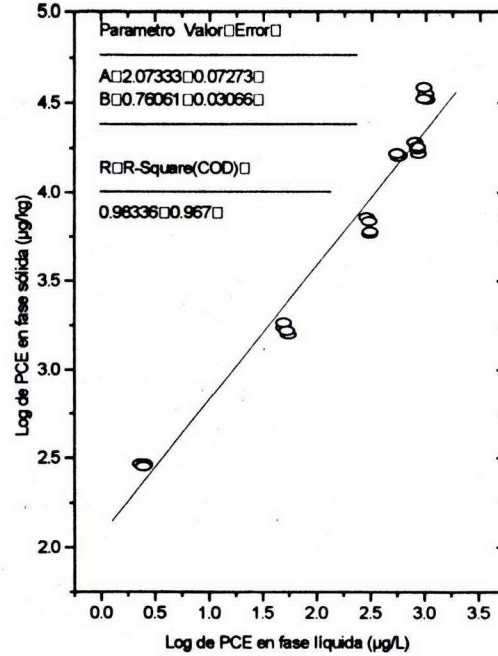


Figura 3.17.a. Isoterma de sorción para PCE a 70.9 metros

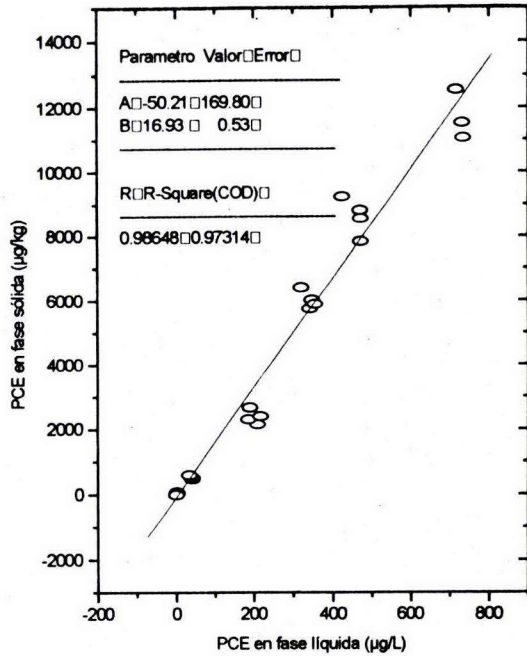


Figura 3.17.b. Isoterma de sorción par PCE a 70.9 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

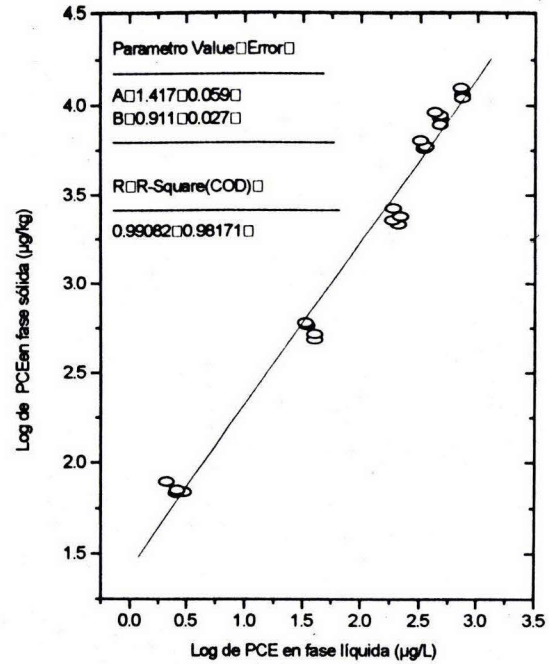


Figura 3.18.a. Isoterma de sorción para PCE a 75 metros

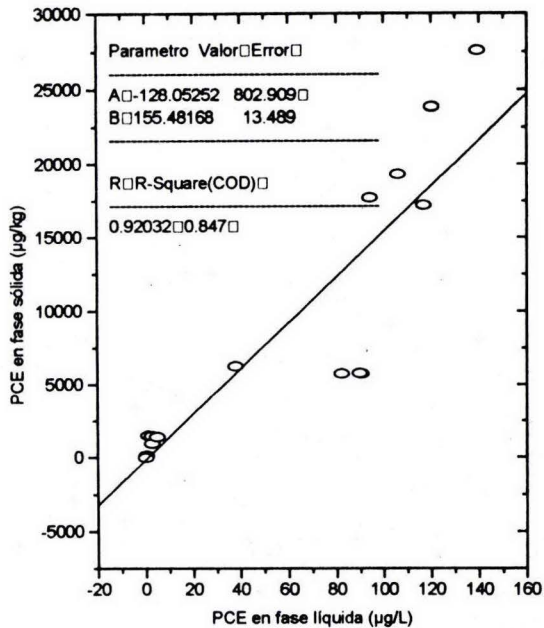


Figura 3.18.b. Isoterma de sorción para PCE a 75 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada

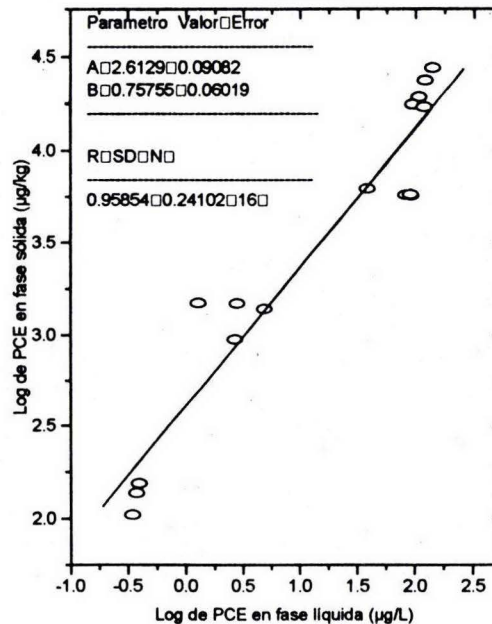


Figura 3.19.a. Isoterma de sorción para TCE a 8.3 metros

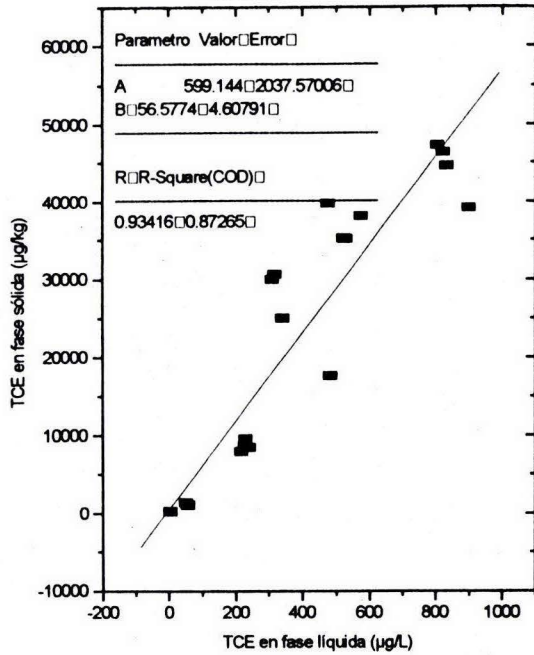


Figura 3.19.b. Isoterma de sorción para TCE a 8.3 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.

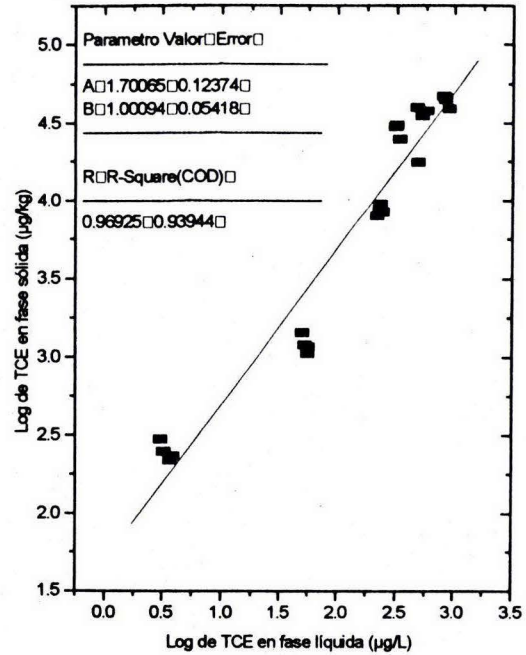


Figura 3.20.a. isoterma de sorción para TCE a 14.9 metros

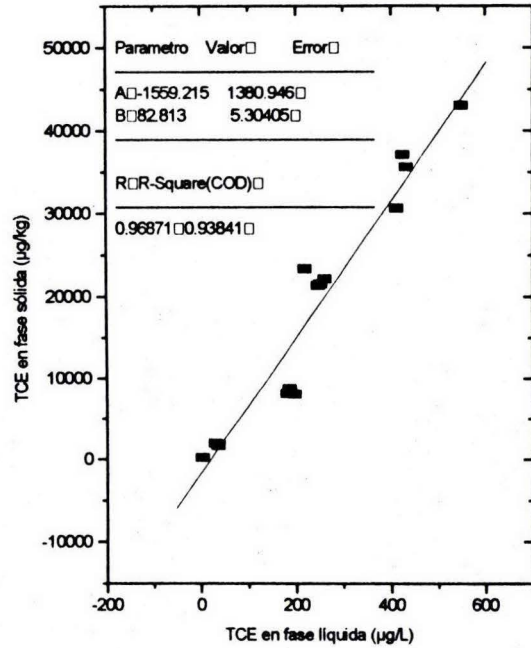


Figura 3.20.b. isoterma de sorción para TCE a 14.9 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada

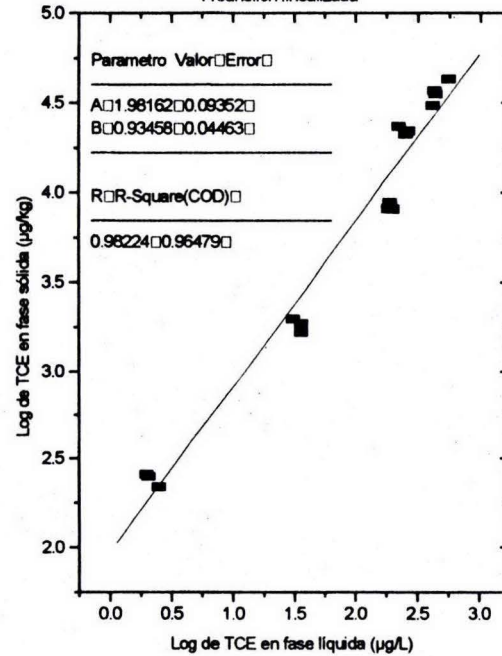


Figura 3.2.a Isoterma de sorción para TCE a 75 metros

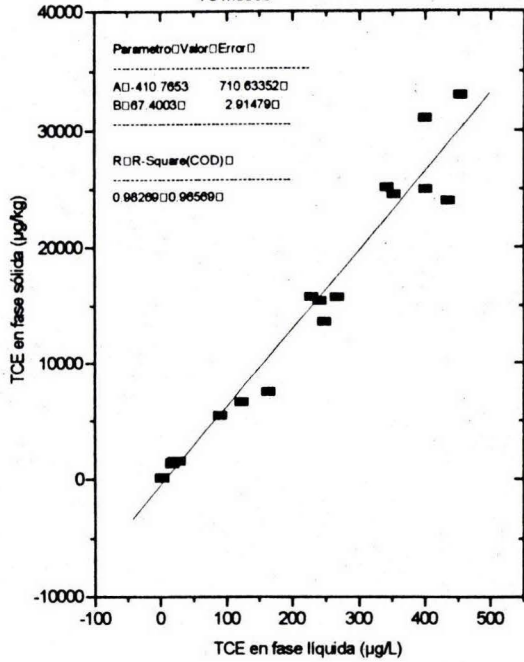
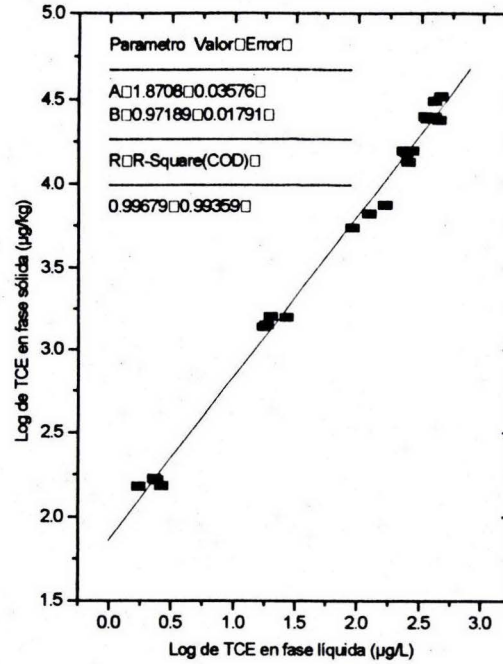


Figura 3.21.b Isoterma de sorción para TCE a 75 metros aplicando la ecuación de Freundlich linealizada.



La linealidad de las isothermas de Freundlich se determinó con la siguiente prueba de hipótesis:

$$H_0 : \beta = 1$$

$$H_0 : \beta \neq 1$$

La inferencia sobre la pendiente se hizo calculando t de la siguiente manera:

$$t = \frac{b - \beta}{S_b}$$

Se usó el estadístico t de estudent con n-2 gl, y un nivel de confianza del 95% para aceptar o rechazar la hipótesis nula

El criterio de aceptación fue :

Si $|t| \leq t_{\alpha/2, n-2gl}$ se considera que la pendiente es igual a 1

Los valores de las isothermas obtenidas con la regresión lineal y con la ecuación de Freundlich linealizada se encuentran reportados en la tabla 3.9.

Se observó que los valores obtenidos para $1/n$ (β), en la mayoría de las muestras son estadísticamente menores a 1 lo que significa que a mayor concentración de PCE en solución es más difícil la sorción en el suelo.

Valores de $1/n$ mayores a 1 como en el caso de la sección de suelo a 27 m pueden ser por la adsorción de tensoactivos o alguna otra molécula que favorezca la sorción.

Tabla 3.9. Coeficientes de sorción de cada una de las muestras

Muestra	Profundidad metros	N	I. lineal K _d	I.de Freundlich K _F	1/n	t	t _{α/2 n-2 gl}
PCE	8.3	15	69.08	67.60	0.982	1.98	2.16
PCE	14.9	15	49.33	113.67	0.902	0.79	2.16
PCE	19.1	17	29.61	70.32	0.842	3.42	2.13
PCE	20.0	24	20.62	78.55	0.805	8.8	2.07
PCE	25.5	21	13.14	239.8	0.652	6.9	2.09
PCE	27.1	19	1205	2.18	2.053	11.45	2.11
PCE	30.0	24	20.86	76.70	0.806	9.23	2.07
PCE	32.3	18	13.72	20.89	0.913	2.64	2.12
PCE	39.0	20	7.09	1.75	1.30	0.27	2.10
PCE	50.5	21	3.57	57.54	0.610	8.12	2.09
PCE	60.5	23	24.66	72.44	0.804	8.8	2.08
PCE	68.0	23	2.36	118.38	0.760	7.8	2.08
PCE	70.9	24	16.93	26.12	0.911	3.20	2.07
PCE	75.5	16	155.48	407.38	0.757	4.04	2.14
TCE	8.3	24	56.0	50.11	1.0009	0.016	2.07
TCE	14.9	24	82.8	95.49	0.932	1.52	2.07
TCE	75.5	24	67.4	74.13	0.972	1.57	2.07

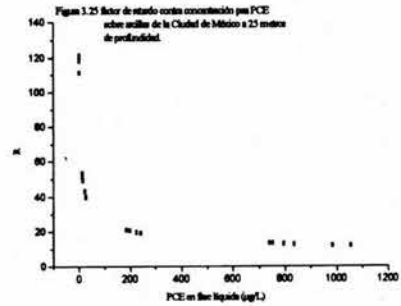
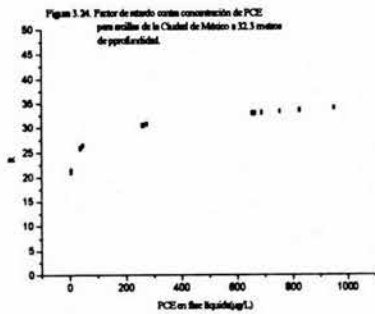
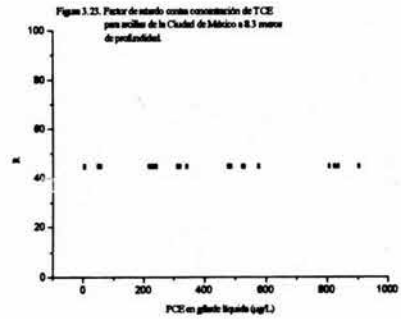
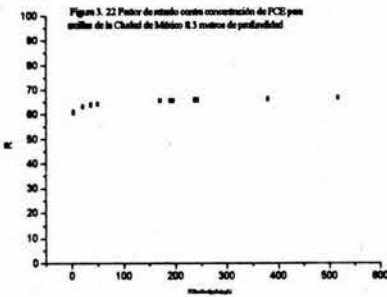
De las 14 secciones estudiadas para PCE las únicas isotermas que estadísticamente son lineales, corresponden a las muestras de profundidad 8.3m, 14.9m y 39 m, aquí es importante ver como para las dos primeras secciones el valor de $1/n$ está muy cercano de 1 y el valor de $t_{\alpha/2 n-2 gl}$ es mayor que el valor de t calculado. En el caso de la sección a 39 m de profundidad, el valor de t tablas también es mayor al valor de t calculado, aunque estadísticamente se considera lineal el valor de $1/n$ está muy alejado de 1, debido a que el error estándar es muy grande en esta muestra. Por otra parte, es evidente que entre más lejos está la pendiente ($1/n$) de uno, mayor es la diferencia entre K_d y K_F .

3. 8. Determinación de factor de retardo R

Para determinar el factor de retardo para cada sección se graficó concentración de PCE en fase líquida contra la función establecida para R, la cual considera los valores de K_f . De las gráficas obtenidas sólo se presentan algunas a continuación

La ecuación para calcular R fue la siguiente:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta_w} \cdot \frac{1}{n} \cdot K_f \cdot C_w^{[1/n-1]}$$



Las figuras 3.22 y 3.23 corresponden a la isoterma de sorción obtenida para PCE y TCE a 8.3 metros de profundidad, estas dos isotermas pertenecen al grupo de las isotermas lineales. Como se puede ver para TCE, el factor de retardo permanece constante en todo el intervalo de concentración, mientras que para PCE a concentraciones bajas, empieza a aumentar hasta mantenerse constante.

La figura 3.24 corresponde a una de las isotermas que están muy cercanas a la linealidad, como resultado de esto se puede explicar que el factor de retardo se comporte como en el caso de las isotermas lineales.

La figura 3.25 corresponde a una de las isotermas no lineales, en esta figura se observa como a medida que aumenta la concentración en fase líquida el retardo disminuye, es decir, permanece menos tiempo el soluto en la fase sólida o retenido sobre el suelo.

3.9 Evaluación estadística

3.9.1. Linealidad del sistema

Se determinó la respuesta del sistema con una curva estándar de calibración en un intervalo de concentraciones de $10\mu\text{g/L}$ a $2000\mu\text{g/L}$. Los resultados del ajuste lineal y las curvas de calibración se encuentran en tabla 3.10 y figuras 3.26 y 3.27

Tabla 3.10 Resumen del modelo lineal obtenido para PCE y TCE.

SOLUTO	MODELO
PCE	$y = 0.2673 + 0.003x$
TCE	$y = -0.0201 + 0.00063x$

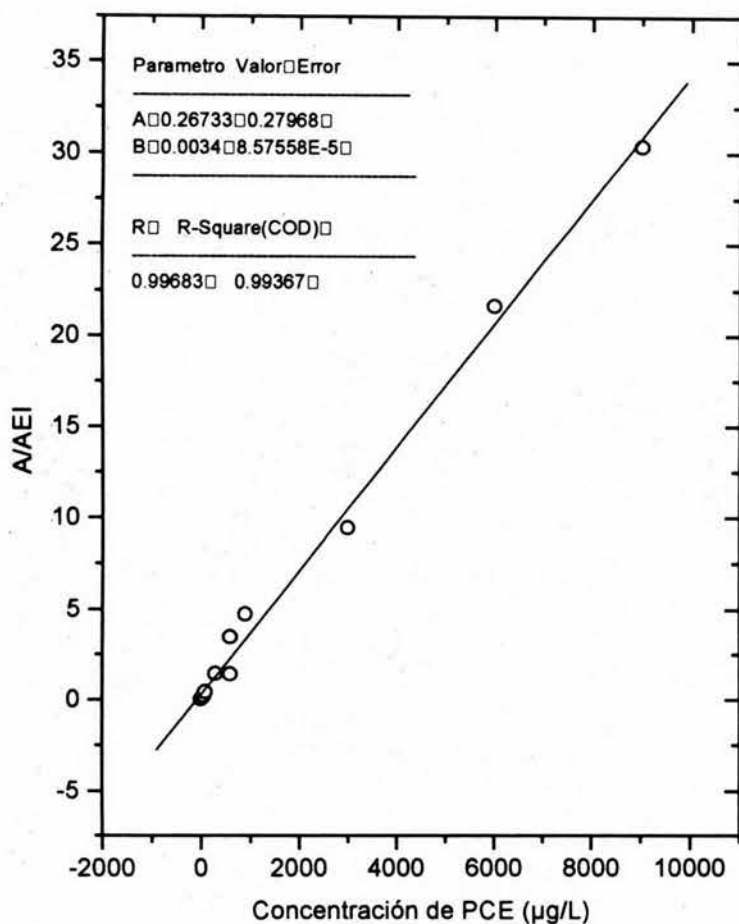


Figura 3.26. Representación gráfica de la respuesta del sistema para PCE en agua subterránea simulada

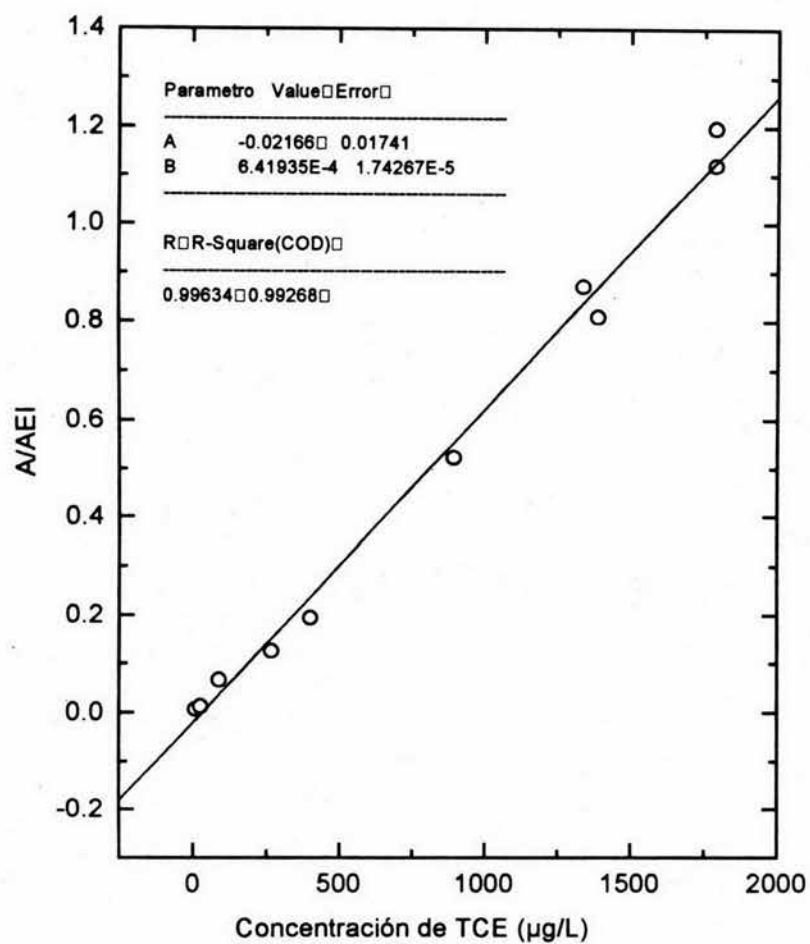


Figura 3.27 Representación gráfica de la respuesta obtenida por el sistema para TCE en agua subterránea simulada

Prueba de hipótesis para la ordenada al origen:

En la tabla 3.11 se encuentran reportados los valores de a y los valores de t para cada soluto.

Tabla 3.11 valores de: ordenada al origen (a), valor de t calculado y de t de tablas con $\alpha = 0.05$ y $n-2$ gl. para las curvas de regresión de las figuras 3.26 y 3.27

Soluto	Valor de a	t	$t_{0.05, n-2}$ gl
PCE	0.2673	0.9558	2.18
TCE	-0.0201	-0.5616	2.20

Dado que para PCE $0.9558 < 2.18$ y para TCE $-0.5616 > -2.20$, se puede concluir que no se rechaza H_0 , lo que significa que la ordenada al origen es igual a cero para ambos solutos.

El coeficiente de variación para cada nivel de concentración en las muestras control fue de: menor a 1.5 lo que indica buena reproducibilidad en el sistema. Analizando la dispersión observada en las figuras de las isotermas se puede concluir que la dispersión se debe a las muestras de suelo y no al sistema de medición.

3.9.2. Regresión lineal múltiple

En esta parte del trabajo se aplicó a los datos el análisis de regresión múltiple para establecer la dependencia entre los coeficientes de sorción en función de alguna o algunas de las variables medidas (tales como fracción de carbono orgánico, % arcilla, % de limo, % de arena, superficie específica). Cabe aclarar que la fracción de carbono orgánico que se tomó fue la obtenida por combustión.

Para obtener el mejor modelo de regresión, se hizo una selección de variables. El modelo obtenido es el siguiente:

$$y = 97.7327 + 36.26 x_1 - 2.37 x_2$$

Donde:

y = representa el valor de KD para PCE

x_1 = fracción de carbono orgánico

x_2 = porcentaje de arcilla

Una vez obtenida la ecuación matemática que describe la sorción de PCE en función de la fracción de carbono orgánico y del porcentaje de arcilla se procedió a evaluar el modelo.

Criterios de Evaluación.

- A. Análisis de la varianza de la variable respuesta.
- B. Coeficiente de determinación del modelo.
- C. Prueba de hipótesis acerca de los parámetros del modelo.
- D. Análisis de residuales del modelo.

A. Análisis de la varianza de la variable respuesta

La significancia de la variabilidad explicada por el modelo se evalúa mediante un Análisis de Varianza simple como la que se muestra en la Tabla 3.12.

Igual que en análisis de varianza simple. El cociente $F = CM_m / CM_r$ se compara con el valor crítico de la distribución F para el nivel α deseado y $(k-1, n-2)$ grados de libertad ($k = n^\circ$ de parámetros).

Tabla 3.12. Análisis de varianza obtenida para el modelo

$$y = 97.7327 + 36.26 x_1 - 2.37 x_2$$

Fuente de Variación	SC	gl	CM	F
Explicada	123418	2	61709.1	24.76
No explicada	27411.8	11	2491.99	
TOTAL	150830	13		

$$F(0.05, 2, 12) = 3.89$$

Dado que $F_{CM_m/CM_r} > F_{(0.05, 2, 12)}$, se concluye que el modelo explica una fracción significativa de la variación total de la variable.

B: Coeficiente de determinación.

$$r^2 = \frac{SC \text{ explicada}}{SC_{total}}$$

Para el modelo se obtuvo:

$$r^2 = \frac{123418}{27411.8}$$

$$r^2 = 0.8182$$

El valor obtenido de r^2 indica que el modelo explica en un 81.82% la variabilidad del Kd (y) cuando se consideran dos regresores f_{∞} y porcentaje de arcilla.

En un modelo que solamente relaciona y con X_1 (f_{co}) se obtiene $r^2 = 73.02\%$ y adicionando la variable X_2 (porcentaje de arcilla) al modelo el valor de r^2 se incrementó de 73.02% a 81.82% . El aumento en el valor de r^2 es grande, por lo que ambas variables influyen en el proceso de sorción.

C: pruebas de hipótesis acerca de los parámetros del modelo.

La hipótesis para evaluar la significancia de cualquier regresor individual tal como b_1 es:

$$1^\circ \quad H_0: b_1 = 0.0 \qquad H_a: b_1 \neq 0.0$$

Para el modelo se obtuvo:

$$Sb_1 = 5.178 \qquad t_{cal} = 7.007 \qquad t_{0.05,10} = 1.81$$

Dado que $|t_{cal}| > t_{0.05,10}$ se concluye que b_1 , es significativamente diferente de cero.

$$2^\circ \quad H_0: b_2 = 0 \qquad H_a: b_2 \neq 0$$

Para el modelo se obtuvo:

$$Sb_2 = 31.90 \qquad t_{cal} = -2.19 \qquad t_{0.05,10} = 1.81$$

dado que $|t_{cal}| > t_{0.05,10}$ se concluye que b_2 también es significativamente diferente de cero.

Con la prueba anterior se concluye que ambas variables son significativas para el modelo. Aunque se esperaría que también la superficie específica fuese significativa para el modelo, pues a mayor superficie específica menor retención de PCE sobre el suelo.

D. Análisis de los residuales.

-Residuales del modelo:

$$e_i = y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$$

$$e_i = y_{\text{obs}} - (b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2)$$

Representan la diferencia entre lo observado y lo que predice el modelo propuesto.

Si el modelo es correcto, entonces sus residuales deben seguir una distribución normal de probabilidades, con media cero y varianza σ^2 (constante).

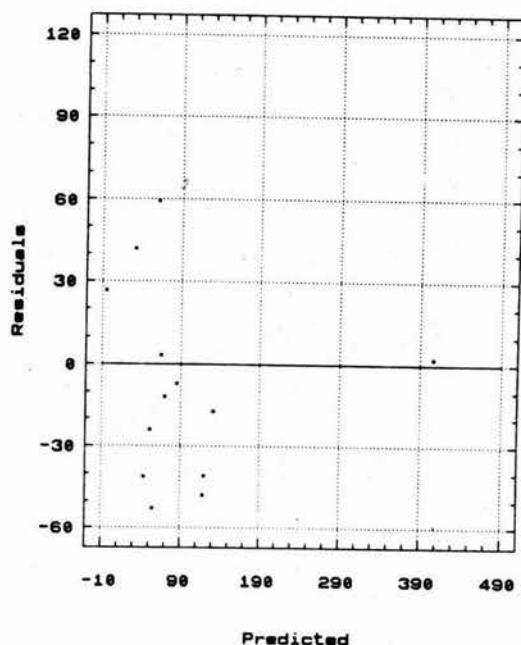


Figura 3.28. Gráfica de valores predichos contra los residuales del modelo establecido obtenido por regresión múltiple.

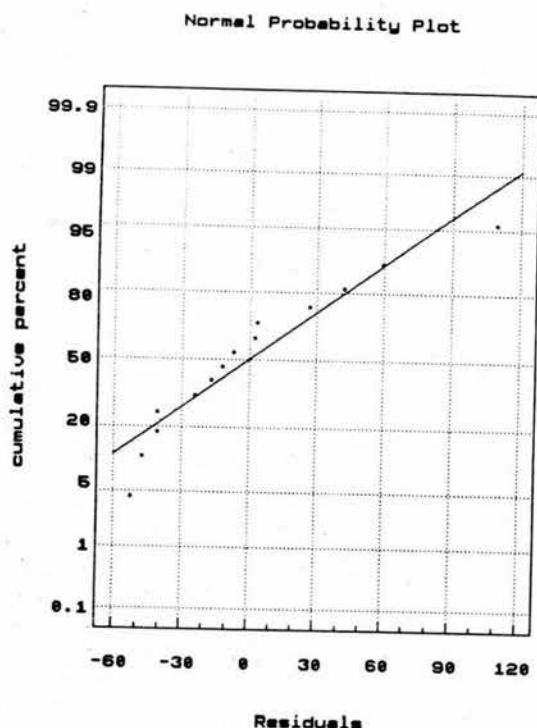


Figura 3.29 Gráfica de la distribución normal de probabilidades para el modelo obtenido por regresión múltiple.

La gráfica de los residuales, indica que estos no tienen ninguna tendencia específica, mientras que la gráfica de distribución normal de probabilidades está ligeramente por encima, pero cercana a la recta.

El hecho de que el modelo de regresión lineal múltiple quede en función de esas dos variables, implica que la sorción se lleva a cabo principalmente por la fracción de carbono orgánico presente en el suelo, pero si hay un alto porcentaje de arcillas éstas se asociarán con el carbono del suelo disminuyendo las posibilidades de absorción de PCE sobre éste.

E. Evaluación del modelo: Selección de variables a incluir en el modelo

Utilizan como criterio el cambio (incremento/decremento) que se produce en la varianza no explicada al incluir/eliminar una variable.

El análisis de varianza para el regresor x_1 se encuentra en la Tabla 3.13

Tabla 3.13. Análisis de varianza para el modelo $Y = 37.27 + 31.75x_1$

Fuente de Variación	SC	gl	CM	F
Explicada	111447.57	2	111447.57	34.0
No explicada	39382.510	11	3281.87	
TOTAL	150830.510	13		

La tabla de análisis de varianza obtenida al dicionar la segunda variable al modelo propuesto se encuentra en la Tabla 3.14

Tabla 3.14. Analisis de varianza para el modelo propuesto: $y = 97.7327 + 36.26 x_1 - 2.37 x_2$

Fuente de Variación	SC	gl	CM	F
Explicada	123418	2	61709.1	24.76
No explicada	27411.8	11	2491.99	
TOTAL	150830	13		

Cambio producido en SC_{residual} por la inclusión de x_2

$$39382 - 27411.8 = 11970.71 \text{ con } 1 \text{ gl}$$

La significancia de este cambio se puede evaluar por la comparación contra el CM_{residual}

$$F = 11970.71/2491.99 = 4.80$$

El coeficiente se compara contra el valor crítico de la distribución F correspondiente al nivel de significancia α deseado

$$F_{(0.05,1,12)} = 4.75$$

Conclusión:

La adición de x_2 al modelo disminuye significativamente la varianza no explicada. Lo que significa que la adición de x_2 aumenta la capacidad del modelo para explicar la variación en la variable respuesta y .

6. Conclusiones

La mayoría de las isotermas obtenidas son no lineales, muestras con alto contenido de carbono orgánico no se desvían tanto de la linealidad.

El análisis de regresión lineal múltiple indica que la sorción para PCE depende directamente del contenido de carbono orgánico que tengan los suelos pero que es inversamente proporcional al porcentaje de arcilla que éste presenta, lo que significa que el fenómeno que se observa es solamente absorción.

Las muestras de color más oscuro corresponden a aquellas que tienen mayor cantidad de carbono orgánico.

La presencia de arcilla en el intervalo de profundidades estudiado explica los valores altos de contenido volumétrico de humedad.

El contenido volumétrico de humedad aumenta de forma proporcional con respecto a la porosidad y la relación de vacíos. La semejanza entre estos valores le dan la característica de zona saturada a este sitio.

En la Cuenca de México este tipo de compuestos se ha usado hace relativamente pocos años por lo que en los suelos aún existen bajas concentraciones de estos compuestos orgánicos, y están siendo retenidos para no migrar hacia aguas subterráneas.

BIBLIOGRAFIA

1. Allen-King M.R., Gillham, R.W., Mackay, M.D., 1995, Sorption of dissolved solvents, *Waterloo Center for Ground Water Research*, Waterloo Ontario, Canada N2L 3G
2. Allen-King, R.M., Gillham, R.W. y Mackay, D.M., 1996, Sorption of dissolved chlorinated solvents to aquifer materials, En: *Dense Chlorinated Solvents and other DNPAAs in Groundwater*, Pankow, J.F. y Cherry, J.A., Waterloo Press. Portland, Oregon: 233-266.
3. Allen-King, R.M., Groenevelt, H. y Mackay, D.M., 1995, Analytical method for the sorption of hydrophobic organic pollutants in clay-rich materials, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1): 148-153.
4. Alley, W.M.(Ed.), 1993, *Regional Ground-Water Quality*, Van Nostrand Reinhold, New York: 634.
5. Allison, L.E., Brown, J.W., Haiward, H.E., 1985, *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*, Laboratorio Salinidad de Suelos EUA, Ed. Limusa México: 172.
6. Ball, W. P. y Roberts, P.V., 1991 a, Long - term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material 1. Equilibrium, *Environmental Science & Technology*, 25 (7): 1223-1236
7. Ball, W.P. y Roberts, P.V., 1991 b, Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material 2. Intraparticle diffusion, *Environmental Science & Technology*, 25 (7): 1237-1249.
8. Barone, F.S., Rowe, R.K. y Quigley, R.M., 1992, A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil, *J. Contam. Hydrol.*, (10): 225-250.
9. Chiou, C.T., Peters, L. J. y Freed, V. H., 1979, A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds, *Science*, (206): 831-832
10. Chiou, C.T., Porter, P.E., y Schmedding, D.W., 1983, Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water, *Environmental Science & Technology*, 17 (4): 227-231
11. Chiou, C. T. y Shoup, Thomas. D., 1985, Soil sorption of organic vapours and effect of humidity on sorptive mechanism and capacity, *Environmental Science & Technology*, (19): 1196-1200
12. Chiou, C.T., Malcolm, R. L., Y Briton, T., y Daniel, E. Kile., 1986, Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acid, *Environmental Science & Technology*, (20): 505-508.

13. Coleman, W. E., Melton, R. G., Kopler, F.C., Barone, K.A., Aurant, T.A., Jellison, M.G., 1980, Identification of organic compounds in a mutagenic extract of a surface drinking water by a computerized gas chromatography/mass spectrometry system, *Environmental Science & Technology*, 14 (5): 576
14. Crown, G. F., 1984, Epidemiologic studies of organic micropollutants in drinking water, U.S.A., *Environmental Protection Agency*, 26 West M.L. King Drive, Cincinnati, Ohio 45268, U SA
15. Curtis, G.P., Roberts, P.V. y Reinhard, M., 1986, A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. Sorption of organic solutes and its influence on mobility, *Water Resour. Res.*, 22 (13): 2059-2067.
16. Departamento del Distrito Federal, 1985, *Actividades geohidrológicas en el valle de México*, Contrato 5-33-1-497, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, DDF-Lesser y Asociados, S.A.
17. Dobbs, A.R., Wang, L., Rakesh, G., 1989, Sorption of organic compounds On wastewater solids: correlation with fundamental properties, *Environmental Science and Technol*, 23 (7): 1092-1097
18. Farrell, J., y Reinhard, M., 1994, Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms, *Environmental Science and Technol*, 28 (1): 53-62
19. Freeze, R.A. y Cherry, J.A., 1979, *Groundwater*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey: 15-79.
20. Friant, L. S., y Suffet, H. I., 1979, Interactive effects of temperature, salt concentration and pH on head space analysis for isolation of volatile trace organics in aqueous environmental samples, *Analytical Chemistry*, 51(13): 2167-2172
21. Garbarini, D., Lion, L., 1985, influence of nature of soil organics on sorption of toluene and trichloroethylene, *Environmental Science & Technology*, 20 (7): 1263 - 1269
22. Ghaoui, L., 1993, Analysis of semivolatile organic compounds by headspace gas chromatography, *Journal of chromatography*, (642): 389 - 394
23. Grathwohl P., 1990, Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on koc correlations, *Environmental Science & Technology*, 24 (8):1687-1693
24. Grathwohl, P., y Reinhard, M., 1993, Desorption of trichloroethylene in aquifer material: rate limitation at the grain scale, *Environmental Science & Technology*, 27 (11): 2360-2366

25. Green, W. J., Lee, G.f., Jones, A.R., y Pallt, T., 1983, Interaction of clay soils with water and organic solvents: implications for the disposal of hazardous wastes, *Environmental Science & Technology*, 17 (1): 278-282
26. Hernández, E. C., Mazari, H. M., Rojo, C. F., 1996, Determinación de coeficientes de distribución de cloroetilenos en arcillas de la Ciudad de México, *XI congreso Nacional de Química Analítica, Toluca Edo. México*
27. Hewitt, D. A., Paul, H. M., Daniel, C. L. y Thomas, F. J., 1992, Comparison of analytical methods for determination of volatile organic compounds in soils, *Environmental Science & Technology*, 26 (8): 1932-1938
28. Hiriart, F., y Marsal, R. J., 1969, The subsidence of Mexico City, México 109 - 147
29. Ioffe, B. V., y Bitenberg, A.G., 1982, Head-Space analysis and related methods in gas Chromatography, A Wiley- Interscience Publication, John Wiley and Sons N.Y.
30. Ioffe, B. V., y Bitenberg, A.G., 1989, Basic equations in continus gas extraction and their application to headspace analysis, *Journal of Chromatography*, (471): 55-60
31. Ioffe, B.V., 1984, New Applications of gas chromatographic headspace analysis, *Journal of Chromatography*, (290): 363-375
32. Iturbe, R. y Flores, R.M., 1995, Transporte de metales en arcillas saturadas fracturadas en presencia de lixiviados, *Memorias X Congreso Panamericano de Mecánica de Suelos e Ingeniería de Cimentaciones*, Vol. II. Guadalajara, Jalisco. Octubre 29-Noviembre 3, 1995: 638-650.
33. Karickhoff, S.W., 1984, Organic pollutants sorption in aquatic system, *J Hidraul Eng.* 110 (6): 707 - 735.
34. Karickhoff, S.W., Brown, D. S., y Scott, T. A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, (13): 241-248
35. Lesser, J.M., Sánchez, F. y González, D., 1986, Hidrogeoquímica del acuífero de la ciudad de México, *Ingeniería Hidráulica en México Sept.-Dic.*: 64-77.
36. Lion, W. L., Stauffer, B. T., y MacIntyre, G. W., 1990, Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: analysis methods and the effect of organic carbon, *Journal of Contaminant Hydrology*, (5): 215-234
37. MacIntyre, W.G., Smith C. L. Comment on partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water, *Environmental Science & Technology*, 18 (2): 295-299

38. Mackay, D. M., Bianchi, G., Kianjah, H., Thorbjarnarson, K., y Kopania, A., 1990, A field method to determine contaminant transport parameters in groundwater, Technical Report No 89-90
39. Mackay, D. M., Freyber, D. L., y Roberts, P.V., 1986, A natural gradient experiment on solute transport in sand aquifer 1. Approach and overview of plume movement, *Water Resources Research*, 22 (13) 2017-2029
40. Mackay, D. M., Vogel, M. T., 1985, Groundwater contamination by organic chemicals: uncertainties in assessing impact, From Proceedings Second Canadian / American Conference on Hydrogeology, Banff, Alberta, Canada,
41. Mackay, D.M. y Cherry, J.A., 1989, Groundwater contamination: pump-and-treat remediation, *Environmental Science & Technology*, 23 (6): 630-636.
42. Mackay, D.M., Ball, W.P. y Durant, M.G., 1986, Variability of aquifer sorption properties in a field experiment on groundwater transport of organic solutes: methods and preliminary results, *J. Contam. Hydrol*, (1): 119-131.
43. Marsal, J. R., y Mazari, M., 1959, El subsuelo de la Ciudad de México, contribución del Instituto de Ingeniería al Primer Congreso Panamericano de Mécanica de Suelos y Cimentaciones, *Facultad de Ingeniería UNAM*.
44. Mross, K.G., y Konietzko, 1991, Handbook of Environmental Chemistry, Verlag Berlin Heidelberg, Cap 1 pag 10-22
45. Murillo, F.R., Garcia A. G., 1978, Ex-lago de Texcoco, simposio de subsuelo e ingeniería de cimentaciones en el área urbana del valle de México, Sociedad Mexicana de suelos, Ciudad de México, Marzo
46. Myrand, D., Gillham, R.W., Sudicky, E.A., O'Hannesin, S.F. y Johnson, R.L., 1992, Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: laboratory tests, *J. Contam. Hydrol*, (10): 159-177.
47. O'Connor, J. D., Connolly, J. P., 1980, The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient, *Water research*, (14): 1517-1523
48. Pankow J. F, y John A. Cherry, 1996, *Dense Chlorinated Solvents*, Waterloo Press Ontario Canada NIH
49. Parson, S.C., y Stafford S. S., 1994, Headspace screening for volatile organics in environmental samples gas chromatography, *Notas Hewlett Packard* 228-285

50. Pearson, C. R., 1982, *Environmental Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg N. Y. 71-84
51. Perlinger, A. J., Elsenreth, J. S., Capel, D. P., 1993, Application of headspace analysis to the study of sorption of hydrophobic organic chemicals to α -Al₂O₃, *Environmental Science & Technology*, 27 (5): 928-937
52. Powell, M. R., Bledsoe, E. B., Curtis, P. G., Johnson, L.R., 1989, Interlaboratory methods comparison for total organic carbon analysis of aquifer materials, *Environmental Science & Technology*, 23 (7): 1246-1249.
53. Ppace, K., C.J., y Gillham, R. W., 1992, Laboratory and field measurements of nonequilibrium transport in Borden aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology*, (10): 889-895
54. Rivett, O.M., Feenstra, S., Cherry, A. J., 1992, Groundwater zone transport of chlorinated solvents a field experiment, *Moder trends in hydrogeology, Hamilton Ontario Canada* May 10-13
55. Roberts, P. V., Golts, M. N., y Mackay, D. M., 1986, A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes, *Water Resours Res* 22(13): 2047 - 2058
56. Rudolph, D. L., 1992, Waterloo Centre for Groundwater Research, University of Waterloo, Waterloo Ontario CANADA N2L 3G1, *Memorias Programa Universitario del Medio Ambiente Reunion Anual UNAM Volumen 1. (17) octubre Mexico.*
57. Sackelford, D. C., David, E. D., 1990, Diffusion in saturated soil 1: Background arthen barriers, *Journal of Geotechnical Engineering*, (117): 467-483
58. Sax, N. I., y Lewis j. R., 1987, Hazardous chemicals desk reference, Copyright by Van Nostrad Reinhold N.Y.
59. Schwarzenbach, P. R., and Westall, J., 1981, Transport of nonpolar organic compounds from surface water to ground water. Laboratory sorption studies, *Environmental Science & Technology*, 15 (11): 1361-1367
60. Schwarzenbach, P. R., Gschwend, M. P., e Imboden, D.M., 1993, *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc N.Y., Capitulo 11, pags 255-341
61. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1988, *Estudio para evitar la contaminación del acuífero del valle de México*, Contrato CAVM 85-406, Comisión de Aguas del Valle de México, SARH-Instituto de Geofísica, UNAM.

62. Siebe Christina, Jahn Reinhold y Stahr Karl, 1996, Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo, Chapingo Edo de Mexico.
63. Steichen, J. R., 1976, Modified solution approach for the gas chromatographic determination of residual monomers by *head-space* analysis, *Analytical Chemistry*, (48): 1394-1398
64. Stephen, C. P., y Stafford, S. S., 1994, Headspace screening for volatile organics in environmental samples, *Notas de Hewlett packard*, Nota 228-285
65. Stott, W.T., Quast, J.F., Watanabe, P.G., 1982, The farmacokinetics and macromolecular interactions of trichloroethylene in mice and rats, *Toxicol. Appl Pharmacol*, (62): 137-151
66. Tamez, E., Santoyo, E. y Cuevas, A., 1992, La catedral y el sagrario de la ciudad de México. Corrección del comportamiento de sus cimentaciones, En: *Volumen Raúl J. Marsal*. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, A.C. México: 61-130.
67. Taylor, D. W., 1948, Fundamentals of Soil Mechanics, John Wiley and Sons Inc N.Y. 2da Edición 12-72
68. Vitenberg A.G., y Kalacheva, N. Y., 1986, Quantitative analysis under non-equilibrium conditions, *Journal of Chromatography*, (368): 21-29
69. Voice, C.T., Kolb, B., 1993, Static and dynamic headspace analysis of volatile organic compounds in soils, *Environmental Science & Technology*, 27 (4): 709-713
70. Weber, J. Jr., McGinley, M. P., y Katz, E.L., 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 1. Conceptual basis and equilibrium assessments, *Environmental Science & Technology*, 26 (10):1955-1962
71. Westrick, J.J., 1990, National survey of volatile organic compounds in ground and surface waters, En: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, Ed. Ramm, N.M., R.F. Christman and K.P. Cantor, Lewis Publ. Inc. Chelsea, MI: 103-125.
72. Wu, S., y Gschwend 1986, Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soil, *Environmental Science & Technology*, 20 (3): 717-725.
73. Xintaras Charlie 1996, Chxl @ atsoaal.em.cdc.gov Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry