



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

SORCIÓN Y DESORCIÓN DEL FLUORENO Y PIRENO EN
DOS TIPOS DE SUELO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL- SUELOS Y AGUAS SUBTERRÁNEAS

P R E S E N T A :

ANABEL ZAMORA MARTÍNEZ

TUTOR:

DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Anne Hansen Hansen
Secretario: M.I. Ana Elisa Silva Martínez
Vocal: Dra. Rosario Iturbe Argüelles
M.C. Rolando Salvador García Gómez
Dra. Frida María León Rodríguez

IMTA, UNAM
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis, está dedicada a todas aquellas excelentes personas que depositaron su confianza en mí y que realizaron sus aportaciones al proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), sin cuyo apoyo financiero no habría logrado avanzar hasta esta etapa personal y de mi investigación de maestría, a los integrantes del comité tutorial, Dra. Rosario Iturbe, Dra. Anne Hansen, Dra. Ana Elisa Silva, Dra. Frida León y Maestro Rolando García, pues dedicaron su tiempo y atención a la mejora de este proyecto.

Al **Instituto de Ingeniería** y al valioso equipo de trabajo de *Saneamiento de suelos y acuíferos* liderado por la Dra. Rosario Iturbe por haber dedicado su tiempo y atención para la realización y la conclusión de la presente tesis, especialmente a la Química Adriana Ramírez.

A mi alma mater la UNAM, por haberme hecho el ser humano que soy, por enseñarme de ella, de mí y de los nuestros, agradezco por recibirnos siempre y por brindar un espacio para transformar la curiosidad en hallazgos...siempre me esforzaré en ser una digna representante.

Por supuesto, agradezco y dedico esta tesis a mi familia, quienes tal como en la primera vez esperaban ansiosos éste momento y a nuestro angelito. Los quiero y es para todos ustedes.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. ANNE HANSEN HANSEN

Secretario: M.I. ANA ELISA SILVA MARTÍNEZ

Vocal: DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

1er Suplente: M.C. ROLANDO SALVADOR GARCÍA GÓMEZ

2do Suplente: DRA. FRIDA MARÍA LEÓN RODRÍGUEZ

Lugar donde se realizó la

Tesis: FACULTAD DE INGENIERÍA

TUTOR DE TESIS:

DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivos particulares	
2.2 Alcances	
2.3 Hipótesis	
2.4 Justificación	
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 ¿Qué es el suelo?	
3.2 Hidrocarburos aromáticos poliaromáticos	
3.3 Presencia de HAP en el suelo	
3.4 Materia orgánica en el suelo	
3.5 Influencia del contenido de materia orgánica en el fenómeno de adsorción de HAP	
3.6 Biorremediación	
3.7 Modelos de adsorción	
3.8 Coeficiente de distribución	
3.9 Coeficiente de retardo	
4. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	19
4.1 Diseño experimental.....	21
4.2 Caracterización de los suelos.....	23
4.2.1 pH	
4.2.2 Densidad aparente (ρ_a)	
4.2.3 Densidad real (ρ)	
4.2.4 Porosidad	
4.2.5 Granulometría	
4.2.6 Contenido de materia orgánica	
4.3 Análisis de hidrocarburos aromáticos polinucleares.....	25
4.3.1 Técnica cromatográfica, Método 8100 EPA	
4.3.2 Extracción líquido- líquido, Método 3510-C EPA	
4.4 Pruebas de adsorción y desorción.....	26
4.4.1 Pruebas de adsorción	
4.4.2 Pruebas de desorción	

4.4.3	Pruebas preliminares y consideraciones adicionales	
5.	RESULTADOS	31
5.1	Caracterización del suelo	31
5.1.1	pH	
5.1.2	Densidad aparente y real	
5.1.3	Porosidad	
5.1.4	Granulometría	
5.1.5	Contenido de carbono orgánico del suelo	
5.2	Pruebas de adsorción	39
5.2.1	Curva de calibración de fluoreno	
5.2.2	Pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán	
5.2.3	Pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco	
5.2.4	Curva de calibración de pireno	
5.2.5	Pruebas de adsorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán	
5.2.6	Pruebas de adsorción de pireno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco	
5.3	Constante de distribución teórica	61
5.3.1	Constante de distribución teórica de fluoreno	
5.3.2	Constante de distribución teórica de pireno	
5.4	Coefficiente de retardo	66
5.4.1	Coefficiente de retardo de fluoreno	
5.4.2	Coefficiente de retardo de pireno	
5.5	Pruebas de desorción	70
5.5.1	Prueba de desorción de fluoreno	
5.5.2	Prueba de desorción de pireno	
5.6	Análisis estadístico	80

6. CONCLUSIONES	87
7. GLOSARIO	89
8. ANEXOS	92
8.1 Determinación de pH en el suelo (Método AS-02 de la NOM-021-SEMARNAT-2000)	
8.2 Determinación de la densidad aparente en suelos (ρ_a)	
8.3 Determinación de la densidad real en suelos (ρ)	
8.4 Porosidad	
8.5 Granulometría	
8.6 Contenido de materia orgánica	
8.7 Técnica cromatográfica para Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (Método 8100 EPA)	
8.8 Cromatografía de gases acoplada a masas	
8.9 Extracción líquido- líquido, Método 3510-C EPA	
8.10 Preparación de solución estándar de HAP a una concentración de 1000 mg/L	
8.11 Preparación de solución de CaCl_2 (0.01 M) y HgCl_2 (200 mg/L)	
8.12 Preparación de las diluciones de fluoreno y pireno con CH_2Cl_2 para la curva de calibración	
8.13 Preparación de las diluciones de fluoreno y pireno con solución de CaCl_2 (0.01 M) y HgCl_2 (200 mg/L)	
8.14 Resultados de adsorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán	
8.15 Resultados de adsorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco	
8.16 Resultados de adsorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán	

8.17	Resultados de adsorción de pireno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco	
8.18	Resultados de desorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán	
8.19	Resultados de desorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco	
8.20	Resultados de desorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán	
8.21	Resultados de desorción de pireno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco	
8.22	Propiedades fisicoquímicas de los HAP (fluoreno y pireno)	
8.23	Propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos	
8.24	Propiedades fisicoquímicas de otros reactivos empleados	
8.25	Materiales	
9.	REFERENCIAS	125
9.1	Libros	
9.2	Normas y metodologías	
9.3	Artículos	
9.4	Sitios WEB	

Índice de tablas

3.1 Consideraciones de los modelos de adsorción.....	12
4.1 Tabla de niveles y factores.....	21
5.1 Clasificación del suelo de acuerdo al pH.....	31
5.2 Densidad aparente y real de los suelos.....	31
5.3 Porcentaje de porosidad de los suelos.....	32
5.4 Masas individuales de suelo retenido en cada malla (Omitlán).....	33
5.5 Masas individuales de suelo retenido en cada malla (Tabasco).....	35
5.6 Clasificación de suelos de acuerdo con el contenido de M.O.	37
5.7 Cuadro comparativo de la caracterización total de ambos suelos.....	38
5.8 Concentraciones promedio de los duplicados para la curva de calibración de fluoreno.....	39
5.9 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Omitlán.....	43
5.10 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de fluoreno aplicados al suelo de Omitlán.....	44
5.11 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Tabasco.....	47
5.12 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de fluoreno aplicados al suelo de Tabasco.....	48
5.13 Concentraciones promedio de los duplicados para la curva de calibración de pireno.....	49

5.14 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Omitlán.....	53
5.15 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de pireno aplicados al suelo de Omitlán.....	54
5.16 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Tabasco.....	56
5.17 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de pireno aplicados al suelo de Tabasco.....	57
5.18 Cuadro comparativo de K_d para ambos suelos y ambos compuestos.....	59
5.19 Cuadro comparativo de coeficientes de distribución teórica de fluoreno y pireno en suelos con diferente contenido de materia orgánica.....	64
5.20 Cuadro comparativo de R para ambos suelos y ambos compuestos.....	69
5.21 Concentración promedio de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán.....	70
5.22 Concentración promedio de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco.....	72
5.23 Concentración promedio de pireno en la prueba de desorción en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán.....	76
5.24 Concentración promedio de pireno en la prueba de desorción en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco.....	77
5.25 Factores para análisis estadístico.....	80
5.26 Valores de variable de respuesta K_d	81
5.22 Tabla de efectos estimados y coeficientes de K_d	81
7.1 Clasificación de suelos de acuerdo al pH.....	90
7.2 Clasificación de suelos de acuerdo a la densidad aparente.....	91

7.3 Sistema de clasificación de fracción gruesa de acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM) y el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS).....	94
7.4 Clasificación de suelos de acuerdo con su contenido de M.O.....	97
7.5 Volumen de alícuota de solución estándar de fluoreno y pireno necesario para las diluciones.....	101
7.6 Volumen de alícuota de solución estándar de fluoreno y pireno necesario para las diluciones.....	102
7.7 Valores de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Omitlán.....	103
7.8 Valores de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Tabasco.....	105
7.9 Valores de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Omitlán.....	107
7.10 Valores de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Tabasco.....	109
7.11 Concentraciones de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo de Omitlán.....	111
7.12 Concentraciones de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo de Tabasco.....	113
7.13 Concentraciones de pireno en la prueba de desorción en el suelo de Omitlán.....	115
7.14 Concentraciones de pireno en la prueba de desorción en el suelo de Tabasco.....	117
7.15 Propiedades fisicoquímicas de los HAP (fluoreno y pireno).....	119
7.16 Propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos.....	120
7.17 Propiedades fisicoquímicas de otros reactivos empleados.....	121

Índice de figuras

3.1 Estructura del fluoreno.....	7
3.2 Estructura del pireno.....	7
3.3 Modelo de Freundlich.....	13
3.4 Modelo lineal.....	14
3.5 Modelo de Langmuir.....	15
5.1 Curva granulométrica (Omitlán).....	33
5.2 Curva granulométrica (Tabasco).....	35
5.3 Curva de calibración de fluoreno.....	39
5.4 Isoterma lineal de adsorción de fluoreno en suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán.....	44
5.5 Isoterma lineal de adsorción de fluoreno en suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco.....	48
5.6 Curva de calibración de pireno.....	49
5.7 Isoterma lineal de adsorción de pireno en suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán.....	54
5.8 Isoterma lineal de adsorción de pireno en suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco.....	57
5.9 Fluoreno promedio adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano.....	71
5.10 Fluoreno promedio adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano.....	73
5.11 Pireno promedio adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano.....	76

5.12 Pireno promedio adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano.....	78
5.13 Gráfica de la normal de los efectos estandarizados.....	81
5.14 Gráfica de Pareto de los efectos estandarizados	82
5.15 Efectos principales.....	83
5.16 Gráfica de interacciones.....	84
5.17 Gráfica de cubo de las medias de K_d	85
7.1 Representación gráfica de clasificación de la ASTM.....	95
7.2 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Omitlán de la muestra 1 mediante el modelo lineal.....	103
7.3 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Omitlán de la muestra 2 mediante el modelo lineal.....	104
7.4 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Tabasco de la muestra 1 mediante el modelo lineal.....	105
7.5 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Tabasco de la muestra 2 mediante el modelo lineal.....	106
7.6 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Omitlán de la muestra 1 mediante el modelo lineal.....	107
7.7 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Omitlán de la muestra 2 mediante el modelo lineal.....	108
7.8 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Tabasco de la muestra 1 mediante el modelo lineal.....	109
7.9 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Tabasco de la muestra 2 mediante el modelo lineal.....	110

7.10 Fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1.....	111
7.11 Fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2.....	112
7.12 Fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1.....	113
7.13 Fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2.....	114
7.14 Pireno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1.....	115
7.15 Pireno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2.....	116
7.16 Pireno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1.....	117
7.17 Pireno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2.....	118

1. RESUMEN

Aproximadamente desde el siglo XX México dio inicio al desarrollo industrial en las áreas de química básica y petroquímica, hoy en día nuestro país se enfrenta a una problemática ambiental debido a la contaminación de suelos generada por el manejo y la disposición inadecuada de residuos de estas industrias (Jiménez, 2001). Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) son parte de los contaminantes considerados prioritarios por la EPA en la (**Guía de determinación de las fuentes principales de ciertos contaminantes peligrosos en el aire, EPA, 2000**), debido a su alta toxicidad y a que son fuertemente adsorbidos por la materia orgánica del suelo (Cram, *et. al.* 2004). Un problema posterior a la contaminación del suelo por HAP es la posibilidad de que migren hacia los acuíferos como consecuencia de la desorción natural o inducida por la presencia de otro contaminante que incremente la solubilidad de los poliaromáticos (Enell, *et. al.* 2004).

En el presente trabajo experimental se realizaron pruebas de *sorción* y desorción con fluoreno y pireno en dos suelos con diferente contenido de materia orgánica para probar si el contenido de materia orgánica en el suelo es el factor determinante de la adsorción.

La adsorción de los compuestos orgánicos se determina mediante el modelo de isoterma lineal de adsorción (Voice y Weber, 1983), haciendo posible la comparación de los coeficientes de distribución, de donde se concluye que de acuerdo con su valor de la distribución entre el carbón y el agua (K_{oc}), el pireno se adsorbe el doble que el fluoreno en ambos suelos. Mediante el análisis estadístico y el coeficiente de retardo (R) se demostró que el efecto de los HAP en la adsorción es mayor que el efecto del contenido de materia orgánica en el suelo.

La desorción se determinó mediante la comparación de las isotermas de cada HAP en el suelo con el HAP que permanece adsorbido después de ser lavado con diclorometano (CH_2Cl_2), nuevamente, se probó que como consecuencia del mayor valor de K_{oc} del pireno, este se desorbe menos que el fluoreno y que ambos HAP se desorben más del suelo con menor contenido de materia orgánica de Tabasco de lo que se desorben del suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán, probando así que no hay efecto adsorbente de los minerales arcillosos.

2. OBJETIVOS

Realizar pruebas de *sorción* y desorción con dos hidrocarburos aromáticos polinucleares (fluoreno y pireno) en dos suelos con diferente contenido de materia orgánica para probar si el contenido de materia orgánica en el suelo es el factor determinante de la adsorción.

2.1 Objetivos Particulares

- Determinar la relación del contenido de materia orgánica del suelo en la adsorción y desorción del fluoreno y pireno, mediante los resultados experimentales
- Obtener el coeficiente de retardo del fluoreno y pireno para ambos suelos para determinar su permanencia en el suelo

2.2 Alcances

- El trabajo se realizará con dos tipos de suelo que serán contaminados artificialmente con fluoreno y pireno
- El trabajo experimental se desarrollará a nivel laboratorio
- Se probará la adsorción mediante la aplicación de los modelos de isotermas y la desorción de los HAP en los dos tipos de suelo que serán lavados con diclorometano

2.3 Hipótesis

1. La adsorción de pireno en los suelos será mayor, debido a su elevado valor de K_{oc} y a su baja hidrosolubilidad, ambas propiedades son consecuencia de la baja polaridad (**Anexo 7.22 de Montgomery y Welkom, 1955**)
2. Como consecuencia de lo anterior, el pireno se desorberá menos de los suelos que el fluoreno

3. El contenido de materia orgánica en el suelo determina la adsorción y los coeficientes de distribución de los compuestos orgánicos, por lo que habrá mayor desorción de los HAP del suelo con menor contenido de materia orgánica

2.4 Justificación

Los esfuerzos dirigidos a mejorar las condiciones de calidad del agua no mejoraron necesariamente los usos designados a los ecosistemas acuáticos. La dinámica del suelo es tan importante como la dinámica del agua, ya que genera el hábitat necesario para el crecimiento y sobrevivencia de la biota nativa de los ecosistemas (Chen y Tseng, 2007).

Los HAP son parte de los contaminantes considerados prioritarios por la EPA ya que son adsorbidos por la materia orgánica del suelo (Cram, *et. al.* 2004), posteriormente los HAP pueden migrar hacia los acuíferos como consecuencia de la desorción natural o inducida por la presencia de otro contaminante que incremente la solubilidad de los poliaromáticos (Enell, *et. al.* 2004).

En el presente trabajo experimental se realizaron pruebas de *sorción* y desorción con dos compuestos aromáticos polinucleares (HAP) que han sido motivo de estudio previo en el Grupo de Investigación: *Saneamiento de Suelos y Acuíferos* del **Instituto de Ingeniería** de la U.N.A.M. se trata del fluoreno y pireno en dos suelos de México. En este trabajo, se determinará si el factor de mayor influencia en la adsorción es únicamente el contenido de materia orgánica o lo son también las propiedades de los HAP, de tal manera que se conozca la facilidad del fluoreno y pireno para biodegradarse y se propongan técnicas apropiadas de bioremediación.

La biodegradación es el principal proceso de remoción de estos compuestos (Cram, *et. al.* 2004), esta potencial técnica de remediación puede reducirse por la baja biodisponibilidad y por la adsorción en el suelo, que es favorecida por la *hidrofobicidad* de los HAP y la materia

orgánica disuelta (**Amellal, et. al. 2001**). Debido a lo anterior, deben reevaluarse la influencia de las características del suelo y la subsecuente biodegradación con respecto a la cantidad y calidad de la materia orgánica (**Hwang, et. al. 2003**).

3. MARCO TEÓRICO

3.1 ¿Qué es el suelo?

La geósfera, que es la parte sólida de la Tierra en la que viven los seres humanos y de la cual extraen la mayor parte de su alimento, minerales y combustibles. Se divide en capas, las cuales incluyen el núcleo interior sólido rico en hierro, el manto terrestre y la corteza. Hablar de corteza y suelo es prácticamente lo mismo, ya que la corteza es la piel exterior de la Tierra, que se integra en mayor parte por rocas y que mide de 5 a 40 km de espesor (**Manahan, 2007**). El suelo es un material no consolidado, generado como producto de los procesos físicos, químicos y biológicos del *intemperismo* de las rocas y está compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos (**Manahan, 2007; NOM-138-SEMARNAT/SS-2003**).

3.2 Hidrocarburos aromáticos poliaromáticos

El petróleo crudo y algunos de sus derivados (diesel y aceites lubricantes), así como los productos del carbón contienen grandes cantidades de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP). Estos son compuestos con dos o más anillos de benceno fundidos que están presentes en toda sección del ambiente (**Poster, et. al.2006**).

En la mayoría de los derrames de hidrocarburos en el suelo, las fracciones más ligeras desaparecen inmediatamente por evaporación, dispersión y degradación biológica. La fracción perdida por cada uno de estos procesos depende de los tipos de componentes contenidos en el combustible crudo y de sus propiedades, por ejemplo los coeficientes de distribución y la solubilidad en el agua (**Cram, et. al. 2004**).

Actualmente el interés por la presencia de estos contaminantes orgánicos se ha incrementado debido a que alcanzan concentraciones tóxicas y son una fuente de exposición para los

humanos (**Poster, et. al. 2006**), de los cuales los más susceptibles son los menores de edad debido a su incapacidad para metabolizar estos contaminantes (**www.facmed.unam.mx**).

Existen varios lugares para los cuales la incidencia de ciertos tipos de cáncer es atribuida a la exposición potencialmente alta a los HAP, por ejemplo los habitantes cercanos a industrias de producción de carbón, el personal encargado de la limpieza de chimeneas, de la pavimentación y de colocación de techos. Aunque se sabe poco, se ha observado que los alimentos son la principal fuente de exposición a los HAP para las personas que no están laboralmente expuestas, ya que éstos compuestos pueden depositarse en las superficies de frutas, vegetales, cereales y sus derivados; otra fuente de exposición indirecta es la ingesta de carnes asadas en parrilla (**Bakker, et. al. 2000; Voice y Weber, 1983**). Los estudios sugieren una transferencia por difusión en el *epitelio intestinal*, la cual parece estar gobernada por las propiedades fisicoquímicas de los HAP, principalmente la hidrofobicidad y la no polaridad (**Smith, et. al. 1999; Srogi, 2007**).

El presente trabajo experimental continuará con los trabajos realizados con fluoreno y pireno por el grupo de investigación: *Saneamiento de suelos y acuíferos*.

El fluoreno **Figura 3.1**, es un hidrocarburo de dos anillos aromáticos que existe en la naturaleza en combustibles fósiles, se encuentra en el alquitrán de carbón, los productos de la combustión incompleta y el humo del cigarro. Se emplea como un reactivo químico en diversas aplicaciones, por ejemplo en la formación de los poliradicales por resinas.

El pireno **Figura 3.2**, por otra parte es el único HAP del cual existe suficiente evidencia toxicológica ya que es el más común del grupo, no es fabricado y no tiene usos industriales y se distribuye como consecuencia de la combustión de la materia orgánica (**Hwang, et. al. 2003**).

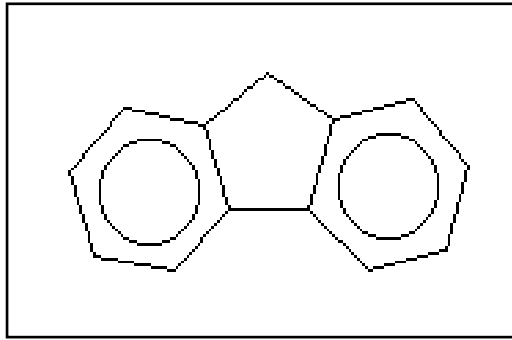


Figura 3.1 Estructura del fluoreno

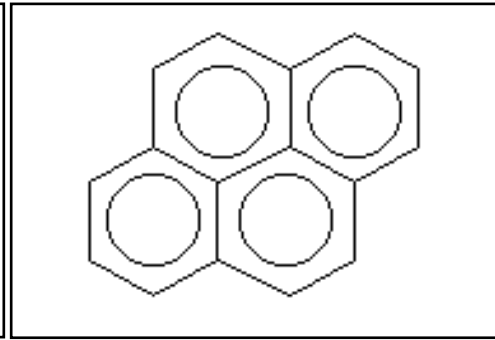


Figura 3.2 Estructura del pireno

No existe relación cuantitativa entre la concentración de los compuestos de pireno y las concentraciones de HAP, sin embargo, mientras se localice la presencia de éste último, es también muy probable que se localicen otros HAP.

3.3 Presencia de HAP en el suelo

Muchos contaminantes ambientales como los HAP son hidrofóbicos, consecuentemente éstos compuestos tienden a adsorberse en el suelo, lo que impide su biodescomposición y la posibilidad de avanzar hacia receptores distantes es menor, sin embargo, en presencia de macromoléculas o partículas coloidales dispersas en el subsuelo o por una alteración de las condiciones naturales, los HAP pueden ser transportados a través de las capas del subsuelo (**Calabrese y Kostecki, 1990**).

En suelos contaminados con HAP, los minerales arcillosos dominan el fenómeno de sorción-desorción debido a que en presencia de humedad los minerales se expanden y proveen nanoporos de tamaño similar al de las moléculas orgánicas (**Li, et. al. 2007**). Estos materiales también poseen una capacidad de intercambio catiónico elevada que resulta en un fuerte potencial de adsorción mayor que el del área superficial (**Hwang, et. al. 2003**).

Las fuentes de HAP en el ambiente, son los automóviles, sólidos resuspendidos de partículas de asfalto así como de fibras de neumáticos, refinerías y plantas generadoras de energía, las

plantas de coque, industrias de producción de alquitrán, de aluminio, goma, aceites minerales, hollín y carbón negro, fundidoras de acero y hierro, las causas comunes de contaminación localizada son el derrame de tanques almacenadores, en tuberías subterráneas y la generación de residuos de las plantas manufactureras de gas o tratamiento de maderas; las fuentes naturales como los incendios forestales y las erupciones volcánicas son menos importantes (**Bakker, et. al. 2000; Smith, et.al. 1999; Srogi, 2007; Walter, et.al. 1999**).

Las concentraciones de HAP típicas en la naturaleza que han sido reportadas en la literatura varían entre 0 a 10 mg/kg. En suelos tropicales inundados se han reportado concentraciones entre 0.12 y 0.30 mg/kg (**Cram, et. al. 2004**). Ya que las actividades antropogénicas son la fuente principal de HAP, los niveles en suelos urbanos son aproximadamente 2 a 10 veces mayores que aquellos en áreas rurales; en suelos cercanos a las carreteras la concentración de HAP es similar a la de suelos urbanos. (**Bakker, et. al. 2000**)

La EPA clasifica los hidrocarburos aromáticos polinucleares entre los 16 contaminantes prioritarios en el ambiente en la **Guía de determinación de las fuentes principales de ciertos contaminantes peligrosos en el aire, EPA, 2000**.

3.4 Materia orgánica en el suelo

Pese a formar sólo el 5% de la composición de un suelo productivo (**Manahan, 2007**), el contenido de materia orgánica determina en gran medida el proceso de adsorción de los HAP en los suelos. La materia orgánica se forma y acumula en los suelos por incorporaciones de residuos vegetales a nivel *rizósfera* y por la caída de las hojas, frutos, corteza de los fustes, así como aquella incorporada por los cadáveres microbianos y productos de descomposición tanto de macro como de *microfauna* (**Aguilera, 1989**).

La materia orgánica se fermenta por la acción de los microorganismos, formándose quelatos, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, huminas, aminoácidos de bajo y alto peso molecular, bases

púricas y pirimídicas y proteínas de bajo y alto peso molecular, azúcares, grasas y ceras. La acumulación de materia orgánica en el suelo depende mucho de la temperatura y la disponibilidad de O₂. Por lo que a temperaturas inferiores, como las que predominan en zonas altas, la materia orgánica no se degrada rápidamente y tiende a acumularse en el suelo. (Aguilera, 1989).

La materia orgánica es heterogénea en la naturaleza, como resultado puede variar en función de su localización, origen, *diagénesis* y modo de transformación. Inclusive en el mismo perfil, los carbonos aromáticos de los ácidos húmicos se incrementan con la profundidad. La variación de las características de la materia orgánica afecta fuertemente la capacidad de adsorción (Xiao-Bing, *et. al.* 2002).

3.5 Influencia del contenido de materia orgánica en el fenómeno de adsorción de HAP

Cuando el derrame ocurre en superficies secas, los aceites se adsorben en el horizonte rico en materia orgánica, en donde probablemente serán inmovilizados y secuestrados y por lo cual la movilidad horizontal y vertical es fuertemente reducida. Debido a esto las observaciones *in situ* y el muestreo en zonas a 70 y 100 m del lugar del derrame permiten sugerir que el movimiento lateral se da en la superficie del agua y que los compuestos se mueven a mayores distancias cuando se trata de derrames en sitios inundados (Cram, *et. al.* 2004).

A partir de este tipo de observaciones se afirma que la adsorción de los contaminantes hidrofóbicos en los minerales arcillosos domina en suelos secos, mientras que la distribución de la materia orgánica es la principal interacción en *suelos saturados*. Es decir, bajo condiciones de hidratación, la materia orgánica es el principal adsorbente de HAP cuando está presente en un nivel suficiente, sin embargo, tanto la materia orgánica como los minerales arcillosos pueden afectar la adsorción cuando el contenido de materia orgánica es bajo (contenido de materia orgánica menor a 6% de acuerdo con Buckman y Brand, 1969;

Hwang, et.al. 2001) ya que las moléculas de agua son adsorbidas en las superficies minerales antes que los compuestos orgánicos (**Hwang y Cutright, 2002**). Para lograr una mejor predicción del comportamiento de los suelos y los ambientes superficiales, así como para evaluar los riesgos de exposición, se debe entender la capacidad de adsorción de la materia orgánica (**Xiao-Bing, et. al. 2002**).

Debido a que los contaminantes se presentan en la naturaleza como mezclas multisolutos, más que en un solo soluto, las características de adsorción de los compuestos individuales pueden modificarse en presencia de co-solutos, por ejemplo, la materia orgánica disuelta (**Chen y Tseng, 2007; Hwang, et. al. 2003**). Aunque la presencia de mayores fracciones volumétricas de estos materiales adsorbentes por lo general mejora la solubilidad y la desorción de muchos HAP, contribuye en la adsorción acumulativa de los HAP reduciendo su movilidad. De cualquier forma esto parece no contribuir a la dispersión vertical y horizontal de los HAP, lo cual se atribuye al lento movimiento del agua en regiones planas (**Cram, et. al. 2004**).

Las alteraciones al fenómeno de adsorción son significativas en la prevención de la contaminación, la reducción de riesgos y el manejo de la calidad del agua para el sedimento contaminado con HAP asociados con el transporte de personal y actividades de excavación en puertos y canales (**Hwang y Cutright, 2002**).

3.6 Biorremediación

Muchas investigaciones sobre el destino de los HAP en el ambiente han demostrado que la biodegradación es el principal proceso de remoción de estos compuestos y que es un proceso importante en suelos bien aireados (**Cram, et. al. 2004**). Esta potencial técnica de remediación puede reducirse tanto por la baja biodisponibilidad de un compuesto orgánico,

como por la adsorción en el suelo, misma que es favorecida por la alta *hidrofobicidad* de los HAP y la materia orgánica disuelta (**Amellal, et. al. 2001**).

Debido a lo anterior, deben reevaluarse la influencia de las características del suelo y la subsecuente biodegradación con respecto a la cantidad y calidad de la materia orgánica soluble y de los minerales arcillosos; el destino y transporte de los contaminantes y su posterior biorremediación se puede predecir a partir de las características de los suelos (**Hwang, et. al. 2003**).

3.7 Modelos de adsorción

En la práctica, los estudios de adsorción se conducen por cantidades conocidas en equilibrio de un sólido con soluciones del compuesto de interés. La cantidad de contaminante adsorbido por los sólidos es por lo general función de la concentración en solución $C_s = f(C_e)$ y así la expresión $\delta C_s / \delta C_e$ representa la distribución del contaminante entre la solución y los sólidos. La isoterma de adsorción es una curva que representa la variación de la concentración en la fase sólida (cantidad de compuesto adsorbido) con relación a la concentración de la fase en solución bajo condiciones de equilibrio y el término deriva del hecho de que los experimentos de adsorción se realizan a temperatura constante (**Voice y Weber, 1983**).

Se han desarrollado muchos modelos para la adsorción, sin embargo no existe un modelo único debido principalmente a las consideraciones que hace cada uno (**Tabla 3.1**).

El tratamiento de los datos de adsorción, generalmente inicia con dos pasos:

1. La aplicación de los modelos de isotermas

2. Evaluación de los coeficientes de correlación con base en el mayor valor del coeficiente de correlación (**Voice y Weber, 1983**).

Tabla 3.1 Consideraciones de los modelos de adsorción (Voice y Weber, 1983).

Modelo	Consideraciones
Freundlich	La ecuación es válida únicamente a bajas concentraciones
	El modelo es consistente con una adsorción inmóvil
Lineal	La ecuación no es válida en concentraciones elevadas
	El problema anterior se presenta en trabajos en que los coeficientes son generados en pruebas a nivel laboratorio y posteriormente se aplican a condiciones que caen fuera de los rangos de los parámetros desarrollados
Langmuir	La energía de adsorción es constante e independiente de la superficie cubierta
	La adsorción ocurre sólo en sitios localizados
	No hay interacción entre las moléculas de adsorbato
	La máxima adsorción posible es aquella de la monocapa llena
	Se puede ampliar el modelo de Langmuir a la adsorción de más capas, asumiendo que se debe llenar cualquier capa anterior antes de formarse una siguiente

A continuación se presenta el modelo de Freundlich, el cual describe la adsorción de compuestos hidrofóbicos en el suelo:

Ecuación de la isoterma de Freundlich

$$C_s = K_f * C_e^N$$

Para determinar la distribución, se linealiza y se calcula la regresión lineal

$$\log C_s = \log K_f + N \log C_e$$

Donde:

C_s = Es la masa de HAP que es adsorbido por el suelo (mg/kg)

C_e = Es la concentración de HAP en la fase líquida (mg/L)

K_f = Es el coeficiente de adsorción de Freundlich que depende de los HAP y del suelo expresado en ($L^N * mg^{1-N} * kg^{-1}$)

N = Es el exponente adimensional dependiente del suelo

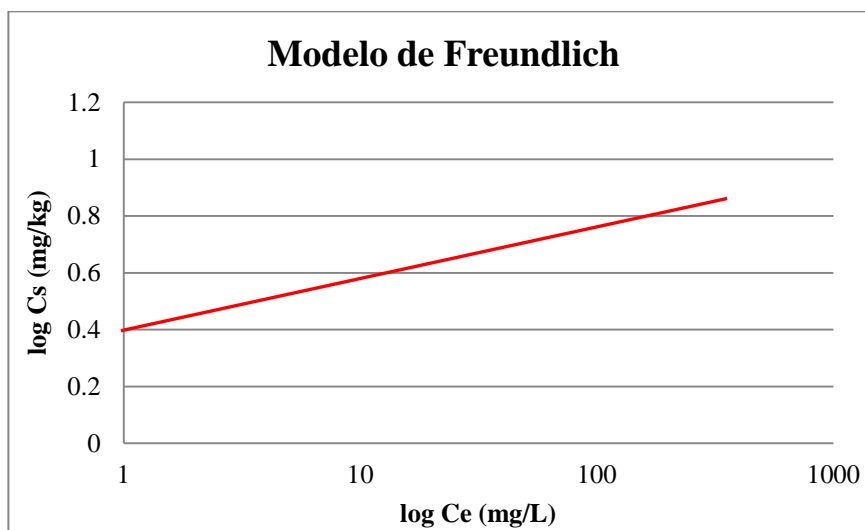


Figura 3.3 Modelo de Freundlich

Cuando N es igual a 1, la ecuación anterior se vuelve la expresión más simple de la adsorción lineal (Voice y Weber, 1983; Xiao, et. al. 2002)

Ecuación de la isoterma lineal

$$C_s = K_d * C_e$$

Donde:

C_s = Es la masa de HAP que es adsorbido por el suelo (mg/kg)

C_e = Es la concentración de HAP en la fase líquida (mg/L)

K_d = Es el coeficiente de distribución (L/kg)

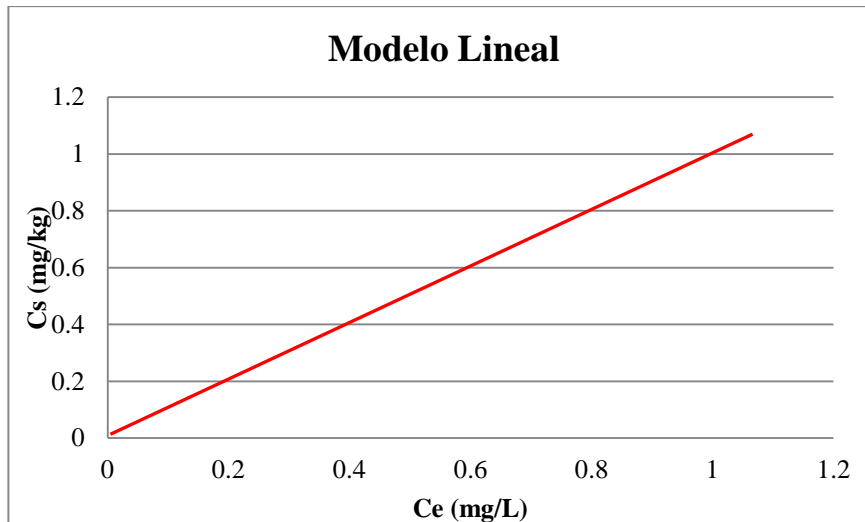


Figura 3.4 Modelo lineal

El parámetro K_d es una representación válida de la distribución entre las fases sólo cuando la reacción causante de ésta es rápida y reversible y sólo si la isoterma es lineal. El modelo, que sólo es aplicable para un rango estrecho de concentraciones de soluto, ha ganado mucha aceptación debido a su carencia de complejidad matemática ya que puede ser resuelta de forma indirecta para cualquiera de los términos. Siempre y cuando se justifique su aplicación, el modelo es particularmente útil en el modelado matemático del comportamiento de los contaminantes, esto no sugiere que el modelo lineal es únicamente válido matemáticamente y sin bases teóricas, todos los modelos de adsorción se reducen directa o indirectamente a relaciones lineales en concentraciones bajas en solución (**Voice y Weber, 1983**).

El modelo de Langmuir, considera la reducción paulatina de la probabilidad de que se ocupen los espacios superficiales, por lo tanto a concentraciones elevadas, los sitios menos favorables son los que quedan disponibles (**Voice y Weber, 1983**).

Ecuación de la isoterma de Langmuir (Xiao-Bing, *et. al.* 2002)

$$C_s = \frac{a * K_L * C_e}{1 + (K_L * C_e)}$$

Nuevamente se recurre a la linealización para determinar la adsorción mediante la ecuación,

(Figura 3.5)

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{a} C_e + \frac{1}{a K_L}$$

Donde:

C_s = Es la masa de HAP que es adsorbido por el suelo (mg/kg)

C_e = Es la concentración de HAP en la fase líquida (mg/L)

K_L = Es la constante de Langmuir

$\frac{1}{a}$ = Es la adsorción máxima que admite el suelo

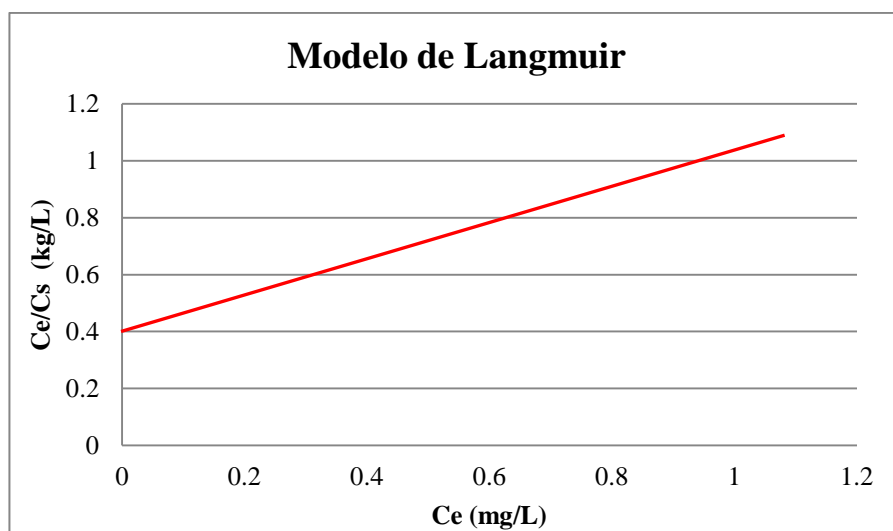


Figura 3.5 Modelo de Langmuir

Cada modelo (Figuras 3.3, 3.4 y 3.5) muestra que a bajas concentraciones todos los modelos alcanzan la linealidad (Voice y Weber, 1983).

3.8 Coeficiente de distribución

Se ha planteado anteriormente que la mayor parte de los compuestos orgánicos se adsorben fácilmente en la materia orgánica del suelo, proceso que controla en gran medida su distribución entre la fase de soluto y la fase de solvente y que determina su movilidad a través de los compartimentos ambientales (Cram, *et. al.* 2004).

Este comportamiento de distribución de los compuestos orgánicos puede considerarse como una distribución de químicos en un sistema clásico de dos fases de fluidos inmiscibles. El coeficiente de distribución, es el concepto que facilita la descripción cuantitativa de la distribución de los químicos lipofílicos entre la fase acuosa y un suelo con suficiente contenido de carbono orgánico (Walter, *et. al.* 1999) de la manera siguiente:

$$K_d = C_s / C_e$$

Donde:

K_d = Es el coeficiente de distribución del soluto entre el suelo y la fase acuosa expresada en (L/kg)

C_s = Es la concentración del compuesto en la fase sólida (mg/kg)

C_e = Es la concentración del compuesto en el equilibrio en la fase acuosa (mg/L)

La distribución de un compuesto orgánico particular en la materia orgánica también se describe por la ecuación siguiente, la cual es válida únicamente para compuestos orgánicos y con una respuesta lineal a la adsorción y considera que la adsorción del compuesto orgánico es directamente proporcional a la fracción de carbono orgánico del suelo:

$$K_d = K_{oc} * f_{oc}$$

Donde:

K_d = Es el coeficiente de distribución entre el suelo y la fase acuosa en L/kg

K_{oc} = Es el coeficiente de distribución del contaminante entre el carbono orgánico y la fase acuosa en L/kg

f_{oc} = Es la fracción de carbono orgánico en el suelo

Cuando la constante de distribución (K_d) se normaliza por el contenido de carbono orgánico (f_{oc}), el coeficiente de distribución resultante (K_{oc}) se vuelve independiente de las propiedades del suelo y el coeficiente de distribución se correlaciona con parámetros que son característicos de las propiedades lipofílicas de los compuestos orgánicos, tal es el caso del coeficiente de distribución octanol / agua (K_{ow}) (Walter, *et.al.*1999).

Distintos autores han desarrollado ecuaciones empíricas para predecir los coeficientes de distribución de los contaminantes en el suelo considerando ya sea la solubilidad del contaminante en agua y la fracción de carbono orgánico en el adsorbente (Chiou, 1999; Zhou y Zhu, 2005; Walter, *et.al.*1999) o bien; los coeficientes de distribución octanol / agua. El uso de tales ecuaciones empíricas parte de la suposición de que todo el carbono orgánico en el suelo interactúa de manera idéntica con un contaminante orgánico no polar.

3.9 Coeficiente de retardo

El coeficiente de retardo (R) es el cociente de la velocidad de transporte del soluto con relación a la velocidad del agua y se define por la ecuación siguiente: (**Freeze y Cherry, 1979**).

Coeficiente de retardo

$$R = \frac{V_c}{V} = 1 + \frac{\rho_a}{n} K_d$$

Donde:

V_c = Es la velocidad lineal del compuesto en el punto en que $C/C_o = 0.5$ en m/s

V = Es la velocidad lineal del agua en m/s

ρ_a = Es la densidad aparente del suelo en g/cm^3

n = Es la porosidad del suelo

K_d = Es el coeficiente de distribución en L/kg

4 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

1. Para probar si el contenido de materia orgánica en el suelo es el factor determinante de la adsorción del fluoreno y pireno, se elabora un diseño de experimentos que relacione tanto a los suelos con diferente contenido de materia orgánica como a los dos hidrocarburos aromáticos polinucleares empleados con los coeficientes de distribución de las pruebas de adsorción
2. Se caracterizan los dos suelos con diferente contenido de materia orgánica considerando los parámetros que pueden influir sobre la adsorción: pH, densidad real, densidad aparente, porosidad, granulometría, fracción de carbono orgánico y contenido de materia orgánica
3. Se elaboran las curvas cromatográficas de calibración para ambos compuestos disueltos en acetona y a su vez, diluidos en diclorometano para la determinación de la concentración de los HAP en las soluciones que estuvieron en contacto con el suelo
4. Se realizan las pruebas de adsorción y se aplican los modelos de isothermas de Freundlich, Lineal y Langmuir para los dos tipos de suelo, los dos contaminantes empleados y las cuatro concentraciones en solución de cada compuesto por duplicado; para la descripción de la adsorción se selecciona el modelo que mejor se ajuste
5. Para el análisis cuantitativo de adsorción, se determina el coeficiente de retardo y se comparará para los dos suelos y los dos contaminantes empleados
6. Se llevan a cabo pruebas de desorción del fluoreno y pireno para los dos suelos que fueron previamente contaminados mediante el lavado al suelo con diclorometano inmediatamente después de que el sobrenadante es decantado del vial con suelo
7. Se realiza el análisis estadístico para las pruebas de adsorción empleando como variable de salida el coeficiente de distribución K_d para determinar los factores de

mayor efecto sobre la adsorción y desorción de los hidrocarburos aromáticos polinucleares en el suelo.

4.1 Diseño experimental

Los experimentos completamente aleatorizados son útiles en la obtención de estimaciones acertadas del tratamiento de efectos de experimentos, o de experimentos con muchas réplicas y muchas submuestras. Tales experimentos son altamente útiles cuando se anticipa el desarrollo del proceso o la producción de modelos de los mismos datos empleados para análisis cuantitativos de varianza. Son extensiones del diseño completamente aleatorizado y los niveles de cada factor son analizados para obtener una evaluación aproximada de sus efectos y sus interacciones con otras variables.

Para las pruebas de adsorción de fluoreno y pireno en los suelos con alto y bajo contenido de materia orgánica (Omitlán y Tabasco) el diseño y análisis estadístico se realiza mediante un experimento factorial 2^k , debido a que la teoría anticipa que el contenido de materia orgánica será el efecto más significativo sobre la variable de salida K_d , a que se requiere hacer un análisis simultáneo de los dos factores y el estudio de la interacción, y a que es el estudio del grado y forma en la cual se modifica el efecto de un factor por los niveles del otro.

En el diseño 2^k , 2 es el número de niveles (HAP y contenido de M.O. del suelo) y el exponente k es el número de factores (2 para cada nivel), se distribuyen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Tabla de niveles y factores

		A= HAP	
		Fluoreno	Pireno
B= Contenido de M.O.	Alto	Kd1, Kd2	Kd1, Kd2
	Bajo	Kd1, Kd2	Kd1, Kd2

Donde los niveles son:

A = HAP

B = Contenido de materia orgánica en el suelo

Los factores son:

Para A = Fluoreno y pireno

Para B = Alto contenido de M.O. y bajo contenido de M.O.

Una desventaja del diseño 2^k es que requiere de un gran número de unidades experimentales, el cual se incrementa cuando se prueba un gran número de factores. Al reducir las unidades experimentales, se puede cubrir un rango más amplio de cada variable pero se sacrifica el detalle del análisis (**Bethen y Russel, 1991**).

4.2 Caracterización de los suelos

Para predecir las fases y la posible distribución de los contaminantes, es importante determinar los parámetros de los suelos que podrían influir en la adsorción del fluoreno y pireno.

4.2.1 pH

Se determina el pH del suelo a través del método electrométrico AS-02 para muestras de suelo en una mezcla en proporción 1:2 suelo y agua del **Anexo 7.1 (NOM-021-SEMARNAT-2000)**.

4.2.2 Densidad aparente (ρ_a)

Esta propiedad refleja el contenido total de poros en un suelo, así como la compactación y facilidad de circulación de agua y aire, en el presente trabajo experimental se determina mediante la metodología de la norma (**NOM-021-SEMARNAT-2000**) presente en el **Anexo 7.2**.

4.2.3 Densidad real (ρ)

Esta relación entre la unidad de peso y la unidad de volumen de la fase sólida del suelo, es más o menos constante y se determina mediante el método AS-04 del picnómetro descrito en el **Anexo 7.3 (NOM-021-SEMARNAT-2000)**.

4.2.4 Porosidad

Se determina la porosidad mediante la relación de densidades del **Anexo 7.4 (Gavande, 1991)**.

4.2.5 Granulometría

La clasificación de suelos minerales y órgano-minerales, se basa en la determinación en laboratorio de las características del tamaño de partícula mediante el método (**ASTM-D-2487-11**) descrito en el **Anexo 7.5**.

4.2.6 Contenido de materia orgánica

La determinación se hace a través del contenido de carbono orgánico con base en el método AS-07 desarrollado por Walkley y Black del **Anexo 7.6 (NOM-021-SEMARNAT-2000)**.

4.3 Análisis de hidrocarburos aromáticos polinucleares

4.3.1 Técnica cromatográfica, Método 8100 EPA

La cuantificación del fluoreno y pireno se realiza mediante la **Técnica Cromatográfica para hidrocarburos aromáticos polinucleares del método 8100** de la EPA, que es útil para 16 HAP, comúnmente referidos como 16 contaminantes prioritarios (**Anexo 7.7**).

4.3.2 Extracción líquido- líquido, Método 3510-C EPA

En este método el fluoreno y pireno son extraídos de la solución acuosa como se describe en el **Anexo 7.9** y son concentrados en diclorometano para el posterior análisis mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas descrita en la (**Anexo 7.8**).

4.4 Pruebas de adsorción y desorción

Para la experimentación con fluoreno y pireno en ambos suelos, se busca simular las condiciones naturales, por lo que se diseñaron y probaron varios métodos hasta llegar al método siguiente:

4.4.1 Pruebas de adsorción

1. Las muestras de suelo se secan a temperatura ambiente y se tamizan en una malla No. 10 (tamaño de abertura 2 mm) por lo que se trabaja con suelo de tamaño de partícula menor a 2 mm (**Hwang y Cutright, 2003**)
2. Se pesan duplicados de 10 g de suelo homogeneizado del suelo de Omitlán y 20 g del suelo de Tabasco en viales de vidrio color ámbar de 40 mL. Para alcanzar la saturación, las muestras se humedecen con agua destilada (9 mL para el suelo con alto contenido de materia orgánica y 6 mL para el con bajo contenido de materia orgánica) y se dejan en reposo durante 24 horas en los viales sellados con tapa de teflón (**Zhang, et.al. 2009**)
3. Se prepara una solución estándar de 1000 mg/L de cada HAP en acetona y una solución acuosa con una concentración de 200 mg/L de HgCl_2 y 0.01M de CaCl_2 de acuerdo con (**Zhou y Zhu, 2005**) en los **Anexos 7.10 y 7.11**
4. La curva de calibración para las lecturas cromatográficas de las pruebas de adsorción y desorción, se integra por las lecturas del área bajo la curva cromatográfica de las diluciones de HAP a 1, 2, 5, 10, 20 y 30 mg/L que se detalla en el **Anexo 7.12**
5. Para las pruebas de adsorción, una vez transcurrido el tiempo de reposo del suelo con agua, se prepara directamente en el vial una solución acuosa de 25 mL de HAP como se indica en el **Anexo 7.13** (en las pruebas preliminares se determinó que 25 mL es el volumen adecuado para dejar un espacio mínimo del borde)

6. Los viales con suelo y solución acuosa de HAP se sellan y mezclan verticalmente por agitación a 25 rpm a temperatura ambiente durante 72 hrs de acuerdo con los estudios preliminares de tiempo mínimo para la adsorción (**Walter, et. al. 1999; Rani y Juwarkar, 2009**). Se preparan 4 muestras control o blancos, 2 se emplean para la determinación de la concentración inicial real y 2 más se corren simultáneamente para la determinación de las pérdidas por degradación abiótica, las ineficiencias en la extracción y la evaporación (**Bakker, et.al. 2000**)
7. Al haber concluido las 72 hrs de agitación, se centrifugan los viales a 2000 rpm durante 10 min (**Chen y Tseng, 2007**) y se separa la solución sobrenadante. Se extrae el HAP con CH_2Cl_2 en un embudo de separación de acuerdo con el **Método 3510-C** de la **EPA**
8. La fase orgánica recuperada se seca con sal anhidra de Na_2SO_4 (**Chen y Tseng, 2007**)
9. Para determinar la concentración del HAP adsorbido se separan 1.5 ml del extracto total de los lavados para realizar un análisis de cromatografía de gases acoplado a masas (CGMS). Debido a la presencia de agua, se elimina nuevamente la humedad en los viales con sal de Na_2SO_4 anhidra (**Zhou y Zhu, 2005**).

4.4.2 Pruebas de desorción

1. Las pruebas de desorción se inician inmediatamente después de las pruebas de adsorción ya que el sobrenadante de los viales con suelo se reemplaza por 25 ml de CH_2Cl_2
2. Los viales llenos, se sellan y se agitan durante 25 rpm durante 48 hrs, en las pruebas preliminares de desorción se determinó que después de las 48 hrs la desorción no aumenta de manera significativa

3. Inmediatamente después de concluir la agitación, se filtra la fase orgánica al hacerla pasar por un filtro de 2.5µm y se elimina la humedad con sal anhidra de Na₂SO₄
4. Se separa un extracto de 1.5 ml para determinar la concentración del HAP mediante cromatografía de gases acoplada a masas

4.4.3 Pruebas preliminares y consideraciones adicionales

- Las soluciones se preparan con disolventes de grado Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) de acuerdo con (Chen y Tseng, 2007) y permanecen en la oscuridad a 4° C en viales de vidrio ámbar con tapas de teflón hasta el momento de su uso (Zhou y Zhu, 2005)
- Se homogeniza el suelo antes de pesarse para aumentar la reproducibilidad de las pruebas
- Debido a la hidrofobicidad de los HAP, estos pueden adsorberse en los materiales contenedores y presentar pérdidas, por lo anterior y para evitar interferencias, se usan viales de vidrio con tapa de teflón (Enell, *et.al.* 2004)
- Es necesario que el volumen de la fase acuosa sea superior a la saturación, por lo que se permite al suelo alcanzar la saturación durante 24 hrs previas al contacto con la solución de contaminante (en las pruebas preliminares se determino que los volúmenes adecuados para la saturación de cada suelo es de 9 ml de H₂O destilada para el suelo de Omitlán y 6 ml para el suelo de Tabasco)
- Se determinó que el solvente capaz de disolver a ambos HAP por separado y a su vez ser miscible en agua es el acetona, mismo que puede extraerse de la fase acuosa mediante la técnica de extracción líquido-líquido con diclorometano. Se determinó que el número óptimo de lavados de la fase acuosa con diclorometano es de 4 lavados de 5 mL (Método 3510-C de la EPA)

- La adsorción de los HAP en el suelo es inversamente proporcional a la solubilidad en el agua **Anexo 7.21 (Chen y Tseng, 2007)**
- La pérdida por degradación abiótica en HAP de tres o más anillos aromáticos no es un mecanismo de pérdida importante; sin embargo, como medida precautoria las muestras se mantienen en oscuridad la mayor parte del tiempo y en viales sellados en su nivel de aforo (**Enell, et.al. 2004; Rani y Juwarkar, 2009**)
- Para determinar cualquier degradación de los HAP debido a procesos abióticos, así como para cuantificar las pérdidas por ineficiencias en la extracción y volatilización, se generan muestras control con cada HAP en la solución inhibidora de actividad microbiana (**Amellal, et. al. 2001**); no se usó suelo esterilizado en autoclave por el efecto de la esterilización en la geoquímica del suelo (**Enell, et.al. 2004**)
- Las pérdidas por biodegradación pueden ser de importancia y por ello es importante controlar la actividad biológica en el sistema agua suelo, en este caso, se hizo a partir de la solución, empleando 200 mg/L de HgCl_2 en la solución acuosa (**Zhou y Zhu, 2005**), ver **Anexo 7.11**. El HgCl_2 ha probado su habilidad para inhibir la actividad biológica y una baja interferencia en la matriz sólida, sin embargo; el uso de mercurio presenta un daño elevado a la salud y al ambiente, por lo que su disposición debe ser controlada
- Para propiciar el contacto entre ambas fases, se agitaron los viales sellados durante 72 h a 25 rpm en oscuridad para las pruebas de adsorción y 48 h para las pruebas de desorción
- Se determinó en las pruebas preliminares que el tiempo y la velocidad de centrifugado óptima para la separación de las fases es de 10 minutos a 2000 rpm. Adicionalmente se emplea CaCl_2 en una concentración 0.01M para dar lugar al

rompimiento de las fuerzas iónicas y a la separación de las fases (**Zhou y Zhu, 2005; Cheng y Tseng, 2007; Hwang y Cutright, 2002**) Anexo 7.11

- Se trabajó a temperatura ambiente y se tomó en cuenta que el efecto de la temperatura en los coeficientes de adsorción es de un incremento menor a un factor de 2 con una variación de 10 grados en la temperatura, así, la no linealidad se incrementaría únicamente con un cambio de temperatura mayor a 10 grados (**Chen y Tseng, 2007**).

5. RESULTADOS

5.1 Caracterización del suelo

5.1.1 pH

Tabla 5.1 Clasificación del suelo de acuerdo con el pH

	Muestra	pH
Omitlán	1	6.47
	2	6.43
Tabasco	1	8.74
	2	8.70

De acuerdo con la norma (NOM-021-SEMARNAT-2000) y la **Tabla 8.1** del **Anexo 8.1**, que clasifica los suelos con base al valor de pH, el suelo de Omitlán, que corresponde al suelo con mayor contenido de materia orgánica es un suelo moderadamente ácido y el suelo con menor contenido de materia orgánica de Tabasco es fuertemente alcalino.

5.1.2 Densidad aparente y real

Tabla 5.2 Densidad aparente y real de los suelos

	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)
Omitlán	0.76	2.29
	0.77	2.30
Tabasco	1.26	2.54
	1.28	2.55

En la **Tabla 8.2** del **Anexo 8.2**, en la norma (**NOM-021-SEMARNAT-2000**) los suelos se clasifican de acuerdo a su densidad aparente, en éste caso se confirma que el suelo de Omitlán es en efecto un suelo orgánico; mientras que el suelo de Tabasco es un suelo mineral francoso. En cuanto a los valores de densidad real de la **Tabla 5.2**, se observa que el suelo de Tabasco es más denso y evita que los líquidos se drenen.

5.1.3 Porosidad

$$\% \text{ Poros} = \frac{(\rho - \rho_a)}{\rho} * 100 = \text{Porcentaje de porosidad}$$

Muestra 1 de suelo con alto contenido de materia orgánica (Omitlán)

$$\% \text{ Poros} = \frac{(2.29 - 0.76)}{2.29} * 100 = 66.37\% \text{ de Poros}$$

Muestra 1 de suelo con bajo contenido de materia orgánica (Tabasco)

$$\% \text{ Poros} = \frac{(2.54 - 1.26)}{2.54} * 100 = 50.39\% \text{ de Poros}$$

Tabla 5.3 Porcentaje de porosidad de los suelos

	Porcentaje de porosidad (%)
Omitlán	66.37%
	66.52%
Tabasco	50.39%
	49.81%

En la **Tabla 5.3** se muestra que el suelo de Omitlán, tiene un valor de 10 a 15% mayor de porosidad, como consecuencia de una menor densidad, por lo que los poros son más abiertos y los líquidos se drenan con mayor facilidad.

5.1.4 Granulometría

Suelo con alto contenido de M.O. (Omitlán)

Tabla 5.4 Masas individuales de suelo retenido en cada malla (Omitlán)

Malla	Abertura (mm)	Tamaño de partícula (mm)	Masa de suelo retenido en la malla (g)	% Retenido en la malla	% Acumulado	% Que atraviesa la malla
3/8	9.51	9<t<10	8.82	0.69	0.69	99.31
4	4.75	4<t<6	235.24	18.48	19.17	80.83
10	2	1<t<3	499.77	39.26	58.43	41.57
20	0.85	0.8<t<0.9	130.46	10.25	68.68	31.32
40	0.42	0.4<t<0.5	74.44	5.85	74.53	25.47
60	0.25	0.2<t<0.3	57.38	4.51	79.04	20.96
100	0.15	0.1<t<0.2	42.68	3.35	82.39	17.61
200	0.075	0.07<t<0.08	71.03	5.58	87.97	12.03
230	0.062	0.07<t<0.06	21.41	1.68	89.65	10.35
275	0.053	0.05<t<0.06	11.48	0.90	90.55	9.45
325	0.044	0.04<t<0.05	56.43	4.43	94.99	5.01
400	0.037	0.03<t<0.04	37.09	2.91	97.90	2.10
500	0.025	0.02<t<0.03	21.98	1.73	99.63	0.37
Finos	<0.025	t<0.025	4.74	0.37	100.00	0
		S=	1272.95	100		

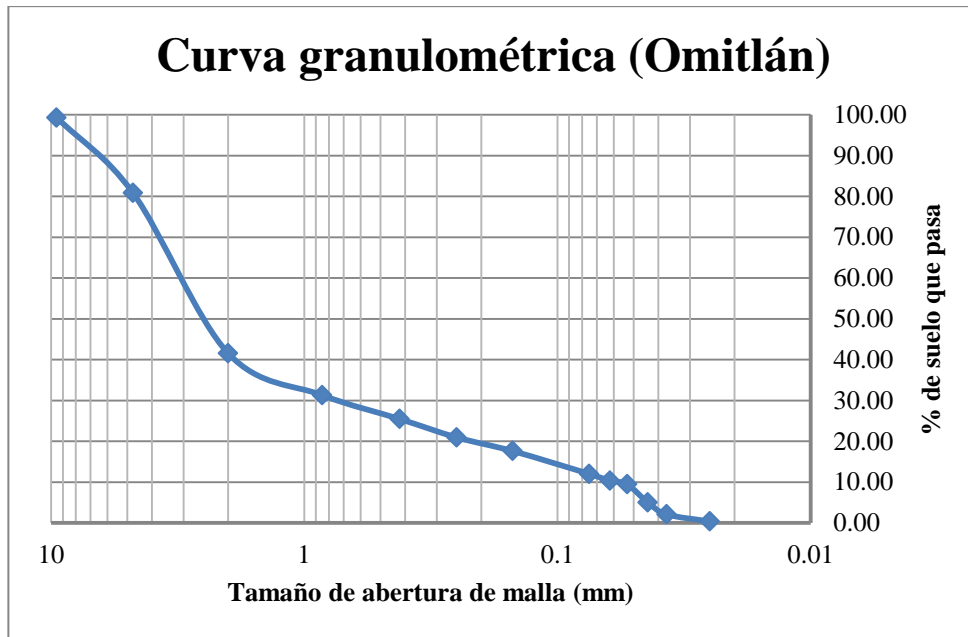


Figura 5.1 Curva granulométrica (Omitlán)

Coefficiente de uniformidad del suelo de Omitlán

$$Cu = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{2}{0.062} = 32$$

Coefficiente de curvatura del suelo de Omitlán

$$Cc = \frac{D_{30}^2}{D_{10} * D_{60}} = \frac{0.85^2}{(0.062 * 2)} = 5.82$$

Debido a que la mayor parte del suelo pasa por la malla de 3/8 por la presencia de finos, se trata de un suelo limoso. De acuerdo con los valores de $Cu > 6$ y $Cc > 3$, es un suelo mal graduado.

El suelo de Omitlán es un suelo limoso mal graduado.

Suelo con bajo contenido de M.O. (Tabasco)

Tabla 5.5 Masas individuales de suelo retenido en cada malla (Tabasco)

Malla	Abertura (mm)	Tamaño de partícula (mm)	Masa de suelo retenido en la malla (g)	% Retenido en la malla	% Acumulado	% Que atraviesa la malla
4	4.75	4<t<5	1.59	0.07	0.07	99.93
10	2	3<t<1	20.33	0.84	0.90	99.10
20	0.85	0.9<t<0.8	184.59	7.60	8.51	91.49
40	0.42	0.5<t<0.4	298.12	12.28	20.79	79.21
60	0.25	0.3<t<0.2	823.4	33.92	54.70	45.30
100	0.15	0.2<t<0.1	778.86	32.08	86.78	13.22
200	0.075	0.08<t<0.07	149.95	6.18	92.96	7.04
230	0.062	0.07<t<0.06	22.96	0.95	93.91	6.09
275	0.053	0.06<t<0.05	26.76	1.10	95.01	4.99
325	0.044	0.05<t<0.04	43.75	1.80	96.81	3.19
400	0.037	0.04<t<0.03	46.66	1.92	98.73	1.27
500	0.025	0.03<t<0.02	23.35	0.96	99.69	0.31
Finos	<0.025	t<0.025	7.44	0.31	100.00	0.00
		S=	2427.76	100.00		

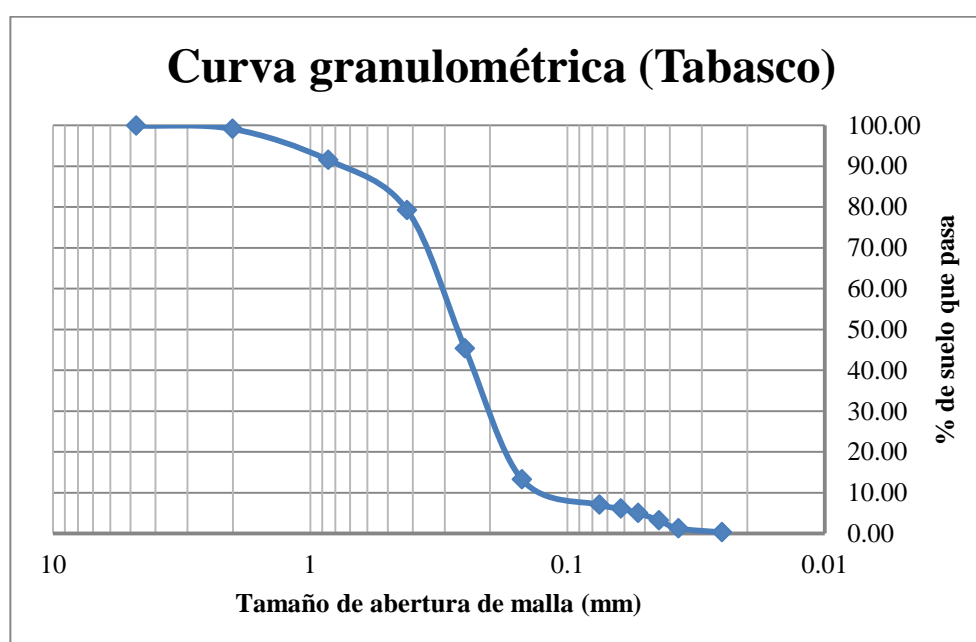


Figura 5.2 Curva granulométrica (Tabasco)

Coefficiente de uniformidad del suelo de Tabasco

$$Cu = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{0.25}{0.075} = 3.33$$

Coefficiente de curvatura del suelo de Tabasco

$$Cc = \frac{D_{30}^2}{D_{10} * D_{60}} = \frac{0.15^2}{(0.075 * 0.25)} = 1.2$$

De acuerdo con la prueba de granulometría, un alto porcentaje de suelo pasa por las mallas 10 y 40 por lo que se le clasifica como una arena, ya que más del 12% pasa por la malla 200 (16% pasa) es una arena con finos. Con base al valor de $Cu < 4$ es pobremente graduada.

El suelo de Tabasco es una arena con finos pobremente graduada.

Según el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS), ambos suelos son mal graduados, con predominio de un tamaño o de un margen de tamaños faltando algunos intermedios.

5.1.5 Contenido de carbono orgánico del suelo

$$\% C. O. = \left[\frac{B - T}{g} \right] (N) * (0.39) mcf$$

Contenido de materia orgánica a partir del contenido de carbono orgánico

$$\% \text{Materia orgánica} = \%C. O. * 1.724$$

Tabla 5.6 Clasificación de suelos de acuerdo con el contenido de M.O.

	Muestra	%C.O.	%M.O.
Omitlán	1	<i>13.14</i>	<i>22.65</i>
	2	<i>13.16</i>	<i>22.69</i>
Tabasco	1	<i>0.36</i>	<i>0.60</i>
	2	<i>0.35</i>	<i>0.60</i>

De acuerdo a la **Tabla 8.4** del mismo anexo, la norma (**NOM-021-SEMARNAT-2000**) clasifica al suelo de Omitlán como un suelo con muy alto contenido de materia orgánica y al suelo de Tabasco como un suelo con muy bajo contenido de materia orgánica.

Tabla 5.7 Cuadro comparativo de la caracterización total de ambos suelos

Propiedad	pH	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	% de Poros	Granulometría	Fracción de C.O.	% de M.O.
Suelo							
Omitlán	6.45	0.76	2.29	66.44%	Limoso	0.1314	23.67
Tabasco	8.72	1.27	2.54	50.10%	Arena fina	0.0035	0.60

Como se observa en la **Tabla 5.7**, el suelo de Omitlán tiene un contenido muy alto de materia orgánica, es moderadamente ácido, con una menor densidad y mayor porosidad, por lo que facilita que los líquidos se drenen. Con base a la clasificación de tamaños de partícula,

es un suelo limoso y de mala graduación es decir, no presenta una clara tendencia en tamaño de partícula y faltan algunos intermedios.

El suelo de Tabasco tiene un contenido de materia orgánica muy bajo y es fuertemente alcalino, con una mayor densidad y menor porosidad, por lo que no permite que los líquidos drenen y por lo cual la norma **NOM-021-SEMARNAT-2000** le clasifica como suelo mineral francoso. De acuerdo con el SUCS, es una arena con finos en ausencia de partículas de tamaño intermedio.

5.2 Pruebas de adsorción

5.2.1 Curva de calibración de fluoreno

La curva de calibración se genera a partir de los valores del área debajo de la curva cromatográfica de diluciones de fluoreno entre 0 y 30 mg/L (**Tabla 5.8** de las diluciones del **Anexo 8.12**) y se obtiene la ecuación de la curva para interpolar los valores de las concentraciones de fluoreno en solución **Figura 5.3**. A partir de la cual se obtiene la ecuación para calcular la concentración en solución de fluoreno “C”.

Tabla 5.8 Concentraciones promedio de los duplicados para la curva de calibración de fluoreno

Concentración de fluoreno (mg/L)	1	2	4	10	20	30
Área bajo la curva	2.38E+06	4.48E+06	7.32E+06	2.03E+07	4.03E+07	6.27E+07

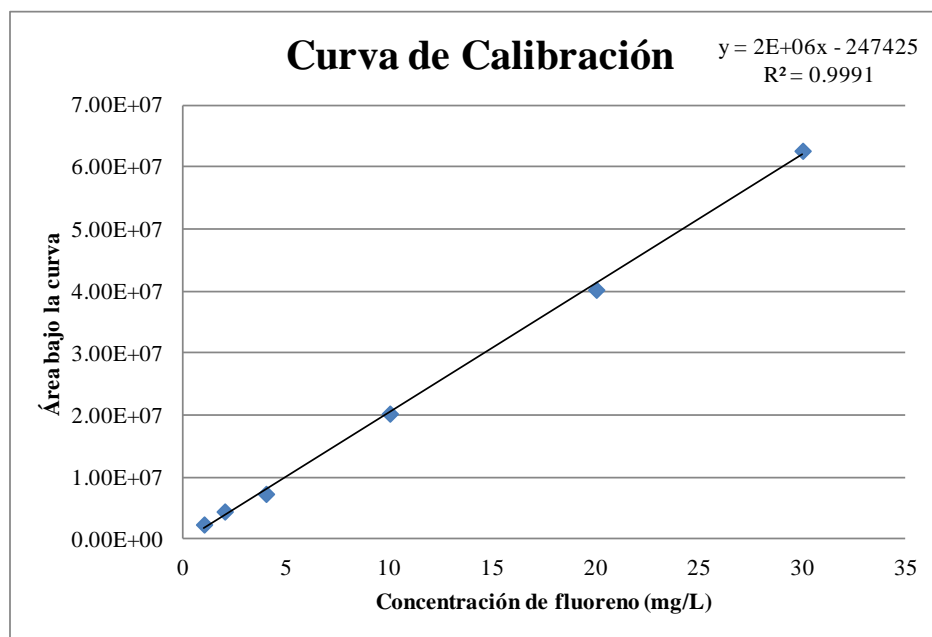


Figura 5.3 Curva de calibración de fluoreno

Expresión de concentración en solución

$$C \text{ (mg/L)} = \frac{y + 247\,425}{2 * 10^6}$$

Donde:

C

= Es la variable independiente que corresponde a la concentración de fluoreno en solución en mg/L

y =Es la variable dependiente que describe el área bajo la curva cromatográfica

La ordenada al origen corresponde a 247 425

5.2.2 Pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

En el cálculo de las concentraciones reales en solución “ C ”, se incluyen las correcciones del volumen recuperado de las extracciones V_T y el volumen real de solución en el vial $V_{\text{Solución}}$, que es de 25 mL para llegar a la expresión siguiente:

Concentración inicial de fluoreno en los blancos sin suelo

$$C_o \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{y_o + 247\,425}{2 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{\text{Solución}}} \quad y$$

Donde:

C_o = Es la concentración inicial de fluoreno en mg/L,

y_o = Es el área bajo la curva cromatográfica de los blancos al inicio

V_T = Es el volumen recuperado de las extracciones en mL

$V_{\text{Solución}}$ = Es el volumen de solución total presente en el vial (25 mL)

Concentración final de fluoreno en los blancos sin suelo

$$C_F \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{y_F + 247\,425}{2 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{\text{Solución}}}$$

Donde:

C_F = Es la concentración de fluoreno después de las 72 hrs de contacto en mg/L

y_F = Es el área bajo la curva cromatográfica de los blancos al final

V_T = Es el volumen recuperado de las extracciones en mL

$V_{\text{Solución}}$ = Es el volumen de solución total presente en el vial (25 mL)

Es necesario corregir la concentración en el equilibrio (C_e) con las pérdidas por volatilización (C_v), la cual se obtiene como la diferencia de concentraciones de los blancos.

Fluoreno volatilizado C_v para la corrección

$$C_v \text{ (mg/L)} = C_F - C_o$$

La concentración en la solución una vez que se alcanza el equilibrio se calcula mediante la siguiente ecuación:

Expresión de concentración de fluoreno en solución

$$C_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left[\frac{y_e + 247\,425}{2 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{\text{Solución}}} \right] + C_v$$

Donde:

C_e = Es la concentración de fluoreno en solución en mg/L

y_e = Es el área bajo la curva cromatográfica de la solución

C_v = Es el fluoreno volatilizado en mg/L

Finalmente, la concentración de fluoreno en el suelo se calcula a partir de la siguiente expresión (Zhang, et. al. 2009):

Concentración de fluoreno adsorbido en el suelo

$$C_s \left(\frac{mg}{kg} \right) = (C_o - C_e) * \frac{V_{Solución}}{m_{Suelo}}$$

Donde:

m_{Suelo} = Es el suelo en gramos en el vial y que es de 10 g para el suelo de Omitlán

y de 20 g para el suelo de Tabasco

La **Tabla 5.9**, presenta las concentraciones promedio de fluoreno en solución (C_e) y de fluoreno adsorbido en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán (C_s); de acuerdo con el procedimiento, las pruebas se realizaron por duplicado y los resultados se presentan en el **Anexo 8.14**.

Tabla 5.9 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Omitlán

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medida C_o (mg/L)	Fluoreno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de fluoreno en solución C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
5	5.38	4.54	19	4.64 ± 0.000	1.85 ± 0.000
15	13.68	5.48	19	5.62 ± 0.000	20.14 ± 0.007
20	16.91	5.55	19	5.70 ± 0.007	28.00 ± 0.007
30	28.54	13.15	20	13.32 ± 0.014	38.06 ± 0.042

Se aprecia en la tabla anterior que la variación de los resultados de adsorción de los duplicados es baja. Como se describió en la **Sección 3.7** de los modelos de adsorción, la selección del modelo de isoterma más adecuado para la descripción de la adsorción se inicia aplicando los modelos de isotermas y evaluando los coeficientes de correlación “**R²**”, por lo que los valores de R² de los distintos modelos aplicados a los resultados de fluoreno en el suelo de Omitlán se presentan en la **Tabla 5.10**:

Tabla 5.10 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de fluoreno aplicados al suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Modelo/Coeficiente de correlación	Coefficiente de correlación del fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán
	R ²
Muestra 1	
Freundlich	0.3885
Lineal	0.7445
Langmuir	0.1990
Muestra 2	
Freundlich	0.3891
Lineal	0.7453
Langmuir	0.1990

Como se observa en la tabla anterior, ninguno de los modelos de isotermas se ajusta totalmente ya que no hay valores de R² superiores a 0.9, lo anterior se debe a que el fluoreno no se presenta de forma homogénea en los suelos bajo las condiciones de las pruebas (Disolución acuosa). La mayor parte de los artículos y trabajos experimentales donde se desarrollaron pruebas con HAP emplean solventes orgánicos (p.ej. Hexano, que es el solvente ideal de los HAP) (Amellal, *et. al.* 2001; Hwang y Cutright, 2002; Hwang y Cutright, 2003), sin embargo, el presente trabajo experimental desarrolló las pruebas en

condiciones que simulan las condiciones naturales de un derrame y se seleccionó el modelo cuyo coeficiente de relación R^2 fuera el mayor, de acuerdo con lo recomendado en la literatura (Voice y Weber, 1983) aún cuando no hay una completa correlación entre las variables.

Por lo tanto, el modelo lineal resultó el más adecuado para describir el fenómeno de adsorción de fluoreno en el suelo de Omitlán, la isoterma de los resultados promedio se presenta en la **Figura 5.4**:

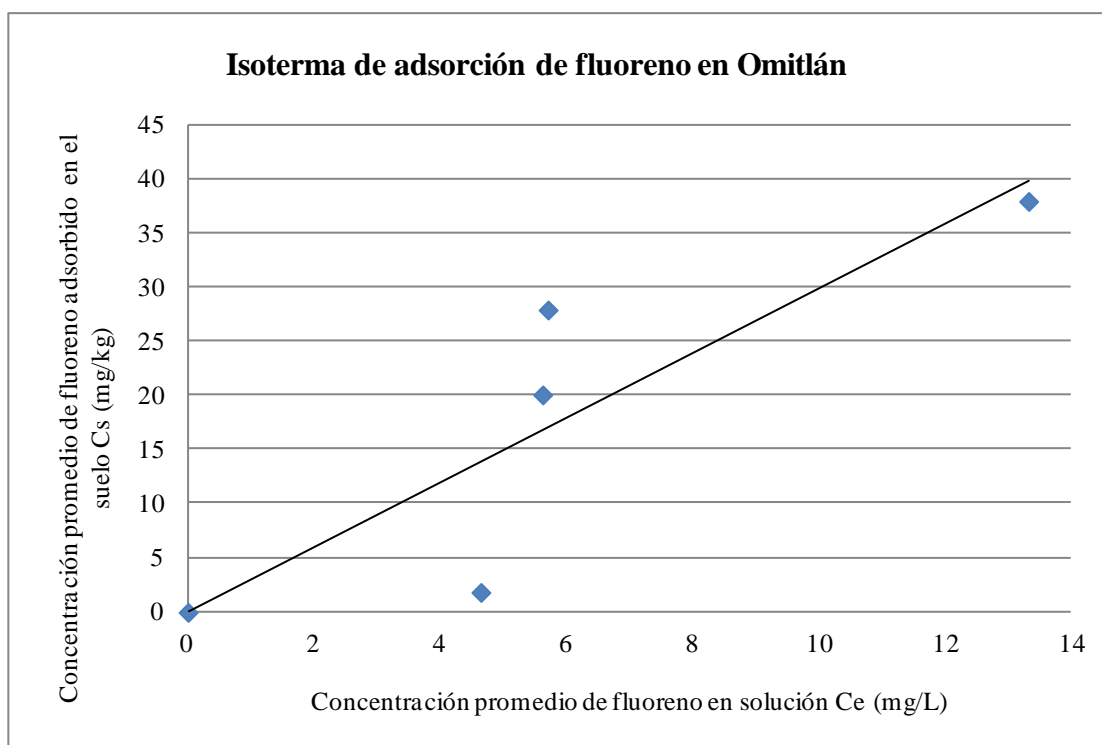


Figura 5.4. Isoterma lineal de adsorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Las ecuaciones de las isotermas de los duplicados **Anexo 8.14** para ambas muestras fueron:

$$\text{Muestra 1} \quad C_s = 2.994 C_e$$

$$\text{Muestra 2} \quad C_s = 3.005 C_e$$

Donde:

C_s = Es el fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán en mg/kg

C_e = Es la concentración de fluoreno en la solución en mg/L

Los valores de los coeficientes de distribución de las muestras 1 y 2 para el suelo de Omitlán contaminado con fluoreno fueron:

Muestra 1 $K_d = 2.994 \text{ L/kg}$

Muestra 2 $K_d = 3.005 \text{ L/kg}$

5.2.3 Pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Al repetir el procedimiento anterior a los resultados de las pruebas de adsorción del suelo de Tabasco, se integra la **Tabla 5.11**:

Tabla 5.11 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Tabasco

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{OT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medida C_o (mg/L)	Fluoreno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de fluoreno en solución C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
5	5.38	4.54	18	4.81 ± 0.007	0.70 ± 0.007
15	13.68	5.48	19	6.15 ± 0.049	9.41 ± 0.064
20	16.91	5.55	18	6.54 ± 0.127	12.96 ± 0.156
30	28.54	13.15	19	14.42 ± 0.071	17.64 ± 0.092

Nuevamente, en las pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco, la diferencia entre los resultados de ambas muestras es baja y

se presentan en la **Figura 5.5**, toda vez que los mayores valores de los coeficientes de correlación se obtienen al aplicar el modelo lineal de acuerdo con la **Tabla 5.12**:

Tabla 5.12 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de fluoreno aplicados al suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Modelo/Coeficiente de correlación	Coeficiente de correlación del fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco
	R ²
Muestra 1	
Freundlich	0.3274
Lineal	0.7613
Langmuir	0.2100
Muestra 2	
Freundlich	0.3347
Lineal	0.7822
Langmuir	0.2110

Para el suelo de Tabasco, la correlación entre las variables es mayor que para el suelo de Omitlán debido a que el fluoreno se solubiliza en el agua más que otros HAP como el pireno y tiende a adsorberse menos en la materia orgánica de los suelos por lo tanto, la adsorción de fluoreno en el suelo de Tabasco es ligeramente mayor. La adsorción de fluoreno se describe por el modelo lineal de la **Figura 5.5**, las isotermas lineales de ambas muestras se presentan en el **Anexo 8.15**.

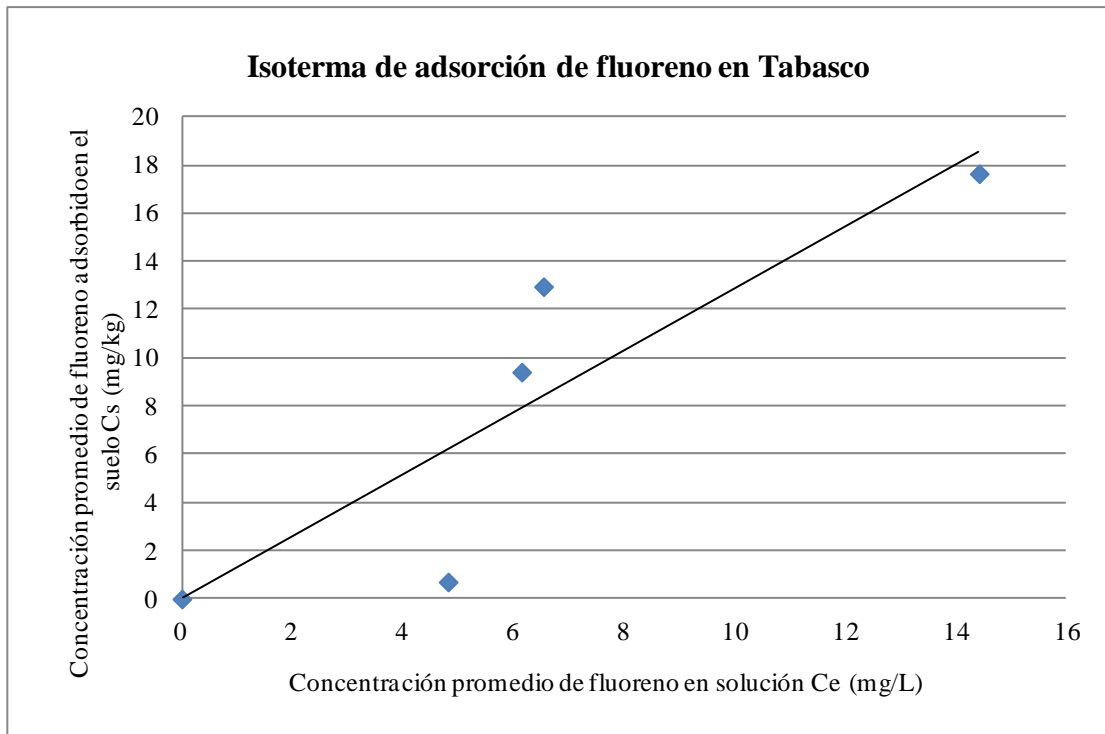


Figura 5.5 Isoterma lineal de adsorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Las ecuaciones de las isotermas de ambas muestras se leen de las isotermas del **Anexo 8.15**:

$$\text{Muestra 1} \quad C_s = 1.2775 C_e$$

$$\text{Muestra 2} \quad C_s = 1.2923 C_e$$

Donde:

C_s = Es el fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco en mg/kg

C_e = Es la concentración de fluoreno en solución en mg/L

Los coeficientes de distribución para el suelo de Tabasco que prueban la distribución entre las fases de fluoreno son:

$$\text{Muestra 1} \quad K_d = 1.2775 \text{ L/kg}$$

$$\text{Muestra 2} \quad K_d = 1.2923 \text{ L/kg}$$

5.2.4 Curva de calibración de pireno

Del mismo modo que se realizaron las pruebas de fluoreno, en la **sección 5.2.4** se presenta la curva de calibración del área bajo la curva cromatográfica de diluciones de pireno entre los 0 y 30 mg/L (**Tabla 5.13** de las diluciones del **Anexo 8.12**) a partir de la cual se interpolan los valores de las concentraciones de pireno en solución **Figura 5.6** y se obtiene la ecuación de la curva aplicable en los cálculos de concentración en solución de pireno “C”.

Tabla 5.13 Concentraciones promedio de los duplicados para la curva de calibración

Concentración de pireno (mg/L)	1	2	4	10	20	30
Área bajo la curva	1.74E+04	3.94E+06	1.13E+07	3.74E+07	8.04E+07	1.24E+08

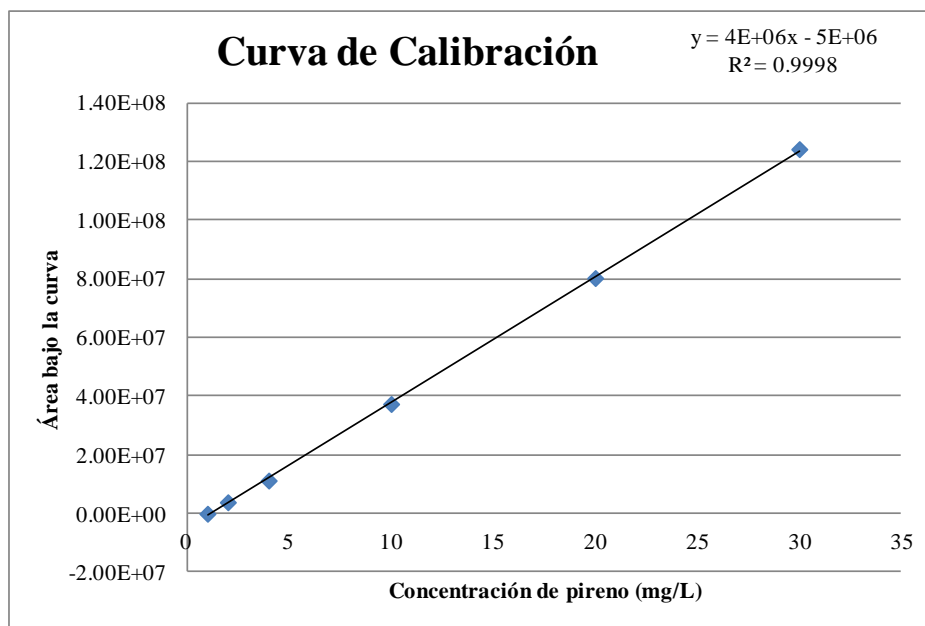


Figura 5.6 Curva de calibración de pireno

Expresión de concentración en solución

$$C \text{ (mg/L)} = \frac{y + 5 * 10^6}{4 * 10^6}$$

Donde:

C = Es la variable independiente que corresponde a la concentración de pireno en solución en mg/L

y = Es la variable dependiente que describe el área bajo la curva cromatográfica

La ordenada al origen corresponde a $5 * 10^6$

5.2.5 Prueba de adsorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Las concentraciones reales de pireno en solución al inicio y al final de los blancos C_o y C_F de las diluciones del **Anexo 8.16** así como en el equilibrio C_e son:

Concentración inicial de pireno en los blancos sin suelo

$$C_o \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{y_o + 5 * 10^6}{4 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{Solución}} \quad y$$

Donde:

C_o = Es la concentración inicial de pireno en mg/L

y_o = Es el área de la curva cromatográfica de los blancos al inicio

V_T = Es el volumen recuperado de las extracciones en mL

$V_{Solución}$ = Es el volumen de solución total presente en el vial (25 mL)

Concentración final de pireno en los blancos sin suelo

$$C_F \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{y_F + 5 * 10^6}{4 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{Solución}}$$

Donde:

C_F = Es la concentración de pireno después de las 72 hrs de contacto en mg/L

y_F = Es el área de la curva cromatográfica de los blancos al final

V_T = Es el volumen recuperado de las extracciones en mL

$V_{Solución}$ = Es el volumen de solución total presente en el vial (25 ml)

En la determinación de la concentración de pireno en solución C_e , se considera el pireno volatilizado durante las pruebas de adsorción C_v , que fue obtenido mediante la ecuación siguiente:

Pireno volatilizado

$$C_v (mg/L) = C_F - C_0$$

La concentración de pireno en el equilibrio se determina como se muestra a continuación:

Expresión de pireno en solución

$$C_e \left(\frac{mg}{L} \right) = \left[\frac{y_e + 5 * 10^6}{4 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{Solución}} \right] + C_v$$

Donde:

C_e = Es la concentración de pireno en solución en mg/L

y_e = Es el área de la curva cromatográfica de la solución

$C_v =$ Es el pireno volatilizado en mg/L

La concentración de pireno adsorbido en el suelo en el equilibrio es determinado mediante la expresión siguiente (Zhang, et. al. 2009):

Concentración de pireno adsorbido en el suelo

$$C_s \left(\frac{mg}{kg} \right) = (C_o - C_e) * \frac{V_{Solución}}{m_{Suelo}}$$

Donde:

$m_{Suelo} =$ Es el suelo en gramos en el vial (10 g de suelo de Omitlán y de 20 g de

suelo

de Tabasco)

Tabla 5.14 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Omitlán

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno real C_o (mg/L)	Pireno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de pireno en solución C_e (mg/L)	Concentración de pireno adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
5	5.38	0.92	13	1.66 ± 0.028	9.29 ± 0.064
15	10.21	0.65	13	1.50 ± 0.028	21.76 ± 0.078
20	19.05	4.41	17	5.53 ± 0.014	33.80 ± 0.042
30	27.57	7.08	19	8.26 ± 0.184	48.26 ± 0.460

La variación entre los valores de concentración de pireno en solución y los valores de pireno adsorbido, es baja, especialmente a menores concentraciones, los resultados de cada muestra se presentan en el **Anexo 8.16**. Del mismo modo en que se trataron los datos de adsorción de fluoreno y de acuerdo con los pasos planteados en la sección de los modelos de adsorción,

se han aplicado los modelos de adsorción a ambos suelos contaminados con pireno, para el suelo de Omitlán la **Tabla 5.15** de los valores de coeficientes de correlación R^2 se presenta a continuación:

Tabla 5.15 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de pireno aplicados al suelo de Omitlán

Modelo/Coeficiente de correlación	Coeficiente de correlación del pireno adsorbido en el suelo de Omitlán
	R^2
Muestra 1	
Freundlich	0.2760
Lineal	0.8865
Langmuir	0.1317
Muestra 2	
Freundlich	0.4940
Lineal	0.8895
Langmuir	0.1401

En las pruebas de pireno los valores de los coeficientes de correlación R^2 son más cercanos a 0.9 lo que indica una mayor correlación entre las variables, debido a que la solubilidad del pireno en el agua es menor que la del fluoreno y consecuentemente la adsorción en el suelo es mayor.

Por lo tanto, se observa que los valores mayores de R^2 se obtienen al aplicar el modelo lineal de adsorción al suelo de Omitlán y se elabora la siguiente isoterma:

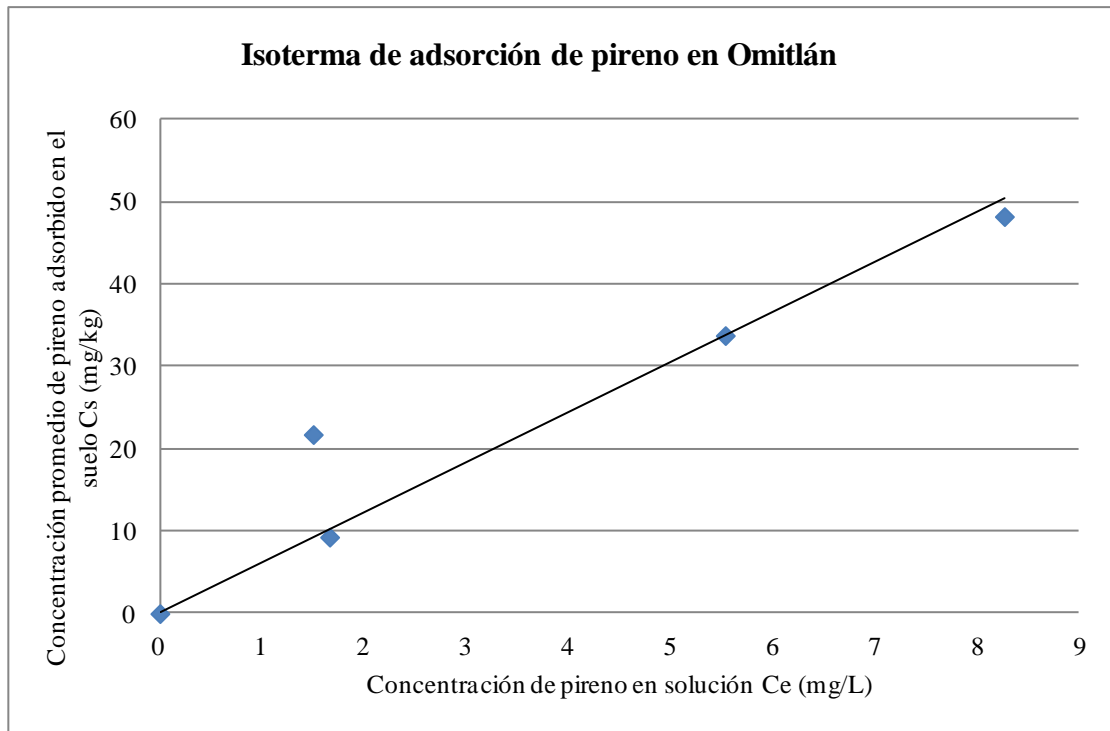


Figura 5.7 Isoterma lineal de adsorción de pireno en suelo de con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Las ecuaciones de las isotermas de los duplicados presentados en el **Anexo 8.16** son:

$$\text{Muestra 1} \quad C_s = 6.0113 C_e$$

$$\text{Muestra 2} \quad C_s = 6.1973 C_e$$

Donde:

C_s = El pireno adsorbido en el suelo de Omitlán se expresa en mg/kg

C_e = Es la concentración de pireno en solución en mg/L

La distribución entre las fases de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica, se representa por los valores de los coeficientes de distribución, que para las pruebas por duplicado son:

$$\text{Muestra 1} \quad K_d = 6.0113 \text{ L/kg}$$

Muestra 2 $K_d = 6.1973 \text{ L/kg}$

5.2.6 Pruebas de adsorción de pireno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Los resultados de la adsorción de pireno en el suelo de Tabasco se aprecian en la **Tabla 5.16**:

Tabla 5.16 Valores promedio de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Tabasco

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno real C_o (mg/L)	Pireno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de pireno en solución C_e (mg/L)	Concentración de pireno adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
5	5.38	0.92	13	1.66 ± 0.035	4.65 ± 0.042
15	10.21	0.65	13	1.42 ± 0.000	10.98 ± 0.000
20	19.05	4.41	18	5.46 ± 0.120	16.98 ± 0.148
30	27.57	7.08	18	8.17 ± 0.035	24.24 ± 0.049

La variación entre los valores de concentración de pireno en solución y entre los valores de pireno adsorbido en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco es baja, aunque la variación no es constante, los resultados reales se presentan en el **Anexo 8.17**.

La **Tabla 5.17** de valores de R^2 obtenidos en la aplicación de los modelos de adsorción de pireno en el suelo de Tabasco es:

Tabla 5.17 Coeficientes de correlación para los modelos de adsorción de pireno aplicados al suelo de Tabasco

Modelo/Coeficiente de correlación	Coeficiente de correlación del pireno adsorbido en el suelo de Tabasco
	R ²
Muestra 1	
Freundlich	0.4580
Lineal	0.8805
Langmuir	0.1054
Muestra 2	
Freundlich	0.4890
Lineal	0.8784
Langmuir	0.1657

En la adsorción de pireno en el suelo de Tabasco, se observa que la correlación entre las variables es muy similar para ambos suelos, por lo que el efecto del suelo es menor que el efecto del contaminante en la adsorción, la aplicación del modelo lineal es como sigue:

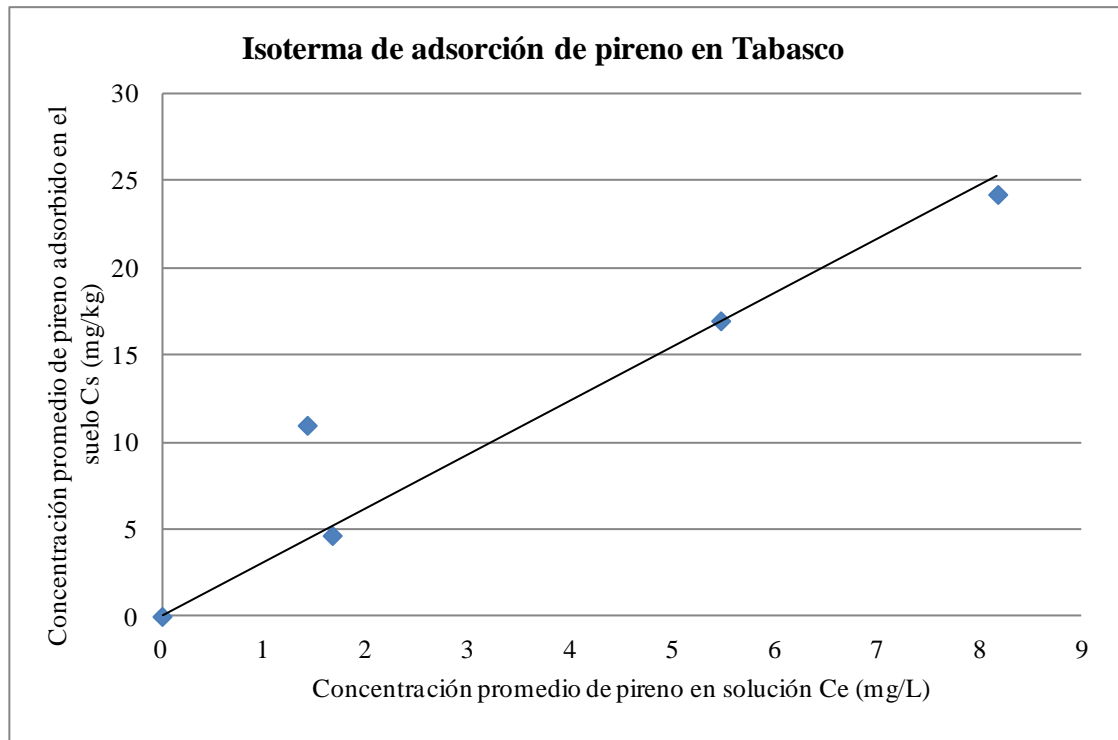


Figura 5.8 Isoterma lineal de adsorción de pireno en suelo de con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Las ecuaciones de las isotermas de las muestras 1 y 2 del suelo de Tabasco (**Anexo 8.17**) contaminado con pireno son:

$$\text{Muestra 1} \quad C_s = 3.1078 C_e$$

$$\text{Muestra 2} \quad C_s = 3.0873 C_e$$

Donde:

C_s = Es el pireno adsorbido en el suelo de Tabasco en mg/kg

C_e = Es la concentración de pireno en solución en mg/L

La distribución del pireno entre la fase acuosa y el suelo de las muestras 1 y 2 del suelo de Tabasco son:

$$\text{Muestra 1} \quad K_d = 3.1078 \text{ L/kg}$$

Muestra 2 $K_d = 3.0873 \text{ L/kg}$

El siguiente cuadro muestra los valores de los coeficientes de distribución obtenidos mediante las pruebas de adsorción de dos suelos con diferente contenido de materia orgánica y dos HAP:

Tabla 5.18 Cuadro comparativo de K_d para ambos suelos y ambos compuestos

HAP/Suelo	Omitlán	Tabasco
	K_d (L/kg)	K_d (L/kg)
Fluoreno	2.9940	1.2775
	3.0005	1.2923
Pireno	6.0113	3.1078
	6.1973	3.0873

Se probaron los tres modelos de isotermas para representar los resultados de adsorción y dado que los valores de los coeficientes de regresión R^2 del modelo lineal fueron mayores, se seleccionó el modelo de isoterma lineal para obtener los coeficientes de adsorción K_d (L/kg) y así comparar la adsorción de fluoreno y pireno en los suelos con alto y bajo contenido de materia orgánica de Omitlán y Tabasco respectivamente. Los valores de K_d son comparables con los obtenidos por (Zhou W. y Zhu L, 2005) y por (Walter, et.al. 2000).

En la **Tabla 5.18** se observa que tanto el fluoreno como el pireno, se adsorben más en el suelo con mayor contenido de materia orgánica (suelo de Omitlán) que en el suelo con menor contenido de materia orgánica (suelo de Tabasco) y que lo hacen en una proporción del doble.

Al comparar el comportamiento de los HAP de la misma tabla, se debe considerar que el coeficiente de distribución carbono orgánico agua (K_{oc}) define la distribución del compuesto entre la fase orgánica y la fase acuosa; el valor del pireno es de 45 708.82, mientras que para el fluoreno es de 5 011.87 (**Anexo 8.22**), por lo cual se explica que el pireno se adsorba aproximadamente más que el fluoreno en ambos suelos, tal como se observa en la **Tabla 5.18**.

5.3 Constante de distribución teórica

Ya que la adsorción de ambos compuestos orgánicos puede ser descrita por el modelo lineal, es posible obtener un valor de la constante de distribución calculada K_d mediante la ecuación siguiente, la cual considera que la adsorción del compuesto orgánico ocurre directamente proporcional a la fracción de carbono orgánico de suelo f_{oc} .

Constante de distribución calculada

$$K_d = K_{oc} * f_{oc}$$

Donde:

K_{oc} = Puede ser el valor teórico reportado en la literatura (**Anexo 8.22**) ó bien puede obtenerse mediante la ecuación de **Chiou, et. al. 1998**:

Constante de adsorción de carbono orgánico

$$\log K_{oc} = 0.98 \log K_{ow} - 0.32$$

Donde:

K_{ow} = Representa la distribución del compuesto entre la fase de octanol y la fase de agua (**Anexo 8.22**)

5.3.1 Constante de distribución teórica de fluoreno

Para el caso del fluoreno, el valor reportado en la literatura para $\log K_{ow} = 4.18$ y así el valor calculado de $\log K_{oc}$ puede obtenerse mediante la ecuación siguiente:

Expresión de Chiou, et. al. 1998 para la constante de adsorción de carbono orgánico

$$\log K_{oc} \text{ calculado} = 0.98 (4.18) - 0.32 = 3.78$$

Mientras que el valor reportado en la literatura ó valor teórico de $\log K_{oc} = 3.70$.

El valor de $K_{oc} = 5\ 011.872$ del fluoreno y $f_{oc} = 0.1314$ del suelo con alto contenido de materia orgánica son sustituidos en la expresión de la K_d calculada:

Constante de distribución calculada para el suelo con alto contenido de materia orgánica con fluoreno

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} = 5\ 011.872 * 0.1314 = 658.560 \text{ L/kg}$$

Los valores obtenidos de la constante de distribución K_d mediante las pruebas de adsorción son de 2.9940 L / kg y 3.005 L / kg para las muestras 1 y 2 respectivamente.

Para el suelo de Tabasco se repite el procedimiento, considerando el mismo valor de K_{oc} correspondiente al fluoreno que se obtuvo anteriormente y empleando el valor de $f_{oc} = 0.0035$ del suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco.

Constante de distribución calculada para el suelo con bajo contenido de materia orgánica con fluoreno

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} = 5\ 011.872 * 0.0035 = 17.541 \text{ L/kg}$$

Los valores obtenidos de las constantes de distribución K_d mediante las pruebas de adsorción son de 1.2775 L/kg y 1.2923 L / kg para las muestras 1 y 2 respectivamente.

5.3.2 Constante de distribución teórica de pireno

Para la obtención de la constante de distribución calculada K_d del pireno se aplica nuevamente la ecuación de **Chiou, et. al. 1998** y a partir del valor de K_{oc} obtenida a partir de la K_{ow} que corresponde al compuesto. El valor reportado en la literatura para $\log K_{ow} = 4.88$ y el valor calculado de $\log K_{oc}$ es:

Expresión de Chiou, et. al. 1998 para la constante de adsorción de carbono orgánico

$$\log K_{oc} = 0.98 \log K_{ow} - 0.32$$

$$\log K_{oc} \text{ calculado} = 0.98 (4.88) - 0.32 = 4.46$$

Mientras que el valor reportado en la literatura ó valor teórico de $\log K_{oc} = 4.66$.

El valor calculado de $K_{oc} = 28\ 840.315$ y el valor del suelo de con alto contenido de materia orgánica $f_{oc} = 0.1314$ son sustituidos en la expresión de la K_d calculada del suelo de Omitlán:

Constante de distribución calculada para el suelo de alto contenido de materia orgánica con pireno

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} = 28\ 840.315 * 0.1314 = 3\ 789.617 \text{ L/kg}$$

Los valores obtenidos para las constantes de distribución K_d mediante las pruebas de adsorción son de 6.0113 L / kg y 6.1973 L/kg.

En el suelo de Tabasco se repite el procedimiento sustituyendo el mismo valor de $K_{oc} = 28\ 840.315$ del compuesto y el valor de $f_{oc} = 0.0035$ para el suelo

Constante de distribución calculada para el suelo de bajo contenido de materia orgánica con pireno

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} = 28\ 840.315 * 0.0035 = 100.941\ L/kg$$

Los valores de las constantes de distribución K_d obtenidos mediante las pruebas de adsorción son de 3.1078 L/kg y 3.0873 L / kg.

La **Tabla 5.19** presenta los valores de la constante de distribución teórica obtenida al considerar que la adsorción del compuesto orgánico ocurre de manera proporcional a la fracción de carbono orgánico de los suelos

Tabla 5.19 Cuadro comparativo de coeficientes de distribución teórica de fluoreno y pireno en suelos con diferente contenido de materia orgánica

HAP/Suelo	Omitlán	Tabasco
	K_d (L/kg)	K_d (L/kg)
Fluoreno	658.560	17.541
Pireno	3 789.617	100.941

En la tabla comparativa de los coeficientes de distribución teóricos, se observa que de acuerdo a la influencia del contenido de carbono orgánico en los suelos, teóricamente el pireno se debe adsorber más en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán que en el suelo con menor contenido de materia orgánica de Tabasco. Se observa también que en teoría, el suelo de Omitlán (mayor contenido de materia orgánica) adsorberá más a los HAP que el suelo de Tabasco (menor contenido de materia orgánica). De acuerdo a los

resultados comparados en la **Tabla 5.18** de la sección anterior de las pruebas de adsorción, la tendencia sugerida por la teoría, se cumple.

5.4 Coeficiente de retardo

En casos en los que la distribución del contaminante puede describirse mediante el coeficiente de distribución, el coeficiente de retardo (R) se define por la ecuación siguiente (Freeze y Cherry, 1979):

Coeficiente de retardo

$$R = 1 + \frac{\rho_a}{n} K_d$$

5.4.1 Coeficiente de retardo fluoreno

La densidad aparente ρ_a para el suelo cuyo contenido de materia orgánica es alto, es $\rho_a = 0.7700 \text{ g/cm}^3$, el valor de la porosidad $n = 0.6652$ y los valores obtenidos de la constante de distribución K_d son:

$$\text{Muestra 1} \quad K_d = 2.994 \text{ L/kg}$$

$$\text{Muestra 2} \quad K_d = 3.005 \text{ L/kg}$$

Al sustituir los valores de K_d , los coeficientes de retardo para fluoreno en el suelo de Omitlán son los siguientes:

$$\text{Muestra 1} \quad R = 1 + \frac{0.7700}{0.6652} 2.994 = 4.4657$$

$$\text{Muestra 2} \quad R = 1 + \frac{0.7700}{0.6652} 3.005 = 4.4784$$

Para el suelo de Tabasco, los valores que serán sustituidos son $\rho_a = 1.2800 \text{ g/cm}^3$, la porosidad $n = 0.4980$ y los valores de la constante de distribución son:

$$\mathbf{Muestra\ 1} \quad \mathbf{K_d = 1.2775\ L/kg}$$

$$\mathbf{Muestra\ 2} \quad \mathbf{K_d = 1.2923\ L/kg}$$

Finalmente al sustituir los valores de distribución de pireno entre las fases (K_d), los coeficientes de retardo para fluoreno en el suelo de Tabasco son los siguientes:

$$\mathbf{Muestra\ 1} \quad \mathbf{R = 1 + \frac{1.2800}{0.4980} 1.2775 = 4.2835}$$

$$\mathbf{Muestra\ 2} \quad \mathbf{R = 1 + \frac{1.2800}{0.4980} 1.2923 = 4.3216}$$

5.4.2 Coeficiente de retardo pireno

Los valores del *coeficiente de retardo*, para el pireno en el suelo de Omitlán (suelo con alto contenido de materia orgánica) considerando la densidad aparente $\rho_a = 0.7700 \text{ g/cm}^3$, la porosidad $n = 0.6652$ y los valores siguientes de la constante de distribución K_d son:

$$\text{Muestra 1} \quad K_d = 6.0113 \text{ L/kg}$$

$$\text{Muestra 2} \quad K_d = 6.1973 \text{ L/kg}$$

Al sustituir los valores de K_d , los coeficientes de retardo para pireno en el suelo de Omitlán son los siguientes:

$$\text{Muestra 1} \quad R = 1 + \frac{0.7700}{0.6652} 6.0113 = 7.9584$$

$$\text{Muestra 2} \quad R = 1 + \frac{0.7700}{0.6652} 6.1973 = 8.1737$$

Para el suelo de Tabasco, los valores son $\rho_a = 1.2800 \text{ g/cm}^3$, $n = 0.4980$ y de la constante de distribución son:

$$\text{Muestra 1} \quad K_d = 3.1078 \text{ L/kg}$$

$$\text{Muestra 2} \quad K_d = 3.0873 \text{ L/kg}$$

Nuevamente al sustituir los valores de K_d , los coeficientes de retardo para pireno en el suelo de Tabasco son los siguientes:

$$\text{Muestra 1} \quad R = 1 + \frac{1.2800}{0.4980} 3.1078 = 8.9879$$

$$\text{Muestra 2} \quad R = 1 + \frac{1.2800}{0.4980} 3.0873 = 8.9352$$

La **Tabla 5.20**, reúne los resultados de los coeficientes de retardo de ambos suelos contaminados con fluoreno y pireno

Tabla 5.20 Cuadro comparativo de R para ambos suelos y ambos compuestos

HAP/Suelo	Omitlán	Tabasco
	Coefficiente de retardo R (Adimensional)	Coefficiente de retardo R (Adimensional)
Fluoreno	4.4657	4.2835
	4.4784	4.3216
Pireno	7.9584	8.9879
	8.1737	8.9352

Esta **Tabla 5.20** confirma que hay una retención de ambos HAP en ambos suelos. Debido a que el coeficiente de retardo es directamente proporcional a la densidad aparente del suelo, y debido a que la densidad aparente del suelo de Omitlán es de la mitad de la densidad del suelo de Tabasco, se esperaría que los valores de R de la **Tabla 5.20** siguieran esa tendencia; por el contrario, los resultados demuestran que el retardo de los HAP en el suelo se ve influenciado en mayor medida por el contaminante mismo que por el contenido de materia orgánica en el suelo.

5.5 Pruebas de desorción

5.5.1 Pruebas de desorción de fluoreno

Una vez que se reemplazó la solución de fluoreno con 25 ml de CH₂Cl₂, se determinó la concentración de fluoreno desorbido por el diclorometano (C_e) y se calculó el fluoreno que permaneció adsorbido en el suelo (C_s).

Concentración de fluoreno en diclorometano

$$C_e \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{y + 247\,425}{2 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{Solución}}$$

Donde:

C_e = Es la concentración de fluoreno desorbido por el diclorometano empleado para

el lavado por 48 horas expresado en mg/L

V_T

= Es el volumen de diclorometano recuperado después del tiempo de lavado en ml

V_{Solución} = Es el volumen inicial de diclorometano colocado en el vial (25 ml)

Expresión de la concentración de fluoreno que permanece adsorbido en el suelo, una vez transcurrido el tiempo de lavado con diclorometano

$$C_s \left(\frac{mg}{kg} \right) = (C_o - C_e) * \frac{V_{Solución}}{m_{Suelo}}$$

Donde:

C_o = Es la concentración inicial de fluoreno en (mg/L), la cual se obtuvo de las

pruebas de adsorción

m_{suelo}

= Es el suelo en el vial (10 g de suelo de Omitlán y 20 g de suelo de Tabasco)

$V_{Solución}$ = Es el volumen inicial de diclorometano colocado en el vial (25 ml)

En el suelo de Omitlán, la concentración promedio de fluoreno adsorbido en el suelo después de lavarse con diclorometano son:

Tabla 5.21 Concentración promedio de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medido C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de fluoreno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno que permanece adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
5	5.38	18	1.78 ± 0.085	8.99 ± 0.212
15	13.68	21	7.86 ± 0.120	14.52 ± 0.304
20	16.91	20	6.29 ± 0.255	26.53 ± 0.629
30	28.54	22	15.13 ± 0.099	33.52 ± 0.262

Como se observa en la **Tabla 5.21**, se presenta variación entre los resultados de fluoreno adsorbido en las muestras 1 y 2 en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán, debido a que el contacto del suelo con el diclorometano no era homogéneo por la formación de agregados de suelo húmedo, los resultados de las muestras 1 y 2 se presentan en el **Anexo 8.18**.

A continuación, se presenta gráficamente el resultado promedio del fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán después de las primeras 72 hrs de contacto entre la solución acuosa de fluoreno y el suelo, así como los resultados de fluoreno adsorbido después de las 48 hrs de

contacto con diclorometano. Se señalan con flechas únicamente las diferencias de concentración que sugieren desorción.

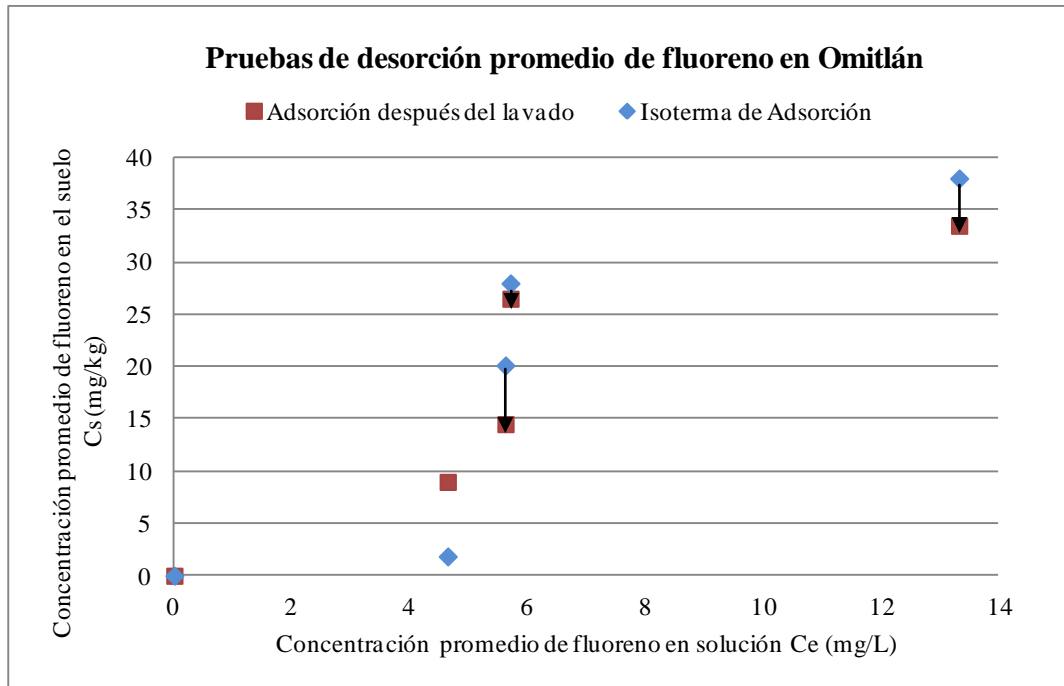


Figura 5.9 Fluoreno promedio adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano

En la **Figura 5.9**, se aprecia que el suelo de Omitlán desorbe al fluoreno, principalmente en las concentraciones mayores, se observa también que la desorción en los puntos de máxima concentración no es uniforme ya que al realizar la agitación para los lavados se presentó la formación de agregados de suelo que impidieron el contacto con el diclorometano, ocasionado a su vez por la hidrofobicidad del diclorometano y el nivel de humedad del suelo, los resultados de las muestras 1 y 2 se presentan en el **Anexo 8.18**.

Para el suelo de Tabasco, se determinó también la concentración de fluoreno promedio adsorbido en el suelo una vez que éste se lavó con diclorometano del mismo modo que el suelo de Omitlán:

Tabla 5.22 Concentración promedio de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medido C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de fluoreno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno que permanece adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
5	5.38	20	3.50 ± 0.092	2.34 ± 0.113
15	13.68	18	12.05 ± 0.735	2.03 ± 0.919
20	16.91	19	13.81 ± 0.134	3.86 ± 0.163
30	28.54	20	22.54 ± 0.304	7.49 ± 0.375

En la **Tabla 5.22**, se aprecia nuevamente la existencia de variación entre las concentraciones de fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco, lo cual se atribuye nuevamente a que el contacto del diclorometano con el suelo no es uniforme debido a las condiciones de humedad de este.

A continuación, se presentan gráficamente los resultados del fluoreno promedio adsorbido en el suelo de Tabasco después de las primeras 72 hrs de contacto entre la solución acuosa de fluoreno y el suelo, así como los resultados de fluoreno adsorbido después de las 48 hrs de contacto con diclorometano. Se señalan con flechas únicamente las diferencias de concentración que sugieren desorción.

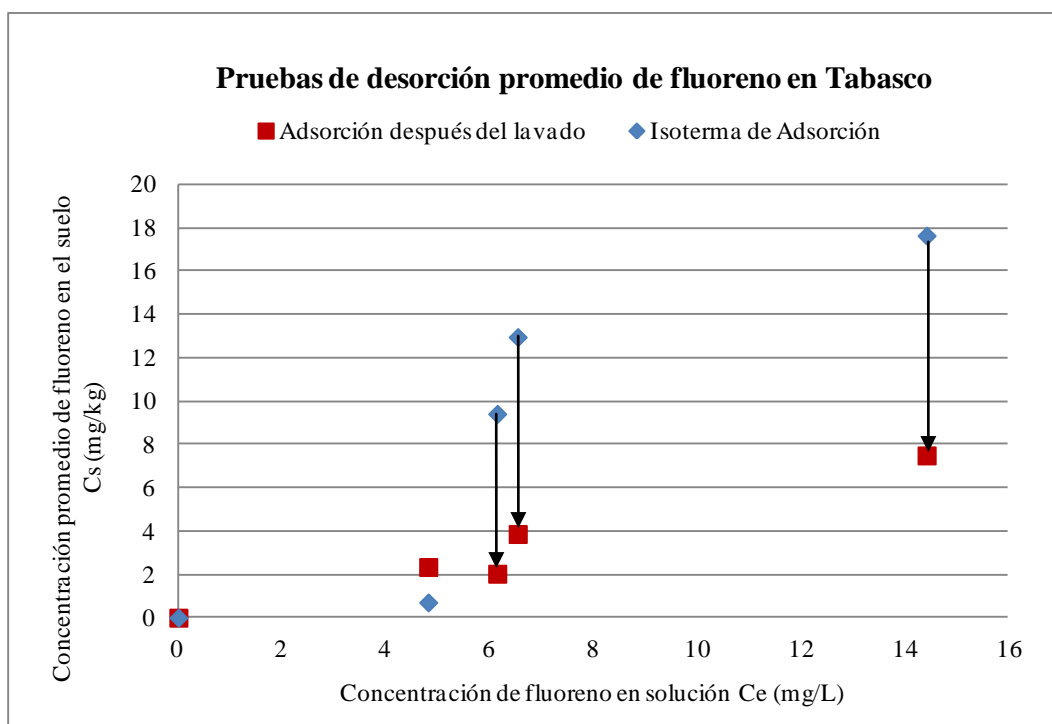


Figura 5.10 Fluoreno promedio adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano

En la **Figura 5.10**, se observa la presencia de desorción en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco únicamente en las concentraciones más elevadas (concentración inicial de fluoreno de 13.68, 16.91 y 28.54 mg/L) y que la desorción se presenta uniformemente. Los resultados de las muestras 1 y 2 se presentan en el **Anexo 8.19**.

Al comparar la desorción del fluoreno entre ambos suelos con diferente contenido de materia orgánica, el fluoreno se desorbe de ambos suelos, especialmente en las concentraciones más elevadas, sin embargo la desorción más significativa y uniforme se presentó en el suelo de Tabasco y la diferencia se atribuye a la hidrofobicidad del diclorometano que no permitió el contacto con los suelos, en especial el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán, el cual por su alta porosidad y contenido de materia orgánica retiene mayor humedad.

5.5.2 Pruebas de desorción de pireno

Del mismo modo, se reemplazó la solución de pireno con 25 ml de CH₂Cl₂ y se determinó la concentración de pireno desorbido por el diclorometano (C_e) para conocer el pireno que permaneció en el suelo (C_s).

Concentración de pireno en diclorometano

$$C_e \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{y + 5 * 10^6}{4 * 10^6} * \frac{V_T}{V_{Solución}}$$

Donde:

C_e = Es la concentración de pireno desorbido por el diclorometano empleado para el lavado por 48 horas expresado en mg/L

V_T

= Es el volumen de diclorometano recuperado después del tiempo de lavado en ml

V_{Solución} = Es el volumen inicial de diclorometano colocado en el vial (25 ml)

Expresión de la concentración de pireno que permanece adsorbido en el suelo, una vez transcurrido el tiempo de lavado con diclorometano

$$C_s \left(\frac{mg}{kg} \right) = (C_o - C_e) * \frac{V_{Solución}}{m_{Suelo}}$$

Donde:

C_o = Es la concentración inicial de pireno en (mg/L) , la cual se obtuvo de las pruebas de adsorción

m_{suelo}

= Es el suelo en el vial (10 g de suelo de Omitlán y 20 g de suelo de Tabasco)

$V_{\text{Solución}}$ = Es el volumen inicial de diclorometano colocado en el vial (25 ml)

En el suelo de Omitlán, la concentración promedio de pireno adsorbido en el suelo después de lavarse con diclorometano es:

Tabla 5.23 Concentración promedio de pireno en la prueba de desorción en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno medido C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de pireno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de pireno que permanece adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
5	5.38	17	1.86 ± 0.049	8.79 ± 0.113
15	10.21	15	1.04 ± 0.071	22.91 ± 0.184
20	19.05	21	9.07 ± 3.394	24.95 ± 8.492
30	27.57	21	2.48 ± 0.127	62.75 ± 0.368

Para las muestras de desorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán se muestra en la **Tabla 5.23** de los valores promedio, que existe una alta diferencia entre las muestras de los puntos de mayor concentración, especialmente en la concentración de 19.05 mg/L, nuevamente, se puede atribuir la baja reproducibilidad de los datos a que el diclorometano no tiene contacto uniforme con todo el suelo, el cual como consecuencia de su alto contenido de materia orgánica y porosidad retiene bastante humedad (los resultados de las muestras 1 y 2 se presentan en el **Anexo 8.20**).

La comparación gráfica entre las pruebas de desorción de pireno adsorbido por el suelo de Omitlán después de las primeras 72 hrs de contacto entre la solución acuosa de pireno y el suelo, así como los resultados de pireno adsorbido después de las 48 hrs de contacto con

diclorometano se presenta a continuación en la **Figura 5.11**. Mediante flechas son señaladas las diferencias de concentración que sugieren desorción.

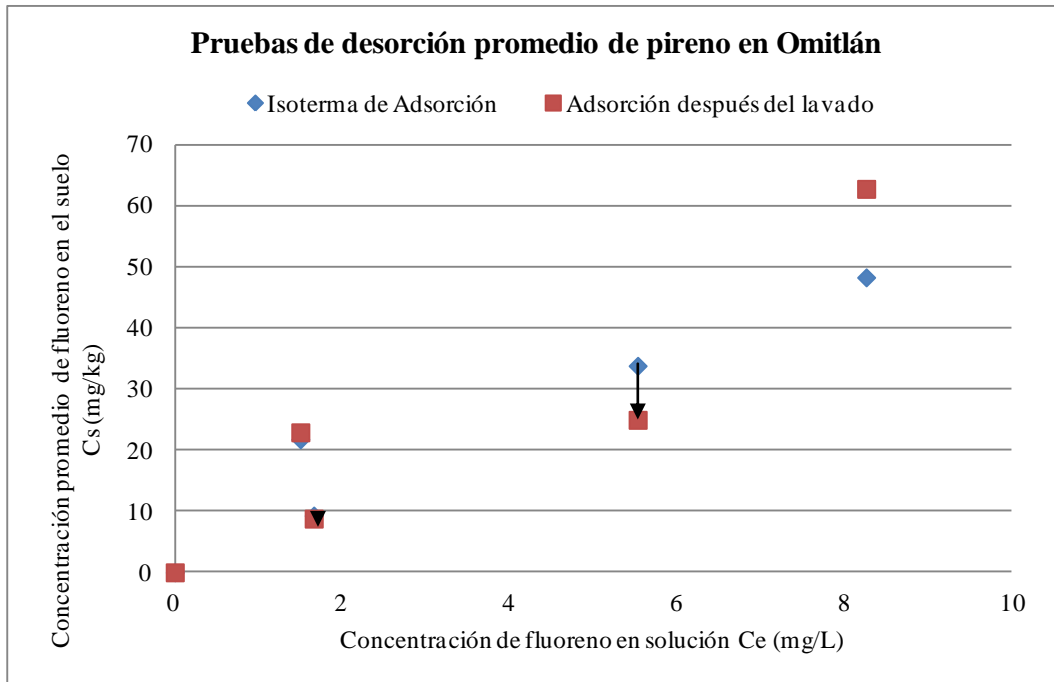


Figura 5.11 Pireno promedio adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano

En la **Figura 5.11** anterior, se observa que la adsorción no es uniforme y para las pruebas realizadas sólo se presenta en la concentración de 19.05 mg/L (cuyos duplicados fueron menos significativos), ya que su valor de desviación estándar es muy elevado. Por lo tanto el resultado no es representativo para concluir sobre la presencia de desorción del pireno en el suelo de Omitlán.

Las concentraciones de pireno adsorbido en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco después de ser lavado con diclorometano se presentan a continuación:

Tabla 5.24 Concentración promedio de pireno en la prueba de desorción en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno medido C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de pireno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de pireno que permanece adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
5	5.38	20	3.56 ± 0.297	2.27 ± 0.375
15	10.21	15	8.26 ± 0.078	2.42 ± 0.092
20	19.05	19	2.71 ± 0.410	20.43 ± 0.506
30	27.57	18	5.32 ± 4.674	27.80 ± 5.841

En la **Tabla 5.24** anterior se observa que la desorción no fue uniforme y nuevamente hay baja reproducibilidad de algunas concentraciones (debido al elevado valor de la desviación estándar de la concentración de 27.57 mg/L de pireno). Los resultados de desorción de las muestras 1 y 2 se presentan en el **Anexo 8.21**.

Se presenta la comparación gráfica de los resultados del pireno adsorbido en promedio por el suelo de Tabasco después de las primeras 72 hrs de contacto entre la solución acuosa de pireno y el suelo, y los resultados de pireno en promedio adsorbido después de las 48 hrs de contacto con diclorometano (los resultados individuales se presentan en el **Anexo 8.21**). Mediante flechas son señaladas las diferencias de concentración que sugieren desorción.

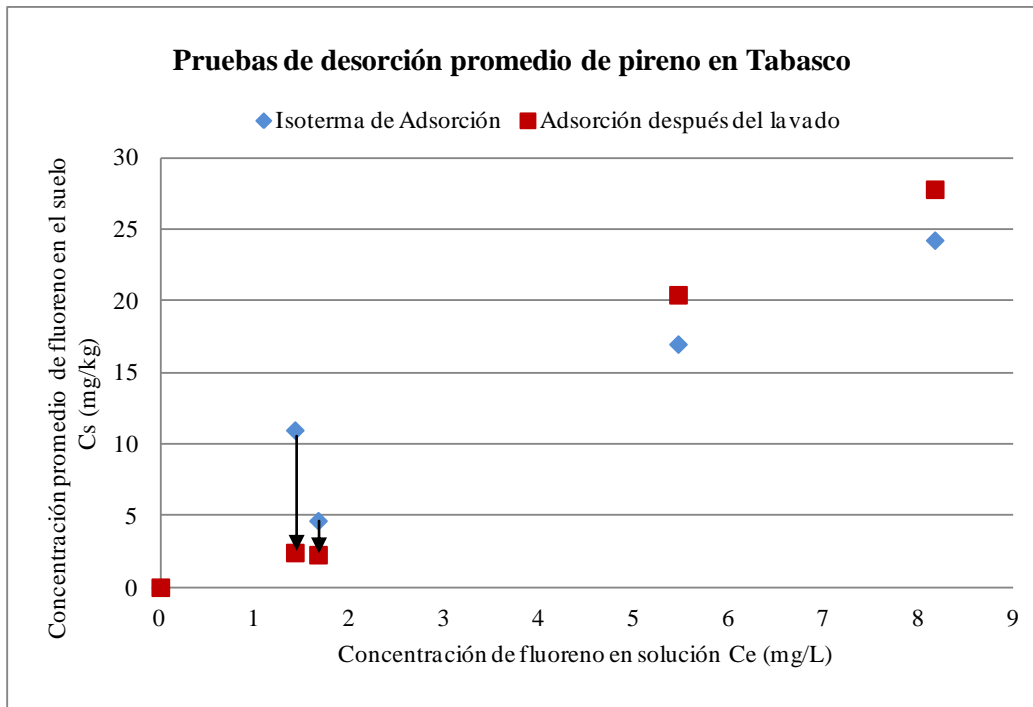


Figura 5.12 Pireno promedio adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano

La **Figura 5.12** muestra la presencia de desorción únicamente en las concentraciones más bajas de pireno, nuevamente se aprecia que la desorción no es uniforme.

En las pruebas de desorción de pireno, se observa que como consecuencia del coeficiente de distribución entre el carbono orgánico y agua del pireno (K_{oc} 45 708.82) del pireno, este compuesto se desorbe menos que el fluoreno (K_{oc} 5 011.87) en ambos suelos (**Bocanegra, et. al. 2011**).

Además se observó que el fluoreno y el pireno se desorbieron más del suelo con menor contenido de materia orgánica de Tabasco, que del suelo con mayor contenido de materia orgánica de Omitlán, con lo cual se prueba que no hay efecto adsorbente de los minerales arcillosos del suelo con bajo contenido de materia orgánica.

5.6 Análisis estadístico

El análisis estadístico de este diseño 2^k , se llevó a cabo mediante el programa estadístico Minitab Versión 16.1. Aplicando la función Stat> DOE> Factorial> Create Factorial Design, el programa creó el diseño de experimentos factorial, se seleccionaron 2 factores, 2 niveles (ambos discretos) y 2 réplicas (**Tabla 5.25**), de manera que probó 4 escenarios.

Se probaron las hipótesis para determinar la significancia de los efectos principales y sus interacciones con un nivel de confianza ($\alpha= 95\%$), en estas pruebas la variable de salida es el coeficiente de distribución y como se mencionó en la **sección 3.7**, es el concepto que facilita la descripción cuantitativa de la distribución de los químicos lipofílicos entre la fase acuosa y un suelo.

La tabla de los factores, es como sigue:

Tabla 5.25 Factores para análisis estadístico

Factor	Tipo	Número de niveles	Valores
HAP (A)	Discreto	2	Fluoreno
			Pireno
Contenido de M.O. (B)	Discreto	2	Alto
			Bajo

Para probar la significancia de los efectos y la existencia de la interacción, se prueban las siguientes hipótesis nulas H_0 y alternativas H_a y se analiza la **Tabla 5.25**

- H_{01} : El contaminante no tiene relación con K_d
- H_{a1} : El contaminante tiene relación con K_d
- H_{02} : El suelo no tiene relación con K_d
- H_{a2} : El suelo tiene relación con K_d

- H_{03} : No existe relación entre el contaminante y el suelo
- H_{a3} : Si existe relación entre el contaminante y el suelo

Los valores que son introducidos en el programa y que serán interpretados estadísticamente son los siguientes:

Tabla 5.26 Valores de variable de respuesta K_d

		A= HAP	
		Fluoreno	Pireno
B= Contenido de M.O.	Alto	2.994	6.0113
		3.005	6.1973
	Bajo	1.2775	3.1078
		1.2923	3.0873

Tabla 5.27 Tabla de efectos estimados y coeficientes de K_d

Término	Efecto	Coefficiente	Coefficiente de error estándar	t-student	Pval
Constante		3.371	0.2344	143.82	0.000
HAP	2.46	1.23	0.2344	52.48	0.000
Contenido de M.O.	-2.359	-1.28	0.2344	-50.33	0.000
HAP*Contenido de M.O.	-0.647	-0.324	0.2344	-13.81	0.000

$$R^2 = 99.93\% \quad R_{Ajustada}^2 = 99.87\%$$

Se observa que los valores de P_{val} menores a 0.05 no sustentan las hipótesis nulas H_0 y se aceptan todas las hipótesis alternativas H_a que sugieren que el contaminante y el suelo tienen relación con la variable de salida K_d y que existe la interacción entre sí.

Los valores de la t-student demuestran que el efecto que más contribuye con el valor de K_d es el contaminante, con un valor de t-student= 52.48. Mientras que el efecto que contribuye en una menor medida con el valor de K_d es el suelo.

Los factores empleados en el experimento, arrojan un R^2 ajustado por arriba del 90%, por lo que los datos explican completamente el experimento.

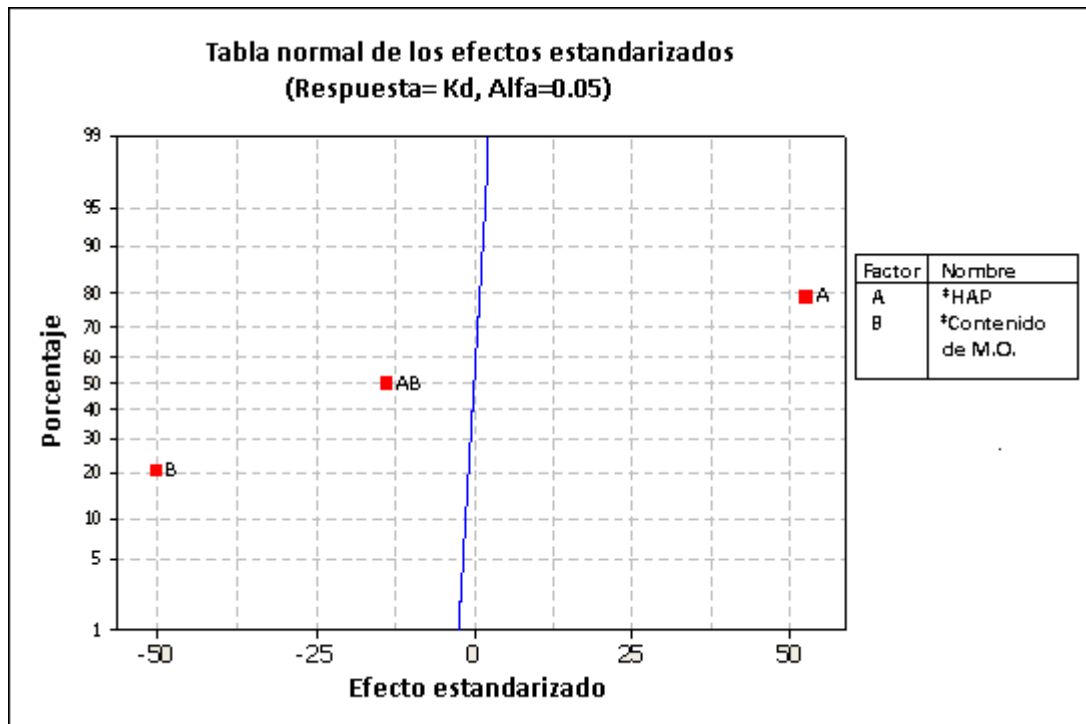


Figura 5.13 Gráfica de la normal de los efectos estandarizados

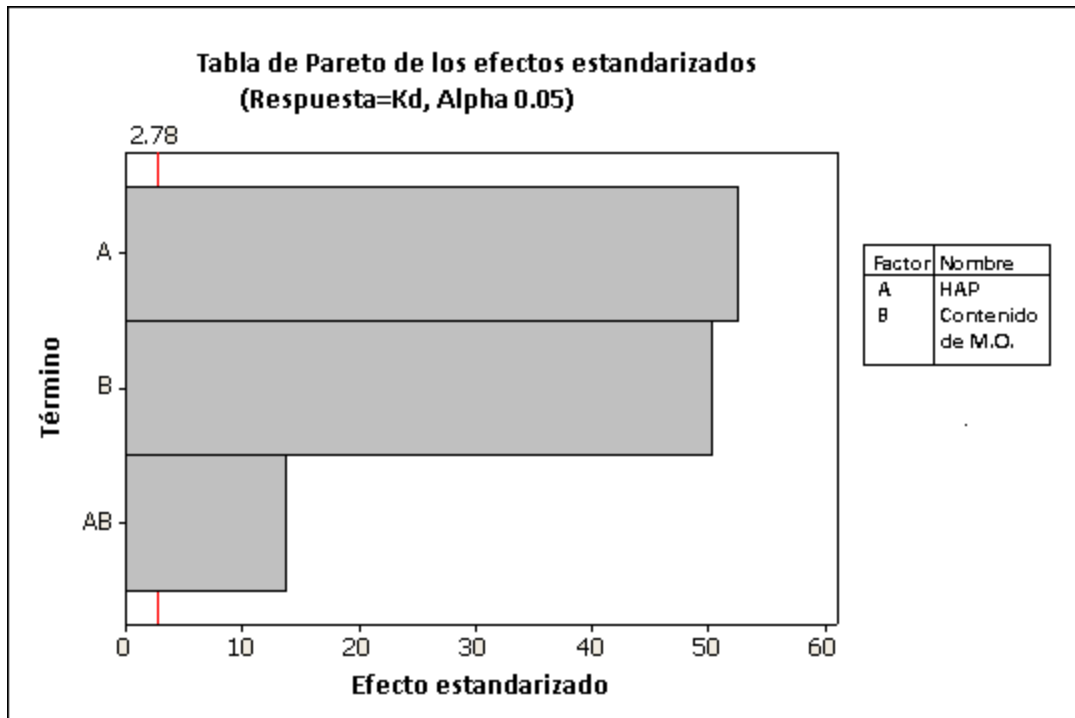


Figura 5.14 Gráfica de Pareto de efectos estandarizados

En la gráfica anterior de la normal de los efectos estandarizados de la **Figura 5.14** se observa que aunque los dos factores se encuentran alejados de la normal (la lejanía refleja la significancia), el efecto que se posiciona más alejado de la normal es el correspondiente al HAP (A), por lo que el efecto estandarizado con mayor significancia sobre la variable de salida K_d es el HAP. Así mismo, se observa que la interacción de los efectos es menos significativa sobre el valor del coeficiente de distribución K_d .

En la **Figura 5.14** de la gráfica de Pareto de efectos estandarizados se aprecia de manera más clara que la interacción de los efectos es el efecto de menor significancia sobre la variable de salida K_d y nuevamente se observa que el efecto (A) del HAP es ligeramente más significativo que el efecto del contenido de materia orgánica en el suelo (B).

Una vez que se ha determinado que el tipo de hidrocarburo aromático polinuclear es apenas más significativo que el contenido de materia orgánica en el suelo, se elabora la gráfica de los efectos principales para determinar el factor más significativo de cada efecto.

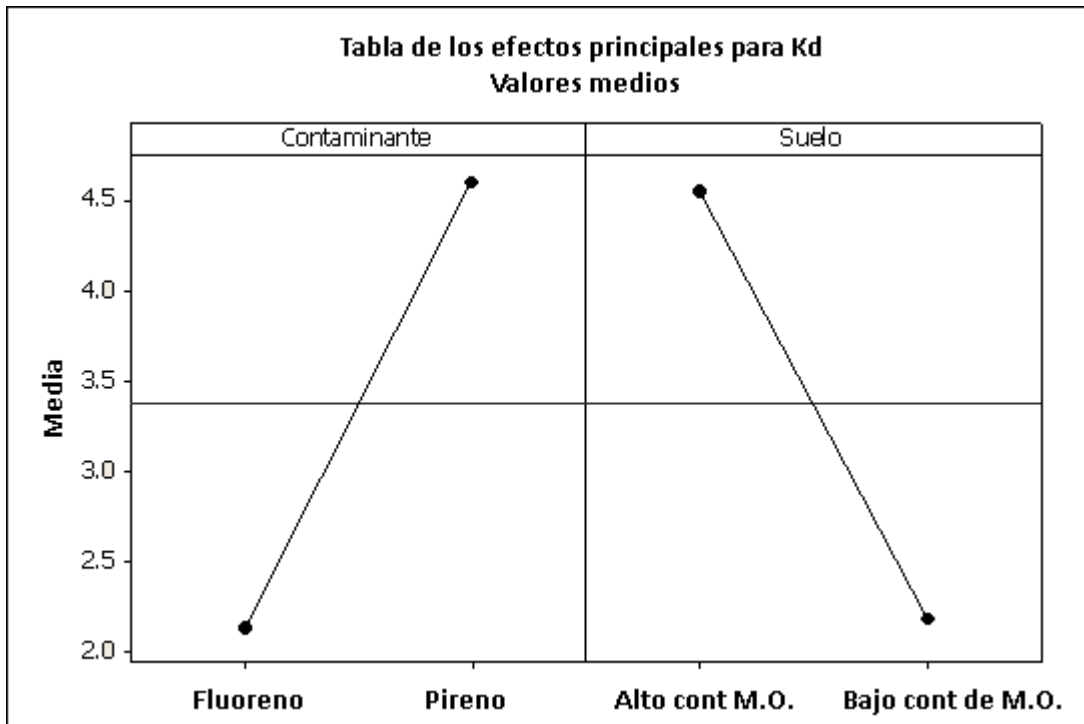


Figura 5.15 Efectos principales

En la gráfica de los efectos principales de la **Figura 5.15** se observa que el pireno es el contaminante que contribuye más al aumento del valor del coeficiente de distribución K_d y que esta contribución es apenas superior a la del suelo con alto contenido de M.O. de Omitlán. Mientras que la contribución a la reducción del valor de K_d del suelo con bajo contenido de M.O. de Tabasco y del contaminante fluoreno es similar.

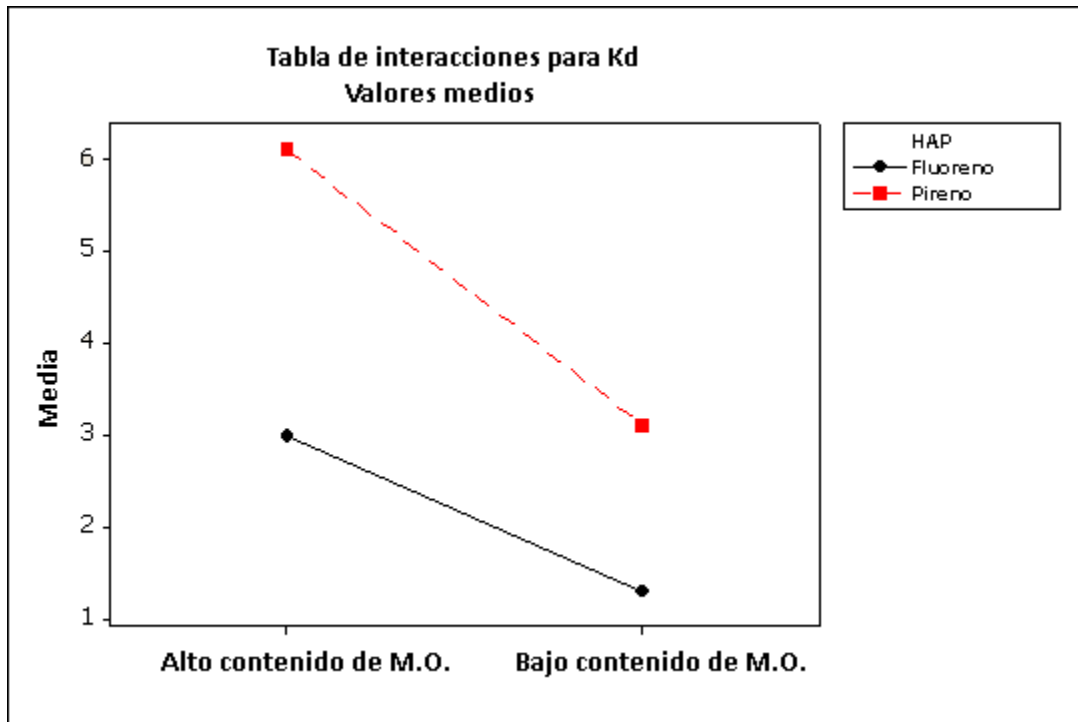


Figura 5.16 Gráfica de interacciones

De la gráfica de interacciones anterior se confirma la existencia de la interacción entre los efectos y se observa que el suelo con alto contenido de M.O. de Omitlán contribuye en magnitud similar a la del pireno con el aumento del valor de K_d , tal como lo confirman los valores de las medias de la gráfica de cubo siguiente:

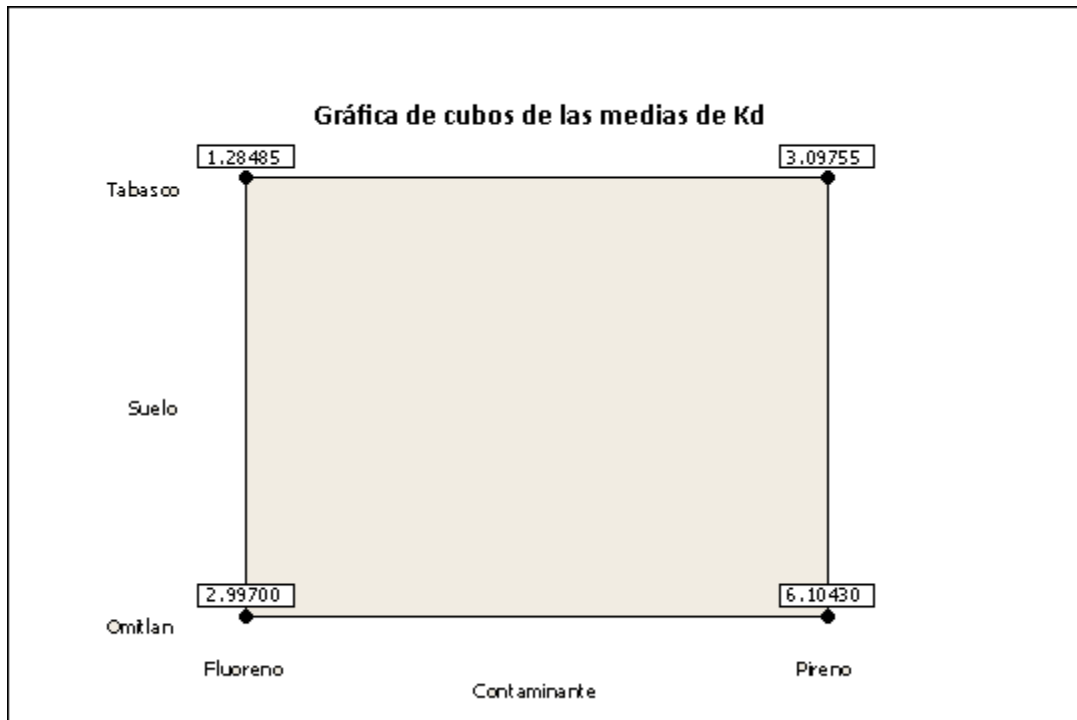


Figura 5.17 Gráfica de cubo de las medias de K_d

En la gráfica anterior se observa que los valores de las medias de K_d de las muestras de suelo con alto contenido de M.O. de Omitlán (base del cubo) son del doble de las medias de las muestras del suelo con bajo contenido de M.O. de Tabasco (altura del cubo), del mismo modo, los valores de las medias de las muestras contaminadas con pireno son del doble de las medias de las muestras contaminadas con fluoreno.

Por lo tanto, el análisis estadístico demuestra que de manera opuesta a lo sugerido por la bibliografía (Chen y Tseng, 2007; Cram, *et. al.* 2004; Hwang, *et. al.* 2003), el efecto que más contribuye con un aumento en el valor del coeficiente de distribución K_d es el hidrocarburo aromático polinuclear, aunque al estar correlacionados los efectos, el valor de K_d se modificará a medida que se modifique cada uno de los efectos (HAP y Contenido de M.O. en los suelos).

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo experimental se comparó el efecto sobre la sorción y desorción del contenido de materia orgánica en el suelo contra el efecto de las propiedades del fluoreno y pireno (La solubilidad y K_{oc} son producto de la diferencia en polaridad). Las pruebas se desarrollaron en suelos saturados cuya principal diferencia es el contenido de materia orgánica, 23.08% de materia orgánica en el suelo de Omitlán y 0.60% en el suelo de Tabasco.

El modelo de isoterma que mejor ajuste presentó, de acuerdo con el valor del coeficiente de correlación R^2 , fue el modelo de isoterma lineal, en el cual la pendiente de la recta corresponde al coeficiente de distribución K_d , probándose una adsorción del doble en el suelo de Omitlán en comparación con el suelo de Tabasco y una adsorción del doble en los suelos contaminados con pireno en comparación con los suelos contaminados con fluoreno.

En el análisis estadístico se prueba que aunque el coeficiente de distribución es influenciado por el contenido de materia orgánica en el suelo, éste se determina en mayor medida por el contaminante, por lo que en las pruebas de adsorción se confirmó la primer hipótesis de que *debido al elevado valor de K_{oc} y a la baja hidrosolubilidad del pireno, la adsorción sería mayor*. Del mismo modo, los valores de los coeficientes de retardo R prueban que hay retención de ambos HAP en los dos suelos y que el retardo se ve influenciado en mayor medida por las propiedades del contaminante que por las propiedades del suelo.

En el experimento de desorción, se confirmó la segunda hipótesis de que *el pireno se desorbería menos que el fluoreno de los suelos*, ya que el pireno, que se había adsorbido más como consecuencia de su K_{oc} , se desorbió menos que el fluoreno en ambos suelos. A su vez, en estas pruebas se confirmó la tercer hipótesis, donde *el contenido de materia orgánica en el suelo determina la adsorción y los coeficientes de distribución de los compuestos*

orgánicos, por lo que habrá mayor desorción de los HAP del suelo con menor contenido de materia orgánica, pues se observó que los HAP se desorben más del suelo con menor contenido de materia orgánica (Tabasco) de lo que se desorben del suelo con mayor contenido de materia orgánica (Omitlán) por lo que no hay efecto adsorbente de los finos del suelo de Tabasco.

Finalmente se sugiere que para el diagnóstico, monitoreo y la aplicación de técnicas de remediación de suelos contaminados por HAP, se considere tanto el contenido de materia orgánica en el suelo como las propiedades de los HAP que pueden influir en la permanencia en el suelo, por ejemplo la polaridad, la solubilidad y el coeficiente de distribución entre la fase orgánica y el agua K_{oc} ; ya que se ha probado que la influencia del contaminante es mayor que la influencia del contenido de materia orgánica presente en el suelo sobre la adsorción, el retardo y la desorción de los HAP en el suelo.

7. GLOSARIO

Adsorción: Es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por lo cual se le considera como un fenómeno sub superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o que se adsorbe es el “adsorbato” y la fase que le adsorbe se denomina “adsorbente”. En general la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto con respecto al disolvente particular o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas (www.agua.uji.es).

Absorción: Proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una “solución” con esta segunda (www.agua.uji.es).

Sorción: Este término incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en que la segunda fase es sólida. Las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la distribución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no (www.agua.uji.es).

Pirólisis: Descomposición térmica de las sustancias orgánicas mediante un calentamiento en un ambiente libre de oxígeno o cualquier otro reactante que contenga oxígeno (aire, agua, dióxido de carbono), dando como resultado de esta reacción las fracciones siguientes:

- Un gas compuesto por Hidrógeno, metano, monóxido de carbono y diversos gases en menor proporción, los cuales pueden ser convertidos en energía

- Un líquido consistente en un flujo de alquitrán o aceite que contiene metanol, hidrocarburos oxigenados complejos, ácido acético y acetona a partir de los cuales se pueden fabricar adhesivos, aromatizantes alimenticios, fertilizantes, aditivos para combustibles, agentes para el control de emisión de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, productos para la industria farmacéutica, etc.
- Un sólido, el llamado coque de pirólisis, consistente en carbono casi puro unido a cualquier material inerte que estuviese presente en los residuos y que puede ser utilizado como combustible o para la producción de carbono activo

Se pueden considerar dos etapas fundamentales dentro del proceso global: primero la pirólisis en sí y segundo el craqueo (www.fida.es).

Epitelio intestinal: Las células epiteliales son las encargadas de adsorber las moléculas desde el líquido luminal hacia el tejido subyacente, por lo que actúan como barrera de protección (www.facmed.unam.mx).

Rizosfera: Es una zona de interacción única y dinámica entre raíces de plantas y microorganismos del suelo. Esta región especializada, está caracterizada por el aumento de la biomasa microbiana y de su actividad. La rizósfera provee un ambiente complejo y dinámico, donde las bacterias y hongos, en asociación con las raíces, forman comunidades únicas que tienen considerable potencial para la reducción de la toxicidad de compuestos orgánicos nocivos. La comunidad de la rizósfera consiste en una microbiota (bacterias, hongos y algas) y una micro y mesofauna (protozoos, insectos y ácaros). La micro y mesofauna en procesos de descomposición en ecosistemas, contribuyen significativamente con el catabolismo de sustancias nocivas en la rizósfera (www.cricyt.edu.ar).

Microfauna: Son la fauna más pequeña del suelo, su tamaño es menor a 0.1mm. Las dos criaturas más importantes presentes en el suelo son los nemátodos, que se presentan principalmente en suelos arenosos y los protozoos, los cuales son de formas y tamaños variables y son los principales consumidores de bacterias (www.soil.net.com).

Diagénesis: Incluye todos los procesos físicos y químicos que afectan al sedimento después del depósito y hasta antes del metamorfismo de bajo grado. Los procesos diagenéticos no operan con uniformidad y regularidad, por lo que el tiempo y edad geológica de las rocas o sedimentos no son factores cruciales en los productos de la diagénesis (www.geologia.uson.mx).

Suelos Saturados: Suelo cuyo grado de saturación determinado por S_r es del 100 %, por lo cual el porcentaje de poros es el mismo que el porcentaje de agua que permanece en dicha matriz ($S_r = (V_{H_2O}/V_{Vacío}) * 100$) (Freeze y Cherry, 1979).

Hidrofobicidad: Repelencia de la humedad (www.sebbm.es).

Carcinógenos: Agente que favorece, estimula o desencadena la producción de cáncer (NOM-048-SSA1-1993).

Estructura: Forma en que las partículas de suelo se reúnen para formar agregados (www.peruecologico.com).

Textura: Depende de la proporción de partículas minerales de diversos tamaños presentes en el suelo (Harris, 2001).

Graduación: Se refiere a una distribución de tamaños, un suelo de buena graduación tiene una amplia distribución de tamaños de partículas, mientras que otro de mala graduación o uniforme solo contiene un intervalo estrecho de tamaños de partículas (www.icc.ucv.cl).

8. ANEXOS

8.1 Determinación de pH en el suelo (Método AS-02 de la NOM-021-SEMARNAT-2000)

La evaluación electrométrica del pH se basa en la determinación de la actividad del ión hidronio H^+ en una mezcla en proporción 1:2 suelo y agua.

El pH es una de las mediciones más comunes e importantes en los análisis químicos rutinarios del suelo, ya que controla reacciones químicas y biológicas de éste (pH<7 hay una intensa alteración de minerales y la estructura del suelo se vuelve inestable y pH>7 la arcilla se dispersa y se destruye la estructura). La determinación del pH es afectada por varios factores como el tipo y cantidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos que contribuyen a la acidez del suelo, la concentración de sales en la solución y el efecto de la suspensión asociado con el potencial de unión, entre otros.

1. Se pesan 10 g de la muestra de suelo en un vaso de vidrio o plástico y se le adiciona 20 mL de agua destilada
2. Con una varilla de vidrio, se agita la mezcla de suelo y agua en intervalos de 5 minutos durante 30 minutos, posteriormente se deja reposar por 15 minutos
3. Una vez que el medidor de pH ha sido calibrado, se agita nuevamente la suspensión y se introduce el electrodo, la lectura es tomada una vez que el pH en el medidor se estabiliza
4. De acuerdo al valor de pH de los suelos, la norma **NOM-021-SEMARNAT-2000** les clasifica como se presenta en la tabla siguiente:

Tabla 8.1 Clasificación de suelos de acuerdo al pH

Clasificación	pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1 - 6.5
Neutro	6.6 - 7.3
Medianamente alcalino	7.4 - 8.5
Fuertemente alcalino	> 8.5

8.2 Determinación de la densidad aparente en suelos (ρ_a)

Esta propiedad se refiere a la relación entre el peso y el volumen del suelo que refleja el contenido total de poros, la compactación y la facilidad de circulación de agua y aire. Mediante este valor es posible transformar los resultados de los análisis de los suelos en laboratorio (en % en peso) a valores en el campo (en % volumen).

1. Se pesa una probeta de vidrio de 10 mL vacía y perfectamente seca
2. Se agrega la muestra de suelo hasta la marca de 10 mL y se golpea la base contra una franela 10 veces para propiciar el asentamiento, posteriormente se llena la probeta con más suelo para completar los 10 mL
3. Se pesa nuevamente la probeta con suelo y se resta el peso de la probeta vacía para aplicar la ecuación siguiente:

$$\text{Densidad aparente} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{\text{Peso de suelo (g)}}{\text{Volumen de probeta (cm}^3\text{)}}$$

4. De acuerdo al valor de densidad aparente de los suelos, la norma **NOM-021-SEMARNAT-2000** los clasifica como se presenta en la tabla siguiente:

Tabla 8.2 Clasificación de suelos de acuerdo a la densidad aparente

Tipos de Suelos	g/cm³
Orgánicos y Volcánicos	<1.00
Minerales	
Arcillosos	1.0 a 1.19
Francosos	1.20 a 1.32
Arenosos	>1.32

8.3 Determinación de la densidad real en suelos (ρ)

Esta relación entre la unidad de peso y la unidad de volumen de la fase sólida del suelo, se determina por la composición química y mineralógica de la fase sólida a través del método AS-04 del picnómetro (**NOM-021-SEMARNAT-2000**).

La masa es determinada pesando directamente el suelo y el volumen de manera indirecta por el cálculo de la masa y la densidad del agua desplazado por la muestra de suelo.

1. Se pesa un picnómetro limpio y perfectamente seco y se agregan 5g de suelo seco, a continuación se registra el peso del matraz con la muestra
2. Se adiciona agua destilada que fue hervida y enfriada justo antes de la prueba hasta la mitad del picnómetro; y se coloca en el desecador del vacío
3. Se hace vacío durante 15 minutos para eliminar todo el aire retenido en el suelo. La succión de la bomba deberá aumentarse paulatinamente para evitar pérdidas de material por la formación de espuma
4. El picnómetro se deja reposar dentro del desecador por 30 minutos aproximadamente y se elimina el vacío paulatinamente, nuevamente se llena el picnómetro hasta aforo con agua destilada hervida y fría, se seca perfectamente el exterior y se pesa en la balanza analítica

5. Es necesario registrar la temperatura de la mezcla
6. Se vacía y enjuaga el picnómetro para llenarlo nuevamente hasta el aforo con agua destilada, hervida y fría
7. Se registra el peso del matraz con agua y medir la temperatura.

Peso de las partículas del suelo (P_s)

$$P_s = P_{\text{Peso Matraz con suelo}} - P_{\text{Peso Matraz seco y limpio}}$$

Volumen de las partículas del suelo (V_s)

$$V_s = \frac{(P_{\text{Matraz con agua}} - P_{\text{Matraz limpio}})}{\rho_{H_2O}^*} - \frac{(P_{\text{Matraz aforado}} - P_{\text{Matraz con suelo}})}{\rho_{H_2O}^*}$$

$$\text{Densidad real} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{\text{Peso de las partículas de suelo (g)}}{\text{Volumen de las partículas de suelo (cm}^3\text{)}}$$

*Es necesario corregir la densidad del agua por efecto de la temperatura.

8.4 Porosidad

Uno de los parámetros físicos más importantes requeridos para la predicción de la adsorción y la planeación de remediación en los suelos es la determinación de la naturaleza y el tipo de suelo, por ejemplo, un suelo de poros abiertos será más denso y ofrece más opciones de remediación, aunque el contaminante migrará más rápido; mientras que un suelo de poros más pequeños y menos denso, limita las posibilidades de remediación. La porosidad se expresa mediante la relación de las densidades como sigue (Mattney, 1994; Gavande, 1991):

Porcentaje de porosidad

$$P = \frac{(\rho - \rho_a)}{\rho} * 100$$

8.5 Granulometría

El método de prueba, describe la clasificación de suelos minerales y órgano-minerales basado en la determinación en laboratorio de las características del tamaño de partícula (ASTM-D-2487-11).

1. Se disgrega el suelo seco con un rodillo de madera y se hace pasar por una serie organizada de tamices de mayor a menor tamaño (abertura de 9.51 a 0.025 mm para el suelo de Omitlán y de 2 a 0.075 mm). La parte superior del tamiz se tapa con el fin de evitar pérdidas y el tamiz de abajo descansa sobre un recipiente que recibe al material más fino que no se retuvo en ningún tamiz superior.
2. Mediante movimientos horizontales y verticales, se pasa el suelo por los tamices y posteriormente se pesa el suelo retenido en cada malla
3. Se elabora la curva granulométrica, donde la ordenada es la cantidad de suelo (%) que atraviesa cada tamiz en escala natural y la abscisa es el tamaño de las partículas en escala logarítmica (diámetro equivalente). De esta curva (**Figura 8.1**) se obtiene el porcentaje de gravas, arenas, finos
4. Para determinar la tendencia en los tamaños, el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos propone evaluar la *graduación* de los suelos mediante los coeficientes de uniformidad C_u y de curvatura. Siempre y cuando el coeficiente de uniformidad esté en el intervalo $6 < C_u < 4$ y el coeficiente de curvatura en el intervalo $3 < C_c < 1$, se tratará de un suelo bien graduado

Coefficiente de uniformidad

$$Cu = \frac{D_{60}}{D_{10}}$$

Donde:

D_{60} = Es el tamaño de abertura de la malla por el cual atraviesa el 60% del suelo

D_{10} = Es el tamaño de abertura de la malla por el cual atraviesa el 10% del suelo

Coefficiente de curvatura

$$Cc = \frac{D_{30}^2}{D_{10} * D_{60}}$$

Donde:

D_{30} = Es el tamaño de abertura de la malla por el cual atraviesa el 30% del suelo

D_{10} = Es el tamaño de abertura de la malla por el cual atraviesa el 10% del suelo

D_{60} = Es el tamaño de abertura de la malla por el cual atraviesa el 60% del suelo

Tabla 8.3 Sistema de clasificación de fracción gruesa de acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM) y el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS)

	ASTM Di (mm)	SUCS Di (mm)
GRAVA	>2	75 - 4.75
ARENA	2 - 0.075	4.75 - 0.075
LIMO	0.075 - 0.005	< 0.075
ARCILLA	< 0.005	

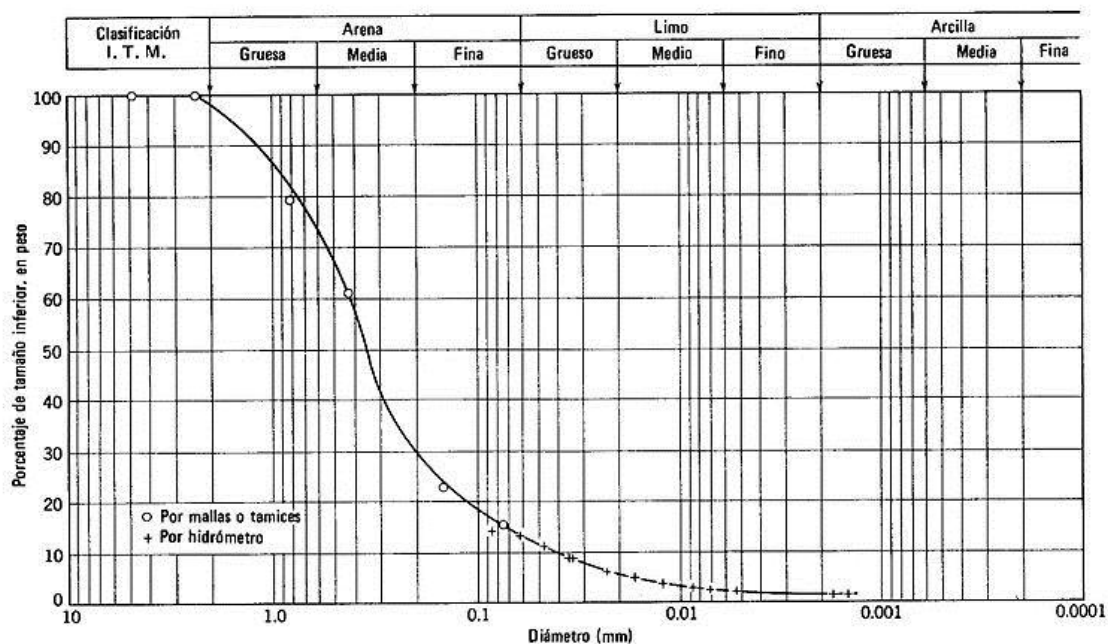


Figura 8.1 Representación gráfica de clasificación de la ASTM

8.6 Contenido de materia orgánica

Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbono orgánico que corresponde a una oxidación parcial por lo que es necesario introducir un factor de corrección, el cual depende del tipo de suelo. En los suelos de México se recomienda utilizar el factor 1.298 correspondiente a un 77 % de carbono orgánico (1/0.77) (NOM-021-SEMARNAT-2000).

1. Se pesan 0.5 g de suelo seco tamizado por la malla de 0.5 mm, en un matraz Erlenmeyer de 500 ml
2. Adicionalmente se procesaron tres blancos
3. Se adicionan 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1 N y se gira el matraz lentamente para propiciar el contacto con toda la muestra. Posteriormente se agregan 20 mL de H_2SO_4 concentrado a la suspensión y se gira lentamente el matraz durante 1 min. Las

muestras y los blancos se colocan sobre una superficie de madera para su enfriamiento por 30 min

4. Habiendo transcurrido el tiempo de reposo, se añade a las muestras 200 mL de agua destilada, 5 mL de H₃PO₄ concentrado y 5 a 10 gotas del indicador de difenilamina
5. Finalmente se los blancos y las muestras con suelo se titulan con la disolución de FeSO₄ hasta un punto final verde claro y se registran los volúmenes de FeSO₄ gastado

**En los suelos con muy alto contenido de M.O. es inevitable la pérdida de masa por volatilización y descomposición de la M.O.

***Si al añadir el dicromato de potasio al suelo la solución se torna verdosa o si se gastan menos de 2 mL de sulfato ferroso al titular la muestra, se debe reducir el peso de la muestra a la mitad.

Porcentaje de carbono orgánico

$$\% \text{ C. O.} = \left[\frac{B - T}{g} \right] (N) * (0.39) mcf$$

Donde:

B = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco (mL)

T = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (mL)

N = Normalidad exacta del sulfato ferroso

g = Peso de la muestra empleada (g)

mcf = Factor de corrección de humedad = 1.298

Cálculo de la materia orgánica a partir del contenido de carbono orgánico

$$\% \text{ Materia orgánica} = \% C.O. * 1.724$$

Donde:

% C.O. = Es el porcentaje de carbono orgánico

Interpretación de resultados de materia orgánica

Los valores de referencia para clasificar la concentración de la materia orgánica en los suelos minerales y volcánicos se presentan en la **Tabla 8.4** extraída de la norma (**NOM-021-SEMARNAT-2000**):

Tabla 8.4 Clasificación de suelos de acuerdo con su contenido de M.O.

Clase	Materia Orgánica (%)	
	Suelos Volcánicos	Suelos No Volcánicos
Muy bajo	< 4.0	< 0.5
Bajo	4.1 - 6.0	0.6 - 1.5
Medio	6.1 - 10.9	1.6 - 3.5
Alto	11.0 - 16.0	3.6 - 6.0
Muy Alto	> 16.1	> 6.0

8.7 Técnica cromatográfica para Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (Método 8100 EPA)

Se inyecta una alícuota del HAP extraído de la muestra mediante el lavado con diclorometano en un cromatógrafo de gases y un detector de ionización de flama detecta los componentes en el efluente. Este método provee las condiciones para la detección de niveles de partes por billón (ppb) de ciertos hidrocarburos aromáticos polinucleares mediante cromatografía de gases, que deben ser precedidas por las técnicas de extracción adecuadas.

8.8 Cromatografía de gases acoplada a masas

La cromatografía de gases es una técnica de separación de mezclas muy complejas, pero una vez separados, detectados e incluso cuantificados los componentes individuales de la muestra problema, el único dato de que se dispone para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, en especial cuando se analizan muestras con un número elevado de componentes.

Por otra parte, la espectroscopía de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente a sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, CG (Cromatografía de Gases) y EM (Espectroscopía de Masas) dá lugar a una técnica combinada CG-EM que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

En la utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectro de masas se utiliza al cromatógrafo de gases como separador de la muestra desconocida en sus componentes, el espectrómetro de masas ioniza los componentes separados y realiza un barrido electrónico de todos los iones, basándose en el hecho de que la muestra es una familia de isómeros (www.upcommons.upc.edu).

8.9 Extracción líquido- líquido, Método 3510-C EPA

En este método las muestras líquidas son extraídas de la solución acuosa y se concentran en un solvente orgánico de baja solubilidad en agua para el posterior análisis de las muestras mediante la técnica cromatográfica más adecuada, en el caso de estudio se refiere a la técnica de Cromatografía de gases acoplada a masas descrita en la sección 4.2.1.

1. El sobrenadante de los viales con la muestra de suelo es vertido en un embudo de separación
2. Se añaden 5 mL de diclorometano (que es el solvente ideal del fluoreno y pireno y de baja solubilidad en agua) y se agita el embudo durante 2.5 min (durante las pruebas preliminares se determinó 2.5 min como el tiempo óptimo de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica)
3. Se deja reposar durante 1.5 minutos (se determinó en las mismas pruebas que transcurridos 1.5 min las fases acuosa y orgánica se separan)
4. Al haber transcurrido el tiempo de reposo, se extrae la fase orgánica del embudo de separación y se vierte en un vial de 30 mL con tapa de teflón para evitar la evaporación
5. Se repite 4 veces la extracción de los pasos 2 a 4 (en las pruebas preliminares se determinó el número óptimo de lavados como 4)

6. Para eliminar la humedad del vial con el HAP y diclorometano se agrega sal anhidra de Na_2SO_4 en cantidad necesaria

8.10 Preparación de solución estándar de HAP a una concentración de 1000 mg/L

1. Se pesa 0.1 g de HAP
2. Se afora en un matraz de 100 ml con acetona, se sella y se agita para propiciar la uniformidad en la solución, es necesario que la solución se conserve en refrigeración hasta el momento de la dilución

8.11 Preparación de solución de CaCl_2 (0.01 M) y HgCl_2 (200 mg/L)

1. Se pesan por separado 1.109 g de CaCl_2 y 0.2 g de HgCl_2
2. Se afora en un matraz de 1L con H_2O destilada, se sella y se agita para propiciar la uniformidad, la solución debe conservarse en refrigeración hasta el momento de su uso y por un máximo de 10 días

8.12 Preparación de las diluciones de fluoreno y pireno con CH_2Cl_2 para la curva de calibración

Se preparan diluciones de 1, 2, 5, 10, 20 y 30 mg/L de cada HAP como se muestra a continuación:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2$$

$$V_1 = \frac{V_2 * C_2}{C_1}$$

Donde:

V_1 = Es el volumen requerido de la solución estándar de HAP del **anexo**

8.10 para la dilución en mL

C_1 = Es la concentración de la solución estándar del **anexo 8.10** ($1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$)

$V_2 =$ Es el volumen del vial que será aforado con CH_2Cl_2 (15 mL)

$C_2 =$ Es la concentración inicial teórica de la dilución en mg/L

Los volúmenes de solución estándar de fluoreno y pireno necesarios para la preparación de las diluciones empleando viales de 15 mL son los siguientes:

Tabla 8.5 Volumen de alícuota de solución estándar de fluoreno y pireno necesario para las diluciones

Concentración final de la dilución (C_F en mg/L)	Volumen requerido de la solución estándar de HAP ($V_1 = \mu\text{L}$)
1	15
2	30
5	75
10	150
20	300
30	450

8.13 Preparación de las diluciones de fluoreno y pireno con solución de $CaCl_2$ (0.01 M) y $HgCl_2$ (200 mg/L)

Las diluciones a 5, 15, 20 y 30 mg/L de HAP se preparan con base al cálculo siguiente:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2$$

$$V_1 = \frac{V_2 * C_2}{C_1}$$

Donde:

$V_1 =$ Es el volumen requerido de la solución estándar de HAP del **anexo 8.9** para

la dilución en mL

$C_1 =$ Es la concentración de la solución estándar del **anexo 8.9** ($1000 \frac{mg}{L}$)

$V_2 =$ Es el volumen del vial con suelo que será aforado con solución

acuosa (25 mL)

$C_2 =$ Es la concentración inicial teórica de la dilución en mg/L

Para la preparación de las diluciones requeridas de los HAP empleando viales de 25 mL, los volúmenes de fluoreno y pireno en acetona son los siguientes:

Tabla 8.6 Volumen de alícuota de solución estándar de fluoreno y pireno necesario para las diluciones

Concentración final de la dilución (C_F en mg/L)	Volumen requerido de la solución estándar de HAP ($V_1=$ mL)
5	0.125
15	0.375
20	0.5
30	0.75

8.14 Resultados de adsorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Tabla 8.7 Valores de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Omitlán

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{OT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medida C_o (mg/L)	Fluoreno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de fluoreno en solución C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
Muestra 1					
5	5.38	4.54	19	4.64	1.85
15	13.68	5.48	19	5.62	20.14
20	16.91	5.55	19	5.70	28.00
30	28.54	13.15	20	13.32	38.03
Muestra 2					
5	5.38	4.54	19	4.64	1.85
15	13.68	5.48	18	5.62	20.15
20	16.91	5.55	19	5.71	28.01
30	28.54	13.15	19	13.31	38.09

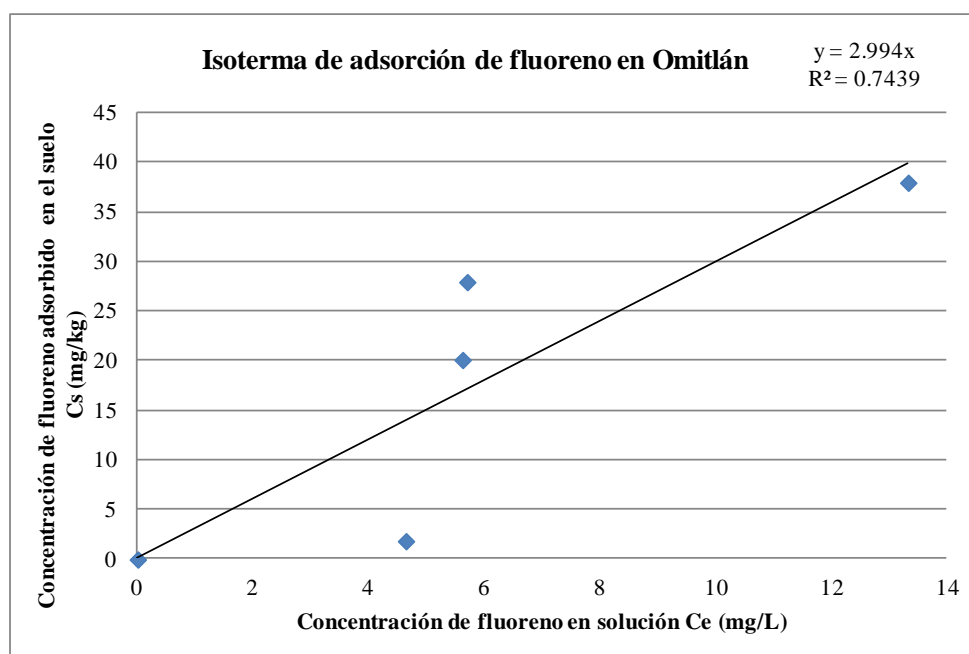


Figura 8.2 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán de la muestra 1 mediante el modelo lineal

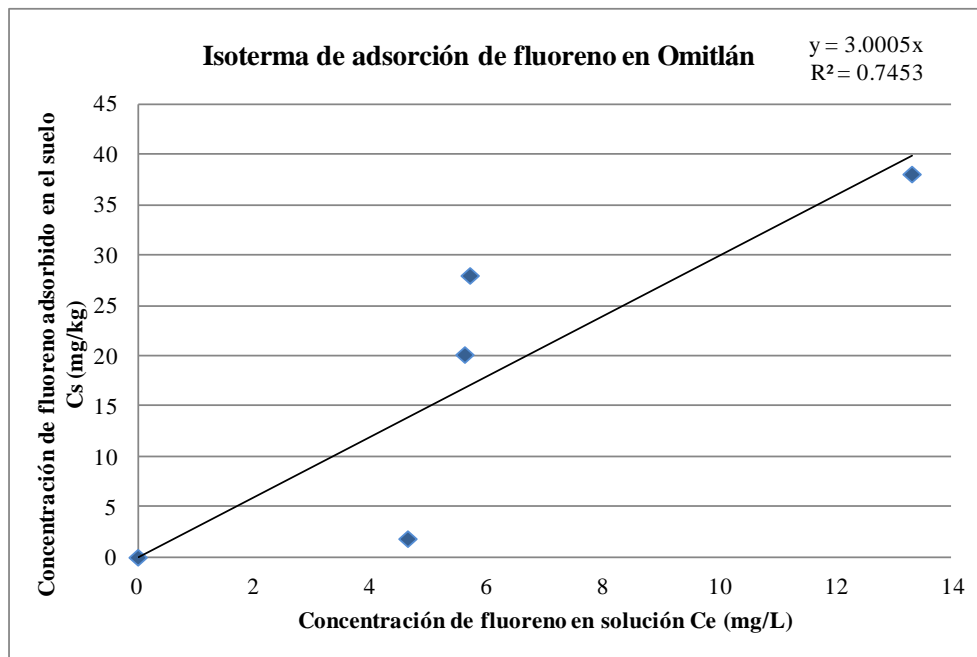


Figura 8.3 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Omitlán de la muestra 2 mediante el modelo lineal

8.15 Resultados de adsorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Tabla 8.8 Valores de concentración en pruebas de adsorción de fluoreno en el suelo de Tabasco

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{OT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medida C_o (mg/L)	Fluoreno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de fluoreno en solución C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
Muestra 1					
5	5.38	4.54	18	4.81	0.71
15	13.68	5.48	19	6.11	9.46
20	16.91	5.55	18	6.45	13.07
30	28.54	13.15	19	14.47	17.58
Muestra 2					
5	5.38	4.54	18	4.82	0.70
15	13.68	5.48	19	6.18	9.37
20	16.91	5.55	19	6.63	12.85
30	28.54	13.15	19	14.37	17.71

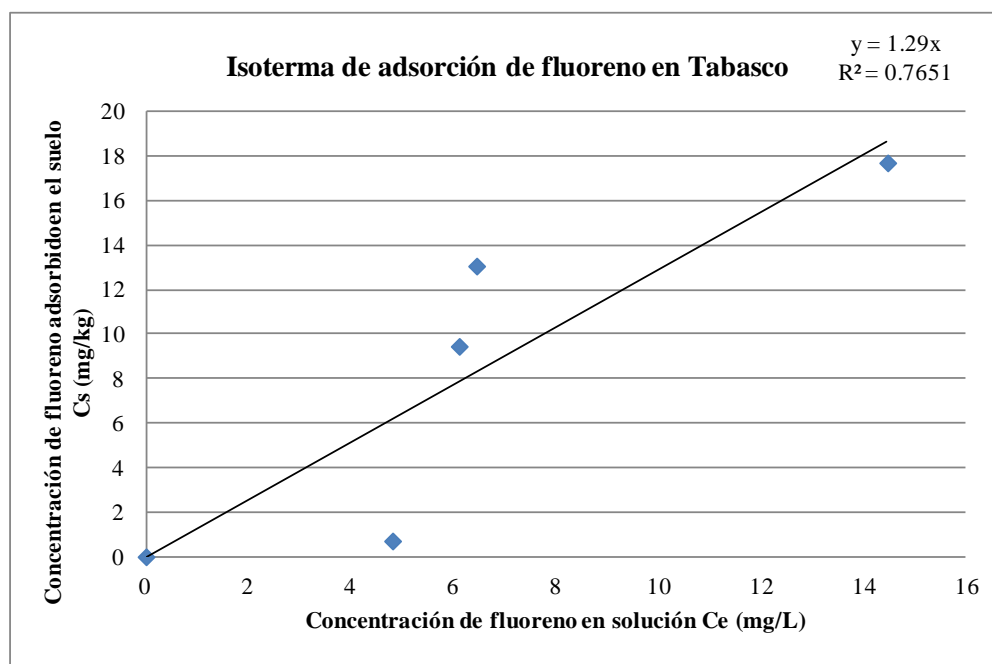


Figura 8.4 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Tabasco de la muestra 1 mediante el modelo lineal

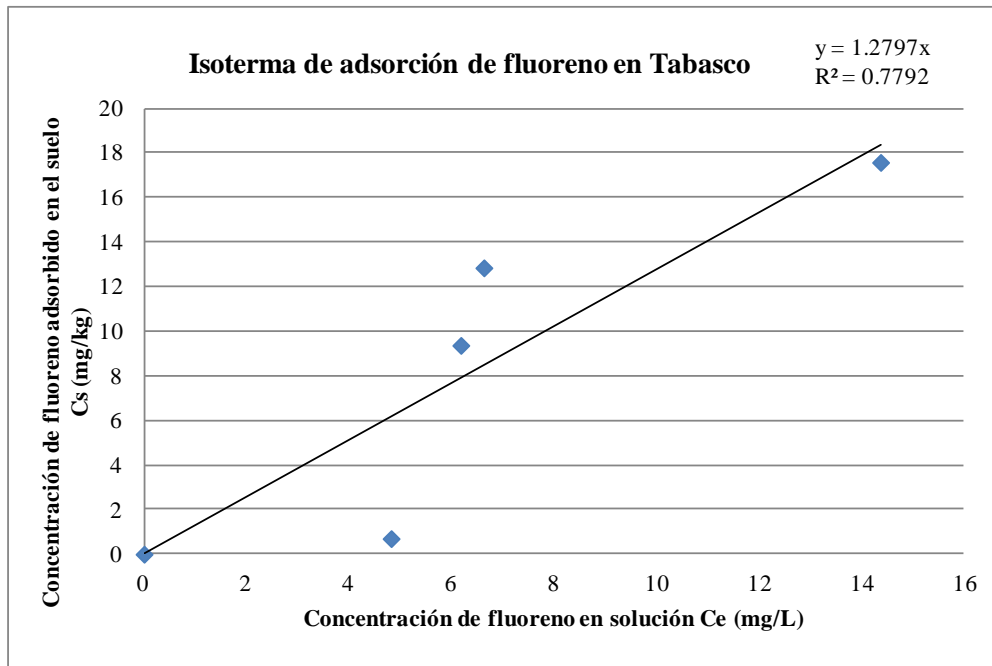


Figura 8.5 Isoterma de adsorción de fluoreno en suelo de Tabasco de la muestra 2 mediante el modelo lineal

8.16 Resultados de adsorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Tabla 8.9 Valores de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Omitlán

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno medida C_o (mg/L)	Pireno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de pireno en solución C_e (mg/L)	Concentración de pireno adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
Muestra 1					
5	5.38	0.92	13	1.68	9.25
15	10.21	0.65	13	1.52	21.71
20	19.05	4.41	17	5.52	33.83
30	27.57	7.08	19	8.39	47.94
Muestra 2					
5	5.38	0.92	13	1.64	9.34
15	10.21	0.65	14	1.48	21.82
20	19.05	4.41	18	5.54	33.77
30	27.57	7.08	18	8.13	48.59

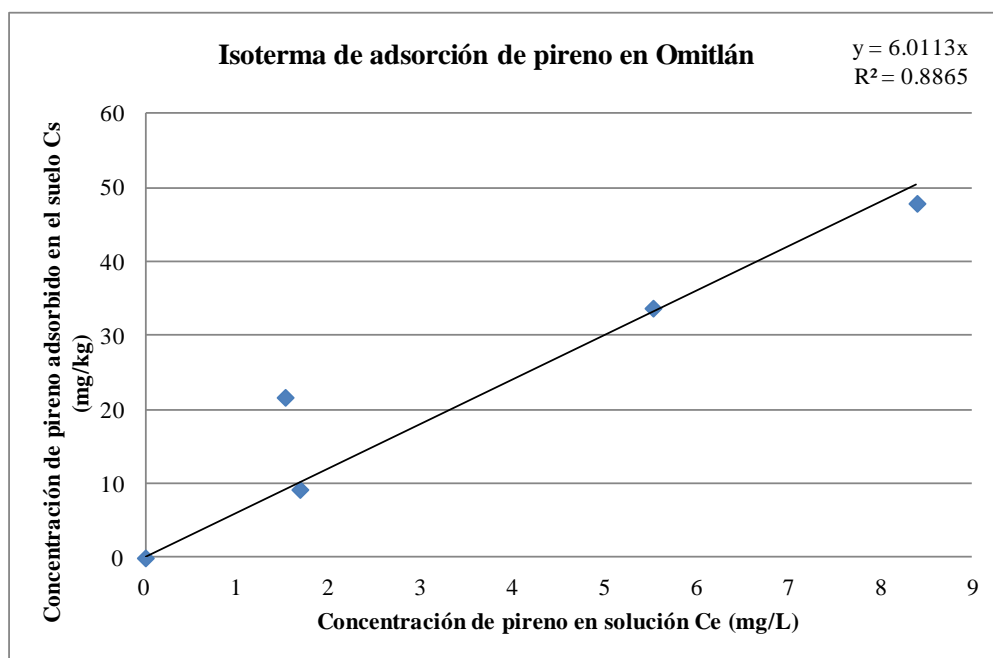


Figura 8.6 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Omitlán de la muestra 1 mediante el modelo lineal

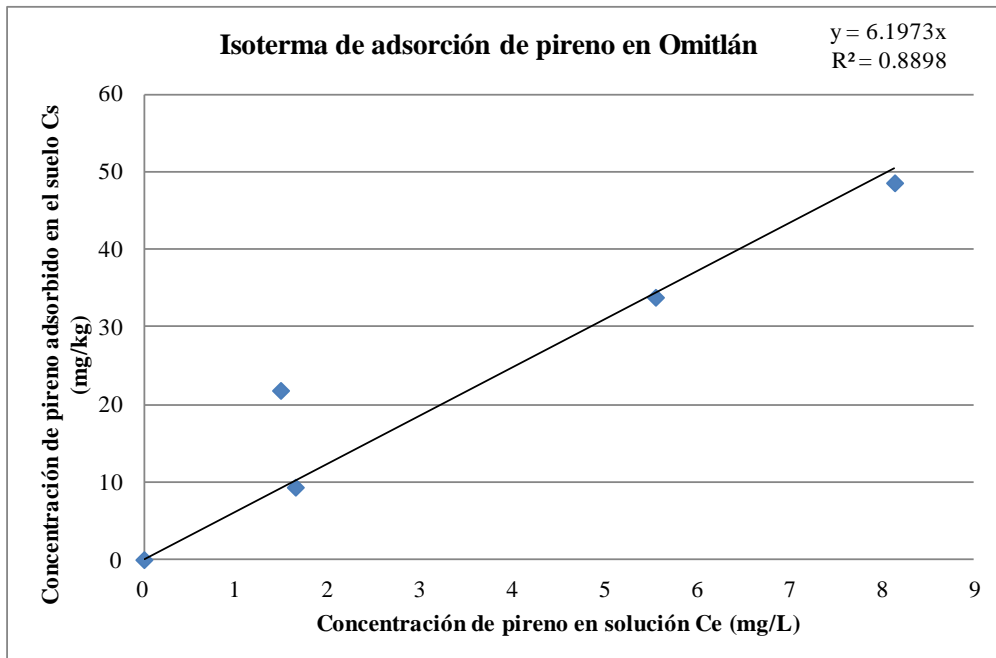


Figura 8.7 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Omitlán de la muestra 2 mediante el modelo lineal

8.17 Resultados de adsorción de pireno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Tabla 8.10 Valores de concentración en pruebas de adsorción de pireno en el suelo de Tabasco

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno medida C_o (mg/L)	Pireno volatilizado C_v (mg/L)	Volumen recuperado de las extracciones V_T (ml)	Concentración de pireno en solución C_e (mg/L)	Concentración de pireno adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
Muestra 1					
5	5.38	0.92	13	1.69	4.62
15	10.21	0.65	13	1.42	10.98
20	19.05	4.41	18	5.38	17.09
30	27.57	7.08	18	8.15	24.28
Muestra 2					
5	5.38	0.92	13	1.64	4.68
15	10.21	0.65	13	1.42	10.98
20	19.05	4.41	18	5.55	16.88
30	27.57	7.08	19	8.20	24.21

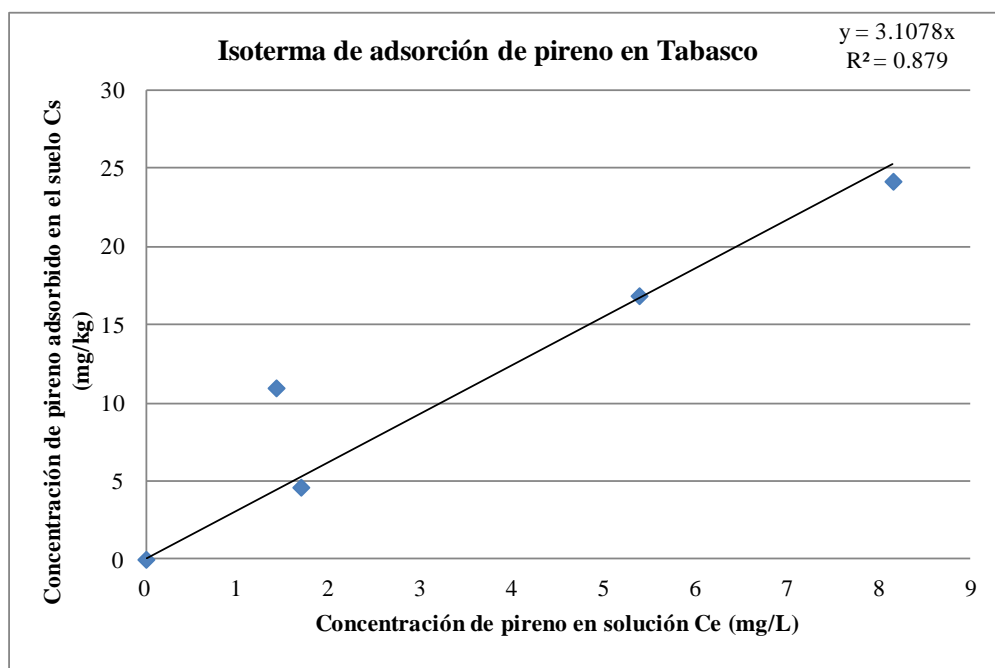


Figura 8.8 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Tabasco de la muestra 1 mediante el modelo lineal

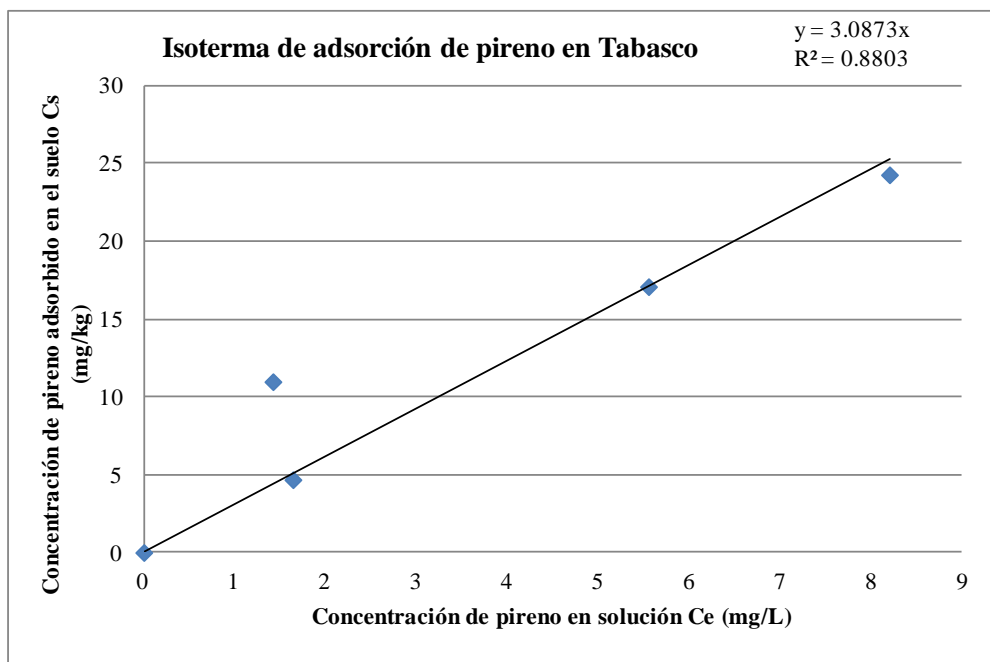


Figura 8.9 Isoterma de adsorción de pireno en suelo de Tabasco de la muestra 2 mediante el modelo lineal

8.18 Resultados de desorción de fluoreno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Tabla 8.10 Concentraciones de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo de Omitlán

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medida C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de fluoreno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno que permanece adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
Muestra 1				
5	5.38	18	1.72	9.14
15	13.68	21	7.78	14.74
20	16.91	20	6.11	26.98
30	28.54	22	15.06	33.71
Muestra 2				
5	5.38	19	1.84	8.84
15	13.68	22	7.95	14.31
20	16.91	21	6.47	26.09
30	28.54	22	15.20	33.34

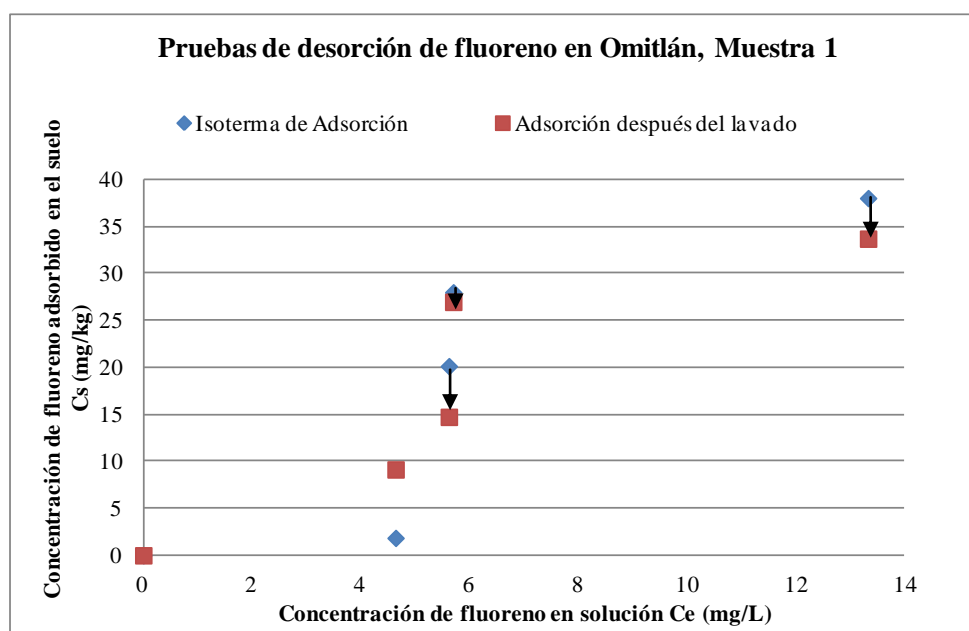


Figura 8.10 Fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1

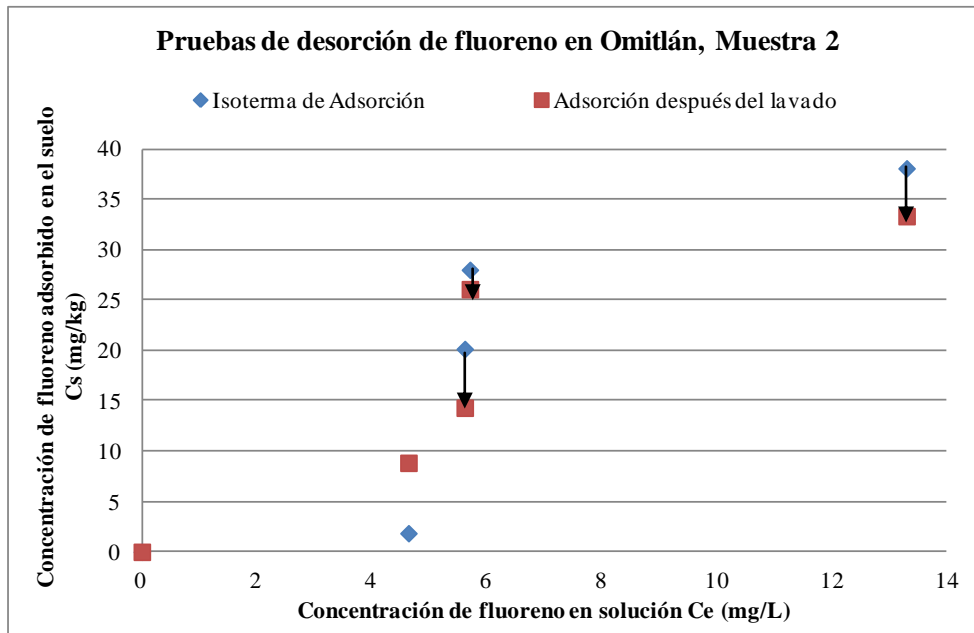


Figura 8.11 Fluoreno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2

8.19 Resultados de desorción de fluoreno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Tabla 8.11 Concentraciones de fluoreno en la prueba de desorción en el suelo de Tabasco

Concentración inicial de fluoreno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de fluoreno medida C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de fluoreno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de fluoreno que permanece adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
Muestra 1				
5	5.38	20	3.57	2.26
15	13.68	18	11.53	2.68
20	16.91	19	13.91	3.75
30	28.54	20	22.76	7.23
Muestra 2				
5	5.38	20	3.44	2.42
15	13.68	19	12.57	1.38
20	16.91	18	13.72	3.98
30	28.54	20	22.33	7.76

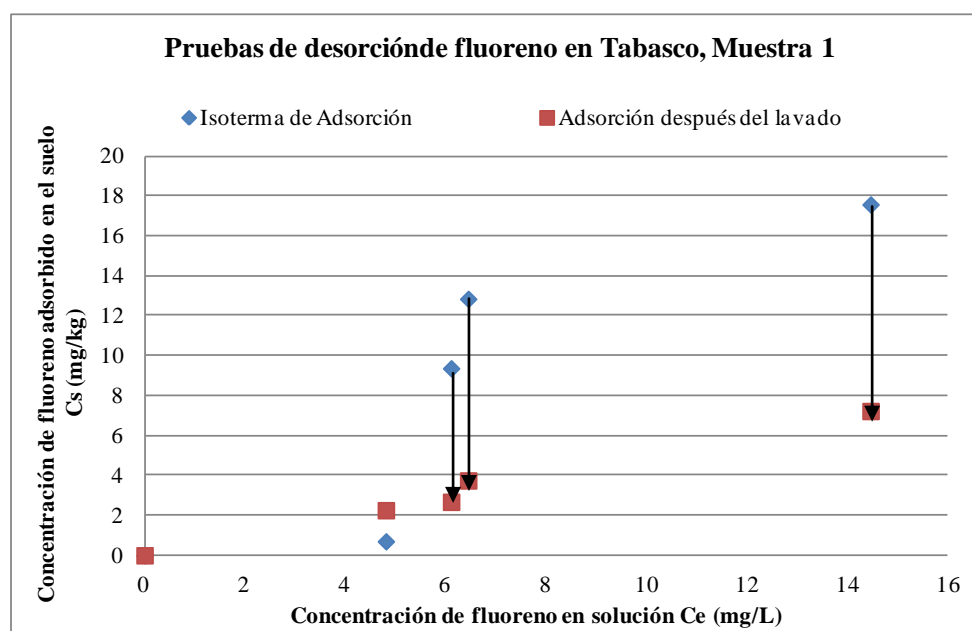


Figura 8.12 Fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1

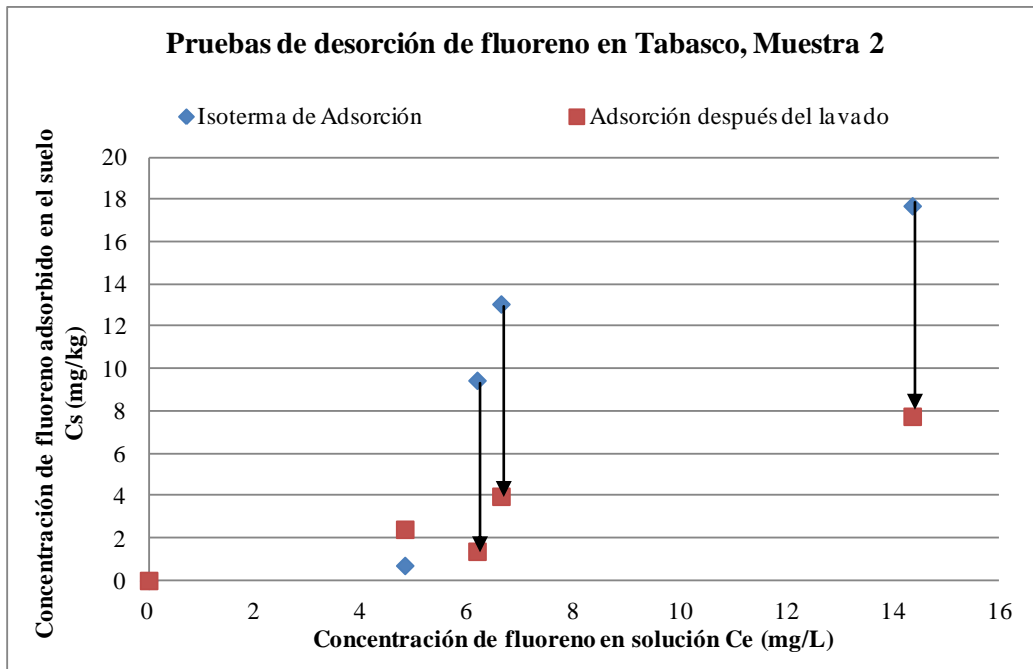


Figura 8.13 Fluoreno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2

8.20 Resultados de desorción de pireno en el suelo con alto contenido de materia orgánica de Omitlán

Tabla 8.12 Concentraciones de pireno en la prueba de desorción en el suelo de Omitlán

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno medida C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de pireno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de pireno que permanece adsorbido en el suelo de Omitlán C_s (mg/kg)
Muestra 1				
5	5.38	17	1.83	8.87
15	10.21	15	0.99	23.04
20	19.05	21	6.67	30.96
30	27.57	21	2.36	63.01
Muestra 2				
5	5.38	17	1.90	8.71
15	10.21	15	1.09	22.78
20	19.05	21	11.47	18.95
30	27.57	21	2.57	62.49

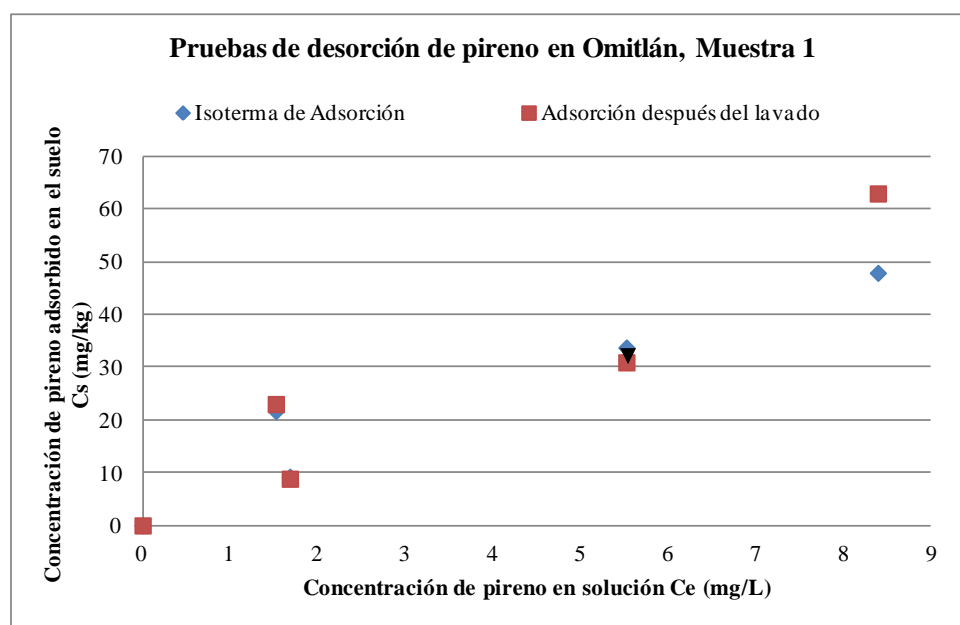


Figura 8.14 Pireno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1

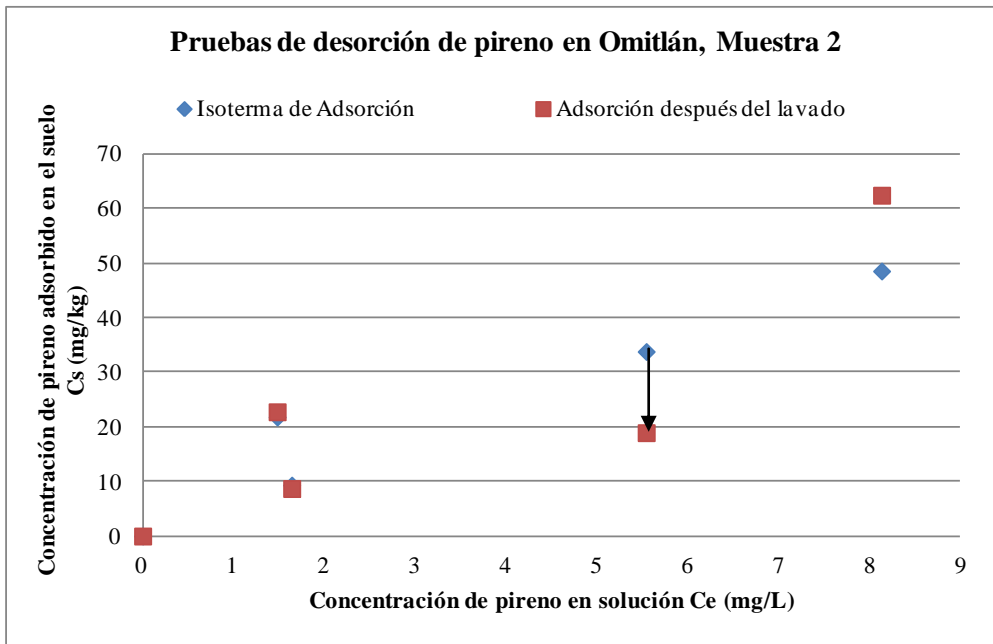


Figura 8.15 Pireno adsorbido en el suelo de Omitlán antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 2

8.21 Resultados de desorción de pireno en el suelo con bajo contenido de materia orgánica de Tabasco

Tabla 8.13 Concentraciones de pireno en la prueba de desorción en el suelo de Tabasco

Concentración inicial de pireno teórica C_{oT} (mg/L)	Concentración inicial de pireno medida C_o (mg/L)	Volumen de diclorometano recuperado V_T (ml)	Concentración de pireno desorbido por diclorometano C_e (mg/L)	Concentración de pireno que permanece adsorbido en el suelo de Tabasco C_s (mg/kg)
Muestra 1				
5	5.38	20	3.77	2.01
15	10.21	15	8.21	2.49
20	19.05	19	3.00	20.07
30	27.57	18	2.02	31.93
Muestra 2				
5	5.38	21	3.35	2.54
15	10.21	15	8.32	2.36
20	19.05	19	2.42	20.79
30	27.57	18	8.63	23.67

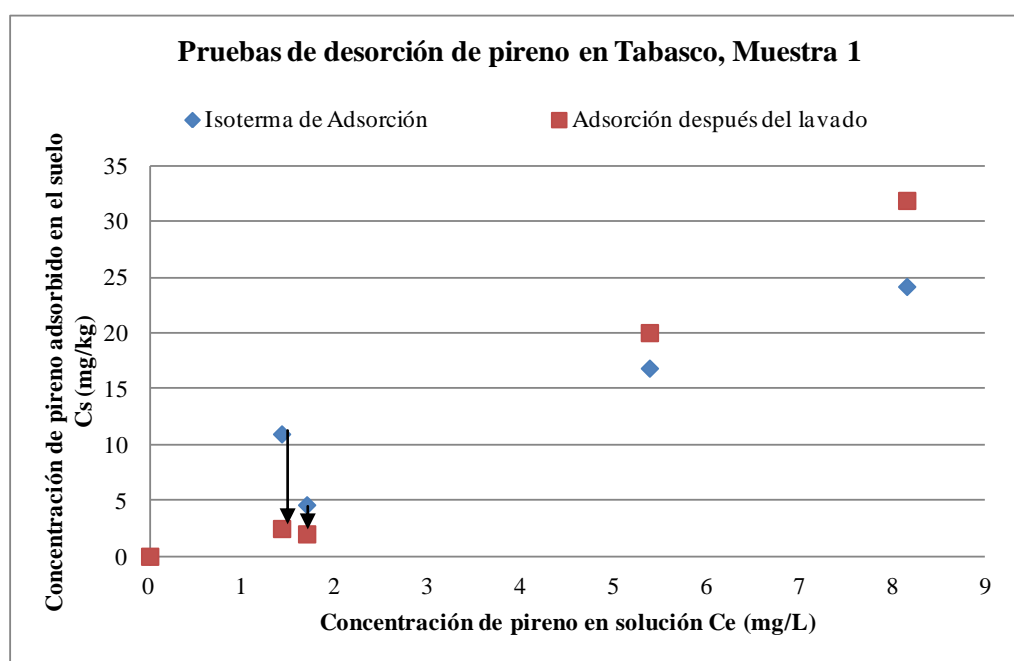


Figura 8.16 Pireno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1

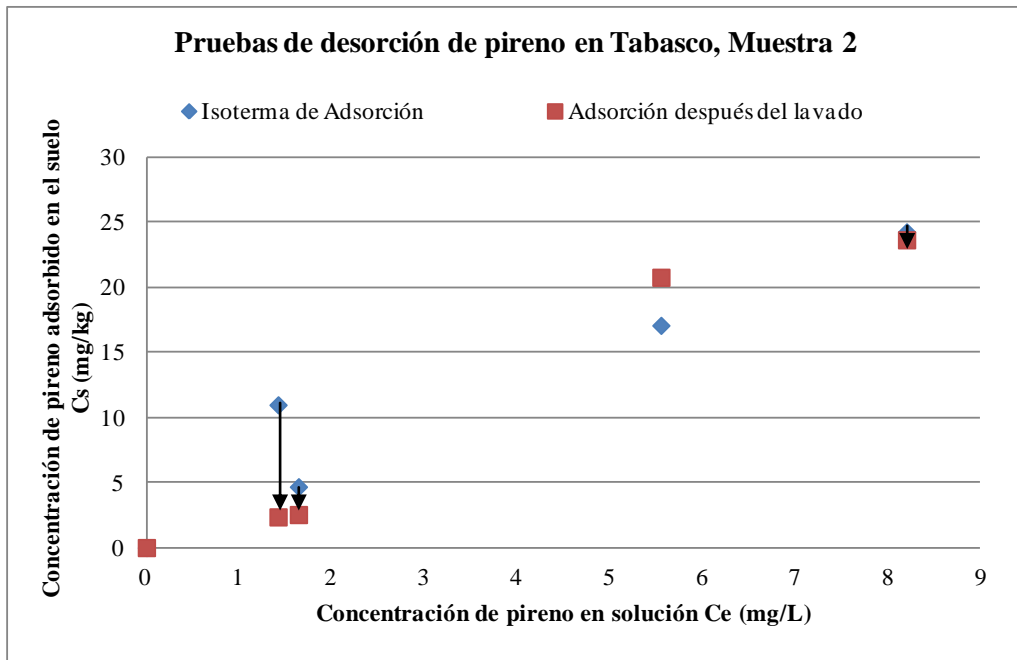


Figura 8.17 Pireno adsorbido en el suelo de Tabasco antes y después del lavado con diclorometano de la muestra 1

8.22 Propiedades fisicoquímicas de los HAP (fluoreno y pireno)

Tabla 8.15 Propiedades fisicoquímicas de los HAP (fluoreno y pireno)

Solvente/ Propiedad	Fórmula	P.M. (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166.22	298	114	1.20
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202.26	404	151	1.27

Solvente/ Propiedad	Solubilidad (mg/L)	Coefficiente de reparto (log _{k_{ow}})	Coefficiente de distribución carbono agua (log k _{oc})	Presión de vapor (mm Hg)
Fluoreno	1.980	4.18	3.70	3.2*10 ⁻⁴
Pireno	0.077	4.88	4.66	2.5*10 ⁻⁶

Solvente/ Propiedad	Solubilidad Cs (mg/kg suelo seco)
Fluoreno	11.9 ± 2.8
Pireno	173 ± 4.8

(Montgomery y Welkom, 1955)

8.23 Propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos

Tabla 7.16 Propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos

Solvente/ Propiedad	Fórmula	P.M. (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³) a 25° C
Acetona ₁	C ₃ H ₆ O	58.08	56.5	-94	0.788
Diclorometano 2	CH ₂ Cl ₂	84.9	40	-95.1	1.3

Solvente/ Propiedad	Solubilidad	Coefficiente de reparto (logK _{ow})	Presión de vapor (mm Hg)
Acetona ₁	En agua, alcoholes, cloroformo, dimetilformamida, aceites y éteres	-0.24	185
Diclorometano 2	1.3 g en 100 ml de H ₂ O A 20°C	1.25	360.24

1 y 2. www.insht.es

8.24 Propiedades fisicoquímicas de otros reactivos empleados

Tabla 8.17 Propiedades fisicoquímicas de otros reactivos empleados

Solvente/ Propiedad	Fórmula	P.M. (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
Cloruro de calcio ₃	CaCl ₂	40.08	> 1600	772	1.55
Cloruro de mercurio ₄	HgCl ₂	271.50	302	277	6.50

Solvente/ Propiedad	Solubilidad	DL ₅₀ (Oral en ratas)
Cloruro de calcio ₃	Soluble en agua y alcohol	1 g/kg
Cloruro de mercurio ₄	0.074 g/cm ³	1 mg/kg

3. www.corvel.com.mx

4. www.analytyka.com.mx

8.25 Materiales

- El fluoreno, pireno y el acetona para HPLC con pureza de 99.9% fue provisto por Sigma Aldrich y el diclorometano para HPLC por Burdick & Jackson.
- El sulfato de sodio anhidro granular y el cloruro de calcio fueron provistos por J.T. Baker y el Cloruro Mercúrico por Baker Analyzed

9. REFERENCIAS

9.1 Libros

- **Aguilera, Nicolás.** *Tratado de Edafología Tomo 1*, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1989.
- **Bethen R. y Russell R.** *Statistics, textbooks and monographs, Applied Engineerins Statistics. Vol 121*, New York, 1991.
- **Buckman H. y Brad N.** *The nature and properties of soils*, The Macmillan Company, 7a ed., Toronto, 1969.
- **Calabrese E. y Kostecki P.** *Petroleum contaminated soils Volumen 2*, Lewis Publishers, Michigan, 1990.
- **Domínguez R. y Aguilera H. N.** *Metodología de análisis físico-químicos de suelos, Técnicas de Laboratorio*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1990.
- **Freeze R. y Cherry J.** *Groundwater*, Prentice Hall, Estados Unidos, 1979.
- **Gavande S. A.** *Física de suelos, principios y aplicaciones*. Limusa, México, 1991.
- **Jímenez, Blanca.** *La contaminación ambiental en México, Causas, efectos y tecnología apropiada*. Limusa, México, 2001.
- **Kuehl Robert.** *Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. Thomson Editores, México, 2001.
- **Manahan, S.** *Introducción a la Química Ambiental*, Editorial Reverté, México, 2007.
- **Mattney C.** *Assessment and remediation of petroleum contaminated sites*, Lewis Publishers, Boca Ratón, 1994.

- **Montgomery J. y Welkom L.** *Groundwater chemicals desk reference*, Lewis Publishers, Chelsea, 1955.

9.2 Normas y metodologías

- **Guía de determinación de las fuentes principales de ciertos contaminantes peligrosos en el aire**, Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2000.
- **NOM-021-SEMARNAT-2000.** Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis
- **NOM-048-SSA1-1993.** Establece el método normalizado para la evaluación de riesgos a la salud como consecuencia de agentes ambientales
- **NOM-EM-138-ECOL-2002.** Establece los límites máximos permisibles de contaminación en suelos afectados por hidrocarburos, la caracterización del sitio y los procedimientos para la restauración
- **NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.** Establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos, las especificaciones para su caracterización y remediación
- **ASTM-D-2487-11.** Práctica estándar para la clasificación de suelos con fines ingenieriles (Sistema Unificado de Clasificación de Suelos)
- **Método 3510-C EPA.** Extracción líquido líquido por medio de embudo de separación
- **Método 8100 EPA.** Determinación de la concentración de ciertos Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares

9.3 Artículos

- **Amellal N, Portal J.-M. y Berthelin J.** 2001 Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. Applied Geochemistry. 16: 1611-1619.
- **Bakker M, Casado B, Koerselman J, Tolls J. y Kollöffel C.** 2000 Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. The science of the total environment. 263: 91-100.
- **Bocanegra M, Deogracias M, Juárez B y Barriga F.** 2011 Muestreo pasivo de hidrocarburos aromáticos Policíclicos en las hojas de la especie vegetal *Eriobotrya*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- **Chen C, Tseng S.** 2007 Effects of cosolvent and temperature on the desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated sediments of Chien- Jen River, Taiwan. Soil & Sediment Contamination. 16: 507-521.
- **Chen D, Xie W, Luo D y Song G.** 2009 Characteristics of soil organic matter and sorption of Phenanthrene, Naphthalene 1, 3, 5- TCB and o- Xylene. Soil & Sediment Contamination. 18: 229-241.
- **Chiou C, McGroddy y Kile D.** 1998 Partition characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on soils and sediments. Environmental science and technology. 32 (2): 264-269.
- **Cram S, Siebe C, Ortíz R y Herre A.** 2004 Mobility and Persistence of petroleum hydrocarbons in peat soils of Southeastern México. Soil & Sediment Contamination. 13: 439-458.
- **Gao J, Maguhn J, Spitzauer P y Kettrup A.** 1998 Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pore water and sediment of small aquatic ecosystems. Environmental Analytical Chemistry. 69: 227-242.

- **Golobočanin D, Škrbić B y Miljević N.** 2004 Principal component analysis for soil contamination with PAHs. Chemometric and intelligent laboratory systems. 72: 219-223
- **Enell A, Reichenberg F, Warfvinge P y Ewald G.** 2004 A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. Chemosphere. 54: 707-715
- **Hwang S, Cutright T.** 2002 Impact of clay minerals and DOM on the competitive Sorption/ Desorption of PAHs. ProQuest Agriculture Journals 11(2): 69.
- **Hwang S, Cutright T.** 2003 Preliminary exploration of the relationships between soil characteristics and PAH desorption and biodegradation. Environmental international. 29: 887-894.
- **Hwang S, Ramirez N, Cutright T y Ju L.** 2003 The role of soil properties in Pyrene sorption and desorption. Water, Air & Soil Pollution. 143 (1-4): 65-80.
- **Köhne J, Köhne S y Šimůnek J.** 2009 A review of model applications for structured soils: b) Pesticide Transport. Journal of Contaminant Hydrology. 104: 36-60.
- **Li J, Sun H y Zhang Y.** 2007 Desorption of Pyrene from freshly-amended and aged soils and its relationship to bioaccumulation in earthworms. Soil & Sediment Contamination. 16: 19-87.
- **Marschner B.** 1999 Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polichlorierten Biphenylen (PCB) in Bodem. Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 162: 1-14.
- **Poster D, Schantz M, Sander L y Wise S.** 2006 Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 386 (4): 859-881.

- **Quiroz R, Grimalt J, Fernandez P, Camarero LI, Catalan J, Stuchlik E, Thies H y Nickus U.** 2010 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from European High Mountain Areas. *Water, Air & Soil Pollution*. Disponible en línea: <http://www.springerlink.com/content/t4t82167t3818713/>
- **Rani R, Juwarkar A.** 2009 Adsorption of Phorate, an Organophosphorus pesticide, on Vertisol. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 58 (4): 927-934.
- **Smith M, Lethbridge G y Burns R.** 1999 Fate of Phenanthrene, Pyrene and Benzo[a]Pyrene during biodegradation of crude oil added to two soils. *FEMS Microbiology Letters*. 173: 445-452.
- **Srogi K.** 2007 Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 5 (4): 169-195.
- **Viglianti C, et. al.** 2006 Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environmental Pollution*. 140: 427-435.
- **Voice T y Weber W.** 1983 Sorption of Hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended soils. *Water Residues*. 17 (10): 1433-1441.
- **Walter T, Ederer H.J., Först C y Stieglitz L.** 1999 Sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil-contaminated systems. *Chemosphere*. 41: 387-397.
- **Xiao- Bing L, Chun- Yu S y Bao- Shan X.** 2002 Characteristics of the Natural Organic Matter sorption affects of Organic contaminants. *Journal of Environmental Sciences*. 14 (3): 351-356.
- **Zhang J, He M y Deng H.** 2009 Comparative sorption of Phenanthrene and Benzo[α]Pyrene to soil humic acids. *Soil & Sediment Contamination*. 18:725-738.

- **Zhou W, Zhu L.** 2005 Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system containing a nonionic surfactant. Chemosphere. 60: 1237-1245.

9.4 Sitios WEB

- <http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf>
- <http://www.analytyka.com.mx/english/MSDS/F/F0039.htm>
- <http://www.analytyka.com.mx/spanish/FDS/M/141419.htm>
- <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Rizosfera.htm>
- <http://www.corvel.com.mx/pdf/Cloruro%20de%20Calcio.pdf>
- <http://www.epa.gov>
- <http://www.exactas.unlpam.edu.ar>
- http://www.facmed.unam.mx/deptos/biocetis/Doc/Tutorial/tejidos_archivos/Page416.htm
- http://www.fida.es/es-ES/medio%20ambiente/112/755_Pir%C3%B3lisis.aspx
- <http://www.geologia.uson.mx/academicos/amontijores/diage.htm>
- http://icc.ucv.cl/geotecnia/03_docencia/03_clases_catedra/clases_catedra_ms1/04_propiedades.pdf
- <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0058.pdf>
- <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0aa100/nspn0087.pdf>
- <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/101a200/nspn0104.pdf>
- http://www.peruecologico.com.pe/lib_c18_t03.htm

- <http://sebbm.es/BioROM/contenido/JCorzo/temascompletos/InteraccionesNC/agua/hidrofbicos.htm>
- http://www.soil.net.com/dev/page.cfm?pageid=secondary_intro_livingbeing_c&loginas=anon_secondary
- <http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/2733/1/5CROMGASES.pdf>