INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

INGENIERÍA QUÍMICA

"ELECTRO-REMEDIACIÓN DE SUELO TIPO VERTISOL PÉLICO CONTAMINADO CON HIDROCARBURO"

TESIS

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Jesús Antonio Sánchez Albores

Asesor Externo:

Dra. Erika Bustos Bustos.

Asesor Interno:

M.C. Samuel Enciso Sáenz

Revisores:

Ing. David Teco López

Ing. Juan José Villalobos

Tuxtla Gutiérrez Chiapas. Octubre del 2010.

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de la Dra. Erika Bustos Bustos.

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas., 13/Enero/2011

OFICIO NUM. DEP-CT-004/2011

C. **JESÚS ANTONIO SÁNCHEZ ALBORES**
PASANTE DE LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA
EGRESADO DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ.
P R E S E N T E.

Habiendo recibido la comunicación de su trabajo profesional por parte de los CC. M. en C. SAMUEL ENCISO SAENZ, ING. DAVID TECO LÓPEZ y M. en C. JUAN JOSÉ VILLALOBOS MALDONADO, en el sentido que se encuentra satisfactorio el contenido del mismo como prueba escrita, **AUTORIZO** a Usted a que se proceda a la impresión del mencionado Trabajo denominado:

"ELECTRO-REMEDIACIÓN DE SUELO TIPO VERTISOL PÉLICO CONTAMINADO CON HIDROCARBURO"

Registrado mediante la opción:
I (TESIS PROFESIONAL)

Atentamente

Ing. Roberto Cifuentes Villafuerte
Jefe de la División de Estudios Profesionales

Vo. Bo.

Ing. José Luis Herrera Martínez
Director

C.c.p.- Departamento de Servicios Escolares
C.c.p.- Expediente
I'RCV/L'ORC

Secretaría de Educ. Pública
Instituto Tecnológico
de Tuxtla Gutiérrez
Div. de Est. Profesionales

Carretera Panamericana Km.1080, . C.P. 29050, Apartado Postal 599
Teléfonos: (961) 61 5-03-80 (961) 61 5-04-61 Fax: (961) 61 5-16-87
http://www.ittg.edu.mx

RSGC 596
ISO 9001:2000
PROCESO EDUCATIVO
Alcance del Sistema: Proceso Educativo

Agradecimientos

Gracias Dios por darme la oportunidad de poder terminar una de mis metas más añoradas…

Gracias a mis papas (Roberto y Elvia) por su cariño, comprensión y la paciencia de encausarme por un buen camino y por todo el amor brindado, las palabras que acá escribo no podrían jamás expresar todo el agradecimiento y amor que les tengo.

A mis abuelos (Jesús, Carmen (D.E.P), Luciano y Carmita), y a ti tío Román por ser el hermano mayor y ejemplo de lucha y trabajo.

A mis hermanos (Rocío, Harvey, Isabel, Diana y Magali) por los momentos tan agradables que hemos compartido las risas, las peleas, las bromas, los regaños. Por esto y muchas cosas más, por las que hemos vivido juntos y por las que nos faltan aún…

Agradezco a la vida por conocer a toda la familia que en el camino me encontré y me han apoyado "gracias amigos" por todo este tiempo juntos… (Dalí, Pablo, Gaby, Artur, Aldo, Vanne, Okta, Guty, Danny, Edith) y a todos aquellos a quienes no menciono pero saben cuanta estima le tengo...

A mi asesora por todo el apoyo brindado durante la estancia de residencia y tesis, por permitirme conocer un mundo tan maravilloso y extraordinario como lo es la "ciencia y la investigación" mejor dicho la electroquímica… gracias Dra. Erika.

Y a ti que con tu apoyo eh logrado llegar hasta aquí, por ser parte de mi vida, por no dejarme solo, por ser la motivación y el impulso a seguir adelante, que a pesar de mis errores aun sigues a mi lado, por los desvelos de platicas y risas, de estudio y reflexión por esto y miles de cosas por la aventura que aun no acaba sino más bien apenas comienza…

Gracias Amigo(a)

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS ____ III
ÍNDICE DE TABLAS ____ V
ÍNDICE DE ECUACIONES ____ VI
NOMENCLATURA ____ VII
Resumen ____ X
CAPÍTULO I ____ 1
1.1 Introducción. ____ 1
1.2 Marco Teórico. ____ 3
1.2.1 El suelo. ____ 3
1.2.2 Caracterización del suelo. ____ 5
pH. ____ 6
Materia Orgánica. ____ 7
Textura. ____ 9
Densidad real. ____ 10
Capacidad de intercambio catiónico. ____ 11
1.2.3 Contaminación del suelo. ____ 11
1.2.4 Electro-remediación de suelos contaminados. ____ 17
Electro-migración (movimiento de iones). ____ 18
Electro-ósmosis (movimiento de electrolitos). ____ 18
Electroforesis (movimiento de coloides). ____ 18
1.3 Antecedentes. ____ 20
1.4 Justificación. ____ 22
1.5 Hipótesis. ____ 23
1.6 Objetivo General. ____ 23
1.6.1 Objetivos específicos. ____ 23
CAPÍTULO II ____ 24
Caracterización Física y Química de Suelo Limpio y Contaminado ____ 24
2.1.- Introducción. ____ 24
2.2. Desarrollo experimental. ____ 26

2.3 Discusión de resultados. 33
2.4 Conclusiones preliminares. 47
CAPITULO III. 48
Electro-remediación de Suelo Tipo Vertisol Pélico Contaminado con Hidrocarburo 48
3.1 Introducción. 48
3.2 Desarrollo Experimental. 49
3.4 Resultados y discusión. 54
3.5 Conclusiones preliminares. 68
4.- Conclusiones generales. 69
5. Bibliografía. 71
ANEXOS 74
Anexo I: Muestreo de suelo limpio y contaminado de la región de Salamanca, Gto. 74
Anexo II. Acondicionamiento de muestras. 76
Anexo III: Determinación del pH en H_2O (método AS-11-1997). 78
Anexo IV: Determinación de pH en KCl (método AS-13-1997). 79
Anexo V: Determinación de materia orgánica (método de Walkley y Black modificado). 80
Anexo VI: Determinación de textura. 82
Anexo VII: Determinación de la densidad real (método del picnómetro). 84
Anexo VIII: Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). 85
Anexo IX: Determinación de Metales por el Método Espectrofotométrico de Emisión por Plasma (ICP). 87
Anexo X: Métodos analíticos para la determinación de HCs en suelos (determinación de HCs de fracción media). 94
ANEXO XI: Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. 96

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1. 1 Perfil de suelo que muestra los horizontes de suelo tipo vertisol pélico. 4

Capítulo II

Figura 2. 1 Perfil de un suelo tipo vertisol pélico. 24
Figura 2. 2 Zonas de la toma de muestras: a) Área de confinamiento de residuos, b) Zona de muestreo de suelo contaminado, c) Área de cultivo y d) Zona de muestreo sin contaminar. 26
Figura 2. 3 Acondicionamiento de muestras para su caracterización fisicoquímica: secado, molido, cuarteo y tamizado. 27
Figura 2. 4 Pasos a seguir para la determinación de pH en el suelo limpio y contaminado. 28
Figura 2. 5 Pasos a seguir en la determinación de color. 29
Figura 2. 6 Determinación del color en muestra seca (a) y húmeda (c) con ayuda de la tabla de color de Munsell (b). 29
Figura 2. 7 Pasos a seguir para la determinación de materia orgánica. 30
Figura 2. 8 Pasos a seguir para la determinación de textura. 30
Figura 2. 9 Pasos a seguir para la determinación de la densidad real. 31
Figura 2. 10 Pasos a seguir para la determinación de la CIC. 31
Figura 2. 11 Equipo de extracción Soxhlet. 32
Figura 2. 12 Variación del pH en la muestra limpia empleando agua y KCl. 34
Figura 2. 13 Variación del pH en la muestra contaminada empleando agua y KCl. 35
Figura 2. 14 Variación de pH de las muestras con suelo limpio y contaminado en H2O. 35
Figura 2. 15 Variación de pH de las muestras de suelo limpio y contaminado en KCl. 36
Figura 2. 16 Contenido de materia orgánica en muestras limpias y contaminadas. 38
Figura 2. 17 Determinación de ICP en las muestras de suelo limpio y contaminado. 42
Figura 2. 18 Determinación de ICP donde se puede apreciar el aumento de la presencia de níquel en el suelo contaminado. 43
Figura 2. 19 Cromatograma del extracto obtenido por Soxlet de la muestra de suelo contaminado. 44
Figura 2. 20 Difractograma de las muestras de suelo limpio y contaminado. 46

Capítulo III

Figura 3. 1 Dimensiones del cuerpo de la celda de trabajo y sus respectivas tapas. 49
Figura 3. 2 a) Papel filtro y empaque de hule utilizado en los compartimentos de la celda. b) Tapas de la celda de trabajo 50
Figura 3. 3 a) Fuente de poder, b) Multimetro digital. 50
Figura 3. 4 a) Bomba peristáltica, b) Medidor de pH..... 51
Figura 3. 5 Electrodo de malla de Ti 51
Figura 3. 6 sistema experimental para efectuar la electro-remediación..... 52
Figura 3. 7 Equipo de espectrofometría de UV-Vis empleado. 52
Figura 3. 8 Señal detectada a una longitud de onda de 276.45 nm 54

Figura 3. 9 Porcentaje de remoción relativo de HCs y tiempo de tratamiento óptimo para cada uno de los potenciales constantes evaluados. 55
Figura 3. 10 Variación de corriente y pH respecto al tiempo al emplear 20 V durante el proceso de electro-remediación de suelo contaminado. 56
Figura 3. 11 Variación del flujo a la salida del reactor electroquímico al aplicar un potencial constante de 20V. 57
Figura 3. 12 Electrodos de Ti|IrO_2-Ta_2O_5 (a) y de malla de Ti (b). 58
Figura 3. 13 Imágenes tomadas de las pruebas antes (A), durante (B) y después (C) de la electrólisis en suelo contaminado con HCs. 59
Figura 3. 14 Comparación de la absorbancia de las soluciones tomadas a la salida del reactor electroquímico a diferentes distancias de separación entre ánodo y cátodo. 60
Figura 3. 15 Comparación de extracción de grasas de los suelos contaminados y electro-remediados en el reactor electroquímico a diferentes distancias de separación entre ánodo y cátodo. 62
Figura 3. 16 Relación existente entre la conductividad y el pH de las soluciones tomadas a la salida del reactor electroquímico. 64
Figura 3. 17 Muestras tomadas la salida del efluente de la celda de trabajo. 64
Figura 3. 18 Comparación entre el pH y la absorbancia de las soluciones tomadas durante 24h a la salida del reactor electroquímico. 65
Figura 3. 19 Análisis por CG-EM del suelo contaminado previo al tratamiento de electro-remediación. 66
Figura 3. 20 Análisis por CG-EM del suelo contaminado después del tratamiento de electro-remediación por secciones de celda: ánodo, media celda y cátodo. 67

Anexos

Figura A 1 a) Muestras colocadas en una probeta de 1000 mL, b) Hidrómetro de Bouyoucos. 83

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo I

Tabla 1. 1 Clasificación granulométrica de partículas según la USDA. 9
Tabla 1. 2 Parámetros considerados en el proceso de contaminación. 13
Tabla 1. 3 Límites permisibles para HAP's y criterios desarrollados por PROFEPA. 14
Tabla 1. 4 Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación in situ y ex situ. 15
Tabla 1. 5 Comparación de tecnologías in situ para la remediación de suelos contaminados. 16

Capítulo II

Tabla 2. 1 Ubicación de la zona de muestreo. 26
Tabla 2. 2 Resultados de pH en suelo limpio. 33
Tabla 2. 3 Resultados de pH en suelo contaminado. 34
Tabla 2. 4 Determinación del color en el suelo limpio y contaminado. 36
Tabla 2. 5 Determinación de M.O. en el suelo limpio y contaminado. 38
Tabla 2.6 Determinación de la densidad real en el suelo limpio y contaminado. 39
Tabla 2. 7 Determinación de textura en la muestra limpia y contaminada. 40
Tabla 2. 8 Determinación de la CIC en las muestras limpias y contaminadas. 41
Tabla 2. 9 Concentración de metales localizados en las muestras de suelo por ICP. 42
Tabla 2. 10 Compuestos orgánicos detectados por CG-EM en el extracto del suelo contaminado obtenido por Soxhlet. 45

Anexos

Tabla A 1. Requisitos para muestras de residuos. 90
Tabla A 2. Clasificación de muestras estándares. 91

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 concentración de iones H^+ 6
Ecuación 2: Oxidación de de agua. 19
Ecuación 3: Reducción de agua 19
Ecuación 4: Cálculo del porcentaje de remoción relativo. 55

NOMENCLATURA

SIGLA	SIGNIFICADO
Abs	Absorbancia.
Abs_{max}:	Máxima absorbancia.
BTEX	Benceno, Tolueno, Etileno, Xileno.
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
CIC	Capacidad de intercambio catiónico.
cm	Centímetros.
cm^2	Centímetros cuadrados.
cm^3	Centímetros cúbicos.
DRX	Difracción de rayos X.
DSA	Dimensional Stable Anode (ánodo dimensionalmente estable).
EPA	Agencia de Protección Ambiental.
g	Gramos.

SIGLA	SIGNIFICADO
g/cm^3	Gramos/ centímetro cubico.
h	Hora.
HAP's	Hidrocarburos poliaromáticos.
HC's	Hidrocarburos.
HTP's	Hidrocarburos poliaromáticos totales.
ICP	Inductevely Coupled Plasma.
Kg	Kilogramo.
m	Metro.
mA.	Miliamperio
mg	Miligramo.
min	Minuto.
mL	Mililitro.
mm	Milímetro.
M.O.	Materia orgánica.
nm	Nanómetro.

SIGLA	SIGNIFICADO
UV-Vis.	Ultravioleta – Visible
V	Volts.
λ	Longitud de onda.

Resumen

En el presente trabajo se abordan dos temas principales la caracterización de suelo contaminado con hidrocarburo y el tratamiento electroquímico que se le da al suelo para la remoción del contaminante presente en el.

Antes de iniciar con el tratamiento de electro-remediación era necesario conocer las características propias del suelo de trabajo para esto se necesitaba tener conocimiento de las propiedades fisicoquímicas tanto de suelo sin contaminar como del que se encontraba contaminado con hidrocarburo. Por tal motivo se hizo la caracterización de dichas propiedades, esta caracterización se realizo por perfiles de suelo, los parámetros estudiados fueron los siguientes: densidad, textura y color estos tres parámetros representan las características físicas, materia orgánica (M.O), pH y capacidad de intercambio catiónico corresponden a las características químicas de la matriz del suelo. Estos análisis se realizaron en las instalaciones del laboratorio de Edafología del Centro de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro.

Una vez conocidas las propiedades fisicoquímicas del suelo se realizo el tratamiento electroquímico. El primer parámetro a manipular fue el potencial de trabajo para esto se realizó un barrido de potencial desde 5 hasta 30 V. el rango de potencial fue elegido de acuerdo a lo reportado en otras investigaciones para nuestro caso el potencial optimo fue a 20 V. el siguiente parámetro a manipular es el flujo de alimentación se manejan tres flujos con base a lo reportado, durante el desarrollo de este trabajo el flujo adecuado fue de 2.1 mL/min, una vez determinado el flujo se cambio el electrolito soporte por una sal la cual consistió en una solución de NaOH 0.1 M. Los electrodos utilizados fueron una malla de titanio como cátodo y como ánodo un electrodo Ti / IrO_2 – Ta_2O_5, por último se modifico la distancia entre los electrodos esto para variar la intensidad del campo eléctrico.

Con el conocimiento de las características del suelo tratado y los parámetros modificados se obtuvieron buenos porcentajes de remoción del hidrocarburo presente en la matriz del suelo. A tiempos largos de 24 h se logro obtener hasta un 39% de remoción de contaminante presente en el suelo.

CAPÍTULO I

Introducción, Marco Teórico, Antecedentes, Justificación, Hipótesis y Objetivos

1.1 Introducción.

La contaminación de los suelos hoy en día es un grave problema ambiental, aunque los esfuerzos por remediar este problema son muchos, las técnicas utilizadas en ocasiones resultan ser igual de perjudiciales como la contaminación misma.

El tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos (HCs) resulta ser muy complejo, por tratarse de compuestos orgánicos. Las causas de este problema pueden ser varias, por desechos de operaciones industriales, fugas accidentales, por descargas de efluentes, etc.

Ante esta situación han surgido técnicas para solucionar dicho problema siendo la electro-remediación una de las tecnologías más aceptadas por las ventajas que presenta frente a otras, como las siguientes:

- Se puede llevar a cabo *in situ.*
- Se puede desarrollar en arcillas con baja permeabilidad.
- Se puede realizar en suelos sedimentados.
- Genera bajos costos de operación.

Eficientar los parámetros de operación del proceso de electro-remediación favorece este proceso, como la variación de los flujos de alimentación del electrolito soporte, potencial y tiempo de electrólisis para la mayor remoción del contaminante.

Por lo antes mencionado, en el presente trabajo de tesis se llevó a cabo el estudio de electroremediación de suelo tipo vertisol pélico contaminado con HC monitoreando varios parámetros que afectan al proceso tomando en cuenta las características físicas y químicas del suelo en estudio.

1.2 Marco Teórico.

1.2.1 El suelo.

El suelo es un sistema abierto de flujos de materia y energía, por lo que no permanece en equilibrio estático si no que está en un sistema en permanente equilibrio dinámico, complejo y activo en el tiempo [1].

El suelo es de profundidad variable, constituido por agregados de partículas minerales y de compuestos orgánicos, los cuales se diferencian unos de otros por sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas. El suelo es el producto de la desintegración mecánica o de la descomposición química de rocas preexistentes (meteorización), formado a través de un conjunto de fenómenos físicos, químicos y biológicos que constituyen el soporte material para el desarrollo de organismos vivos.

Uno de los papeles fundamentales del suelo es la acción como medio filtrante para las aguas de escorrentía del manto acuífero así como la protección de los mismos, es a su vez el escenario donde ocurren los ciclos biogeoquímicos, hidrológicos y las redes tróficas, además de ser el espacio donde se realizan las actividades agrícolas, ganaderas y soporte de la vegetación.

El agua filtrada a los mantos acuíferos y la actividad orgánica tienen una acción directa sobre el suelo, así como el desarrollo de distintos estratos a los cuales se les llama horizontes [2]. Al conjunto de horizontes se le llama perfil, el cual nos da la idea de cómo es la estructura general del suelo, los horizontes se forman como resultado de las interacciones complejas que ocurren durante el intemperismo, así como también por el agua de lluvias que se filtra por el suelo y arrastra consigo los sólidos disueltos y coloides a los horizontes más bajos [3].

Se pueden distinguir tres tipos de horizontes en el suelo, los cuales de acuerdo a la profundidad, de mayor a menor sería la siguiente (Figura 1.1):

- **Horizonte A**: Constituido por partículas minerales y materia orgánica fresca y parcialmente descompuesta. En este horizonte ocurre mucha lixiviación además de que predominan los materiales de silicio.

- **Horizonte B**: Tiene una coloración entre amarilla y marrón por el contenido de óxidos de Fe (III), en donde existe una lixiviación moderada y la oxidación de materia orgánica, así como la acumulación de compuestos lixiviados procedentes del horizonte A, con la mayor presencia de silicatos laminares.

- **Horizonte C**: No existe lixiviación debido a la profundidad, meteorización pobre y poco material particulado.

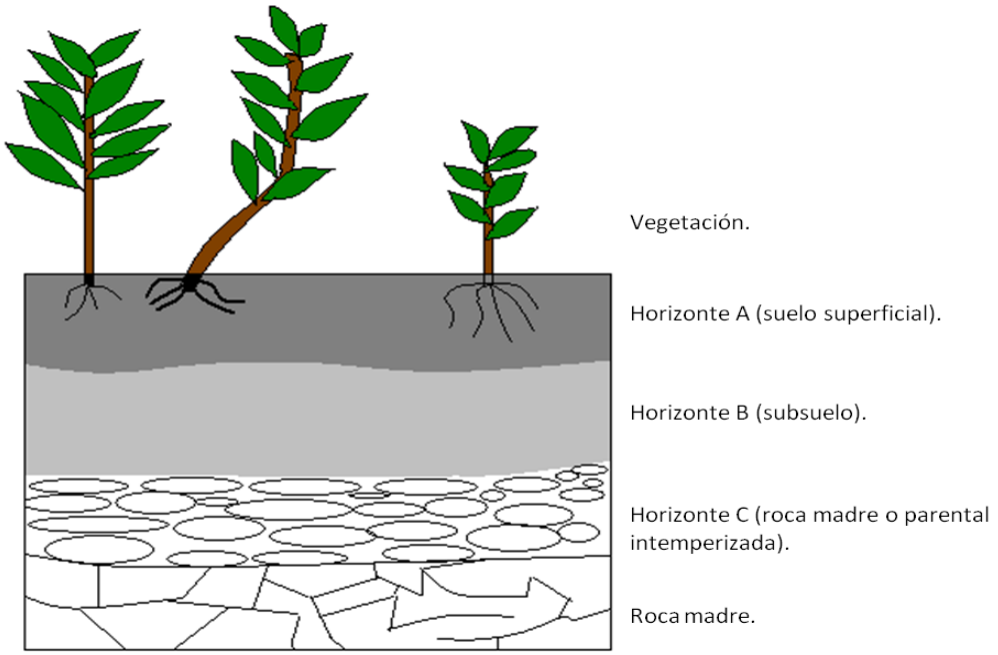

Figura 1. 1 Perfil de suelo que muestra los horizontes de suelo tipo vertisol pélico [2].

La composición volumétrica media del suelo debería ser de la siguiente forma de acuerdo a las fases que lo constituyen [2]:

- **Fase sólida:** 50% de materia sólida (45% mineral y 5% orgánica).

- **Fase líquida:** 20-30% disolución acuosa.
- **Fase gaseosa:** 20-30% de aire.

El termino Pélico se usa para indicar suelos de color oscuro y muy secos [4]. Los suelos de este tipo presentan las siguientes características:

- Densidad alrededor del 2.5 g/cm^3.
- Baja conductividad hidráulica
- Presenta un gran contenido de arcilla, lo que provoca cambios de volumen de manera proporcional a su variación en su contenido de humedad.
- En la superficie de estos suelos tienden a tener un descenso rápido de la humedad, debido a la presencia de grietas, por lo cual generalmente están secos.
- Presentan un desplazamiento lineal lo que genera que la estructura del suelo sea en forma de cuñas, teniendo los horizontes ángulos muy inclinados.

1.2.2 Caracterización del suelo.

Dentro de las propiedades fisicoquímicas del suelo podemos mencionar las siguientes [2]:

- **Plasticidad.** Propiedad de un material por la que es capaz de soportar deformaciones rápidas, sin rebote elástico, sin variación volumétrica apreciable y sin desmoronarse ni agrietarse.
- **Permeabilidad**. Facilidad de transporte de un fluido en la matriz sólida por unidad de tiempo, propiedad influida por: relación de vacíos, tamaño de sus partículas, composición minerológica y físico-química, estructura, grado de saturación, existencia de agujeros, fisuras, etc.

- **Resistencia.** Fuerza de oposición a la deformación de la partícula por unidad de área.
- **Compresibilidad**. Facilidad para deformarse la partícula sin perder sus propiedades originales por unidad de área.

El suelo es un recurso natural escaso y no renovable a corto plazo. La mala utilización del suelo por el hombre altera considerablemente sus funciones y es una pérdida de calidad del mismo generando una degradación del suelo [4]. Dicha degradación puede ser de manera natural o antropogénica, siendo la segunda la que afecta de manera más severa las propiedades originales del suelo debido a que las alteraciones se producen en periodos de tiempo demasiados cortos, por los cuales el suelo es incapaz de amortizar estas alteraciones.

La degradación puede ser de manera física, química, biológica, por erosión hídrica, por erosión eólica y por exceso de sales, de acuerdo a las propiedades afectadas. De estas, la degradación química se le denomina contaminación del suelo por el impacto negativo que se produce en las propiedades que regulan la vida del suelo, por efecto de procesos químicos, como por ejemplo, la acidificación y la toxicidad [5].

Los suelos presentan una serie de propiedades características dependiendo de la zona de donde se ubiquen, estas propiedades hacen que un suelo se comporte de manera muy particular, algunas de estas son las siguientes:

pH.

La acidez activa ó pH es la concentración de H^+ (libres) que contiene el extracto del suelo y se expresa como el logaritmo negativo de la concentración de los H^+, como se muestra en la ecuación 1.1.

$$\mathbf{pH = -Log\ H^+}$$

Ecuación 1 concentración de iones H^+

En el suelo hay que distinguir dos tipos de pH: el real y el potencial. El pH real se obtiene al agregar una cantidad determinada de agua a una proporción de suelo, de esta manera los H^+ que están fácilmente disponibles van a pasar a la solución al lavar el suelo. El valor de pH representa a los H^+ que están débilmente ligados al complejo de cambio, por lo que al agregarse KCl al suelo, los K^+ van a ocupar los lugares de los H^+, y estos a su vez pasan a la solución.

El pH es una de las mediciones más comunes e importantes en el análisis de suelos, debido a que este es el que controla las reacciones químicas y biológicas que se llevan acabó en él. Los factores que hacen que el suelo tenga un determinado valor de pH son diversos, fundamentalmente:

- ***Naturaleza del material original:*** según que la roca sea de reacción ácida o básica.
- ***Factor biótico:*** los residuos de la actividad orgánica son de naturaleza ácida.
- ***Tienden a acidificar al suelo y desaturarlo*** al intercambiar los H^+ del agua de lluvia por los iones Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, entre otros iones intercambiables.
- ***Complejo adsorbente:*** si el suelo está saturado con cationes de reacción básica (Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc.) o de reacción ácida (H^+ o Al^{3+}). También dependiendo de la naturaleza de los iones de intercambio variará la facilidad de liberar los iones adsorbidos.

Materia Orgánica.

Los contenidos de materia orgánica (M.O.) son muy variables, los valores usuales van desde 0.5 al 10%, y se evidencia por el color, el cual se concentra en el horizonte superficial y disminuye gradualmente con la profundidad (a excepción de determinados tipos de suelos, como podosoles, turbas y fluvisoles).

En la cantidad y calidad de la materia orgánica intervienen numerosos factores como son los siguientes:

- ***Material orgánico original:*** cantidad, calidad, edad y tamaño de los restos.
- ***Características del suelo:*** presencia de microorganismos, existencia de nutrientes, pH, aireación y minerales.
- ***Características climáticas:*** humedad, temperatura y alternancias climáticas, fundamentalmente.

La materia orgánica tiene una gran importancia en la génesis y fertilidad del suelo y le da una serie de características físicas como:

- Confiere al suelo un determinado color oscuro.
- Da lugar a una buena estructura, estable. Las sustancias húmicas aglomeran el suelo, las cuales se unen a la fracción mineral y dan buenos flóculos en el suelo originando una estructura grumosa estable, de elevada porosidad, lo que implica que la permeabilidad del suelo sea mayor.
- Tiene una gran capacidad de retención de agua, lo que facilita el asentamiento de la vegetación, dificultando la acción de los agentes erosivos.
- La temperatura del suelo es mayor debido a que los colores oscuros absorben más radiación solar que los claros.
- Protege al suelo de la erosión. Los restos vegetales y animales depositados sobre la superficie del suelo lo protegen de la erosión hídrica y eólica. Por otra parte, como ya se mencionó, el *humus* aglomera y da agregados que protegen a sus partículas elementales de la erosión.

- Protege al suelo de la contaminación. La materia orgánica adsorbe plaguicidas y otros contaminantes, por lo que evita que estos contaminantes se percolen hacia los acuíferos.

Textura.

Debido a la meteorización que sufre el suelo, existen en él partículas de diferentes tamaños. El tamaño relativo de las partículas del suelo se expresa mediante el termino llamado ***textura***, la cual a su vez se define como la proporción relativa de las distintas partículas minerales individuales, menores a 2 mm de diámetro. De esta manera, al determinar la textura se define la fase sólida inorgánica del suelo, que consiste en evaluar las proporciones relativas de arena, limo y arcilla de una muestra de suelo previamente desagregada y tamizada a 2 mm.

La clasificación granulométrica se puede observar en la siguiente tabla 1.1 de acuerdo al sistema USDA (por sus siglas en inglés *United States Department of Agriculture*) [6].

Tabla 1. 1 Clasificación granulométrica de partículas según la USDA.

Denominación	Granulometría	Tamaño (mm)
Arena	Media	0.5-2
Limo	Fina	0.002-0.05
Arcilla	Muy fina	<0.002

La textura está muy ligada a la porosidad del suelo lo cual la convierte en un factor determinante para la permeabilidad, así como también su composición porcentual. Es decir, dependiendo del tamaño de partícula que este en mayor cantidad será determinante para las características del suelo, como ejemplo: si predominan las partículas de arena existirá una mayor permeabilidad debido a que sus poros son de mayor tamaño, aunque su porosidad sea menor por unidad de volumen, lo que hace que exista un libre movimiento de agua y aire a través del suelo por lo cual

tiene poca influencia fisicoquímica en el suelo; en cambio si las partículas de limo están en mayor cantidad existirá una mayor velocidad de intemperización y mayor liberación de compuestos químicos que en la arena, lo que ocasiona poca adherencia a otras partículas.

Si la fracción arcillosa se encuentra en mayor proporción existirá una mayor porosidad por unidad de volumen y una mayor retención de agua, pero debido a su tamaño de poro tan pequeño la permeabilidad baja porque el agua queda absorbida en ellos; de esta manera, los compuestos arcillosos tiende a aglomerarse y permiten una menor movilidad del agua y aire, aunque es en las arcillas donde existe una mayor interacción iónica entre partículas.

Densidad real.

La densidad es una propiedad que tiene las unidades de masa/volumen, en el caso de suelos se manejan las mismas unidades pero el volumen esta dado por el volumen existente entre las partículas sin considerar el espacio de poro que existe entre ellas, entendiéndose que el espacio poroso es variable entre partículas dependiendo del arreglo que estas tengan en el suelo (por ejemplo las arenas pueden tener entre 35-50 % de espacio poroso total, mientras que las arcillas pueden variar entre un 40-60%).

Por tal motivo las densidades promedio del suelo pueden variar entre el 2.60 y 2.75 g/cm^3, esta variación de la densidad también se debe al tipo de minerales presentes en el suelo entre los cuales podemos mencionar a los cuarzos, feldespatos y silicatos coloidales [7]. Aunque cabe mencionar que en casos especiales esta densidad puede sobrepasar los 2.75g/cm^3, esto en caso de presentar minerales pesados como la magnetita, zirconio, turmalina y hornablenda, o bien estar por debajo de los 2.60g/cm^3 en caso de haber abundante presencia de materia orgánica, la cual tiene un volumen menor que los sólidos minerales.

Capacidad de intercambio catiónico.

Una de las funciones químicas más importantes del suelo es el intercambio de cationes. Tanto las fases minerales como las orgánicas del suelo intercambian cationes, los minerales arcillosos también lo hacen debido a la presencia de sitios cargados negativamente como resultado de la sustitución de un átomo de menor número de oxidación como es el caso de el magnesio por el de aluminio, mientras que los compuestos orgánicos intercambian cationes debido a la presencia de grupos carboxilados y otros grupos funcionales.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) corresponde al número de mili-equivalentes de cationes monovalentes que puede ser intercambiado con 100g de suelo seco. De esta manera, el intercambio de cationes en el suelo es el mecanismo por el cual el Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} y los metales esenciales se hacen disponibles a las plantas, cuando los iones metálicos nutrientes suben por las raíces del la planta, el ión hidrogeno es intercambiado por los iones metálicos [3].

Las partículas de suelo mayormente implicadas en la CIC son las arcillas, las cuales están parcialmente cargadas debido a que fijan los cationes antes mencionados protegiéndolos de la lixiviación del agua y haciéndolos disponibles para las plantas.

La arcilla es un grupo de minerales microcristalinos que consisten en silicatos de aluminio hidratado que contiene estructuras en forma de hoja o de lamina [3]. Estas tienen una interacción muy fuerte con el agua presente en el suelo. Las arcillas al estar en suspensiones forman sustancias coloidales parcialmente cargadas, en el caso de los suelos vertisoles las arcillas de mayor presencia son las montmorillonitas, las cuales tienen un área superficial de 380-750 $m^2.g^{-1}$ [8]. La CIC es una medida directa de la fertilidad del suelo.

1.2.3 Contaminación del suelo.

La contaminación del suelo se da cuando este contiene sustancias en cantidades que dañan de manera directa e indirectamente al hombre, al ecosistema y a las

infraestructuras (edificios, monumentos, etc). La contaminación es de manera dinámica porque al moverse los contaminantes en el terreno lo hacen a través de las capas más permeables, lo que facilita la dispersión y aumento del área afectada.

La contaminación del suelo debida a fuentes antropogénicas se debe fundamentalmente a actividades urbanas, industriales y agrícolas. La principal consecuencia es la disminución de la fertilidad (perdida de nutrientes) y el desequilibrio elemental (toxicidad en plantas).

La contaminación con compuestos orgánicos en suelos y sedimentos es un problema ambiental importante por la cantidad de sitios contaminados. En la mayoría de estos sitios se encontrar de diferentes tipos de HCs: alifáticos, aromáticos, polares, heterocíclicos, y otros componentes de alto peso molecular, algunos de los cuales tienen poder mutagénico y cancerígeno[9].

Los compuestos orgánicos derivados del petróleo, tanto crudo como refinado, presentan problemas ambientales que perjudican el equilibrio ecológico, dentro de los cuales encontramos los HCs aromáticos policíclicos (HAP´s), gases, líquidos y sólidos, conteniendo pequeñas cantidades de mezclas de nitrógeno, azufre y oxígeno, además de algunos compuestos alquil sustituidos [9]. Estos compuestos, y algunos metales contenidos en el petróleo constituyen la gran variedad de elementos que bien podrían estar presentes en una muestra real de suelo contaminado.

El comportamiento de los contaminantes orgánicos está en función de sus características físicas y químicas, además de las características del medio como: permeabilidad, estructura, tamaño de partícula, contenido de humedad y materia orgánica. Factores climatológicos como: la temperatura y la precipitación pluvial, también tienen gran influencia. Todas estas variables en su conjunto definen el tamaño y distribución tridimensional del frente de contaminación en una zona específica.

Es por ello que para el correcto saneamiento de una zona contaminada, hay que hacer una evaluación de todos los parámetros controlables tanto del suelo, como del contaminante que se desea remover. En la tabla 1.2 se muestran algunos de los parámetros que deben ser considerados tanto del contaminante, el suelo, y el ambiente [10].

Tabla 1. 2 Parámetros considerados en el proceso de contaminación (Conte P., Environmental Pollution, 112 (2001) 27-31)).

CONTAMINANTE	SUELO	AMBIENTALES
Solubilidad.	Contenido y retención de agua.	Temperatura.
Tipo de Contaminante.	Porosidad y permeabilidad.	Precipitación pluvial.
Características de movilidad.	Contenido de arcilla.	Evapo-transpiración.
	Contenido de materia orgánica.	

La protección de los elementos naturales del suelo se establecen desde un punto de vista muy general en la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental (LGEEPA) la cual establece en 11 artículos (Arts. 134 a 144) los aspectos de prevención, control, recolección, almacenamiento, transporte, alojamiento, reutilización, tratamiento y disposición final de los contaminantes de suelos [11].

En México, la Procuraduría Federal de Protección Ambiental (PROFEPA) ha manejado criterios de limpieza desarrollados por el grupo de trabajo sobre restauración de suelos contaminados, en una Guía de Evaluación de Daños Ambientales y Propuestas de Restauración. De esta manera, en la tabla 1.3 se muestran los límites permisibles de algunos HCs HAP´s en suelos:

Tabla 1. 3 Límites permisibles para HAP's y criterios desarrollados por **PROFEPA [10].**

PARÁMETRO	SUELO 1 Agrícola (mg/Kg.)	SUELO 2 Residencial (mg/Kg.)	SUELO 3 Industrial (mg/Kg.)
HTP.	1000	1000	2000
Benzo (a) pireno.	0.08	0.08	0.75
Benzo (a) antraceno.	0.8	0.8	7.5
Benzo (b) fluoranteno.	0.8	0.8	7.5
Benzo (k) fluoranteno.	8.0	8.0	75
Criseno.	80	80	750

Para poder llegar a mantener estos límites, durante los últimos años se han desarrollado diversas técnicas para la remediación de suelos contaminados que actualmente tienen aplicación aceptable. Sin embargo, se continúa con la investigación para obtener una mayor eficiencia de estas técnicas considerando tres estrategias básicas [12]:

- Destrucción o modificación de los contaminantes.
- Extracción o separación.
- Aislamiento o inmovilización del contaminante.

El proceso de remoción se puede realizar de dos formas y en la tabla 1.4 se muestra una comparación entre los beneficios de cada una de ellas:

- ***In situ:*** el suelo contaminado es tratado en el mismo sitio donde se encuentra la contaminación, es decir, no es necesario excavar ni transportar el suelo contaminado a otras partes.

- ***Ex situ:*** se realiza una excavación del suelo contaminado o es necesario removerlo. El tratamiento del suelo se realiza en el lugar de la excavación (*on site*) o fuera de él (*off site*).

Tabla 1. 4 Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación *in situ* y *ex situ (imagen propia).*

Ventajas y Desventajas	*In situ*	*Ex situ*
Ventajas	• Permiten tratar el suelo sin necesidad de excavar ni transportar. • Potencial disminución en costos.	• Menor tiempo de tratamiento. • Más seguros en cuanto a uniformidad: es posible homogeneizar y muestrear periódicamente.
Desventajas	• Mayores tiempos de tratamiento. • Pueden ser inseguros en cuanto a uniformidad: heterogeneidad en las características del suelo. • Dificultad para verificar la eficacia del proceso por la heterogeneidad del sistema.	• Necesidad de excavar el suelo. • Aumento en costos e ingeniería para equipos. • Debe considerarse la manipulación del material y la posible exposición al contaminante.

Dentro de la diversidad de tecnologías *in si*tu se pueden evitar operaciones de excavación y transporte, lo que supone una reducción de costos y riesgos a la salud. Dentro de este grupo de tecnologías destacan algunas como: arrastre de fluidos, extracción forzada con vapores, oxidación química, Land-Farming y electro-remediación [13].

Hay que considerar que para emplear una tecnología es necesario tener en cuenta muchos factores, así como también es necesario considerar el tipo de contaminante, tipo de terreno, afectación de las aguas subterráneas, y del tiempo necesario para descontaminar [13], algunas de las ventajas técnicas y aplicación de estas tecnologías las observamos en la tabla 1.5 [14].

Tabla 1. 5 Comparación de tecnologías *in situ* para la remediación de suelos contaminados [13].

Parámetro	Arrastre de fluidos	Extracción forzada con vapores	Oxidación química	Land-Farming	Electro-remediación
Remoción de compuestos orgánicos	Puede remover una cantidad limitada de compuestos orgánicos.	Remueve sólo los contaminantes que tengan una presión de vapor baja.	No es muy efectiva para combustibles.	Es muy eficiente para la mayoría de los contaminantes orgánicos.	Ha demostrado ser eficiente para diversos compuestos orgánicos.
Remoción de compuestos inorgánicos	Es eficiente, aunque puede dispersar el contaminante	No es efectiva para contaminantes orgánicos.	No suele ser efectiva para transformar el contaminante en otra forma de menor toxicidad.	No es efectivo para contaminantes inorgánicos.	Es muy eficiente para contaminantes orgánicos.
Factibilidad de aplicaciones en suelo	Solo se puede aplicar a suelos de alta permeabilidad.		Puede aplicarse a una gran variedad de suelos.		
Estado del suelo después del tratamiento	Dependiendo del tipo de suelo puede requerirse la regeneración (fertilización y adición orgánica).	El suelo no requiere de acciones de regeneración.	El suelo requiere de una profunda etapa de regeneración.		Dependiendo del tipo de suelo puede requerirse la regeneración (fertilización y adición de materia orgánica).

Aunque existen diferentes técnicas aplicables a la descontaminación de suelos, el número de técnicas se reduce drásticamente cuando consideramos suelos de baja permeabilidad y tratamientos *in situ* sobre grandes áreas contaminadas. Es por ello, que los procesos de electro-remediación se han propuesto como una buena alternativa para restaurar los sitios contaminados con HCsl.

1.2.4 Electro-remediación de suelos contaminados.

La electro-remediación es la combinación de potencial eléctrico, químico e hidráulico y ha sido utilizada en una variedad de situaciones. El proceso de electro-remediación consiste en la aplicación de campos eléctricos formados mediante el paso de corriente directa (del orden de mA/cm^2) o un gradiente de potencial, mediante el empleo de electrodos (ánodo y cátodo) enterrados estratégicamente en la matriz del suelo. El suelo generalmente es saturado con agua o con cualquier otro líquido que actúe como medio conductor, y generalmente es aplicado en suelos con baja permeabilidad hidráulica [14,15]. Al aplicar una corriente directa moderada, los contaminantes fluyen desde un electrodo a otro siguiendo las líneas del campo eléctrico. Esta técnica permite establecer una migración dirigida, la cual evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento.

Algunas de las ventajas de la remediación electro-cinética respecto a otros tratamientos de remediación de suelo son [16, 17]:

- El flujo electro-osmótico es independiente del tamaño de poro y del tamaño del grano.
- La presión hidráulica se favorece por la electromigración.
- Se lleva a cabo *in-situ.*
- Se aplica a suelos con baja permeabilidad.
- Se recupera la mayor parte del HC.
- Existe una interrupción mínima de la actividad normal en el sitio.
- Los costos de mantenimiento son comparables (o en algunos casos, más bajos) que las técnicas de tratamiento convencionales.
- Se puede combinar con otras técnicas como bombeo, extracción por vacío, o bio-remediación.

La electro-remediación origina tres fenómenos, los cuales rigen el proceso de remoción del contaminante en la matriz del suelo. Estos fenómenos son los

siguientes: electro-migración, electro-ósmosis y electroforesis, siendo los dos últimos los de mayor influencia en la remoción de HCs presentes en el suelo.

Electro-migración (movimiento de iones).

Este fenómeno se presenta cuando los iones en solución se mueven a través del campo eléctrico. Los aniones (iones con carga negativa) se mueven hacia el ánodo y los cationes (iones con carga positiva) se mueven hacia el cátodo. Para contaminantes inorgánicos como los metales pesados, la electro-migración es considerada el mecanismo de transporte más importante.

Electro-ósmosis (movimiento de electrolitos).

La electroósmosis describe el movimiento del fluido que es inducido por la aplicación de un gradiente de potencial eléctrico. Es decir el flujo hidráulico inducido por un campo eléctrico, que implica el movimiento de agua a través de la matriz de suelo. Cuando una corriente eléctrica o campo eléctrico es aplicado en el suelo provoca que los cationes móviles hidratados en la doble capa difusa se muevan hacia el cátodo, el movimiento de arrastre de agua con estos cationes da como resultado la generación del flujo electro-osmótico [18].

Electroforesis (movimiento de coloides).

La electroforesis es el transporte de partículas cargadas (coloides, partículas de arcilla, bacterias, etc.) debido a la aplicación de una baja corriente ó baja influencia de un gradiente eléctrico.

Por otra parte, durante la electro-remediación ocurren ciertas reacciones, las cuales corresponden a los procesos de oxidación y reducción del medio como resultado de la aplicación de corriente eléctrica por medio de los electrodos. De esta forma en el ánodo se efectúa la oxidación del agua, que genera protones y se desprende oxígeno, dando lugar a una disminución del pH existiendo por lo tanto condiciones ácidas en la zona anódica (ecuación 2).

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\,(g) + 4H^+ \; (E^o = +1.229\ V, \text{ánodo})$$

Ecuación 2: Oxidación de de agua.

En el cátodo se efectúa la reducción del agua que produce iones hidroxilo y desprendimiento de hidrógeno, lo cual da lugar a un aumento en el pH y existencia de condiciones básicas (ecuación 3).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\,(g) + 2OH^- \quad (E^o = -0.828\ V, \text{cátodo})$$

Ecuación 3: Reducción de agua

Tanto los protones como los iones hidroxilo migran hacia el electrodo de carga opuesta, de forma que los protones migran desde el ánodo creando un frente ácido que se mueve hacia el cátodo. Por su parte, los hidroxilos migran en sentido opuesto generando un frente básico que se mueve hacia el ánodo. El transporte de iones hidronio hacia el cátodo y de iones hidróxido hacia el ánodo determina la distribución de los valores de pH en el suelo. La alcalinidad del suelo promueve el aumento del flujo electro-osmótico, y por ende, la desorción de los contaminantes orgánicos del mismo; mientras que si se mantiene un frente ácido a través de la celda, el flujo electro-osmótico disminuirá considerablemente, y en consecuencia la desorción de los contaminantes orgánicos cesará también.

1.3 Antecedentes.

El suelo es un medio de elevada complejidad debido a que se constituye por la interacción de distintas fases y materiales, compuestos inorgánicos, materia orgánica, aire, agua, micro-organismos, elementos nutritivos, etc. [19].

Por otra parte, la actividad petrolera es de gran importancia económica para el país. Sin embargo, el impacto negativo de esta actividad sobre el medio ambiente ha sido muy notable, debido a las fugas o los derrames causados por fallas en la infraestructura de la empresa ya sea fuera o dentro de las instalaciones, como es la ordeña de gasolina en ductos.

Por tal motivo, tratar y rehabilitar las zonas contaminadas mediante el uso de diversas tecnologías es de gran interés para la industria petroquímica. La finalidad, es reducir la toxicidad, movilidad o volumen ocupado del contaminante en el suelo hasta su remoción total si es posible [12].

Dentro de las tecnologías de tratamiento de suelo contaminado se tiene a la electro-remediación, la cual se puede llevar acabo *in-situ*. Esta es una tecnología que se ha usado para la remoción de iones metálicos (Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, $Ni^{2+,}$ Pb^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ag^{+}), así como para el tratamiento de suelos contaminados con aniones (As^{3-}, Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}, $CN^{-,}$ etc.), especies orgánicas (BTEX, acetatos, fenoles, tricloroetileno), lodos y aguas subterráneas [20].

Este proceso de remoción de contaminante tiene su principio de funcionamiento al aplicar una corriente o un gradiente de potencial por medio de un par de electrodos (ánodo y cátodo) enterrados estratégicamente en el suelo, generando un campo eléctrico a través de la matriz del suelo, lo cual hace que el contaminante emigre de uno a otro electrodo dependiendo de la carga parcial o neta.

La remoción del contaminante se da por tres fenómenos principales: electro-migración (movimiento iónico), electro-ósmosis (movimiento del agua) y

electroforesis (movimiento de coloides). Otros procesos que suceden además del transporte de masa, son las reacciones que se llevan a cabo en el ánodo y cátodo, es decir, la electrólisis del agua, reacciones que determinan en gran medida el perfil de pH a lo largo de la matriz del suelo sometida a tratamiento [20].

El uso de celdas tubulares ha sido muy común en la investigación de electro-remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, remontándose los primeros trabajos a 1992 donde se utilizo una columna vertical para remover tetracloroetileno tratando de eliminar y minimizar la adsorción de los contaminantes por contacto con la superficie del material utilizando tubos y piezas de teflón [30]. En 1993 estos mismos autores aplican un tratamiento electrocinético para remover acetato y fenol de un suelo con alto contenido de arcilla, utilizando tubos cilíndricos de acrílico de 10 cm de diámetro y 50 cm de longitud [18,22].

En el año 2000 se realizaron estudios en suelos contaminados con fenol y pentaclorofenol, utilizando una celda cilíndrica de acrílico, y como electrodos una malla de platino y un alambre de titanio, con este trabajo se demostró que la remoción eficiente de contaminantes orgánicos es dependiente del flujo electroósmotico que a su vez depende del pH [31].

En trabajos más recientes el uso de celdas tubulares a base de acrílico son las más utilizadas, 2006 Bayardo utilizó este tipo de celdas para realizar pruebas de electroremediación a muestras de suelo contaminada con hidrocarburo, dichas muestras fueron preparadas de manera sintética. Sin embargo debido a la complejidad de los fenómenos de transporte y de los procesos fisicoquímicos asociados con la electro-remediación, no se conocen ni los mecanismos, ni las propiedades del suelo y del medio fluido, que determinan cómo se lleva a cabo la remediación electrocinética del suelo contaminado con hidrocarburos.

1.4 Justificación.

Aunque se están tomando medidas para contrarrestar el derrame de HCs, aun siguen surgiendo sitios contaminados o pasivos contaminantes. Para poder minimizar los problemas originados dentro de las acciones a seguir, se debe disminuir los niveles de contaminación hasta los límites permisibles según la NOM-138-SEMARNAT-2003.

Es así como para combatir y contrarrestar los problemas de contaminación, se han realizado propuestas y trabajos para dar un tratamiento al suelo contaminado con HCs. Estas propuestas y trabajos realizados han sido de tipo biológico, químico, físico y mecánico, sin embargo estos tratamientos no logran una remoción del contaminante, si no solo atenúan el problema, y aunado a esto, algunos resultan ser demasiado costosos.

Por tales motivos la finalidad del siguiente trabajo es obtener los mejores parámetros para llevar a cabo una electro-remediación de suelo contaminado con HCs, donde se pueda remover la mayor cantidad de contaminante, teniendo en cuenta el tipo de suelo y las características físicas y químicas del mismo.

1.5 Hipótesis.

El uso de un potencial eléctrico adecuado promueve un mejor flujo de electrolito soporte lo que aumenta la eficiencia de remoción de HCs presentes en suelos contaminados tipo vertisol pélico.

1.6 Objetivo General.

Electro-remediar suelo tipo vertisol pélico contaminado con hidrocarburo empleando una celda electroquímica tubular y horizontal.

1.6.1 Objetivos específicos.

1.6.1.1. Caracterizar muestras de suelo tipo vertisol pélico limpio y contaminado con hidrocarburo.

1.6.1.2. Eficientar los parámetros de operación de la celda electroquímica durante la electro-remediación como flujo hidráulico del electrolito soporte, potencial y tiempo de electrólisis.

CAPÍTULO II

Caracterización Física y Química de Suelo Limpio y Contaminado

2.1.- Introducción.

El suelo que se estudió en esta tesis era de tipo vertisol pélico [21] (el término vertisol deriva del vocablo latino "vertere" que significa verter o revolver) el cual presenta una textura fina, no presenta una definición de horizontes y tiene un alto contenido de arcilla hinchables lo cual provoca una homogenización del suelo, además los vertisoles son muy duros durante la estación seca llegando a generar grietas hasta de 50 cm (Figura 2.1), mientras que en la estación húmeda se hacen muy plásticos y presentan una coloración negra, la cual se atribuye a un alto contenido de materia orgánica.

Figura 2. 1 Perfil de un suelo tipo vertisol pélico [8].

Debido a las características que presentan estos suelos, en el presente capitulo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica del suelo, tanto para muestras contaminadas y limpias con la finalidad de poder

explicar como la presencia del contaminante afecta las propiedades originales de las muestras.

Las principales características del suelo se realizaron mediante las siguientes determinaciones: pH en H_2O y en KCl, color, materia orgánica (M.O.), densidad real y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Además de que se realizaron otras mediciones como la determinación de metales por ICP (por sus siglas en inglés *induced couple plasma*), la determinación del contenido de grasas con extracción Soxhlet, la determinación de los productos de reacción con cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas (CG-EM) y la composición cristalográfica mediante difracción de rayos X (DRX).

2.2. Desarrollo experimental.

Todo el muestreo de suelo limpio y contaminado con HCs se realizó con base a la NMX2-12/1-1987 y el Capítulo 9 de la serie SW82-EPA, la cual está verificando SEMARNAT. De esta manera, la toma de muestras de suelo contaminado se realizó dentro del área de confinamiento de residuos peligrosos en una zona industrial (Figura 2.2 a) hasta una profundidad de 61 cm (Figura 2.2 b) en donde se localizó el segundo horizonte (roca madre). La ubicación exacta del lugar de donde se realizó el muestreo lo podemos apreciar en la tabla 2.1 para ambas muestras contaminadas y limpias.

Tabla 2. 1 Ubicación de la zona de muestreo.

	Suelo contaminado	**Suelo limpio**
Ubicación	20°36´07 N	20°34´27 N
	101°10´43 O	101°10´42 O
Altitud	1720.2 m	1723.25 m

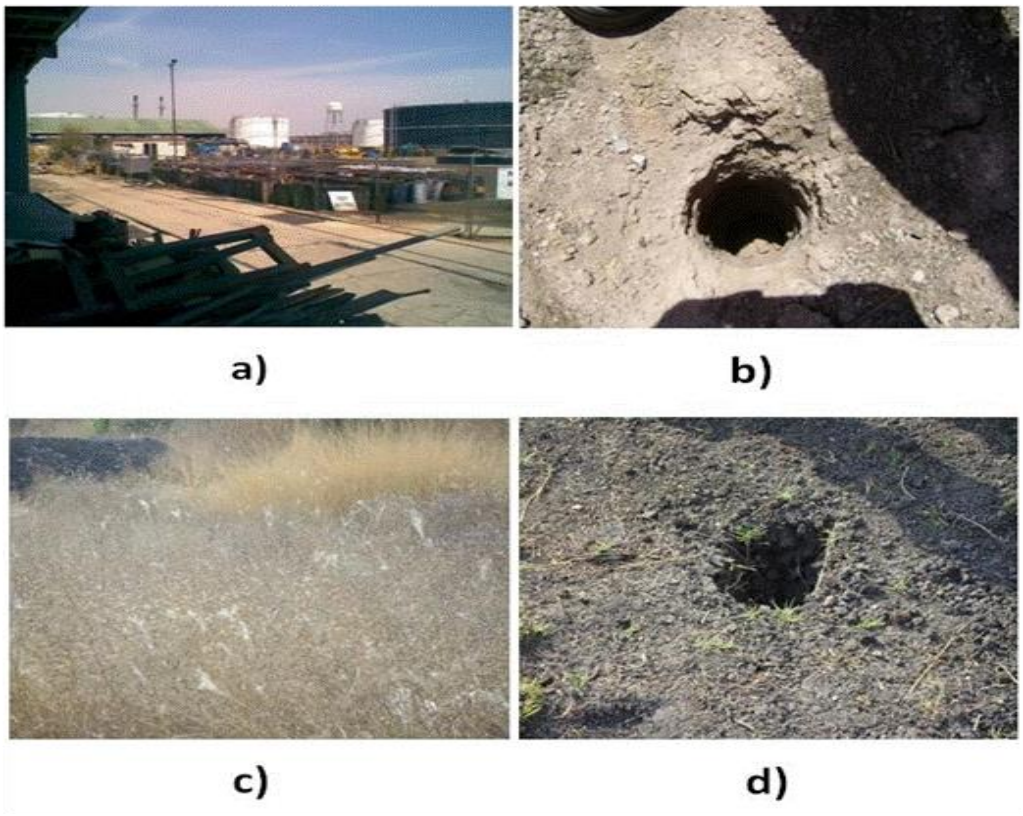

Figura 2. 2 Zonas de la toma de muestras: a) Área de confinamiento de residuos, b) Zona de muestreo de suelo contaminado, c) Área de cultivo y d) Zona de muestreo sin contaminar.

Mientras que el suelo limpio se tomó de una zona dedica al cultivo a 20Km aproximadamente de la zona industrial (figura 2.2 c) y se realizó una perforación de aproximadamente de 1 metro de profundidad, con un diámetro del agujero de 15 cm (figura 2.2 d).

Con el fin de caracterizar física y químicamente las muestras de suelo, estas tienen que acondicionarse como se explica en el anexo II, y los pasos críticos durante este proceso se muestran en la figura 2.3.

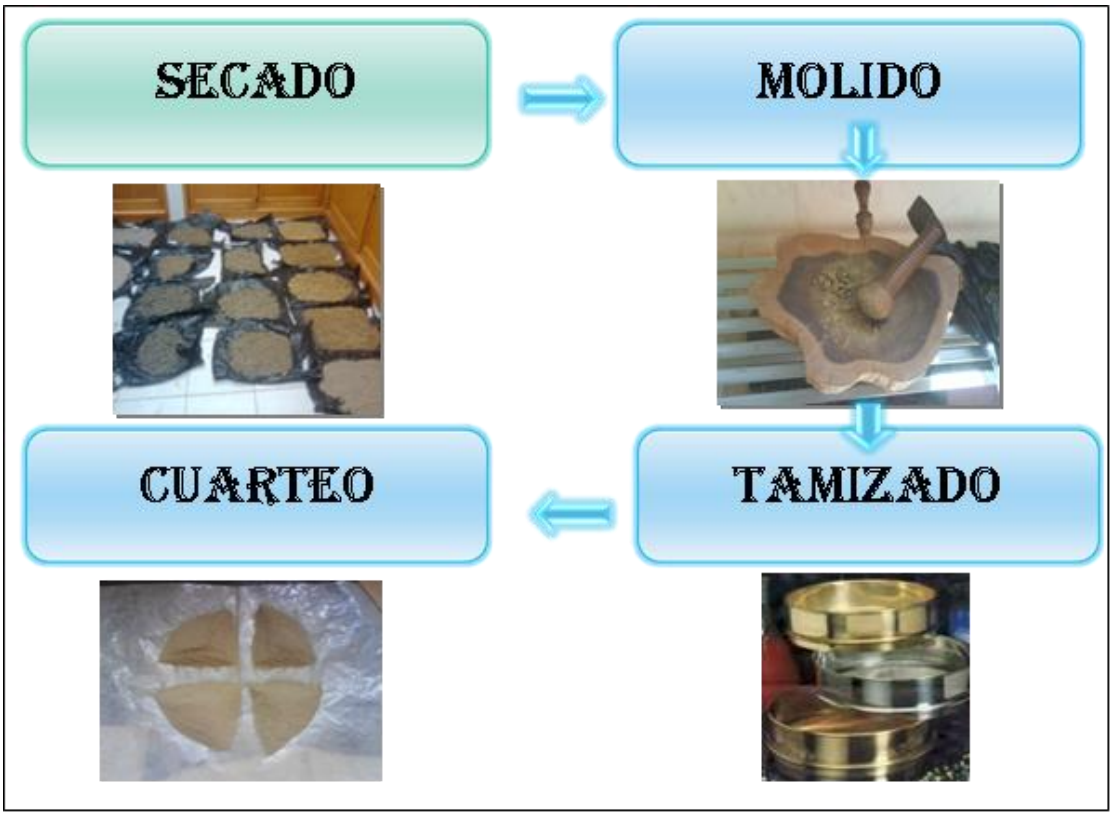

Figura 2. 3 Acondicionamiento de muestras para su caracterización fisicoquímica: secado, molido, cuarteo y tamizado [diseño propio].

La caracterización se realizo mediante diferentes pruebas como:

- Determinación de pH en H_2O.
- Determinación de pH en KCl.
- Determinación de color.
- Determinación de materia orgánica (M.O.).
- Determinación de la densidad real.
- Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total (CIC).

La medición de pH en agua y KCl se realizo bajo la norma oficial mexicana de análisis de suelos y certificación de laboratorios, bajo el método AS-11-1997 (Anexo III y IV). El trabajo experimental se puede apreciar en la figura 2.4.

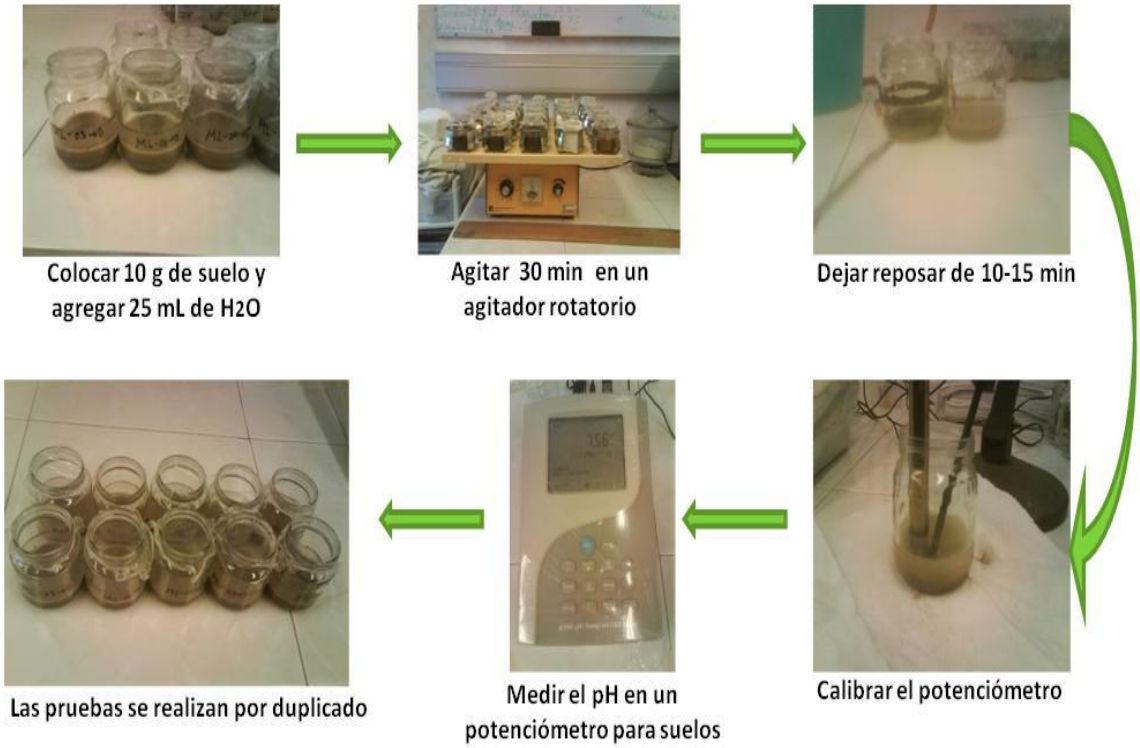

Figura 2. 4 Pasos a seguir para la determinación de pH en el suelo limpio y contaminado [diseño propio].

El color en el suelo sirve como indicador para denominar horizontes y es determinante para su clasificación. Generalmente el color tiene una variación de manera directa según los horizontes edafológicos, en los cuales va teniendo una variación de pardo a pardo oscuro y a negro a medida que va aumentando el contenido de materia orgánica [7]. Esta determinación se basa en comparar el color observado en el suelo tanto en seco como en húmedo, con respecto al color registrado en las tablas de color de suelo Munsell, donde se manejan los parámetros de intensidad, valor y matiz. De ahí que la determinación de color se realizó con ayuda de la tabla de color de “Munsell” bajo el método AS-07-1997, siguiendo los siguientes pasos (figura 2.5).

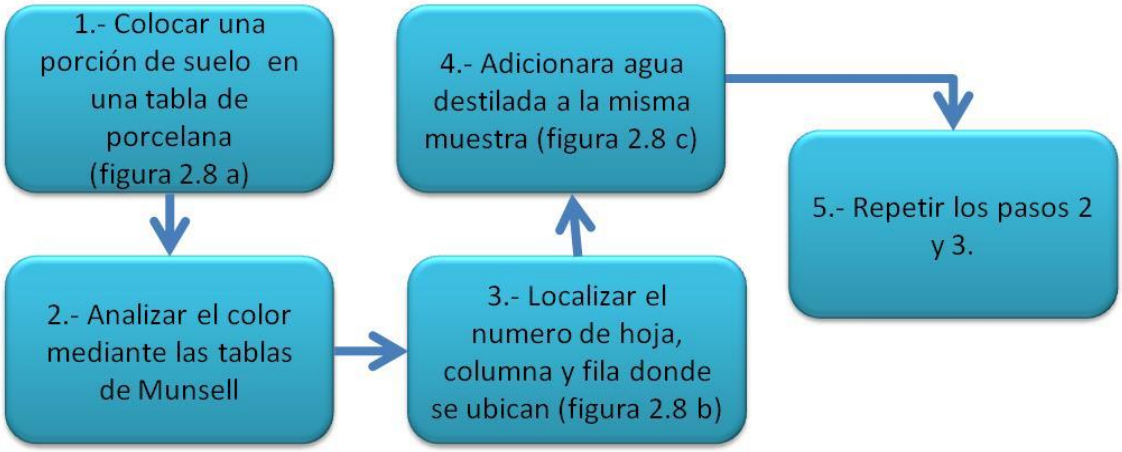

Figura 2. 5 Pasos a seguir en la determinación de color [diseño propio].

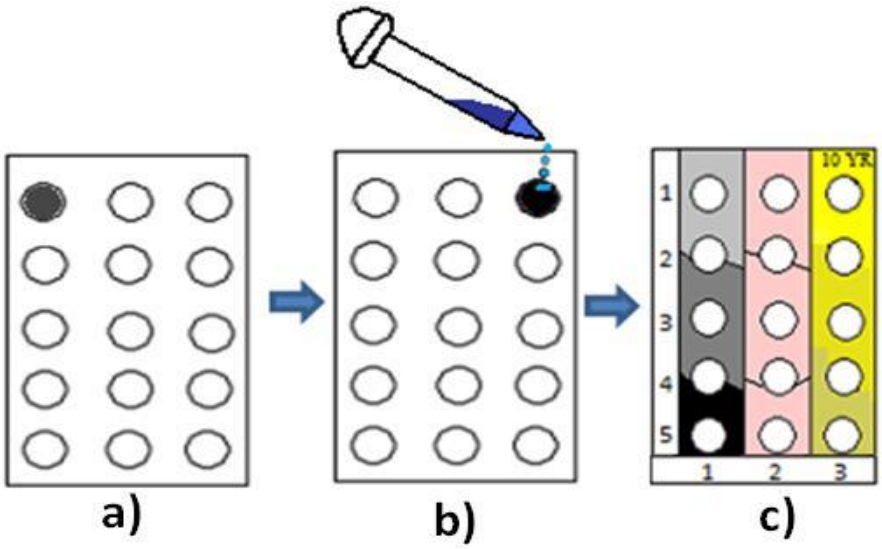

Figura 2. 6 Determinación del color en muestra seca (a) y húmeda (b) con ayuda de la tabla de color de Munsell (c) [diseño propio].

Para realizar la determinación de materia orgánica se empleó el método de Walkley y Black modificado (Anexo V), esta técnica se basa en una combustión húmeda de la materia orgánica con una mezcla de dicromato de potasio y ácido sulfúrico; valor que indica el grado de acumulación de materia orgánica en un horizonte y se utiliza para diferenciar los suelos orgánicos de los minerales [7]. La metodología a seguir es la siguiente (Figura 2.7.):

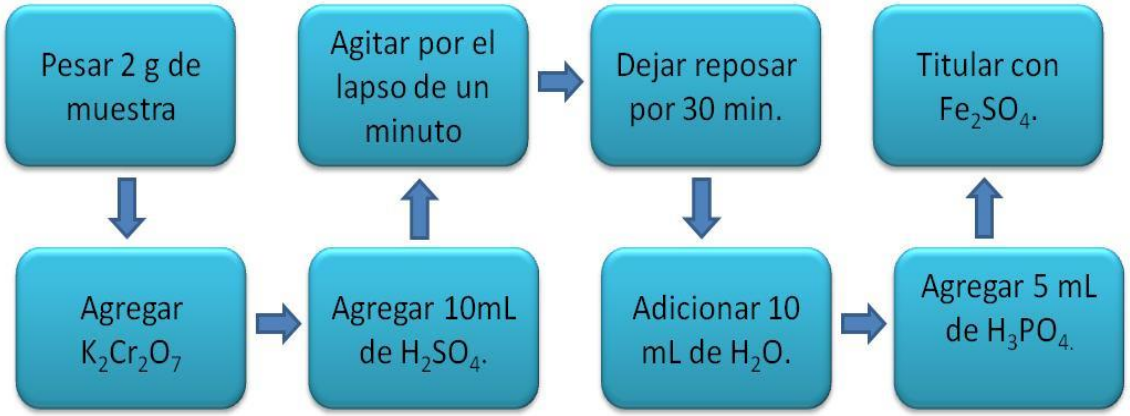

Figura 2. 7 Pasos a seguir para la determinación de materia orgánica [diseño propio].

La determinación de textura se realizó mediante la técnica del hidrómetro de Bouyoucos (Anexo VI), la cual se basa en medir la densidad de la suspensión del suelo y está en función de la velocidad de sedimentación de cada una de las partículas; dicha textura depende de la naturaleza de la roca madre y de los procesos de evolución del suelo. La metodología para la determinación de textura es la siguiente (Figura 2.8.):

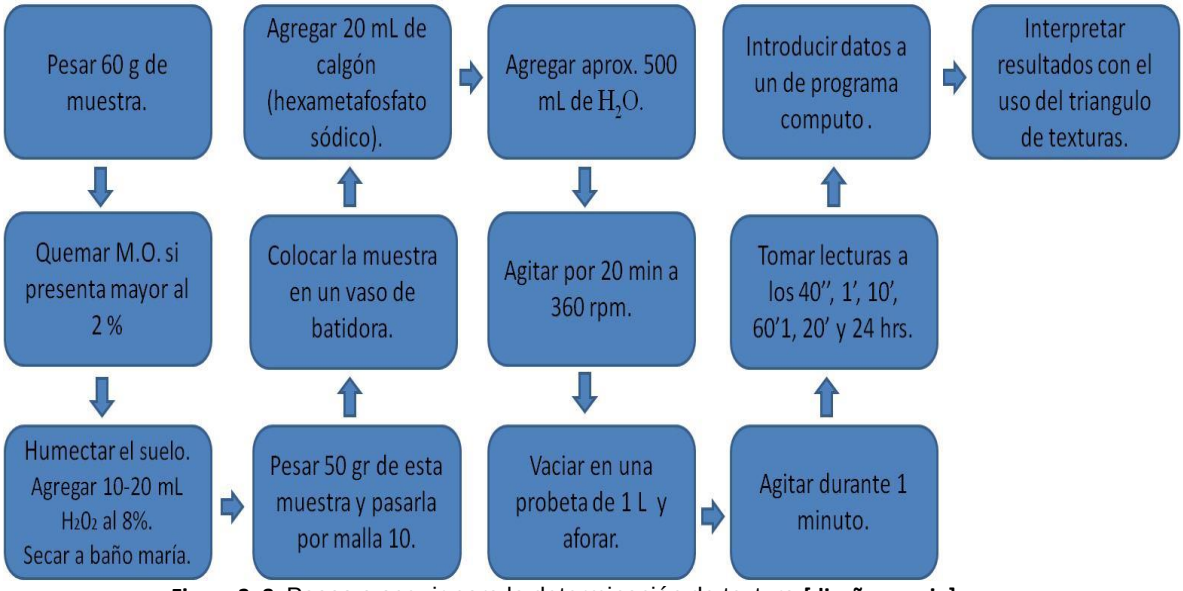

Figura 2. 8 Pasos a seguir para la determinación de textura **[diseño propio].**

La determinación de la densidad real en suelos se realizó por medio del método AS-15-2007 (Anexo VII) o método del picnómetro, los picnómetros tienen un volumen de 25 mL. Esta determinación se realizo con la finalidad de poder visualizar que tanto cambia la densidad de las muestras dependiendo de la interacción del contaminante con el suelo. La metodología seguida fue la siguiente (Figura2.9.):

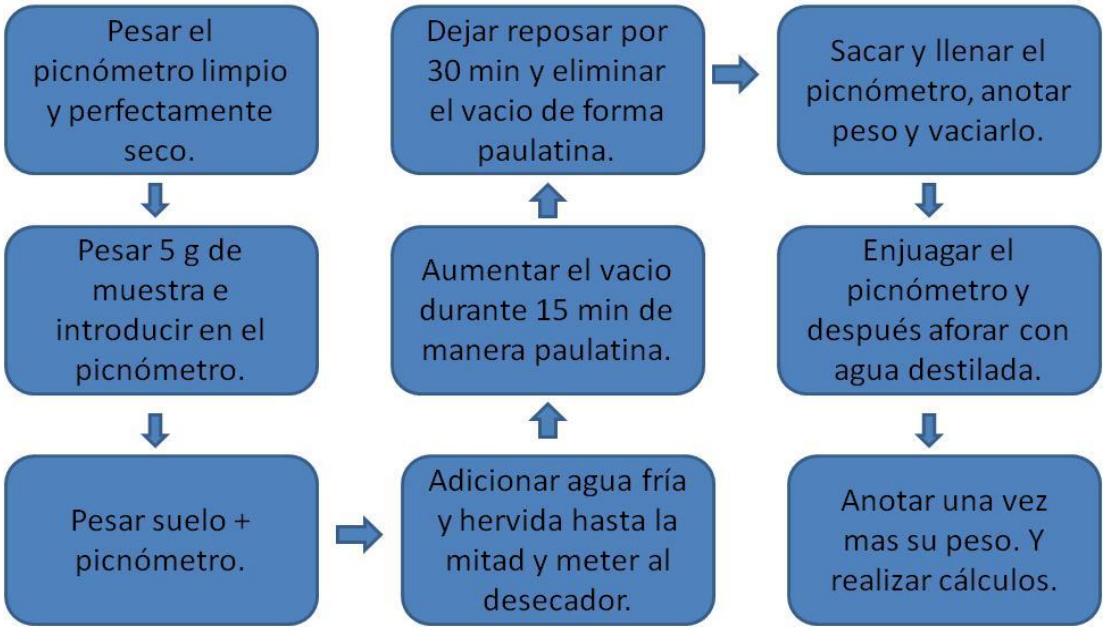

Figura 2. 9 Pasos a seguir para la determinación de la densidad real [diseño propio].

Para realizar la determinación de la CIC (ver Anexo VIII). Se siguió la siguiente metodología (Figura 2.10.):

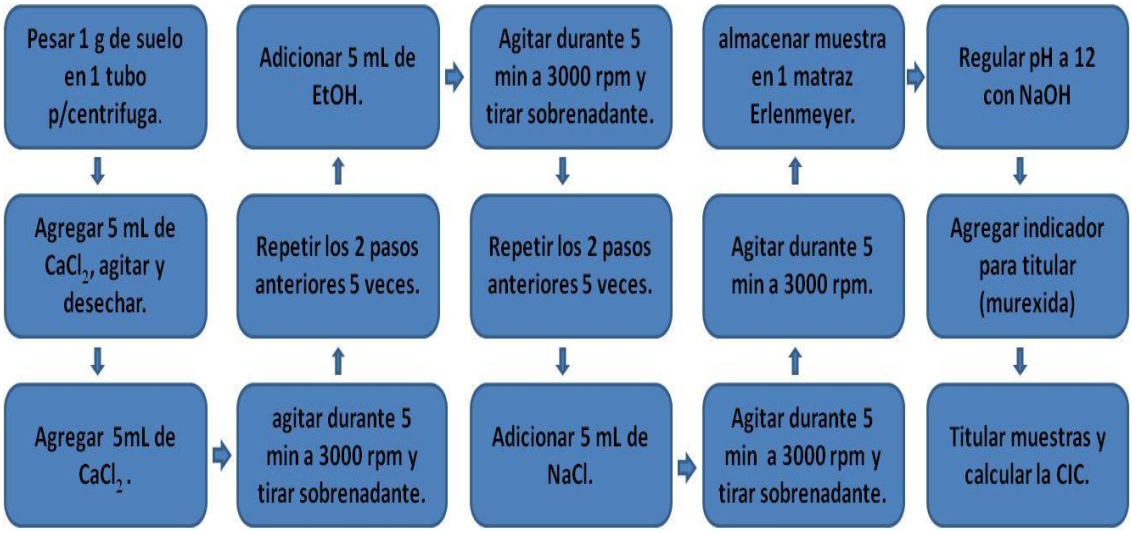

Figura 2. 10 Pasos a seguir para la determinación de la CIC [diseño propio].

Además se realizó la determinación de iones presentes con ayuda de la técnica de ICP (ver Anexo IX). Para la preparación de la muestra se realizó una digestión con ácido nítrico utilizando microondas según la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.

Asimismo se llevó a cabo la extracción de los HCs no volátiles a partir del método de extracción por Soxhlet según la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003

(Anexo X). Para la determinación de la cantidad de aceite presente en la matriz del suelo, el solvente empleado en esta extracción fue hexano con un grado de pureza del 99.8 % de la marca J.T. Baker. La extracción se realizó en un equipo Soxhlet de la marca kimbax-kimble (Figura 2.11). A la grasa extraída se le realizó un estudio mediante CG-EM.

Figura 2. 11 Equipo de extracción Soxhlet.

2.3 Discusión de resultados.

El pH permite medir el grado de saturación del suelo, de esta manera cuando los iones ácido y los iones básicos se encuentran en equilibrio se tiene un pH neutro. Diversos estudios han demostrado la relación existente entre el pH y el grado de saturación, en el cual el pH permite definir el grado de saturación. En los suelos los iones ácidos tienen mayor importancia porque al aumentar la acidez se provoca un descenso de la actividad biológica y además una acción que resulta toxica para las plantas [22].

El suelo tiene un poder de amortiguamiento, el cual se manifiesta al oponerse a las variaciones bruscas del pH cuando se le incorporan ácidos o bases. Sin embargo, la acidez o basicidad de un suelo está determinada por el tipo de cationes que se adsorben sobre los coloides [3].

De acuerdo a los resultados obtenidos para el suelo limpio, los cuales visualizamos en la tabla 2.2, se puede observar que se tiene un suelo ligeramente ácido, el cual tiende a la neutralidad conforme aumenta su profundidad. Este pH se le atribuye por el tipo de suelo que se está trabajando, el cual es vertisol, en donde la presencia de materia orgánica es abundante y por lo tanto tiende a la neutralidad [8].

Tabla 2. 2 Resultados de pH en suelo limpio.

Muestra	Profundidad (m)	pH	
		H_2O1:2.5	KCl 1:2.5
ML-1	-0.1425	5.95	5.23
ML-2	-0.21	6.13	5.47
ML-3	-0.3	6.36	5.63
ML-4	-0.4	6.69	5.9
ML-5	-0.5	6.56	5.9
ML-6	-0.6	6.65	6.1

Al ver la figura 2.12 se puede observar un desplazamiento de pH hacia la acidez cuando la determinación se realiza con KCl, esto es debido a la sustitución que realizan los cationes K^+ por los H^+ libres en el suelo, los cuales pasan a la solución aumentando el pH de la misma.

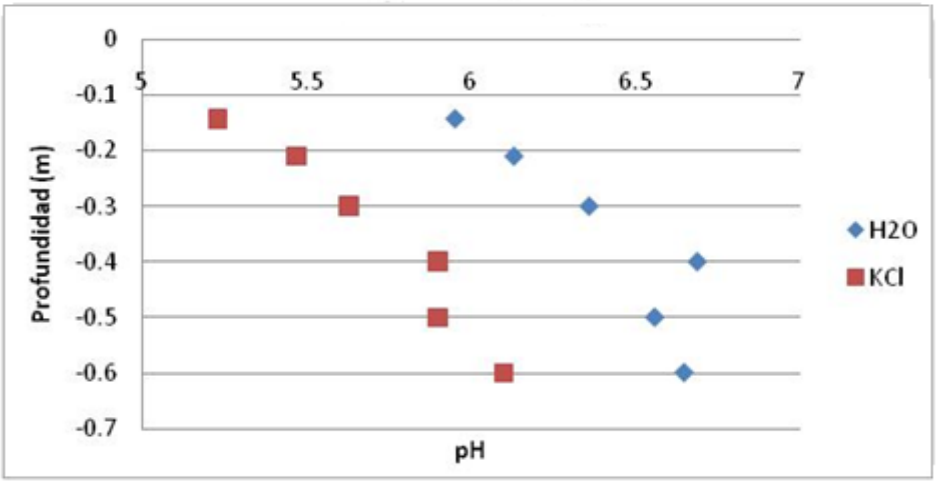

Figura 2. 12 Variación del pH en la muestra limpia empleando agua y KCl.

Para el caso de la muestra contaminada los resultados se muestran en la tabla 2.3, en la cual se observa el mismo comportamiento que la muestra limpia, con la gran diferencia de que el pH que se está registrando para la muestra contaminada es completamente neutro y la variación entre las determinaciones es menor que en la muestra limpia, esto se aprecia de mejor manera en la figura 2.13

Tabla 2. 3 Resultados de pH en suelo contaminado.

Muestras	Profundidad (m)	pH	
		H_2O:1:2.5	KCl:1:2.5
MC-1	-0.11	7.28	7.17
MC-2	-0.22	7.53	7.5
MC-3	-0.3	7.49	7.33
MC-4	-0.4	7.48	7.34
MC-5	-0.49	7.5	7.45
MC-6	-0.61	7.49	7.4

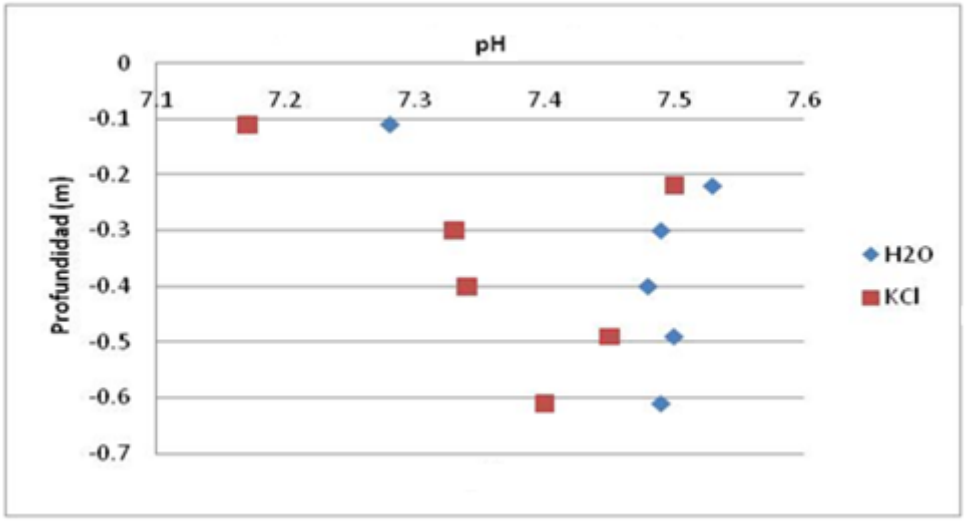

Figura 2. 13 Variación del pH en la muestra contaminada empleando agua y KCl.

En las figura 2.14 y 2.15 se puede apreciar como varia el pH entre las muestras contaminadas y las limpias en una misma solución, se observa claramente el desplazamiento del pH de ligeramente ácido a valores neutros. Una explicación a esta variación del pH es que el contenido de HC en el suelo acumula las partículas de arcilla presentes en él en los primeros horizontes [8], lo cual impidió que se tuviera un mayor intercambio de iones y a su vez imposibilitando el libre movimiento de los H^+ que se encontraban en el suelo.

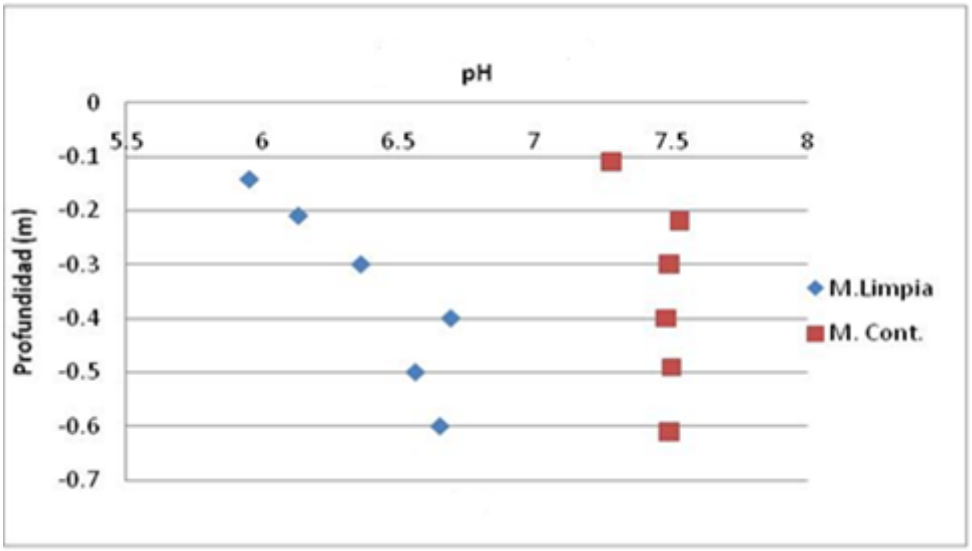

Figura 2. 14 Variación de pH de las muestras con suelo limpio y contaminado en H_2O.

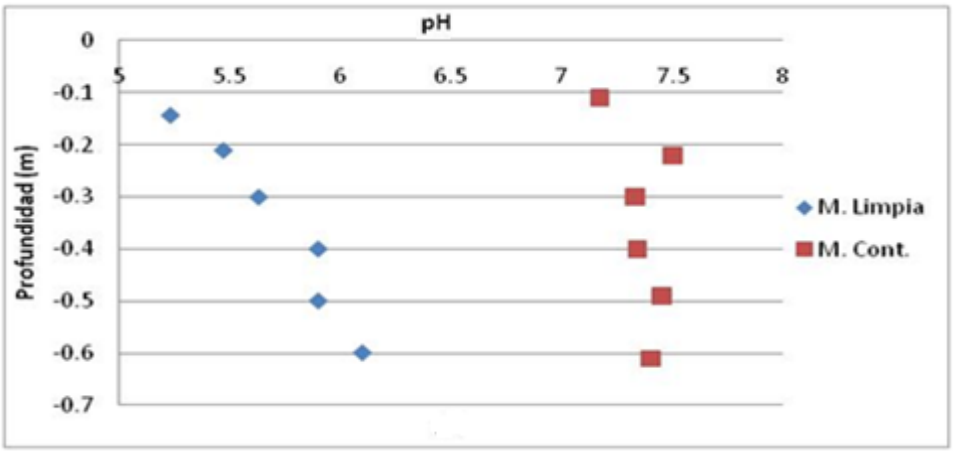

Figura 2. 15 Variación de pH de las muestras de suelo limpio y contaminado en KCl.

Como se aprecia en la tabla 2.4, el color del suelo limpio se mantiene constante a lo largo del perfil, esto es una característica propia de los suelos del tipo vertisol, los cuales no cuentan con un perfil especifico debido a que este tipo de suelo presenta grietas, lo que forma un ciclo en donde las partes superficiales del suelo se van mezclando con las más profundas logrando una homogenización dentro de los perfiles del mismo, al humedecer las muestras solo ocurre un oscurecimiento [4].

En cuanto al suelo contaminado, en la tabla 2.4 se observa un cambio en los valores obtenidos en la tabla de Munsell, los cuales muestran colores más claros e indica una reducción en la cantidad de materia orgánica presente en el suelo.

Tabla 2. 4 Determinación del color en el suelo limpio y contaminado.

Suelo limpio			Suelo contaminado		
Profundidad (m)	Color		Profundidad (m)	Color	
	Seco	Húmedo		Seco	Húmedo
-0.1425	10 YR, 6/1	10 YR, 4/1	-0.11	10 YR, 6/2	10 YR, 5/3
-0.21	10 YR, 5/1	10 YR, 4/1	-0.22	10 YR, 7/2	10 YR, 5/3
-0.3	10 YR, 5/1	10 YR, 4/1	-0.3	10 YR, 7/1	10 YR, 52
-0.4	10 YR, 5/1	10 YR, 4/1	-0.4	10 YR, 6/1	10 YR, 4/2
-0.5	10 YR, 5/1	10 YR, 4/1	-0.49	10 YR, 7/2	10 YR, 5/3
-0.6	10 YR, 5/1	10 YR, 4/1	-0.61	10 YR, 6/1	10 YR, 5/2

Las sustancias húmicas tienen propiedades coloidales debido a sus características físicas y químicas por lo que retienen agua, se hinchan y se contraen lo que fija soluciones en superficie, las dispersan y floculan. La materia orgánica es por tanto una porción de la matriz del suelo que reacciona con la solución del suelo [23].

Al realizar las pruebas de color (tabla 2.4) se podía apreciar de manera implícita que el contenido de materia orgánica seria mayor en las muestras limpias que las contaminadas con HCs, lo cual se hace evidente al cuantificar los porcentajes de M.O. (tabla 2.5) existentes en el suelo.

Como se aprecia en la tabla 2.5, la materia orgánica es ligeramente mayor en las partes más superficiales del suelo (tabla 2.5), la cual varía muy poco a mayor profundidad debido a la naturaleza del suelo. En el caso contrario, en las muestras contaminadas se observa que en la parte superficial existe un alto contenido de M.O. mientras que a una profundidad de 22 cm el porcentaje de disminuye manera drástica (tabla 2.5), de 2.41 a 0.66.

Es importante mencionar, que el cambio en los porcentajes de M.O puede ser ocasionado a la accesibilidad que se tuvo de la zona de muestreo, ya que mientras para las muestras sin contaminar se tomaron de una zona de cultivo, las muestras contaminadas se consiguieron de la zona industrial, lo cual puede generar cambios en las características de cada muestra. En la figura 2.16 podemos visualizar de mejor manera el cambio de la materia orgánica entre ambas zonas de muestreo.

Tabla 2. 5 Determinación de M.O. en el suelo limpio y contaminado.			
Suelo limpio		**Suelo contaminado**	
Profundidad (m)	**% M.O.**	**Profundidad (m)**	**% M.O.**
-0.1425	3.27	-0.11	2.41
-0.21	3.07	-0.22	0.66
-0.3	2.89	-0.3	0.66
-0.4	3.07	-0.4	1.02
-0.5	2.88	-0.49	0.58
-0.6	2.29	-0.61	1.54

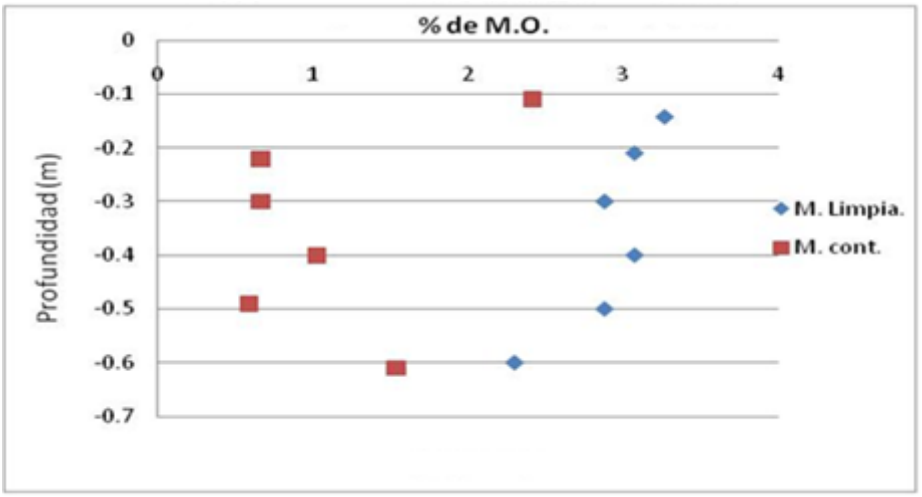

Figura 2. 16 Contenido de materia orgánica en muestras limpias y contaminadas.

En la tabla 2.6 se muestra en el suelo sin contaminar las densidades para las muestras que se encuentran por debajo de los 30cm de profundidad son menores, las cuales mantienen una relación directa con los resultados de materia orgánica (Tabla 2.5).

Por otra parte, en el suelo contaminado la densidad varía de manera constante entre los perfiles del suelo, esta variación se le atribuye al hidrocarburo presente debido a que si este pertenece a la fracción ligera el cambio en la densidad será menor que si este pertenece a una fracción media o pesada. La

fracción ligera es alrededor de 0.03 mg/cm^3 y la fracción media o pesada puede llegar a ser de 0.5-1.0 mg/cm^3 [24] (tabla 2.7).

Tabla 2.6 Determinación de la densidad real en el suelo limpio y contaminado.

Suelo limpio		Suelo contaminado	
Profundidad (m)	**Densidad (Kg/m^3)**	**Profundidad (m)**	**Densidad (Kg/m^3)**
-0.1425	2.82	-0.11	2.61
-0.21	2.84	-0.22	1.98
-0.3	2.42	-0.3	2.42
-0.4	2.48	-0.4	2.24
-0.5	2.52	-0.49	2.2
-0.6	2.46	-0.61	2.87

Al momento de comparar los resultados obtenidos se observa claramente la diferencia en las clases texturales de las muestras, notando que en las muestras limpias se clasifica como un suelo tipo arcilloso característico del lugar, mientras que para las muestras contaminadas se nota la diferencia que existe a diferentes profundidades pasando de suelo arcilloso a franco (Tabla 2.7). Este cambio se debe en mayor medida al HCs que se encuentra adsorbido sobre las partículas del suelo, esto hace que las partículas se aglomeren formando agregados de mayor tamaño cambiando la textura de la matriz [25].

Tabla 2. 7 Determinación de textura en la muestra limpia y contaminada.

Muestra limpia		Muestra contaminada	
Profundidad (m)	**Clasificación**	**Profundidad (m)**	**Clasificación**
-0.1425	arcilloso	-0.11	franco-arcillo-arenoso
-0.21	arcilloso	-0.22	franco arenoso
-0.3	arcilloso	-0.3	franco
-0.4	arcilloso	-0.4	franco arcilloso
-0.5	arcilloso	-0.49	franco arcilloso limoso
-0.6	arcilloso	-0.61	franco

En la tabla 2.8 se puede observar que los valores de la CIC se mantienen de manera constante a las diferentes profundidades. Este comportamiento indica que en las muestras limpias se tiene una gran cantidad de iones libres, lo cual se corrobora con los resultados de M.O. en donde los valores también son altos e indican la presencia de partículas con cierta carga (coloides). Esta homogeneidad es causa del tipo de suelo como ya se había mencionado, el vertisol pelico no presenta un perfil característico sino más bien al presentar grietas la parte superficial se van mezclando con las más profundas [26].

Caso contrario a las muestras limpias, las muestras contaminadas (Tabla 2.8) tienen una variación de la CIC muy notoria, no guardando ninguna relación unas con otras. Esta variación se le atribuye una vez más al uso del suelo el cual afecta sus características naturales, así como también a la presencia de HCs, los cuales se adsorben sobre la superficie de las arcillas y las recubre lo que provoca una disminución en el movimiento de especies cargadas (Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2}, entre otros) presente en las arcillas.

Tabla 2. 8 Determinación de la CIC en las muestras limpias y contaminadas.

Muestras limpias		**Muestras contaminadas**	
Profundidad (m)	**CIC**	**Profundidad (m)**	**CIC**
-0.1425	46.63	-0.11	28.63
-0.21	49.82	-0.22	19.10
-0.3	33.50	-0.3	27.95
-0.4	33.20	-0.4	42.27
-0.5	36.80	-0.49	34.10
-0.6	38.20	-0.61	45.00

En la determinación por ICP llevada a cabo se pudo encontrar que la muestra de suelo contaminado presenta níquel (Tabla 2.9), lo cual nos evidencia la presencia de las mezclas de HCs del petróleo [2] como se esperaba. La presencia de níquel se atribuye a los catalizadores presentes en el HC para la obtención de los distintos productos del petróleo.

En la figura 2.17 se observa como la cantidad de iones metálicos presentes en suelo limpio tienden a disminuir en las muestras contaminadas por la presencia de HCs (excepto el Ni, Figura 2.18), los cuales se adsorben sobre las partículas de suelo lo que provoca que se inhiban o bloqueen las señales de los elementos al momento de realizar la determinación.

Tabla 2. 9 Concentración de metales localizados en las muestras de suelo por ICP.

Elemento	Sin contaminar (mg/kg)	Contaminado (mg/kg)
Fe	23562.89	12447.84
Al	37184.59	18115.44
Mn	299.75	146.04
K	5236.20	2433.94
Ni	0.00	142.56
Si	24928.86	20653.69
Ca	8081.96	6954.10
Mg	6450.39	3424.90
Na	13856.95	3473.57

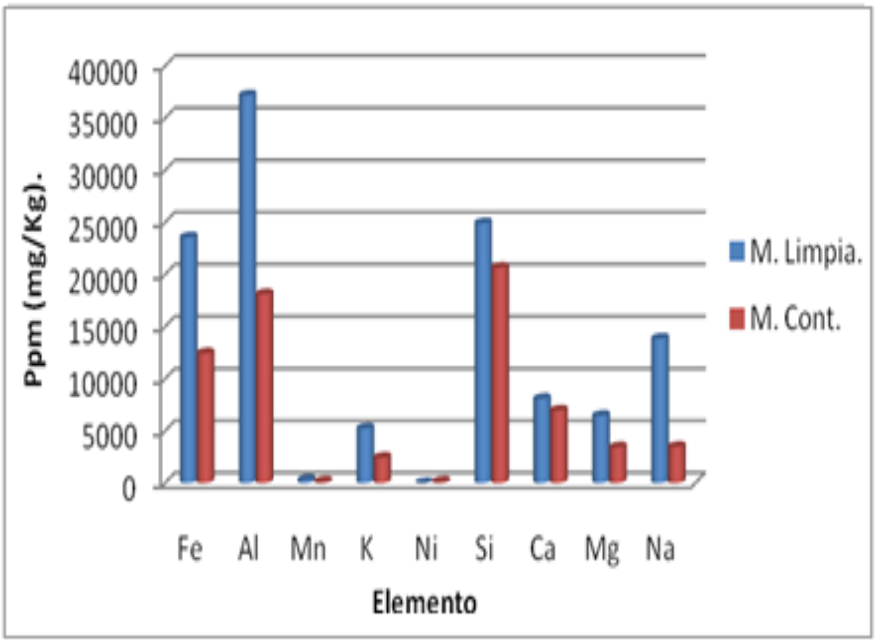

Figura 2. 17 Determinación de ICP en las muestras de suelo limpio y contaminado.

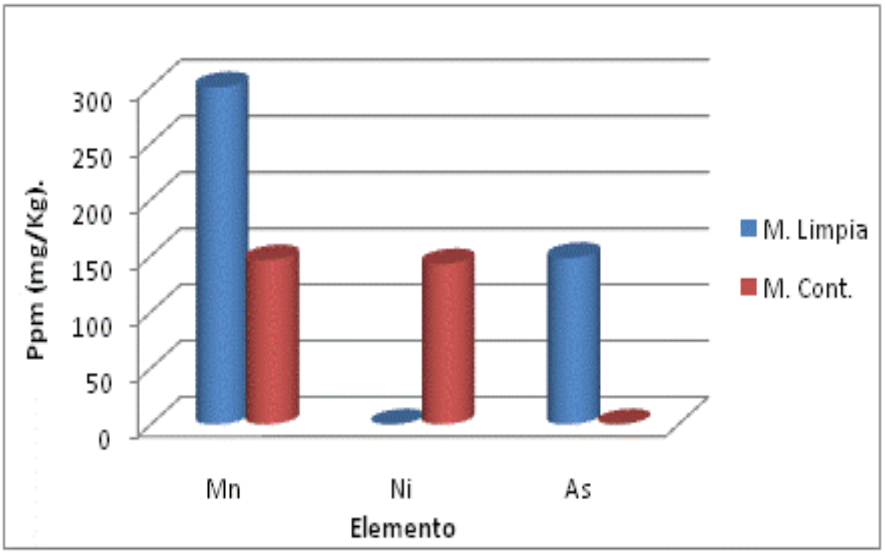

Figura 2. 18 Determinación de ICP donde se puede apreciar el aumento de la presencia de níquel en el suelo contaminado.

Como ya se menciono se llevó a cabo la extracción del HC no volátil a partir del método de extracción por Soxhlet según la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 en las muestras de suelo, con esta técnica, se determinó que el suelo limpio tenía 5 500 mg/Kg de grasas naturales en el suelo. En cambio, el suelo contaminado presentó 118 300 mg/Kg de grasas, es decir, 112 800 mg de grasas de origen antropogénico / Kg de suelo. Es así como de acuerdo con la norma, este contenido de HCs en el suelo supera los límites permisibles para un suelo de uso industrial (6000 mg/Kg base seca) lo que lo cataloga como suelo contaminado.

Con base en lo anterior, una vez que se habían extraído las grasas del suelo contaminado, los compuestos presentes se identificaron empleando la cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas (CG-EM) según la norma NOM-138-SEMARNAT-SS-2003. De esta manera, en el cromatograma de la figura 2. 19 se pueden apreciar los picos característicos para HCs alifáticos y aromáticos con cadenas de 10 a 20 carbonos. Los compuestos encontrados se describen en la tabla 2.10 de acuerdo en el orden en fueron apareciendo en el cromatograma. Según la norma estos compuestos se clasifican como HCs de fracción media, entre los cuales se identifican Gasóleo, Diesel, Turbosina, Keroseno y Creosota, y no de aceite lubricantes (cadenas con > 18 C).

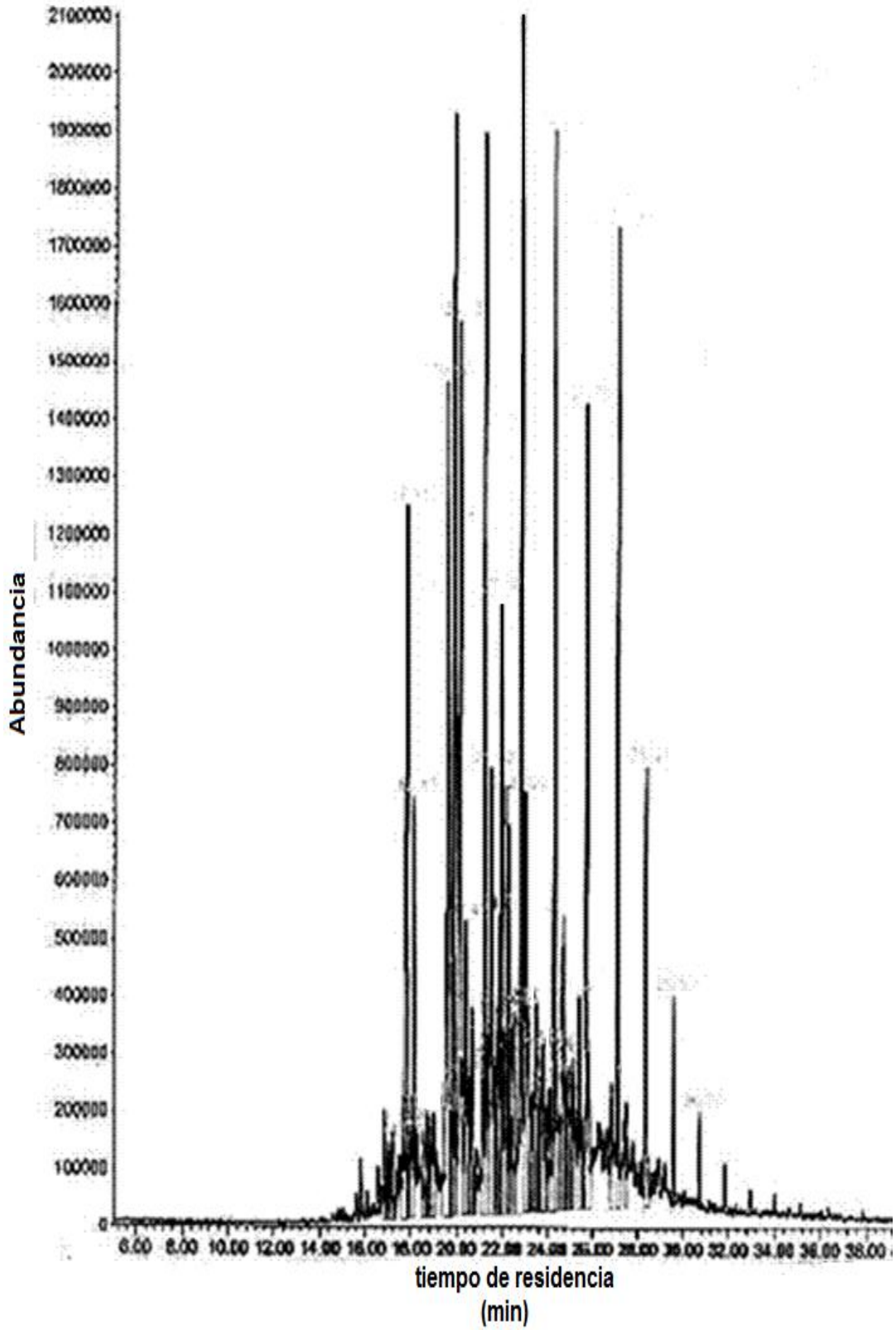

Figura 2. 19 Cromatograma del extracto obtenido por Soxhlet de la muestra de suelo contaminado.

Tabla 2. 10 Compuestos orgánicos detectados por CG-EM en el extracto del suelo contaminado obtenido por Soxhlet.

Compuesto	Fórmula
1-metil-naftaleno	$C_{11}H_{10}$
2-metil-naftaleno	$C_{11}H_{10}$
2-metil-tridecano	$C_{13}H_{27}CH_3$
n-Tetradecano	$C_{14}H_{30}$
1,4-dimetil-naftaleno	$C_{12}H_{12}$
2,3- dimetil-naftaleno	$C_{12}H_{12}$
Pentadecano	$C_{15}H_{32}$
2,3,6-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{14}$
1,6,7-trimetil-naftaleno	$C_{13}H_{14}$
Hexadecano	$C_{16}H_{34}$
Heptadecano	$C_{17}H_{36}$
Octadecano	$C_{18}H_{38}$
Nonadecano	$C_{19}H_{40}$
Eicosano	$C_{20}H_{42}$

Además, se determinó la composición cristalográfica del suelo a partir de Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas fueron obtenidos con un equipo SIEMENS D-5000. En el difractograma de la figura 2.20 se puede apreciar una diferencia en cuanto a la intensidad de pico entre las muestras, lo cual nos indica que la composición cristalográfica del suelo no cambia cuando se encuentra el HC presente.

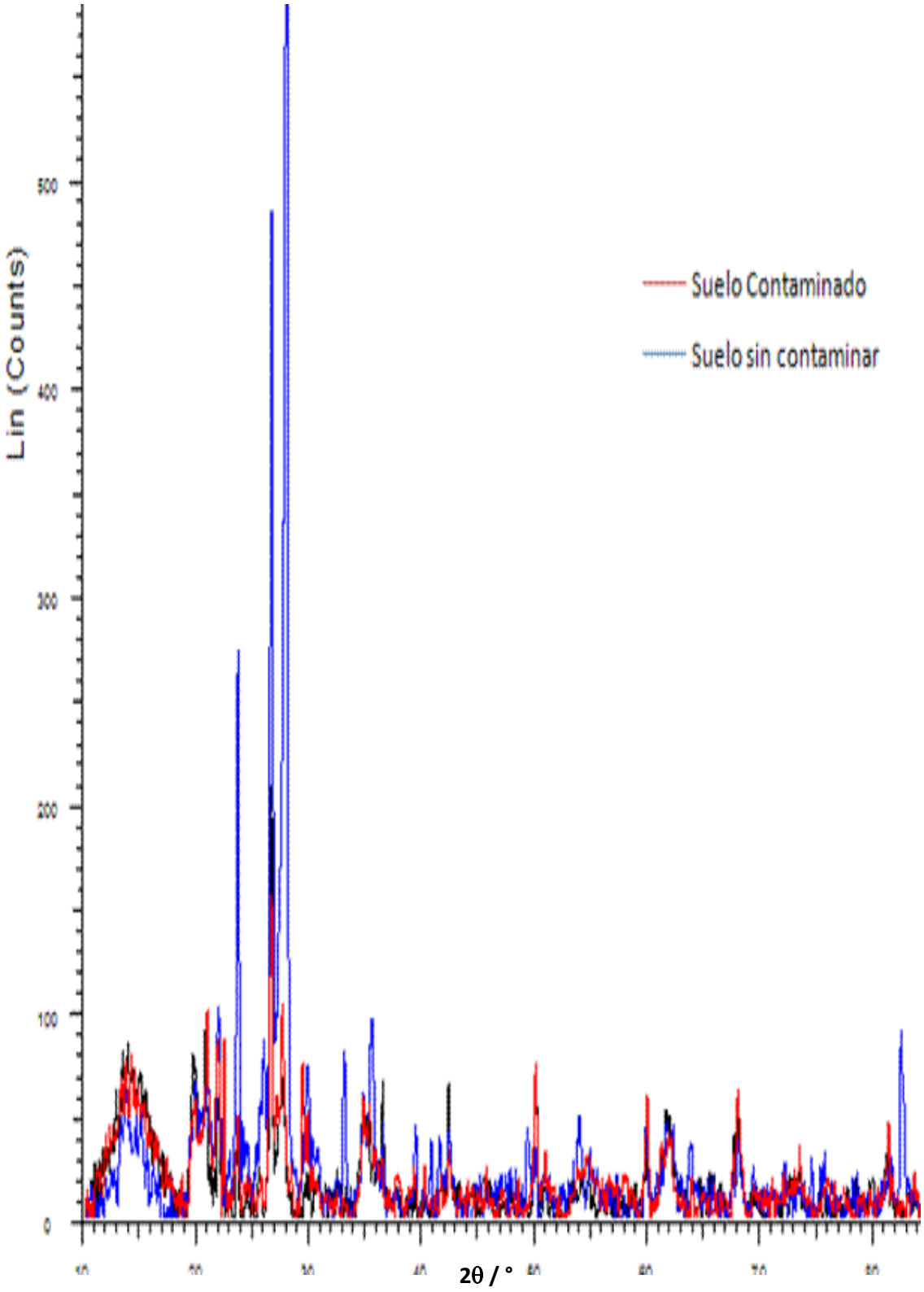

Figura 2. 20 Difractograma de las muestras de suelo limpio y contaminado.

2.4 Conclusiones preliminares.

La presencia del HC en el suelo contaminado fue evidente cuando se observan los resultados obtenidos por extracción de grasas con 118 300 mg/kg en base seca superando los 6000 mg/kg que la norma permite para el uso de suelo industrial, mientras que en el suelo sin contaminar se cuenta con 5500 mg/kg en base seca.

Además, el HC presente en el suelo afecta en gran medida las propiedades fisicoquímicas de la matriz, lo cual se puede apreciar de manera directa en las determinaciones que se realizaron ya que se nota un cambio en su pH, densidad, CIC, la cantidad de M.O., textura entre otras. Este cambio observado se le atribuye a una adsorción del contaminante sobre la superficie de las partículas de suelo modificando de manera parcial su constitución original.

El estudio y caracterización de las propiedades fisicoquímicas del suelo ayudó a entender y establecer el método de remediación más eficiente aprovechando el conocimiento que se ha adquirido sobre la composición que se tiene en las muestras contaminadas.

CAPITULO III.

Electro-remediación de Suelo Tipo Vertisol Pélico Contaminado con Hidrocarburo

3.1 Introducción.

Los trabajos de electroremediación de suelos que se han llevado a cabo hasta hoy en día son en su mayoría para los contaminados por metales pesados, siendo poca la experiencia que se tiene con respecto a la contaminación con HCs, de los cuales en su mayoría se han realizado con muestras preparadas [18, 22, 27].

Es así como en este trabajo de tesis se estudio la electro-remediación de suelo contaminado con HC con muestras reales, para lo cual se efectuó en primer lugar un estudio comparativo entre las propiedades de las muestras limpias y contaminadas.

Durante el proceso de electro-remediación se realizo un monitoreo de una serie de parámetros. Los parámetros que se monitorearon y modificaron fueron los siguientes: potencial aplicado, flujo de alimentación del electrolito soporte, y distancia entre los electrodos, empleando una celda electroquímica tubular y horizontal de acrílico. Debido a que estos parámetros controlan los fenómenos de electro-migración, electro-ósmosis y electroforesis los cuales son los más importantes cuando se lleva a cabo la electro-remediación de contaminantes.

Es importante mencionar que, el diseño y material de construcción de dicha celda se realizo conforme a lo que se ha reportado en trabajos anteriores [18,22].

3.2 Desarrollo Experimental.

El diseño de la celda fue retomada de investigaciones anteriores por lo cual el cuerpo de la celda electroquímica fue tubular y horizontal a base de acrílico [9, 13, 18] con un espesor de aproximadamente 5 mm, y una longitud de 6.5 cm, teniendo un diámetro en el compartimiento de suelo de 3 cm y un diámetro de la zona de contacto con las tapas de 6 cm (figura 3.1). La celda así dispuesta tenía un volumen total de 45.945 cm^3 para confinar el suelo. La celda de trabajo llevó un par de tapas, una a cada lado respectivamente con las mismas dimensiones en cuanto a los diámetros señalados, esta parte de la celda corresponde al compartimiento anódico y catódico.

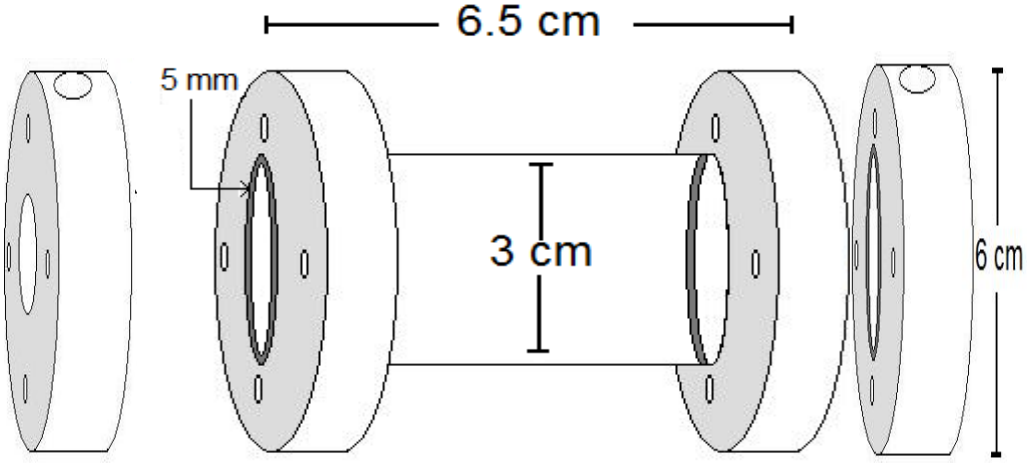

Figura 3. 1 Dimensiones del cuerpo de la celda de trabajo y sus respectivas tapas.

.

En la zona de unión del cuerpo de la celda y las tapas se empleaba papel filtro y un empaque de huele (figura 3.2 a), el uso del papel filtro se realizó con la finalidad de evitar que el flujo del electrolito arrastrara y depositara el suelo en el compartimiento catódico o anódico de la celda, así como lograr un adecuado confinamiento del suelo dentro del cuerpo de la misma.

Los empaques entre los compartimentos se colocaron para evitar posibles fugas y sellar la unión tapa-área de confinamiento de suelo. Es importante mencionar que fue necesario el uso de conectores, los cuales iban unidos a las tapas de manera lateral que es por donde se tenía la alimentación de agua y/o electrolito soporte al compartimiento del ánodo y saliera por el lado del cátodo

(figura 3.2 b). Dos conectores más iban unidos en la parte superior de las tapas, a través de los cuales salía el extremo de los electrodos por donde se conectaban a la fuente de poder para posteriormente aplicar un potencial constante y efectuar la electro-remediación correspondiente.

Figura 3. 2 a) Papel filtro y empaque de hule utilizado en los compartimentos de la celda. b) Tapas de la celda de trabajo

Para crear la diferencia de potencial se empleo una fuente de poder de la marca DC-POWER SUPPLY, modelo GP- 4303DU (Figura 3.3 a), y la corriente de salida se estuvo monitoreando empleando un multímetro digital de la marca UNI-T modelo UT33B (Figura 3.3 b).

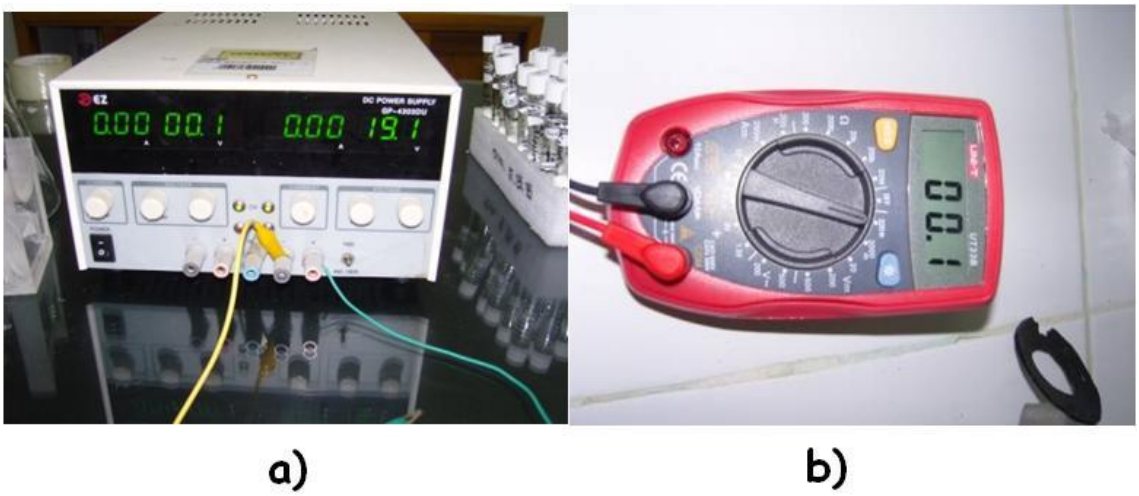

Figura 3. 3 a) Fuente de poder, b) Multimetro digital.

El flujo de alimentación se hizo pasar con la ayuda de una bomba peristáltica de la marca *MASTERFLEX L/S economy drive* (figura 3.4 a). La medición de pH se utilizó con un pH-metro de la marca BOECO GERMANY modelo BT-600

(figura 3.4 b) con el fin de entender el comportamiento del tratamiento durante las pruebas realizadas.

Figura 3. 4 a) Bomba peristáltica, b) Medidor de pH

Al iniciar las pruebas de electro-remediación se emplearon como electrodos de trabajo, mallas de titanio (Ti) las cuales fungían como ánodo y cátodo respectivamente, el área de cada electrodo de trabajo era de 7.5 cm^2 (figura 3.5). Aunque el volumen total de la celda de trabajo fue de 45.945 cm^3, la cantidad en peso que contenía era aproximadamente de 30 g.

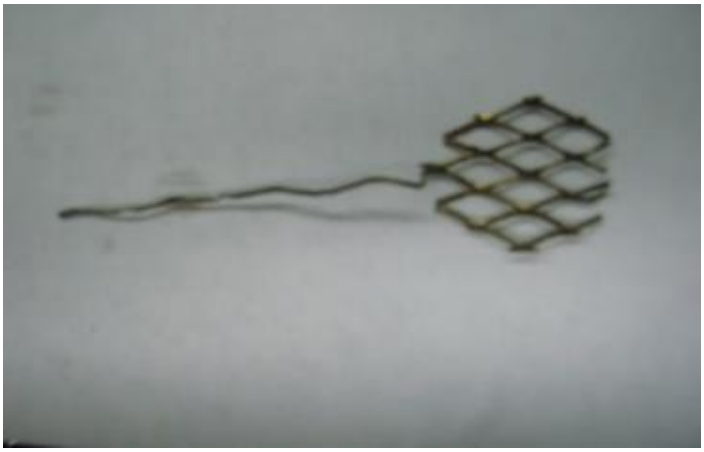

Figura 3. 5 Electrodo de malla de Ti

De esta manera, las pruebas de electro-remediación se desarrollaron montando el sistema que se muestra en la figura 3.9.

Figura 3. 6 sistema experimental para efectuar la electro-remediación

El tiempo de operación de la celda electroquímica fue de aproximadamente 6 h para cada prueba a potencial constante, y la toma de muestras se realizó cada 30 min. Una vez que se obtenían las muestras, estas eran analizadas mediante espectrofotometría de UV-Vis para determinar el porcentaje de remoción relativo. Para este análisis se empleó un espectrofotómetro de fibra óptica marca Ocean Optics con una celda de cuarzo de 3mL (figura 3.7).

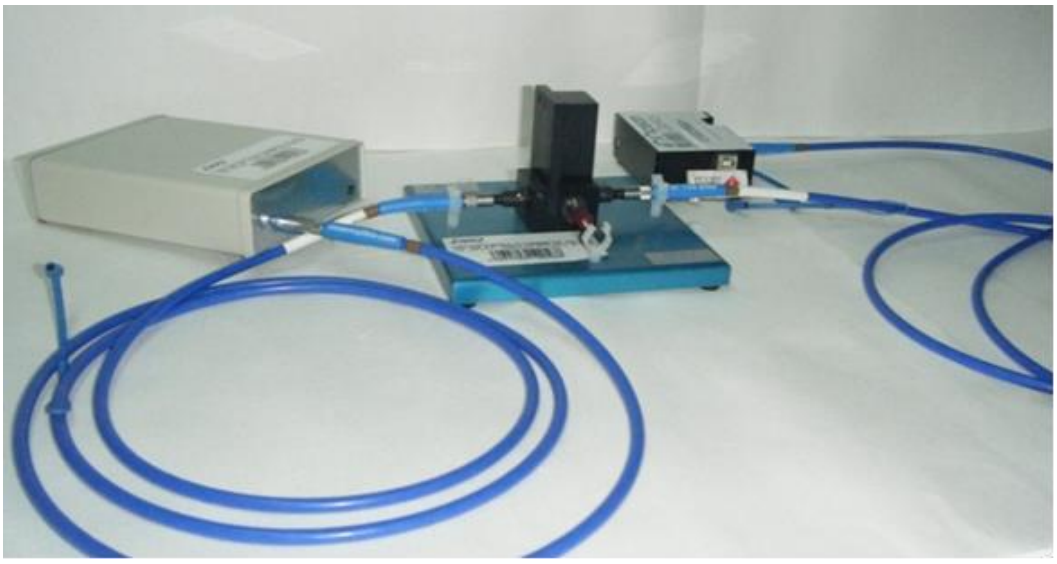

Figura 3. 7 Equipo de espectrofometría de UV-Vis empleado.

En esta primera etapa, el equipo utilizado y la forma de montarlo se muestra en la figura 3.6, así como también los electrodos de trabajo ánodo y cátodo respectivamente eran mallas de titanio, como ya mencionó en el seguimiento para determinar el porcentaje de remediación relativo, el cual se utilizo con la técnica de espectrofotometría de UV-Vis.

Es así como se prosiguió a definir las mejores condiciones experimentales para desarrollar la electro-remediación. El primer parámetro a considerar fue el potencial de electrólisis, el cual se varió de 5 hasta 30 V [9] de acuerdo a valores reportados. El tiempo de trabajo fue de 6 horas realizando un muestreo cada 30 minutos con la finalidad de poder ver como varia tanto la concentración de hidrocarburo removido como el pH del electrolito soporte, después de una serie de pruebas se estableció un flujo adecuado de alimentación el cual fue de 2.1 mL/min, el electrolito soporte empleado fue únicamente agua deionizada para las primeras pruebas.

Para poder establecer el potencial óptimo se realizo un análisis de todas las muestras obtenidas a los diferentes potenciales. Una vez que se obtuvo el potencial óptimo para llevar a cabo la electro-remediación se modifico el flujo de alimentación a la celda, el cual se hacía circular por medio de una bomba peristáltica. Sin embargo, debido a la naturaleza del suelo (vertisol pélico) este presento muchas complicaciones al momento de manipular el flujo.

La distancia existente entre los electrodos influye de manera directa en el campo eléctrico, el emplear un campo eléctrico adecuado ayuda a tener una mejor remoción de los contaminantes por los fenómenos que se producen en la matriz del suelo. La distancia que se manejó durante las primeras pruebas fue de 6 cm, sin embargo para poder encontrar una distancia adecuada para el tratamiento del suelo contaminado se realizaron dos variaciones en cuanto a la separación de los electrodos, una a 3 cm y otra a 9 cm, esta modificación se realizo con la finalidad de variar la intensidad campo eléctrico. A esta prueba se le dio un seguimiento por extracción de grasas para poder cuantifica la cantidad de HC extraído, asimismo se obtuvieron espectros de espectrofotometría de UV-Vis de cada muestra tomada.

Una vez establecidas las condiciones optimas de operación de la celda de trabajo se realizó una prueba de electro-remediación durante 24 h continuas en las cuales se monitorio, potencial aplicado, flujo, pH y corriente. Posteriormente, las muestras tomadas cada 30 min se analizaron por espectrofotometría de UV-Vis.

3.4 Resultados y discusión.

Como ya se había mencionado se aplicó un potencial constante desde 5 hasta 30 V para encontrar el potencial más eficiente. Cada prueba tuvo una duración de 6 h y se estuvieron tomando muestras cada 30 min.

Una vez tomada las muestras se analizaron mediante UV-Vis en donde se localizó un pico a una longitud de onda de 276.45 nm (Figura 3.8), lo cual nos indica que las muestras analizadas tienen grupos funcionales que presentan transiciones electrónicas n-π*, por la presencia de pares de electrones deslocalizados a lado de dobles enlaces.

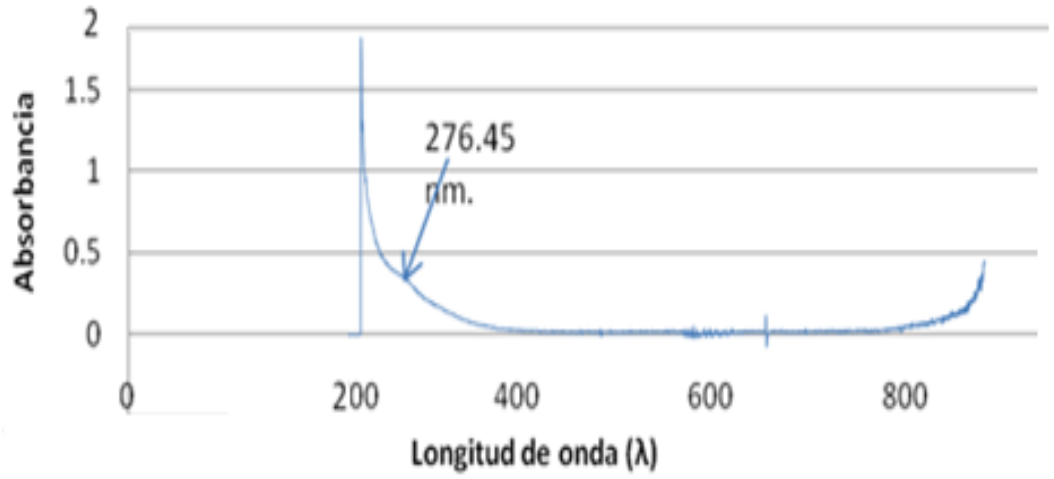

Figura 3. 8 Señal detectada a una longitud de onda de 276.45 nm (resultado experimental).

Con la intensidad en absorbancia (Abs) de cada señal de UV-Vis registrada se determino el porcentaje de remoción relativo, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\%\ remocion = \left(\frac{Abs_{max} - Abs}{Abs_{max}}\right) * 100$$

Ecuación 4: Cálculo del porcentaje de remoción relativo.

De esta manera se determino que el mayor porcentaje de remoción de HCs se mostró al emplear 20 V durante 270 min, con un 61.86% de remoción relativa, (Figura 3.9). El potencial que se obtuvo coincide con lo reportado por otros autores [9,22, 27] en donde utilizan una muestra sintética a diferencia del trabajo realizado en la cual se empleó una muestra de un sitio contaminado, el tiempo en el cual se alcanzo el mejor porcentaje de remoción es muy adecuado comparado con lo que se tiene en literatura donde se reportan hasta tiempos de 45 horas, para porcentajes similares [9].

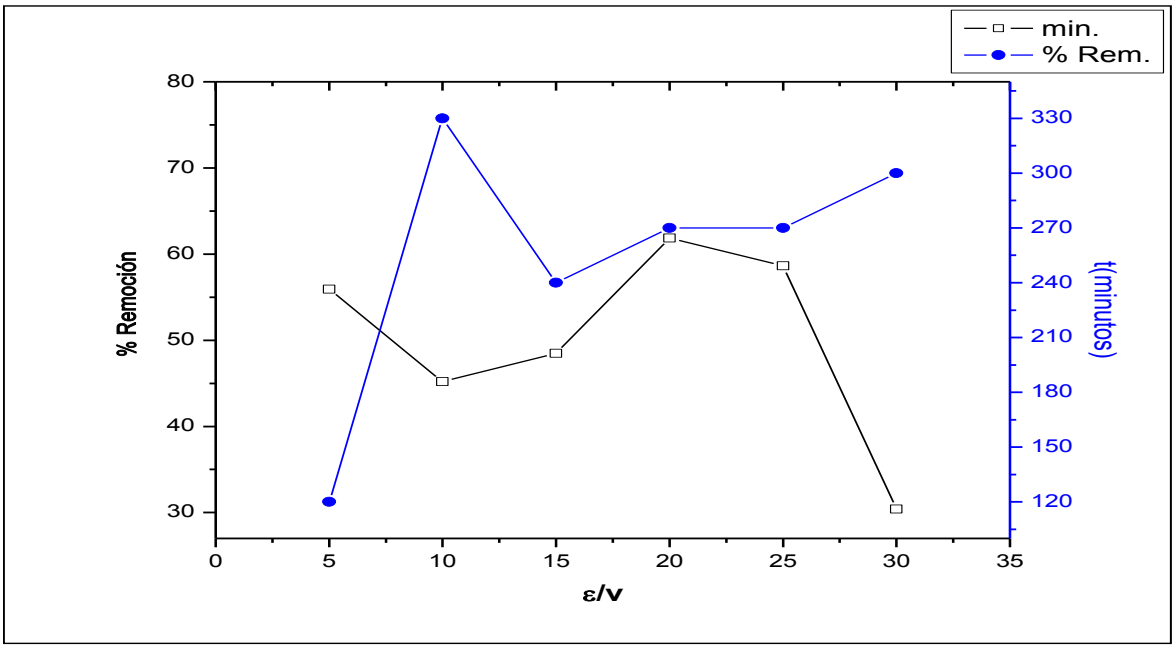

Figura 3. 9 Porcentaje de remoción relativo de HCs y tiempo de tratamiento óptimo para cada uno de los potenciales constantes evaluados.

Además es importante mencionar que entre las pruebas realizadas se tomaron mediciones de pH y corriente generada durante la electrolisis, con el fin de observar que la electro-remediación se llevara a cabo adecuadamente.

El pH influye de manera importante en la remoción de los contaminantes orgánicos [23], las pruebas las muestras se humectaron con agua deionizada con un pH neutro 7, el cual tiene una ligera variación alrededor de 4.3 a 5 después de la remoción electroquímica (figura 3.10). Esta variación del pH se

le puede atribuir a la generación de frentes ácidos durante el proceso de electroremediación, debido a que el potencial aplicado es elevado, potencial al cual se llevó a cabo la electrólisis del medio.

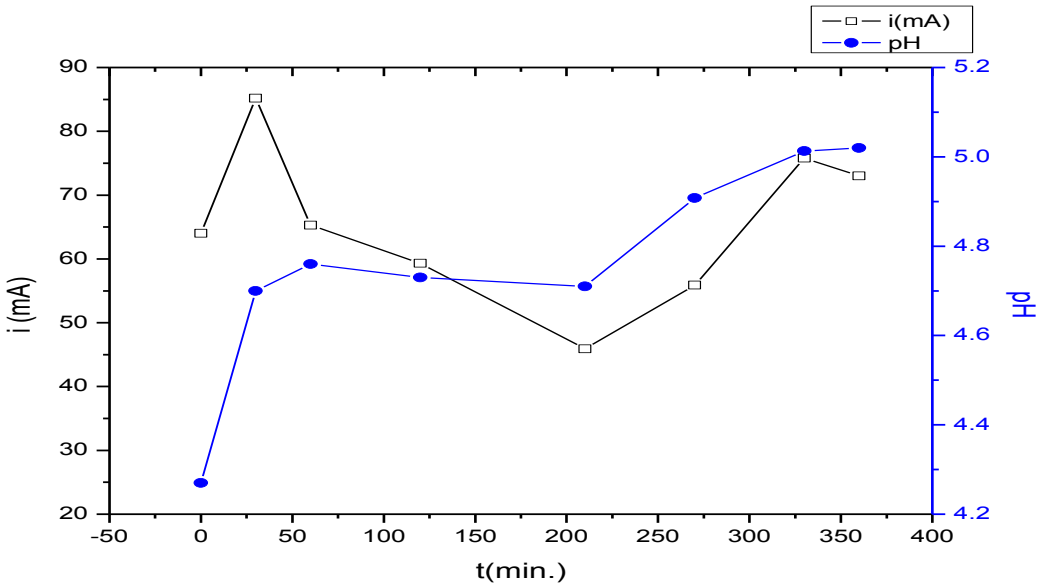

Figura 3. 10 Variación de corriente y pH respecto al tiempo al emplear 20 V durante el proceso de electro-remediación de suelo contaminado.

Una vez identificado el potencial al cual se obtuvo la mayor remoción de HC relativo, se procedió a cambiar otra variable, el flujo. En las pruebas anteriores, se estaba trabajando con un flujo de 2.10 mL/min, en esta parte del trabajo se realizaron pruebas en las cuales los flujos variaron desde 1.5 a 3.5 mL/ min. De esta manera, se estableció este rango de flujos debido a que después de varias pruebas se observaba que a un flujo menor a 1.5 mL/min, el suelo que se encontraba confinado dentro de la celda no tenía una buena humectación provocando una mala remoción y un incremento en la resistividad del sistema.

Para flujos mayores a 3.5 mL/min ocurría otro problema en el cual el flujo era demasiado rápido, lo que provocaba que en el zona de alimentación se formaba una especie de tapón, lo cual no permitía el paso del agua deionizada hacia la parte de la celda donde se encontraba el suelo a tratar.

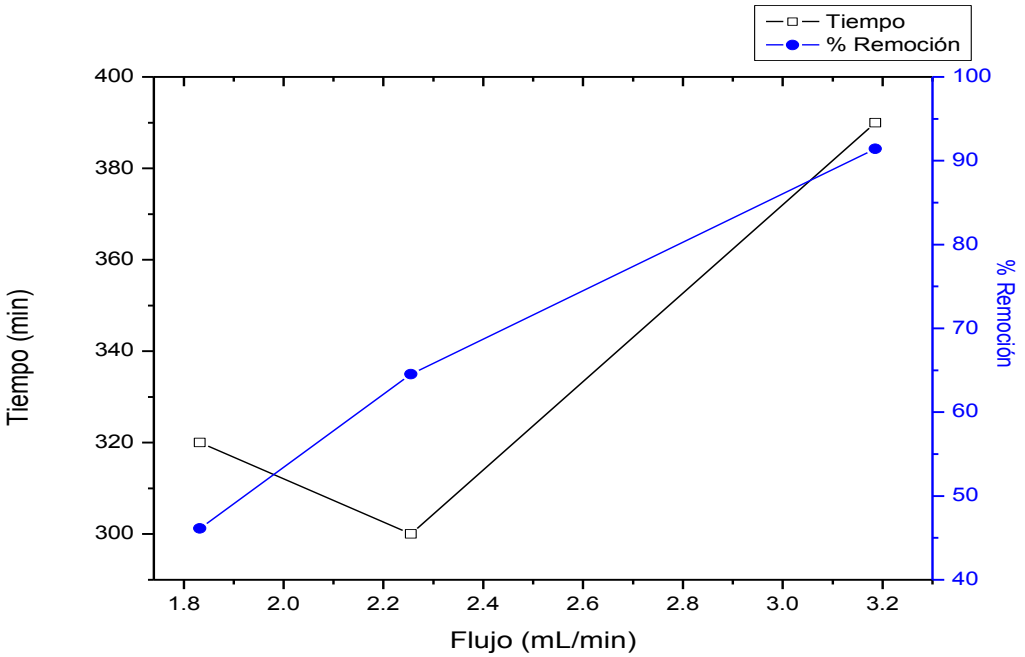

Figura 3. 11 Variación del flujo a la salida del reactor electroquímico al aplicar un potencial constante de 20V.

Los datos representados en la figura 3.11 nos indican que a un flujo de 3.18 mL/min se obtuvo una remoción relativa mayor al 90 %, siendo este el mejor resultado durante las pruebas de optimización del flujo.

Como ya se menciono las muestras de suelos provienen de un suelo tipo vertisol pelico con alto contenido de arcillas, por lo cual existe una gran dificultad al movimiento del agua lo cual se evidencia al tener un flujo muy rápido, donde el agua no logra traspasar mas allá del compartimento anódico, caso contrario al momento que el flujo es muy lento este no logra humectar a toda la muestra presente en la celda debido a la presencia del hidrocarburo el cual presenta una alta hidrofobicidad, lo que genera que el agua solamente circule por la parte inferior de la celda.

Por otra parte, el material de los electrodos con los cuales se iniciaron las pruebas eran de titanio, sin embargo, durante el desarrollo de las primeras experiencias se observo que en la zona anódica se formaba una pequeña película lo cual pasiva al electrodo después de cierto tiempo y disminuía la eficiencia al momento de realizar la electro-remediación del suelo. Esta pasivación del electrodo se le atribuye a la alta acidez del compartimiento anódico, además de que se generan algunas reacciones parásitas al momento

que se lleva a cabo la electrolisis del agua debido al alto potencial que se maneja.

Por tal motivo se tuvo que realizar un estudio para sustituir al electrodo de titanio como ánodo, con la finalidad de poder alcanzar una mejor remoción y evitar la pasivación en esta zona. Es así como se seleccionó un ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés *Dimensional Stable Anode*), como lo fue el Ti / IrO_2-Ta_2O_5 [23]. En la figura 3.15 se aprecian los dos electrodos seleccionados para el tratamiento de electro-remediación.

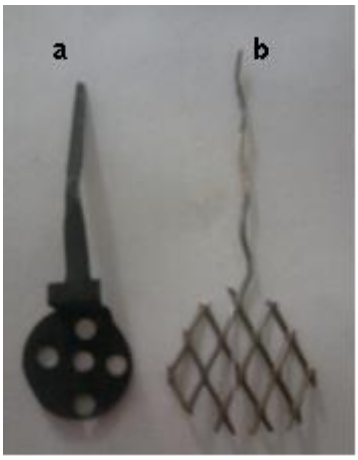

Figura 3. 12 Electrodos de Ti|IrO_2-Ta_2O_5 (a) y de malla de Ti (b).

Durante el desarrollo del trabajo se estuvo utilizando primeramente agua deionizada en el tratamiento del suelo contaminado obteniéndose buenos resultados, pero como ya se menciono con anterioridad que los HCs se remueven de una manera más eficiente en un medio básico, se realizaron una serie de pruebas empleando NaOH 0.1 M [29].

Para poder determinar la cantidad de sal que se utilizaría en el proceso de electro-remediación se realizaron pruebas de electrolisis a pequeña escala (figura 3.18). Estas pruebas se realizaron a un potencial de 20 V por un tiempo de 5 h en un vaso de precipitado de 50mL, al cual se le agregaron 7g de suelo contaminado y 10 mL de NaOH 0.1M empleando como ánodo una placa de Ti | IrO_2–Ta_2O_5 y como cátodo una placa de Ti.

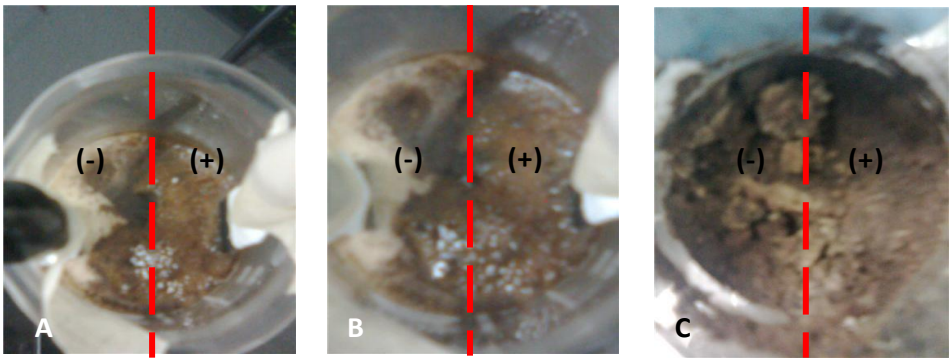

Figura 3. 13 Imágenes tomadas de las pruebas antes (A), durante (B) y después (C) de la electrólisis en suelo contaminado con HCs.

En la figura 3.16 se aprecia que la muestra tratada presenta una coloración más oscura en la parte del cátodo, esto se atribuye a una mayor concentración de HC en esta zona debido a la migración que se da de los contaminantes hacia esta zona catódica.

Las muestras obtenidas se analizaron por medio de espectrofotometría de UV-Vis, y en los espectros obtenidos se localizó un pico a 298 nm. Además, la conductividad de las sales influye de manera directa en la remoción de contaminantes de las muestras tratadas, porque conforme la conductividad descendía también la absorbancia lo hacía.

Cabe mencionar que durante esta prueba se emplearon algunos de los parámetros previamente descritos, se utilizó un flujo de 3.1 mL/min, y los electrodos utilizados fueron una malla de titanio como cátodo y como ánodo un electrodo Ti / IrO_2 – Ta_2O_5 [29], el potencial de trabajo fue de 20 V.

Mediante espectroscopia de UV-Vis se dio seguimiento a las muestras tomadas cada 30 minutos durante un lapso de 5 h, y en la figura 3.17 se muestra como variaba la absorbancia con el tiempo dependiendo de la distancia empleada.

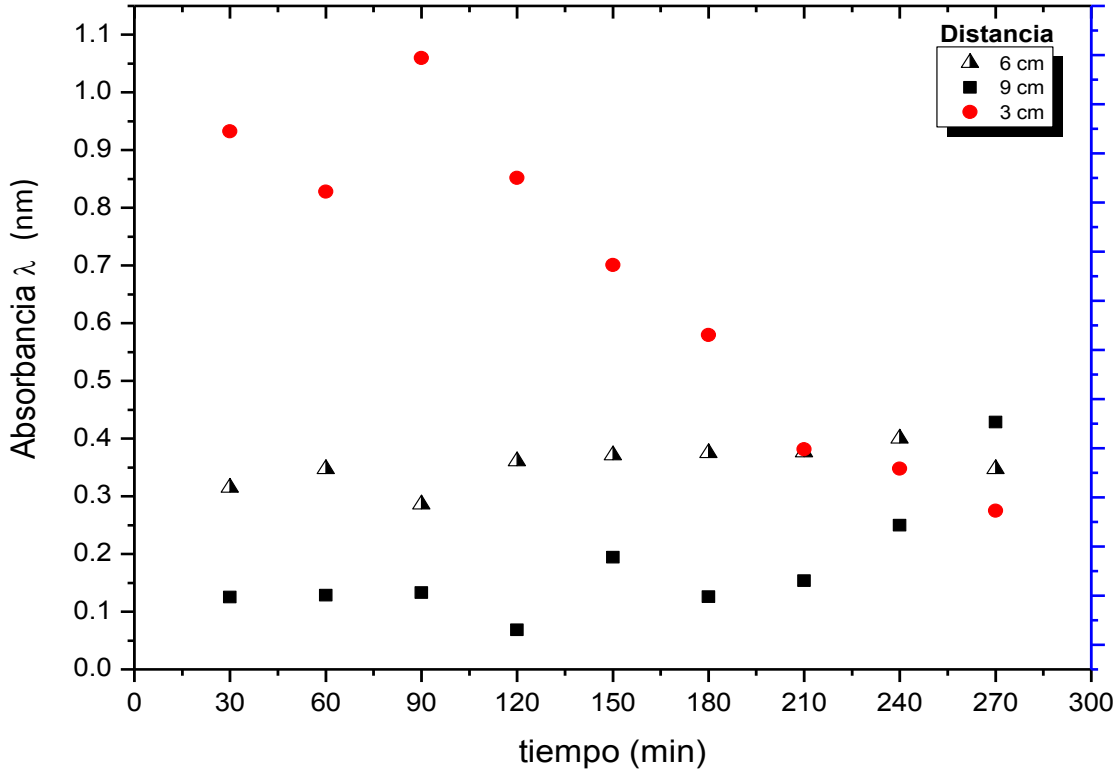

Figura 3. 14 Comparación de la absorbancia de las soluciones tomadas a la salida del reactor electroquímico a diferentes distancias de separación entre ánodo y cátodo.

Como se observa en la figura anterior a una distancia menor entre los electrodos se obtiene una absorbancia mayor, y conforme pasaba el tiempo esta decae, lo cual indicó una mayor remoción de los contaminantes a un tiempo menor a 90min y una distancia entre electrodos de 3cm. Además, se observa que a una distancia mayor a la que normalmente se estuvo trabajando (6cm) la eficiencia de remoción es menor o más lenta.

La intensidad de un campo eléctrico es inversamente proporcional a la distancia de los elementos que lo generan, anteriormente se menciono que la electro-remediación se da por un gradiente de corriente o potencial generado por un campo eléctrico. Este campo eléctrico se genera a partir de los dos electrodos insertados en la celda, a medida que los electrodos se encuentran más separados, mayor es la cantidad de muestra en la celda y de acuerdo a sus características la resistividad también aumenta, esto aunado a la distancia entre electrodos disminuye la intensidad del campo eléctrico lo que provoca que exista una remoción mínima de contaminante, cabe mencionar también

que los contaminantes orgánicos tienen una carga nula lo que dificulta aun mas su movimiento de migración.

Caso contrario se observó al utilizar una distancia más cercana entre los electrodos, el porcentaje de remoción aumenta, esto se debe a que la intensidad de campo eléctrico aumenta y al existir una mayor intensidad se favorecen los fenómenos de transporte de electroforesis, electro-ósmosis y electro-migración.

Una vez terminadas las pruebas se tomo el suelo que se encontraba confinado dentro de la celda de trabajo y se dividió en tres, dependiendo la ubicación de donde se encontrara, cerca del ánodo, media celda y cerca del cátodo, se tomaron 8 gramos de cada parte de suelo y se le realizo una extracción de grasas mediante equipo Soxhlet, con el fin de determinar la cantidad real de grasas extraídas durante la electro-remediación, y de esta forma corroborar los resultados obtenidos mediante UV-Vis. En la figura 3.18 se observa la cantidad de grasa extraída de cada compartimiento para las 3 distancias utilizadas.

Con la espectrofotometría de UV-Vis tan solo se pudo decir que a una distancia menor entre los electrodos se aumenta la remoción relativa, sin embargo no se podía definir cuanto se removía. De ahí que al saber la cantidad de grasa que se encontraba en las muestras se logró determinar de manera muy fácil cuanta grasa total era removida electroquímicamente, y a su vez que celda era conveniente utilizarse para pruebas posteriores considerando que la grasa presente en la muestra sin tratar era de 118 000 g/Kg.

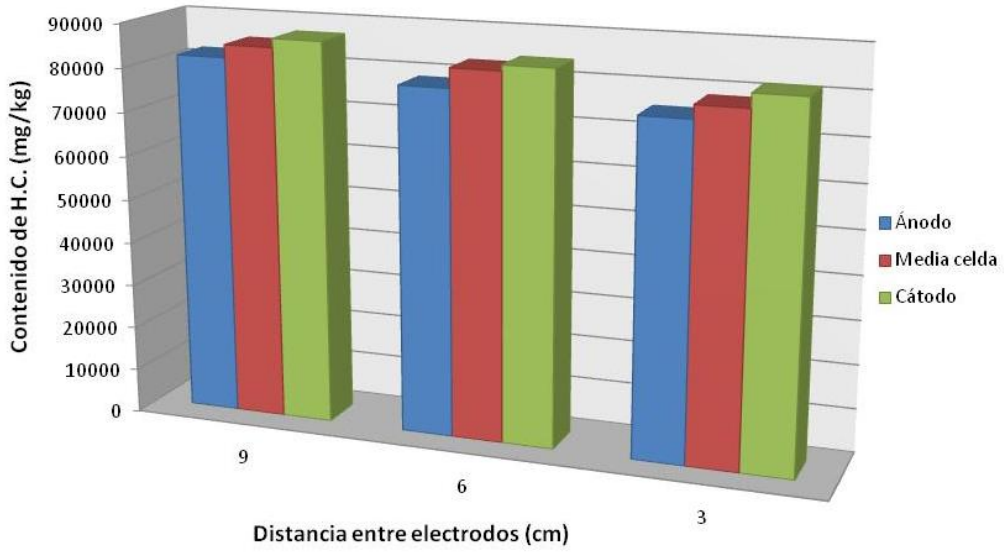

Figura 3. 15 Comparación de extracción de grasas de los suelos contaminados y electro-remediados en el reactor electroquímico a diferentes distancias de separación entre ánodo y cátodo.

De esta manera, para la celda donde se tenían 3 cm de distancia entre los electrodos, las eficiencias de remoción eran:

$$\%\ remocion\ \acute{a}nodo = \left[\frac{(75400 - 118000)}{118000}\right] * 100 = \mathbf{36.101\%}$$

$$\%\ remocion\ media\ celda = \left[\frac{(74800 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 33.56\%$$

$$\%\ remocion\ c\acute{a}nodo = \left[\frac{(81500 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 30.88\ \%$$

Para la celda donde se tenían 6 cm de distancia entre los electrodos, las eficiencias eran:

$$\%\ remocion\ \acute{a}nodo = \left[\frac{(78500 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 33.47\%$$

$$\%\ remocion\ media\ celda = \left[\frac{(82900 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 29.75\%$$

$$\%\ remocion\ c\acute{a}nodo = \left[\frac{(84200 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 28.64\ \%$$

Mientras que para la celda donde se tenían 6 cm de distancia entre los electrodos, las eficiencias fueron:

$$\%\ remocion\ ánodo = \left[\frac{(82125 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 30.40\%$$

$$\%\ remocion\ media\ celda = \left[\frac{(85000 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 27.96\%$$

$$\%\ remocion\ cánodo = \left[\frac{(87000 - 118000)}{118000}\right] * 100 = 26.27\ \%$$

Por lo tanto podemos ver que a una distancia menor hay una mayor remoción del contaminante.

Finalmente, se llevó a cabo la electro-remediación de suelo contaminado con HC durante 24h, para este tratamiento se montó el mismo sistema con el cual se venía trabajando pero con los parámetros que aumentaban la eficiencia de la remoción de HC durante el tratamiento de electro-remediación. Al igual que las pruebas anteriores a esta también se le dio seguimiento mediante UV-Vis y se le realizo una extracción de grasas por medio de equipo Soxhlet, con el fin de obtener el porcentaje de remoción real del HC.

Durante dicha electro-remediación exhaustiva se estuvo realizando un monitoreo del pH, conductividad y corriente para ver la variación de estos parámetros con respecto del tiempo.

En la figura 3.16 se puede observar la relación que existe entre el pH y la conductividad, al principio las muestras presentaban un pH poco alcalino pero pasado de 90 minutos el pH se mantuvo casi estable sin presentar alguna variación de pH con valores alrededor de 12.5, lo cual garantizó una mayor remoción del contaminante en medio básico; de acuerdo a lo que se reporta en la literatura, mientras que la conductividad se mantuvo aproximadamente constante, lo que indica una migración favorable de los contaminantes.

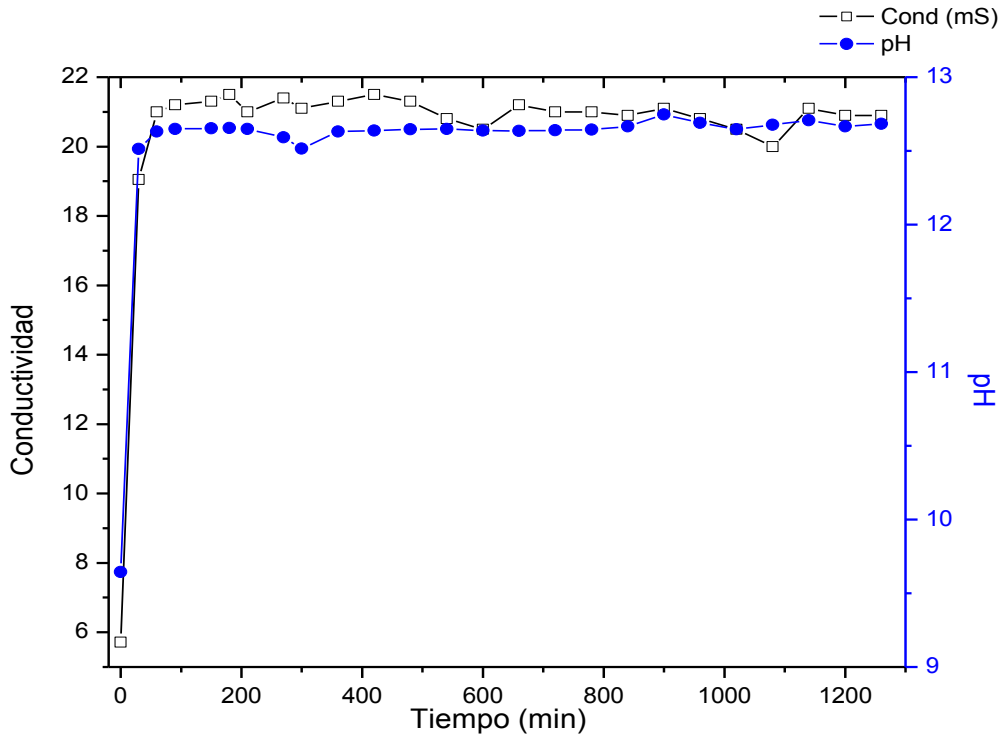

Figura 3. 16 Relación existente entre la conductividad y el pH de las soluciones tomadas a la salida del reactor electroquímico.

En la figura 3.17 se muestra la coloración que presentaron las muestras tomadas a la salida del efluente, en las cuales se puede notar una mayor coloración al inicio del tratamiento por la mayor concentración de compuestos derivados del HC, pero al paso del tiempo la coloración disminuyó conforme la concentración también lo hacía.

Figura 3. 17 Muestras tomadas a diferentes tiempos a la salida del efluente de la celda de trabajo.

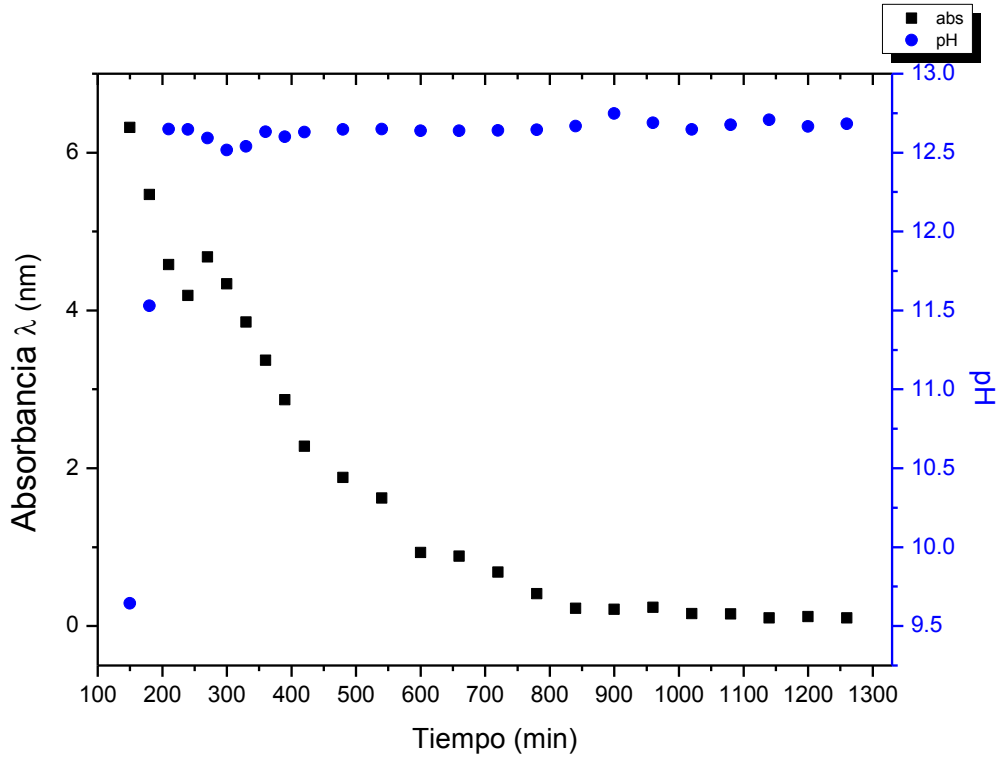

Figura 3. 18 Comparación entre el pH y la absorbancia de las soluciones tomadas durante 24h a la salida del reactor electroquímico.

En la figura 3.18 se observa además como la cantidad de contaminantes cromóforos van disminuyendo de manera gradual llegando a un tiempo aproximado de 800 min, posterior a este la remoción permanece casi constante. Sin embargo, con el fin de corroborar si el HC si se está removiendo de la muestra tratada, a esta se le realizó una extracción de grasas mediante Soxhlet.

Es así como la mayor cantidad de HC removido fue cerca al ánodo con un 40.26 %, en el cátodo con un 33.99%, y en la zona de media celda se obtuvo una menor remoción de HC de 24.46 %. Esta acumulación de HC en la media celda se le puede atribuir a que la migración va desde el ánodo hacia el cátodo pero cabe mencionar que durante la electrolisis se generan los frentes ácidos y básicos, los cuales arrastran consigo cierta cantidad de HC por lo cual el contacto entre ambos frentes podría ser en la media celda, y por consiguiente una mayor acumulación de HC.

Como ya se menciono a las grasas extraídas antes del tratamiento electroquímico se les realizo un análisis mediante CG-EM donde los resultados mostrados en la figura 3.19 apareciendo de mayor a menor concentración.

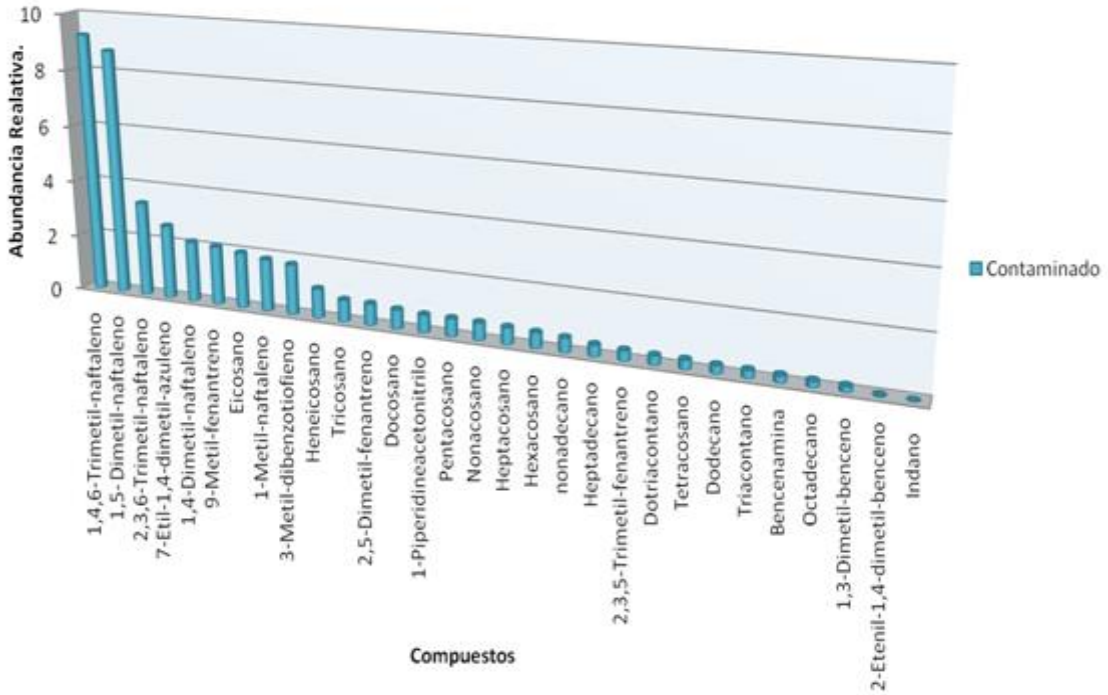

Figura 3. 19 Análisis por CG-EM del suelo contaminado previo al tratamiento de electro-remediación.

En la figura 3.20 se observa un análisis de CG-EM en donde se muestra la abundancia relativa del contaminante en cada zona de la celda, en la figura se logra apreciar que algunos compuestos desaparecen por completo de la muestra en estudio y en otros se ve un acumulamiento de estos sobre la media celda sin embargo la disminución de la concentración es notoria.

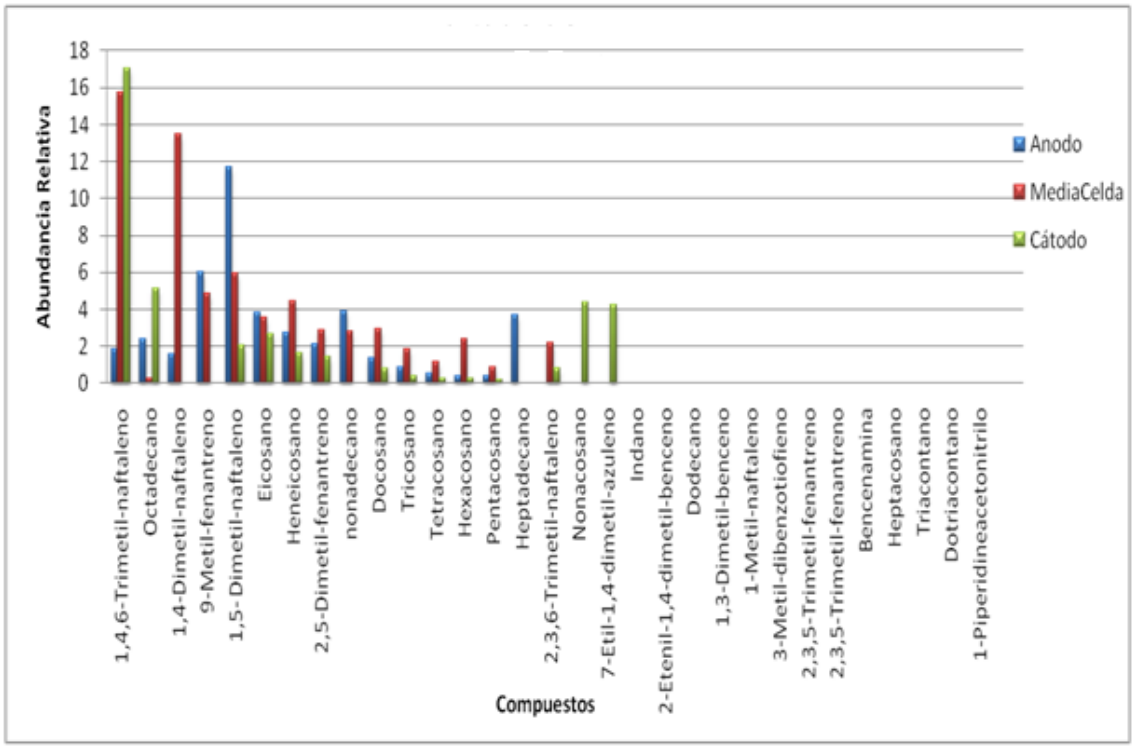

Figura 3. 20 Análisis por CG-EM del suelo contaminado después del tratamiento de electro-remediación por secciones de celda: ánodo, media celda y cátodo.

3.5 Conclusiones preliminares.

Mediante una serie de pruebas desarrolladas se lograron establecer las condiciones óptimas de trabajo en la celda de electro-remediación. Por medio de un barrido de potencial se estableció que el potencial de trabajo sería de 20 V con un flujo de 3.18 mL/min.

Se realizo un cambio en cuanto al tipo de electrodo empleado en la zona anódica de la celda para evitar la pasivación del electrodo, y es este caso se seleccionó un electrodo DSA de Ti / IrO_2-Ta_2O_5. También se determino que el uso de una sal como electrolito soporte aumenta de manera considerable el porcentaje de remoción de HC por lo cual se empleo NaOH como electrolito.

Asimismo, se realizo un estudio sobre cómo afecta la distancia de los electrodos durante el tratamiento y se observo que a una distancia de 3 cm entre electrodos se obtiene una mejor remoción de hidrocarburo que a distancias mayores.

4.- Conclusiones generales.

Llevar a cabo la caracterización de suelo limpio y contaminado proporciona una idea de cómo afecta el hidrocarburo a las propiedades originales de la matriz del suelo. El suelo contaminado tenía 118 300 mg/Kg de grasas, es decir, 112 800 mg de grasas de origen antropogénico / Kg de suelo. Con dicha cantidad de HC el suelo adquiere un color más obscuro y se ven alterados los factores fisicoquímicos del suelo como el pH, el cual tiene una gran variación con respecto al suelo limpio. La cantidad de hidrocarburo presente modificó la textura de las muestras al pasar de ser arcillosa a franco arenosa, asi como la C.I.C. disminuye lo que nos lleva a decir que el contaminante se adsorbe sobre las partículas de suelo inhibiendo el movimiento de especies que se encuentran en el suelo.

Cuando se realiza la determinación de los iones metálicos por ICP se encuentra que hay presencia de Ni, elemento presente en catalizadores y que se encuentra ausente en el suelo tipo vertisol pelico de manera natural, así como también se observo que existía una disminución en la presencia de otros elementos característicos del suelo debido a la adsorción del HC sobre el suelo. Además, mediante DRX se determino que la cristalografía del suelo permanece sin cambios ya que los picos del difractograma del suelo contaminado solo aumentan la intensidad sin tener otra variación.

Una vez que el suelo limpio y contaminado se caracterizó física y químicamente, la electro-remediación del suelo con hidrocarburo se llevó a cabo y se definieron las mejores condiciones para lograr la mayor eficiencia de remoción de los HCs. Es así como de acuerdo con los resultados de remoción del contaminante se estableció que al aplicar un potencial de trabajo de 20 V con un flujo de NaOH 0.1M de 3.18 mL/min y empleando malla de Ti en el compartimento catódico y un electrodo tipo DSA de Ti | IrO_2 – Ta_2O_5 para el compartimento anódico, el sistema logra la mayor eficiencia de remoción, de aproximadamente 39% en 24h.

Un resultado muy interesante se obtuvo cuando se modificaron las distancias de los electrodos, en donde se observo que al tener una distancia mas cercana

entre ellos la eficiencia de remoción se aumentaba hasta un 40.26 % de remoción de hidrocarburos del suelo contaminado.

Con base a lo anterior y partiendo de nuestra hipótesis podemos concluir que al encontrar el potencial de trabajo adecuado, se mejoran las demás condiciones de trabajo, aumentando la eficiencia de remoción de los HCs presentes en el suelo tipo vertisol pélico, llegando a tener una remoción del 39% en 24h.

5. Bibliografía.

[1] Siebe Grabach Ch., J. of Water Sci. and Technol. 32 (1996) 29 – 34.

[2] Domenech X. Química del suelo “impacto de los contaminantes”. Universidad Autónoma de Barcelona. 1995. 13-14

[3] Manahan E. S. Introducción a la química ambiental. Reverté. UNAM. 2007

[4] United States Department of Agriculture (USDA). Soil Taxonomy A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. Second Edition, 1999.

[5] Gonzales Ana Ma. Prevención y control de la contaminación de los suelos, Medellín. 2000.

[6] Decker M., Principles of soil physics, New York, 2004, pp. 35.

[7] Sánchez P. “Manual de técnicas para la caracterización del suelo”. México. 2005.

[8] Dorronsoro Carlos. Introducción a la edafología. Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España. 2002

[9] Gonzales Ignacio. Tratamiento electroquímico de suelos contaminados con metales pesados. Tesis de doctorado. (2003) UAM-I.

[10] SEMARNAP. Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental, Cd de México,México (1998), http://sepultura.semarnap.gob.mx/uaj/lgeepa.html

[11] Van Deuren. 1997; Sellers, 1999; EPA, 2001

[12] EPA 542-F-96-017. Guía del ciudadano: Técnicas de tratamiento innovadoras. Organismo para la Protección del Medio Ambiente, Estados Unidos, (1996).

[13] De la Rosa-Pérez D.Electro-remediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. 23 (2007) 129-138.

[14]. Casagrande I.L. Electro-osmosis in soils. Geotechnique, 1, 159 (1949).

[15]. Acar Y. B. and Alshawabkeh A. N. Principles of electrokinetic remediation. Environmental Science & Technology 133, (1993) 2638-2647.

[16] C. P. Huang, D. Cha, J.-H. Chang y Zh. Qiang, “Electrochemical Process for in-situ Treatment of Contaminated Soils”, Newark, Delaware (2001).

[17] D. Cabrera-Guzmán, J. T. Swartzbaugh y A. W. Weisman, J. Air Waste Manag. Assoc. 40 (1990) 1670 – 1676.

[18] Murillo R. B. Diseño de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electro-remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis de maestría. (2006) UAM-I.

[19] Vázquez M.V. Integral Analysis of the Process of Electro-Remediation of Andisols Polluted by Heavy Metals. 22 (2004) 387-398.

[20] Bockris J.O’M. Environmental Chemistry, Plenum Press. New York (1977)403.

[21] INEGI. Anuario estadístico de Guanajuato. Tomo I. 2008

[22] Vega de Huyper J.C. Química del medio ambiente. Alfaomega. 2da edición. 2007

[23] Labastida N. I. determinación experimental de la influencia de dos diferentes electrolitos sobre las variables que influyen directamente en el proceso de electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburo en una celda estandarizada a nivel laboratorio. Tesis de licenciatura. (2005) UAM.

[24] L.L. Lysenko, N.A. Mishchuk. Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination. Elsevier. B.V. Eng. Aspects 333 (2009) 59–66.

[25] Martínez V.E.Efectos de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. Terra volumen 19 numero 1.1999.

[26] Porta J. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Mundi-prensa. España. 2003.

[27] Velasco Trejo J.A. Evaluación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales. SEMARNAT.2004.

[28] Ramírez Delgado V. Caracterización y posterior remediación electro-cinética de suelo tipo vertisol pélico contaminado con hidrocarburo procedente de una zona industrial. CIDETEQ. Tesis de maestría. 2010.

[29] Alba López .G.I. Estudio comparativo de tres diferentes métodos de remediación de suelo contaminado con hidrocarburo. CIDETEQ. Tesis de maestría. 2010.

[30] Bruell, C. J., Segall, B. A., y Walsh, M. T. “Electroosmotic removal of gasolina hydrocarbons and TCE from clay” Journal of Environmental Engineering. 1991, 118 (1) 68-83.

[31] Kim, S-O., Moon, S-H., y Kim, K-W., “Enhanced electrokinetic soil remediation for removal organic contaminants” Environmental Technology. 2000, 21, 417-426.

.

ANEXOS

Anexo I: Muestreo de suelo limpio y contaminado de la región de Salamanca, Gto.

La metodología que se siguió para evaluar el sitio contaminado fue la siguiente:

1) Inspección del área.
2) Verificación de la pendiente del terreno.
3) Perfil del suelo limpio y con HCs considerando el muestreo cada 10cm en profundidad hasta llegar a 2m.
4) Tomar la muestra.
5) Verificar la presencia de HCs.

Considerando las siguientes recomendaciones durante el muestreo:

1) Usar equipo de seguridad durante el muestreo, así como el equipo adecuado para muestrear.
2) Verificar los parámetros necesarios a considerar antes y después del muestreo, con el fin de asegurar el equipo necesario para extraer las muestras.
3) Ubicar el sitio exacto de muestreo empleando un GPS, así como las condiciones de acceso al sitio y su viabilidad técnica como accesibilidad.
4) Detallar con el responsable del área, e indicarle cuál será el objeto de llevar a cabo el muestreo.
5) Establecer el método de muestreo:
    a. Técnica de consenso en el laboratorio: (1) resultado previo de ese residuo, (2) ubicar en dónde se exceden esos parámetros y (3) definir el lote o la unidad de muestreo.

b. Técnica de muestra simple o instantánea: tomar una muestra puntual del sitio determinado previamente.

c. Técnica de muestra compuesta: tomar muestras instantáneas en varios lugares del mismo sitio y mezclarlas en proporciones iguales.

6) Tomar una muestra testigo en un frasco no contaminado, empleando cucharones con previo tratamiento térmico.

7) Tomar la muestra en frascos de vidrio con tratamiento térmico (calentar durante 2h a 110°C), tapa metálica y cubiertos con papel aluminio. En caso de ser necesario, lavar los frascos con dextrán.

8) Cada muestra marcarla con número, fecha y lugar de la muestra.

9) Registrar en papel cada una de ellas.

10) Medir el potencial redox, así como el pH y la conductividad en cada una de las muestras.

11) Para BTEX es necesario 1Kg de muestra, para HT 4Kg si es una fase acuosa o 200g si es netamente suelo, y hacerlo en frascos previamente esterilizados.

Anexo II. Acondicionamiento de muestras.

1) La muestras obtenidas se homogenizaron según la profundidad y después se separaron en dos partes iguales.

2) Una de las partes se guarda dentro de un refrigerador a 4°C para pruebas posteriores.

3) La otra parte se pone a secar dentro de un cuarto para evitar de esta manera la incidencia del sol de manera directa y así evitar se destruyan u ocurran algunas reacciones no deseadas, y también para evitar el contacto con el viento y este acumule partículas ajenas a las propias del suelo en estudio.

4) Después de haber secado el suelo en su totalidad se realiza una molienda de cada muestra de acuerdo al perfil que permita obtener partículas de menor tamaño.

    a) La molienda se realiza con un mortero y recipiente de madera con la finalidad de evitar la contaminación de muestras con partículas metálicas o de otra naturaleza.

    b) Al terminar la molienda de cada muestra se lava perfectamente el recipiente y el mortero para evitar el arrastre de partículas de las muestras anteriores.

    c) El recipiente de madera se seca con aire a presión y se deja por 10 minutos para dejar que la humedad restante se evapore.

5) Inmediatamente después de realizada la molienda se realiza un tamizado de las muestras para obtener un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm de diámetro.

6) Se prosigue con el cuarteo de la muestra de suelo, el cual se realiza con la finalidad de poder homogenizar las muestras y poder tomar

una porción representativa de cada una. Los pasos para realizarla son los siguientes:

a) Colocar la muestra sobre una superficie plana (un pedazo de plástico) y dividirla en cuatro partes iguales. La muestra debe ser divida primeramente a la mitad y después se realiza otra división de manera perpendicular a la primera.

b) Retirar los extremos opuestos y guardar la parte retirada.

c) Homogenizar la muestra y repetir los pasos a y b, posteriormente se retiran los extremos opuestos, en esta ocasión serán los extremos contrarios a los que se retiraron en el primer cuarteo.

d) Guardar el resultado del cuarteo, ya que con esta muestra se realizaran las pruebas.

Anexo III: Determinación del pH en H_2O (método AS-11-1997).

El pH en H_2O corresponde a la actividad de los iones H_3O^+ presentes en el sobrenadante de la solución problema. Los iones H_3O^+ en solución están en relación con los protones disociados, los cuales son fijados en el matriz órgano-mineral del suelo que se comporta como un ácido débil.

Equipo:

- Potenciómetro con electrodo combinado de vidrio y calomel para suelos.
- Agitador rotatorio.

Materiales:

- Frascos de cristal con capacidad de 50-100 mL.
- Soluciones estándar de pH 4, 7 y 10.
- H_2O destilada y hervida.

La metodología seguida fue la siguiente:

1. Pesar 10 g de suelo limpio y contaminado seco (en un frasco de cristal).
2. Adicionar 25 mL de H_2O destilada.
3. Agitar durante 30 min en un agitador rotatorio.
4. Dejar reposar de 10-15 minutos.
5. Calibrar el potenciómetro con las soluciones de rango 4, 7 y 10.
6. Medir el pH en un potenciómetro para suelos.
7. Las pruebas se realizan por duplicado.

Anexo IV: Determinación de pH en KCl (método AS-13-1997).

La medición del pH en KCl se realiza por duplicado y se sigue la misma metodología que para H_2O bajo el método AS-13-1997.

El pH en KCl corresponde a la actividad de iónes H_3O^+ inicialmente disociados y de los H_3O^+ intercambiables; el valor de esta medición es generalmente inferior o igual al pH de H_2O. El pH en KCl constituye un parámetro, más estable con relación al pH en H_2O y constituye un índice de la acidez del suelo.

Equipo:

- Potenciómetro con electrodo combinado de vidrio y calomel para suelos.
- Agitador rotatorio.

Materiales:

- Frascos de cristal con capacidad de 50-100 mL.
- Soluciones estándar de pH 4, 7 y 10.
- H_2O destilada y hervida.
- KCl.

La metodología seguida fue la siguiente:

1. Pesar 10 g de suelo limpio y contaminado (en un frasco de cristal).
2. Adicionar 25 mL de KCl.
3. Agitar durante 30 min en un agitador oscilatorio.
4. Dejar reposar de 10-15 minutos.
5. Medir el pH en un potenciómetro para suelos.
6. Las pruebas se realizan por duplicado.

Como se aprecia prácticamente la metodología empleada fue la misma para ambos casos.

Anexo V: Determinación de materia orgánica (método de Walkley y Black modificado).

Este método se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de la reacción que genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe^{3+} y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato ferroso. Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84 % del carbón orgánico total por lo que es necesario introducir un factor de corrección, el cual puede variar entre suelo y suelo. En los suelos de México se recomienda utilizar el factor 1.298 (1/0.77).

Reactivos:

- Agua destilada.
- Dicromato de potasio 1N.- Disolver 49.04 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua destilada aforar a 1000mL en un matraz volumétrico.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Ácido fosfórico concentrado.
- Indicador de difenilamina. Disolver 0.5 g de difenilamina en 20 mL de agua y añadir 100mL de H_2SO_4.
- Sulfato ferroso 1.0 M. Disolver 278.045 g de $FeSO_4.7H_2O$ en agua a la que previamente se le añadieron 80 mL de de H_2SO_4 concentrado, enfriar y diluir a un litro. Esta solución debe ser valorado con $K_2Cr_2O_7$ 1N antes de realizar la determinación.

Material:

Matraces Erlenmeyer de 500 mL.

Bureta para $K_2Cr_2O_7$ (25 mL).

Bureta para $FeSO_4.H_2O$ (25 mL).

Bureta para H_3PO_4.

Bureta para H_2SO_4.

Probeta de 100 mL.

Procedimiento:

Pesar 0.5 g se suelo seco, pasarlo por un tamiz No. 40 (425 micras) y colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Procesar un testigo sin suelo.

Adicionar exactamente 5 mL $K_2Cr_2O_7$ 1N girando el matraz cuidadosamente para que entre en contacto con todo el suelo.

Agregar rápidamente 10 mL de H_2SO_4 directamente a la suspensión, girar nuevamente el matraz, y agitar durante un minuto.

Dejar reposar durante 30 minutos.

Añadir 100 mL de agua destilada

Añadir 5 mL de H_3PO_4 concentrado

Adicionar de 5-8 gotas de indicador de difenilamina.

Titular con la solución de $FeSO_4.H_2O$ gota a gota y debe esperarse hasta que se dé un vire en el color de la muestra a un verde esmeralda. Para cada muestra se realizan dos muestras testigo siguiendo la metodología anterior. (Las pruebas se hacen por triplicado).

El cálculo para saber la el porcentaje de materia orgánica presente en las muestras de suelo fue mediante la siguiente fórmula:

$$\%\ \mathbf{C.Organico} = \frac{\mathbf{B - T}}{\mathbf{g}}\ \mathbf{N\ (0.39)}$$

Donde:

- B = volumen de $FeSO_4.H_2O$ gastado para valorar el testigo (mL).
- T = Volumen de $FeSO_4.H_2O$ gastado para valorar la muestra (mL).
- N = Normalidad exacta del $FeSO_4.H_2O$ (valorar por separado al momento de analizar las muestras.
- *g* = peso de la muestra empleada (g).
- % M.O = % C org. X 1.724.

Anexo VI: Determinación de textura.

Material y equipo:

- Frascos de cristal.
- Probetas de 1000 mL.
- Hidrómetro de Bouyoucos.
- Batidora.
- Baño María.
- Cronometro.
- Probeta de 10 mL.
- Equipo de computo y software para texturas.

La metodología empleada para realizar las pruebas es la siguiente:

1. Se pesan 60 g de cada muestra y se colocan en frascos grandes de vidrio.
2. Quemar la materia orgánica si la muestra presenta más del 2 % de la siguiente manera:
    1. Humedecer el suelo perfectamente.
    2. Agregar de 10-20 mL de H_2O_2 al 8%.
    3. Secar a baño maría.
3. Pesar 50 g de las muestras a las que se les quema la M.O. y pasarlas por malla 10.
4. Vaciar las muestras en un vaso de batidora, agregar agua hasta la segunda marca (100 ml aprox.) y agregar 20 mL de calgón.
5. Mezclar durante 20 min.
6. Colocar la muestra en una probeta de 1000 mL y aforar.
7. Agitar durante 1 minuto la muestra colocada en la probeta (figura A 1a).
8. Pasado el minuto dejar reposar durante 40 segundos con un hidrómetro de Bouyoucos (Figura A 1b).
9. Tomar otras lecturas pasados los siguientes tiempos:

- ❖ 1 minuto.
- ❖ 10 minutos.
- ❖ 1 hora.
- ❖ 2 horas.
- ❖ 24 horas.

10. Después de obtener los resultados de los porcentajes de arena, limo y arcilla se empleara la grafica de clases texturales para identificar dentro de que clase textural corresponde cada muestra.

a)

b)

Figura A 1 a) Muestras colocadas en una probeta de 1000 mL, b) Hidrómetro de Bouyoucos.

Anexo VII: Determinación de la densidad real (método del picnómetro).

Material y equipo:

- Picnómetros.
- Desecador al vacío.
- Bomba de vacío.
- Balanza analítica.
- Suelo tamizado con malla del No. 10.
- Agua destilada y hervida.
- Embudos de plástico.

Metodología empleada:

- Pesar el picnómetro limpio y perfectamente seco.
- Colocar 5 g de suelo en el interior del picnómetro.
- Anotar peso del picnómetro con el suelo.
- Adicionar agua fría hervida recientemente hasta la mitad girar entre los dedos y colocarlo en el desecador.
- Hacer vació durante 15 minutos y aumentar paulatinamente la presión.
- Dejar reposar durante 30 minutos y eliminar el vació del disecador paulatinamente, sacar y llenar el picnómetro.
- Anotar el peso del picnómetro y luego vaciar el picnómetro.
- Enjuagar perfectamente el picnómetro y después llenarlo con agua destilada y anotar una vez más su peso.

Anexo VIII: Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

Reactivos:

- NaCl 1N, pH 7.
- $CaCl_2$ 1N, pH 7.
- EtOH 96 %.
- Murexida.
- EDTA 1N.

La determinación de la CIC se realizo bajo la siguiente metodología:

- Pesar 1g de suelo en un tubo para centrifuga.

Saturación de la muestra con $CaCl_2$ 1N, pH 7:

- Adicionar 5mL de $CaCl_2$ pH 7 y 1 N, mezclar con un agitador.
- Agregar 5 mL de $CaCl_2$ con una pipeta lavando el agitador.
- Centrifugar durante 5 min a 3000 rpm y decantar.
- Se repite lo anterior 5 veces más.

Saturación de la muestra con EtOH:

- Adicionar 5 mL de EtOH para lavar la muestra.
- Agitar durante 5 min a 3000 rpm y después decantar.
- Se repite 5 veces más.

Saturación de la muestra con NaCl 1N, pH 7:

- Adicionar 5 mL de NaCl pH 7 y 1 N, mezclar bien.
- Centrifugar durante 5 min y recolectar el sobrenadante para titularse después.

- Se repite el paso anterior 5 veces.

A las muestras recolectadas se les agrega un poco de murexida como indicador.

Se titula con EDTA y se anotan los mL gastados.

Para saber cual la CIC presente en el suelo se realiza el cálculo mediante la siguiente ecuación:

$$CIC_{\frac{meq}{100gr}suelo} = \frac{(A)(N)(f_t)}{B} * (100)$$

Donde:

A = mL gastados de EDTA en la titilación.

N = normalidad teórica del EDTA.

f_t = factor de titilación de EDTA.

B = peso en gramos de la muestra de suelo.

Anexo IX: Determinación de Metales por el Método Espectrofotométrico de Emisión por Plasma (ICP).

OBJETIVO.

Determinación de Arsénico, Bario, Cadmio, Plata, Plomo, Cromo y Selenio con un equipo de Espectrofotometría de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES).

CAMPO DE APLICACIÓN.

La espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) determina elementos traza en disolución. Todas las matrices requieren digestión previa (incluye aguas subterráneas, muestras acuosas, extractos PECT, residuos orgánicos e industriales, suelos, lodos, sedimentos y otros residuos sólidos) excluyendo las muestras de agua subterránea (de pozo) prefiltradas y acidificadas, no necesitan digestión ácida. Las muestras que no se digieren deben incluir un estándar interno o ser adicionadas con los estándares.

Este procedimiento es aplicable a la determinación de metales (Arsénico, Bario, Cadmio, Plata, Plomo, Cromo y Selenio) en extracto PECT, en concentraciones del orden de miligramos por litro (mg/L).

FUNDAMENTO.

Antes del análisis, las muestras deben digerirse mediante métodos de preparación de muestras apropiados (AQ-PA-053 Método de digestión ácida de extractos Pect y muestras acuosas en horno de microondas).

El instrumento mide los espectros de las emisiones características mediante espectrometría óptica. Las muestras se nebulizan y el aerosol resultante se transporta a la antorcha del plasma. El espectro se dispersa mediante un espectrómetro de rejilla de difracción y con dispositivos fotosensibles se monitorean las intensidades de la emisión, se requiere corrección de fondo para la determinación de elementos traza. La corrección de fondo debe medirse en líneas del analito adyacentes durante el análisis de muestras. La

posición seleccionada para la medida de la intensidad de fondo en uno o ambos lados de la línea analítica se determinará en función de la complejidad del espectro adyacente a la línea del analito.

La posición seleccionada para un modo de operación, debe estar libre de interferencias espectrales tanto como sea posible y debe reflejar el mismo cambio en la intensidad de la emisión de fondo que ocurra en la longitud de onda analítica medida. La corrección de fondo no se requiere en los casos donde el ensanchamiento de la línea en la que se mide la corrección de fondo pueda degradar los resultados analíticos.

De manera alterna, los usuarios pueden seleccionar métodos de calibración multivariados. En este caso, la selección de los puntos para la corrección de fondo son superfluos puesto que se procesa todo el espectro.

MATERIALES.

- Equipo de seguridad (mascarilla, guantes de látex, lentes, zapatos y bata).
- Material para preparar una curva de calibración: 6 matraces volumétricos de 100 mL, pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10 y 25 mL.
- Material para preparar una muestra que requiera digestión: Un matraz Erlenmeyer de 50 mL, una probeta graduada de 50 mL y una pipeta graduada de 5 mL.
- Horno de microondas con todos sus accesorios necesarios para digestión de muestras acuosas o sólidas y que cuente con un instructivo o manual.
- Espectrofotómetro de emisión por plasma PERKIN ELMER modelo Plasma 400, PERKIN ELMER Optima 3300 DV o equivalente.
- Los demás accesorios indicados en los manuales de operación de los equipos.

- Papel Watman # 540.
- Vidrios de Reloj.
- Embudos de plástico.
- Micropipetas.

REACTIVOS.

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico, a menos que se indique otra cosa. Todos los ácidos deben ser destilados y/o de alta pureza cuando sea posible para minimizar los niveles de los blancos debido a contaminación metálica. Las disoluciones preparadas para este análisis deben almacenarse en recipientes de polietileno con su respectiva etiqueta de identificación.

- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado.
- Solución HNO_3 2% (v/v). Se agrega 2 mL de HNO_3 a 50 mL de agua y sé afora a 100 mL con agua.
- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado.
- Argón alta pureza (AP).
- Nitrógeno ultra alta pureza (UAP).
- Disolución de Extran al 10 % v/v.

CONDICIONES AMBIENTALES.

El laboratorio requiere de condiciones estables de temperatura para que los instrumentos del laboratorio funcionen de manera adecuada y las mediciones analíticas que en el laboratorio se realicen no sean afectadas, usualmente se recomienda que la temperatura se mantenga entre 21 – 23 °C.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

➢ La muestra se debe colectar como se indica en el AQ-PM-008 “Muestreo de residuos para determinar su peligrosidad” y AQ-IN-038 “Instructivo para recepción, registro y elaboración e informe de análisis de muestras del Laboratorio de Análisis Químico” de la cual se obtiene la siguiente tabla 2.11

Tabla A 1. Requisitos para muestras de residuos.

Determinación	Contenedor	Cantidad mínima de muestra	Preservación	Máximo almacenamiento
Toxicidad: Extracto PECT 1) Vólatiles 2) Metales (Excepto Hg) 3) Mercurio 4) Semivólatiles	X	1 Kg o 1 L	1) Ninguno 2) HNO_3 pH < 2 3) HNO_3 pH < 2 4) Ninguno	1,2,3) Tan pronto como sea posible ** 4) 7 días
Metales (Excepto Hg) En extracto Pect	P	500 mL	HNO_3 1:1 (v/v) pH < 2	180 días (6 meses)
Hg en extracto Pect	P	500 mL	HNO_3 1:1 (v/v) pH < 2	28 días

X → Frasco bien cerrado, sin aire en el interior, tapa cubierta PDTFE en el interior, a un volumen cero.
P → Frasco de polietileno.
** → Interpretando que la norma indica NA

➢ Si la muestra se digiere en microondas referirse al procedimiento AQ-PA-053 “Método de digestión ácida de extractos Pect y muestras acuosas en horno de microondas”.

VERIFICACIÓN DEL EQUIPO.

Para Optima3300 DV realizar la prueba BEC (introducir una solución estándar de 1,0 mg/L de manganeso y leerlo como STD 1, cambiar la manguera al blanco y leer este como Calib Blank, y después leer Sample 1 (cerrando el shutter) para mayor información de cómo se realiza esta prueba referirse al manual de operación del equipo o al punto 11.3 de este procedimiento y registrar el valor del BEC en el formato FPA-005-01. Realizar esta verificación cada vez que se utilice el equipo.

Calibración del equipo.

Preparar previamente una serie de disoluciones para calibración que contengan el elemento a determinar, procurando que la concentración de la muestra este dentro del intervalo de concentración de las disoluciones o bien que se pueda adecuar por medio de diluciones. La preparación de estándares se realiza a partir de una solución madre de 1000 mg/L o de concentración no menor a 100 mg/L.

- Disolución estándar: tomar 1 o 10 mL de la solución madre y aforar a 100mL con HNO_3 2% (v/v).
- Se preparan una serie de matraces aforados de 100mL (preparar 5 soluciones estándar y un blanco) y se adicionan alícuotas de disolución estándar como ejemplo se muestra la siguiente tabla 2.12:

Tabla A 2. Clasificación de muestras estándares.

MATRAZ	VOLUMEN DE SOLUCIÓN MADRE (mL)	CONCENTRACIÓN (mg/L)
1	**0.1**	**0.1**
2	**0.5**	**0.5**
3	**1.0**	**1.0**
4	**2.0**	**2.0**
5	**5.0**	**5.0**

- El intervalo de trabajo y los puntos de la curva de calibración.
- La curva de calibración puede prepararse de un estándar multielemento. La preparación de la curva de calibración se registrará en la “Bitácora de Preparación de Estándares Laboratorio I”.
- Preparar una disolución blanco con la misma concentración ácida que las disoluciones de calibración.

- Se dará un periodo de tres meses de vigencia para estos estándares, las fechas de preparación y fecha de caducidad vienen indicados en el FIN-003-05

- Realizar la calibración del equipo cada que se utiliza con disoluciones de referencia trazables, de la siguiente forma:

  - Leer el blanco (como blanco de calibración)

  - Leer cada uno de los estándares (5 puntos como mínimo).

  - Obtener los datos de la regresión como coeficiente de correlación, pendiente y ordenada al origen, registrar los datos obtenidos en el formato FPA-005-01.

Análisis de Muestras de Extractos Pect.

- Preparar un estándar de origen diferente al de la curva de calibración (estándar de control Std cc 2 mg/L) llamado estándar de verificación de la calibración y leerlo, registrar la concentración obtenida en el formato FPA-005-01. La concentración real del estándar y la concentración experimental no debe sobrepasar los límites establecidos en el gráfico de control correspondiente, en caso de que no esté establecido el gráfico de control, por no existir datos suficientes, la variación no debe diferir ± 10% del valor real del estándar.

- Aspirar cada una de las muestras que se digirieron como BR, Std CC Digerido, muestras de extracto pect, muestra duplicada de extracto pect y muestra adicionada de extracto pect y anotar el número de registro, el factor de corrección de 1,11 (que viene de la digestión de la muestra 45mL + 5 ácido) y la dilución correspondiente, si en ese caso hubo, entre paréntesis o en su defecto los tres últimos dígitos del registro), aspirando entre cada una el blanco y leerlo para evitar el efecto de memoria. Para evitar el repetir tantos números en el registro, será suficiente anotar solo los tres últimos números del registro y la dilución correspondiente si aplica.

- Si alguna muestra se sale de la curva por alta concentración de la misma, hacer una dilución adecuada para que entre dentro del intervalo de calibración. O bien, si no da señal reportar como < al límite de cuantificación o menor al primer estándar de calibración.

Anexo X: Métodos analíticos para la determinación de HCs en suelos (determinación de HCs de fracción media).

Método analítico.

El análisis de HCs de fracción media deberá cubrir pesos moleculares entre C10 y C28. La determinación cuantitativa se deberá realizar en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. Como resultado se obtiene un perfil de picos cuya separación está en función de los pesos moleculares de los HCs presentes.

Preparación de la muestra.

Para el análisis es necesario extraer previamente los HCs que están presentes en la muestra de suelo, mediante cualquiera de las técnicas que se enlistan a continuación.

Por Soxhlet: Una muestra de suelo se mezcla con sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua contenida. Se coloca en un cartucho de celulosa para extraer los HCs en un equipo tipo Soxhlet. El disolvente puede ser una mezcla de acetona/hexano (1:1) (v/v), o bien, cloruro de metileno/acetona (1:1) (v/v).

Por sonicación: Una muestra de suelo se mezcla con sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua contenida. Se somete a sonicación en presencia de un disolvente orgánico de una a tres veces, según el contenido de HCs. El disolvente puede ser una mezcla de acetona/hexano (1:1) (v/v), o bien, cloruro de metileno/acetona (1:1) (v/v). El extracto se separa del suelo por filtración al vacío o por centrifugación.

Calibración.

Para la calibración del equipo se deberá utilizar diesel estándar con certificado de análisis, o bien, el producto específico derramado cuando se conoce su origen. Se deberán cumplir los requisitos de calidad para métodos analíticos establecidos en los métodos citados en el numeral 2.6 de Referencias.

Cuantificación.

La cuantificación deberá realizarse por la suma de áreas de todos los picos que conforman el perfil dentro del intervalo de C10 a C28, a partir de la línea base, incluyendo los picos sin resolver propios de esta fracción.

Reporte del resultado.

Se debe reportar la concentración de HCs de fracción media en mg/kg base seca, para lo cual será necesario determinar la humedad de la muestra de suelo.

ANEXO XI: Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.

1. OBJETIVO

El objetivo de esta Norma Oficial Mexicana es establecer los límites máximos permisibles de contaminación en suelos afectados por hidrocarburos, la caracterización del sitio y los procedimientos para la restauración.

2. CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en todo el territorio nacional para quienes lleven a cabo actividades en cuyo desarrollo se produzcan derrames de hidrocarburos, sus mezclas y/o sustancias derivadas de los mismos.

3. REFERENCIAS.

No existen al momento de elaboración de la presente Norma Oficial Mexicana de Emergencia.

4. DEFINICIONES

Para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana se consideran las definiciones contenidas en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, y las que a continuación se mencionan:

4.1 Agente químico oxidante: Es toda sustancia que produce una reacción de oxidación. El agente debe 1) proveer el oxígeno a la sustancia para ser oxidada (en este caso el agente deberá ser un oxígeno o contenerlo), o 2) recibir los electrones que están siendo transferidos a partir de la sustancia que está siendo oxidada.

4.2 Agente tensoactivo o surfactante: Compuesto químico que reduce la tensión superficial de un líquido o la tensión interfacial de dos líquidos o de un

líquido y un sólido, aumentando el contacto entre una fase orgánica hidrofóbica y una fase acuosa.

4.3 Cadena de custodia: Registro de las muestras, su transportación y movimientos, desde su recolección hasta su ingreso al laboratorio.

4.4 Caracterización del sitio: Determinación cualitativa y cuantitativa de la distribución de un parámetro. Cuando se refiere al suelo se deberá interpretar como la determinación cualitativa y cuantitativa de la distribución de una sustancia en el mismo, expresada en términos de la concentración de la sustancia medida por un método aprobado. La determinación puede ser completada con la determinación de una o más características de interés, las cuales a manera enunciativa, mas no limitativa, pueden ser geológicas, hidrogeológicas, biológicas y químicas.

4.5 Contingencia ambiental: Situación de riesgo, derivada de actividades humanas o fenómenos naturales, que puede poner en peligro la integridad de uno o varios ecosistemas.

4.6 Derrame: Cualquier descarga, liberación, rebose, achique o vaciamiento de hidrocarburos u otras sustancias peligrosas, en estado líquido, que se presenten en tierra y/o cuerpos de agua.

4.7 Dilución de suelo contaminado: Acción de adición de un material que se agrega específicamente para reducir la concentración de uno o más contaminantes.

4.8 Efluentes: Descarga de contaminantes al ambiente, parcial o totalmente tratados o en su estado natural; este término es generalmente usado para la descarga de aguas residuales a ríos, lagos o cuerpos de agua en general.

4.9 Emergencia ambiental: Evento o circunstancia indeseado, que ocurre repentinamente y que resulta en la liberación no controlada, incendio o explosión de una o varias sustancias peligrosas para el ambiente y/o la salud humana, de manera inmediata o a largo plazo.

4.10 Entidades de acreditación: La Entidad Mexicana de Acreditación, A.C.

4.11 Hidrocarburos: Compuestos químicos, constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno.

4.12 Laboratorio de Pruebas: El laboratorio de pruebas acreditado y aprobado conforme lo establece la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

4.13 Ley: La Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

4.14 Lixiviado: Líquido proveniente de residuos, el cual se forma por reacción, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos.

4.15 Métodos Analíticos: Los métodos propuestos en el inciso 6 de esta Norma, mediante los cuales se harán los análisis para la caracterización de las muestras de los sitios contaminados por hidrocarburos.

4.16 Muestreo dirigido: Tipo de muestreo casuístico que se lleva a cabo sobre determinados puntos, cuando se cuenta con información previa del sitio, se conoce el producto derramado (normalmente uno solo) y se puede determinar la extensión de la afectación y el tiempo transcurrido desde el derrame.

4.17 Muestreo estadístico: Muestreo realizado conforme los métodos matemáticos establecidos, cuya función es dar certidumbre a través de observaciones determinadas, sobre diferentes parámetros para el total del universo.

4.18 Pasivo ambiental: Suelo, subsuelo, mantos freáticos y/o cuerpos de agua, que fueron contaminados mediante un proceso prolongado, cuya restauración no se ha efectuado, debido a una o varias de las siguientes condiciones: las dimensiones, las características específicas de la(s) sustancia(s) involucrada(s), el elevado costo y/o la complejidad; pero que implican una obligación de corrección de acuerdo al marco legal vigente.

4.19 Residuos aceitosos: Mezclas de hidrocarburos o residuos de hidrocarburos de cadena larga. En esta clasificación encontramos entre otros, al petróleo crudo, combustóleo, emulsiones y asfalto.

4.20 Restauración: Es el conjunto de actividades tendientes a la recuperación y restablecimiento de las condiciones que propician la evolución y continuidad de los procesos naturales. En relación con el suelo, se entiende como el conjunto de acciones necesarias para recuperar y restablecer sus condiciones, con el propósito de que éste pueda ser destinado a alguna de las actividades previstas en el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable para el predio o zona respectiva. Para los propósitos de esta Norma, se utiliza el término restauración como sinónimo de remediación, reversión, saneamiento, limpieza, rehabilitación y regeneración.

4.21 Riesgo ambiental: La probabilidad de que las personas físicas o morales, a través de sus actividades, procesos o accidentes durante los mismos, afecten adversamente a los ecosistemas, o el bienestar, integridad y salud de la población.

4.22 Sitio: Lugar, espacio, cuerpo de agua, instalación o cualquier combinación de éstos, relacionados con suelos contaminados por materiales y residuos peligrosos.

4.23 Suelo: Material no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende desde la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad.

4.24 Suelo contaminado: Aquél en el que se encuentran presentes uno o más materiales o residuos peligrosos y que puede constituir un riesgo para el ambiente y la salud.

4.25 Unidad de verificación: La persona física o moral acreditada y aprobada conforme a la Ley, que realiza actos de verificación.

4.26 Uso de suelo: Adaptación más o menos racional de la gestión de un territorio a las necesidades humanas.

4.27 Uso de suelo predominante: Uso de suelo o actividad cuyo desarrollo es congruente con las características y diagnóstico ambiental (aptitud territorial); responde a la estrategia de desarrollo definida por los planes de desarrollo de ordenamiento territorial, para esa porción del territorio; se pretende incentivar

en función de las metas estratégicas regionales o tiene un mayor grado de ocupación de la unidad territorial.

4.28 Verificación: La constatación ocular o comprobación mediante medición y pruebas que se realizan para evaluar la conformidad con esta Norma Oficial Mexicana.

5. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES

5.1 Los productos asociados a los derrames de hidrocarburos para los que se establecen límites máximos permisibles de contaminación en suelos se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros a analizar asociados a los hidrocarburos para los que se establecen límites máximos permisibles de contaminación en suelos

Parámetro / Productos	HTP Fracción de productos aceitosos	HTP Fracción de diesel	HTP Fracción de gasolina	BTEX	HAP
Petróleo crudo	X				X
Combustóleo	X				X
Emulsiones	X				X
Asfalto	X				X
Parafinas	X				X
Diesel		X			X
Turbosina		X			X
Keroseno		X			X
Aceites lubricantes		X			X
Vaselinas		X			X
Aceites combustibles ligeros		X			X
Gasavión			X	X	
Gasolvente			X	X	
Gasolina magna			X	X	
Gasolina premium			X	X	
Gas nafta			X	X	
Eter de petróleo			X	X	
Ligroina			X	X	
Thiner			X	X	
Producto alquilado			X	X	
Aromina			X	X	

5.2 Los límites máximos permisibles de contaminación en suelos por hidrocarburos, medidos en mg/kg (ppm), se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de contaminación en suelos (valores referidos a base seca) mg/kg (ppm)

Contaminantes	Uso de suelo predominante[1]			Método analítico (EPA)
	Agrícola, forestal, recreativo y de conservación	Residencial comercial	Industrial	
Gasolina				
HTP	200.00	200.00	500.00	8015B
Benceno	20.00	20.00	50.00	8240*, 8260*
Tolueno	40.00	40.00	100.00	8240*, 8260*
Xilenos	40.00	40.00	100.00	8240*, 8260*
Diesel				
HTP	1,000.00	1,000.00	2,000.00	8015B
Benzo[a]pireno	0.08	0.08	0.80	8310*, 8270*
Benzo[a]antraceno	0.80	0.80	8.00	8310*, 8270*
Benzo[b]fluoranteno	0.80	0.80	8.00	8310*, 8270*
Benzo[k]fluoranteno	8.00	8.00	80.00	8310*, 8270*
Criseno	80.00	80.00	800.00	8310*, 8270*
Productos aceitosos				
HTP	1,000.00	1,000.00	2,000.00	418.1
Benzo[a]pireno	0.08	0.08	0.75	8310*, 8270*
Benzo[a]antraceno	0.80	0.80	7.50	8310*, 8270*
Benzo[b]fluoranteno	0.80	0.80	7.50	8310*, 8270*
Benzo[k]fluoranteno	8.00	8.00	75.00	8310*, 8270*
Criseno	80.00	80.00	750.00	8310*, 8270*

***** Métodos analíticos alternativos

1 Para usos de suelo mixto, deberá aplicarse la especificación al menor valor de los usos de suelo involucrados.