



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“Caracterización y Posterior Remediación Electro-  
cinética de Suelo Tipo Vertisol Pélico Contaminado  
con Hidrocarburo Procedente de una Zona Industrial.”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Vanessa Ramírez Delgado**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**Septiembre, 2010**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**Ing. Vanessa Ramírez Delgado**

DIRIGIDA POR

**Dra. Erika Bustos Bustos**

## SINODALES

Presidente

---

Firma

Secretario

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma

## RESUMEN

---

La descontaminación de suelos hasta la década de los 80's no tenía gran relevancia, sin embargo, debido a la cantidad de sitios contaminados que han aumentado durante los últimos años de una manera alarmante, es que ha sido de interés particular. Las formas convencionales de remediar suelos en la actualidad están siendo cuestionadas, debido a que son técnicas poco eficientes, como lo es el traslado del material contaminante a un confinamiento controlado, el encapsulado del suelo contaminado, las barreras verticales reactivas, la depuración térmica, y la extracción del contaminante volátil con aire o vapor.

Es así como, entre los tratamientos más empleados en México se encuentran los tratamientos biológicos, así como la transformación química o fisicoquímica de los contaminantes. Entre los tratamientos fisicoquímicos se encuentra la electroremediación de suelos contaminados, la cual consiste en disponer estratégicamente una serie de electrodos en la zona contaminada, y posteriormente estos se conectan a una fuente de poder que actúa como fuerza impelente del movimiento de las especies contaminantes que están en el suelo, el cual se ve favorecido en presencia de una sal que ayude a la migración de los iones en presencia de agua. Este tratamiento puede aplicarse *in situ* y *ex situ*, y es capaz de remover tanto contaminantes orgánicos e inorgánicos además de tener un elevado control de la dirección del flujo hidráulico y de corriente, ya que el transporte de masa sigue las líneas de corriente en el campo eléctrico desarrollado durante el procedimiento.

Por lo anterior, durante esta tesis se desarrolló la caracterización y posterior remediación electro-cinética a nivel laboratorio de suelo tipo Vertisol Pélico contaminado con hidrocarburo procedente de una zona industrial.

Es así como, se tomó una muestra puntual de suelo limpio y contaminado, y ambas muestras se caracterizaron física y químicamente para entender el efecto que tiene el hidrocarburo en el suelo. Entre las técnicas empleadas en dicho análisis se consideró: textura por el triángulo de porosidad, color de acuerdo la tabla de Munsell, pH por

conductimetría, cristalografía por difracción de rayos X, morfología por microscopía de barrido electrónico, análisis elemental por espectroscopía de difracción por emisión, extracción de grasas y aceites por Soxhlet, compuestos orgánicos presentes por cromatografía de gases con detector de masas, y análisis de la transferencia iónica en el suelo por el ajuste teórico de los espectros experimentales obtenidos con espectroscopía de impedancia electroquímica.

Una vez que se caracterizó el suelo, se efectuó la electro-remediación del suelo contaminado con hidrocarburo a nivel laboratorio, para lo cual se establecieron las mejores condiciones de operación del sistema con el fin de incrementar la eficiencia del proceso. De ahí que se determinó emplear como cátodo Ti ( $0.0315 \text{ cm}^2$ ) y ánodo Ti /  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $0.7876 \text{ cm}^2$ ) separados por 9 cm y aplicando un potencial constante de 20 V, así como un flujo de entrada de NaOH 0.5M de 2 mL/min. De esta manera, después de un tiempo de 24 h se determinaron los porcentajes de remoción del hidrocarburo por la extracción con Soxhlet, y se obtuvo una remoción cerca del ánodo de 40.46 %, seguida por la zona del cátodo con un 33.99 %, y de un 24.46% en la región de la media celda.

El suelo una vez electro-remediado se separó en diferentes fracciones de tamaño de partícula, por una parte para extraer el hidrocarburo presente por Soxhlet, así como para evaluar la resistencia a la transferencia iónica mostrada en cada una de las fracciones en estudio, con el fin de verificar la interacción hidrocarburo – suelo después del proceso de remediación electro-cinética.

De esta manera y con base a todos los resultados, se observó que el hidrocarburo tiene una mayor afinidad por partículas de menor tamaño, lo cual nos indica que en un suelo arcilloso la retención del hidrocarburo es mayor que en un suelo arenoso.

## ABSTRACT

---

Decontamination of soil until the early 80's did not have great relevance, however, due to the amount of contaminated sites that have increased in recent years in an alarming way it has been of particular interest. The conventional ways of remedying soils are currently being questioned, because sometimes these techniques are inefficient techniques, such as the removal of contaminated material by a controlled landfill, the encapsulation of contaminated soil, the vertical barriers reactive, the thermal treatment and the volatile contaminant extraction with air or steam.

In this way, among the treatments most used in Mexico are the biological treatments, as well as physicochemical or chemical transformation of pollutants. In the physicochemical treatments is the electro-remediation of contaminated soils, which consist to have a series of electrodes buried in soil in strategically way around the contaminated area, and they are connected to a power source that acts as a force impelling the movement of pollutants which are in the soil; this process is favored in the presence of a salt to helps the migration of ions in water. This treatment can be applied *in situ* and *ex situ*, and it is able to remove both organic and inorganic pollutants with high control of the direction of hydraulic and current flow, as the mass transport follow the lines of current in the electric field developed during the procedure.

Therefore, in this thesis was developed the characterization and electro-kinetic remediation in a laboratory of pellic vertisol soil contaminated with hydrocarbon from an industrial zone.

Punctual samples of clean and contaminated soil were taken, and both samples were physically and chemically characterized to understand the effect of the hydrocarbon in the soil. The techniques considered in this analysis were: texture by the triangle of porosity, color according with Munsell table, pH and conductivity, crystallography by X-ray diffraction, morphology by scanning electron microscopy, elemental analysis by emission diffraction spectroscopy, extraction of hydrocarbon by Soxhlet determination, organic compounds by gas chromatography with mass spectrometry and ion transfer

analysis in soil by a theoretical adjustment of experimental spectra obtained with electrochemical impedance spectroscopy.

Once the soil was characterized, the electro-remediation of contaminated soil by hydrocarbon in the laboratory was made; the best conditions of operation of the system were established to increase the efficiency of the process. Hence, the cathode of Ti ( $0.0315 \text{ cm}^2$ ) and the anode of Ti /  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $0.7876 \text{ cm}^2$ ) were separated by 9 cm and applying a constant potential of 20 V and an inflow of 2 mL 0.5M NaOH / min. Thus, using this electrochemical system after a period of 24 h were determined the percentages of remotion of hydrocarbon by Soxhlet extraction: near the anode of 40.46%, near the cathode of 33.99% and in the middle of cell of 24.46%.

With the soil electro-remedied, it was separated into different sizes of particle fractions, first to extract the hydrocarbon present in each fraction of soil by Soxhlet, and second to evaluate the ion transfer resistance in each of the fractions under study to verify the interaction hydrocarbon - soil after the process of electro-kinetic remediation.

In this way and based on all results, it was observed that the hydrocarbon has the highest affinity for smaller particles, which indicates that in a clay soil the retention of hydrocarbon is higher than in sandy soil.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ)**

## DEDICATORIA

*“Cuando por los años no puedas correr, trota;  
cuando no puedas trotar, camina;  
cuando no puedas caminar, usa el bastón.*

*Pero nunca te detengas.”*

María Teresa de Calcuta

*Esta tesis esta dedicada a aquellas personas que a lo largo de toda mi existencia se han vuelto importantes y parte fundamental en mi vida, porque cada uno de mis logros son también de ellos. Gracias a todas las personas, que han compartido conmigo su sabiduría y experiencia, que han estado a mi lado y que han hecho de los buenos momentos experiencias inolvidables así como mas amenos los momentos difíciles. Gracias por permanecer a mi lado siempre.*

### ***A mis padres (Sandra Delgado Soria y Juan Martín Ramírez Mtz.).***

*Por darme la existencia y haberle dedicado gran parte de su vida a mí, por sus consejos y apoyo incondicional, por darme los cimientos necesarios para construir mi destino, porque gracias a ustedes soy lo que soy, gracias a ustedes estoy aquí, y por ustedes seguiré adelante.*

### ***A mis tíos (Romana Jiménez González y Fidencio Delgado Carrillo †).***

*Por haber sido como un segundo padre (F.D.C.) y por ser una segunda madre (R.J.G.) para mí, por que la experiencia de sus años vividos es reflejo de los consejos que siempre me dieron. Gracias por sus cuidados, apoyo y cariño y gracias por estar siempre conmigo y con toda la familia.*

### ***A mis hermanas (Sandra, Mariel y Esmeralda).***

*Por compartir conmigo toda una vida, por convertirse en mis amigas, en mis confidentes y mis cómplices, por volverse parte de mis alegrías y tristezas y porque siempre tendrán un lugar especial en mi corazón.*



## AGRADECIMIENTOS

*“El hombre encuentra **a Dios** detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.”*  
Albert Einstein

A la Dra. Erika Bustos Bustos, ya que este trabajo no hubiera podido ser culminado satisfactoriamente sin su guía y apoyo, le agradezco su paciencia y disposición para atender en todo momento mis dudas e inquietudes, del mismo modo le doy gracias por toda la confianza que depositó en mí para finalizar de la mejor manera este trabajo de tesis.

A la Dra. Ma. Guadalupe García le agradezco por compartir con todo el equipo de trabajo parte de su experiencia y conocimientos en el área, por todas las sugerencias y comentarios sobre este trabajo así como la valiosa ayuda que siempre estuvo dispuesta a brindarnos

A los Dr. René Antaño y al Dr. Juan Manríquez, que participaron y me ayudaron generosamente durante la experimentación e interpretación de resultados sobre algunas pruebas efectuadas, de igual manera les agradezco sus comentarios y sugerencias realizadas para el mejor entendimiento de dichos resultados.

Al Ing. Juan Pablo Rodríguez Flores, por su cooperación en el desarrollo de este trabajo, al haber brindado las muestras de suelo utilizadas para la experimentación durante esta tesis.

Al departamento de Análisis Químico de CIDETEQ por su colaboración y cooperación en la realización de diversas determinaciones analíticas durante el desarrollo de la tesis.

Al Centro de Geociencias Campus UNAM-Juriquilla, por permitirnos realizar las pruebas de caracterización de suelo en sus instalaciones.

A todos mis amigos, que siempre estuvieron a mi lado en las buenas y en las malas, por brindarme su apoyo, cariño y compañerismo, gracias por todos los momentos agradables que hemos pasado juntos.

A mis amigos, (Brenda, Octavio, Juliana, Daniel, Jesús y Dalila) que más que amigos han llegado a ser mis hermanos, porque se que con ellos puedo contar en todo momento así como ellos cuentan conmigo, ya que mucho de este logro también se los debo a ellos, gracias por todo.

A los miembros de mi jurado por sus valiosos comentarios y sugerencias sobre el desarrollo de esta tesis.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), por brindarme la oportunidad de estudiar el posgrado en electroquímica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría

# ÍNDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico.....</b>	<b>3</b>
2.1 El suelo. ....	3
2.1.1 Propiedades Físicas del suelo. ....	4
2.1.2 Propiedades Químicas del suelo. ....	6
2.1.3 Contaminación de suelos.....	12
2.2 Los Hidrocarburos.....	12
2.2.1 Características Fisicoquímicas de los Hidrocarburos. ....	13
2.2.2 Contaminación del Suelo con Hidrocarburos.....	15
2.2.3 Distribución del hidrocarburo en el suelo. ....	16
2.3 Remediación de Sitios Contaminados.. ....	17
2.3.1 Tecnologías de remediación de suelos.. ....	18
2.3.2 Tipos de tratamientos para la remediación de suelos.....	20
2.4 Proceso de Electro-remediación de suelos contaminados.....	22
<b>3 Antecedentes.....</b>	<b>26</b>
3.1 Contaminación de suelos por Hidrocarburos en México .....	26
3.2 Tratamiento electroquímico de suelo contaminado por Hidrocarburos .....	27
<b>4 Justificación. ....</b>	<b>32</b>
<b>5 Hipótesis. ....</b>	<b>33</b>
<b>6 Objetivos.....</b>	<b>33</b>
6.1 Objetivo General. ....	33
6.2 Objetivos particulares. ....	33

## **7 Capitulo de Caracterización de algunos parámetros físicos y químicos de la matriz de suelo limpio y contaminado con hidrocarburo.**

7.1 Introducción.....	35
7.2 Metodología. ....	36
7.3 Discusión de resultados. ....	37
7.3.1 Determinación de pH.....	37
7.3.2 Determinación de la textura.....	38
7.3.3 Determinación del color del suelo.....	40
7.3.4 Determinación de la densidad y porosidad.....	41
7.3.5 Determinación del contenido de materia orgánica (M.O).....	42
7.3.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	43
7.3.7 Determinación del Análisis Elemental. ....	43
7.3.8 Determinación del contenido de hidrocarburo... ..	46
7.3.9 Determinación de compuestos orgánicos. ....	47
7.4 Conclusiones preliminares. ....	50

## **8 Capitulo de Caracterización de algunos parámetros físicos y químicos de la matriz de suelo limpio y contaminado con hidrocarburo por fracciones de tamaños de partículas.**

8.1 Introducción.....	52
8.2 Metodología. ....	53
8.3 Discusión de resultados. ....	54
8.3.1 Determinación de la Morfología del Suelo.....	54
8.3.2 Determinación de las Estructuras Cristalográficas.. ..	55
8.3.3 Determinación de la Transferencia Iónica.....	58
8.4 Conclusiones preliminares. ....	70

## **9 Capitulo de Electro-remediación de suelo contaminado con hidrocarburo en un reactor tubular a nivel laboratorio.**

9.1 Introducción.....	71
9.2 Metodología. ....	72
9.3 Discusión de resultados. ....	73
9.3.1 Selección de la Celda Electroquímica para Remediar Suelos... ..	73
9.3.2 Selección de las condiciones óptimas de operación (potencial y flujo)..	74
9.3.3 Electro-remediación de Suelos sin electrolito soporte... ..	79
9.3.4 Selección del Material de los Electroodos... ..	86
9.3.5 Electro-remediación de Suelo con Electrolito soporte. ....	89
9.4 Conclusiones preliminares. ....	103

## **10 Capitulo de Evaluación de la afinidad del hidrocarburo con el suelo electro-remediado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.**

10.1 Introducción.....	104
10.2 Metodología. ....	105
10.3 Discusión de resultados. ....	106
10.3.1 Adsorción de hidrocarburo en el suelo... ..	106
10.3.2 Montaje de la celda experimental para le estudio de la afinidad del hidrocarburo con el suelo por tamaño de partícula ( $\emptyset$ ).....	107
10.3.3 Estudio del comportamiento de un medio inorgánico y orgánico por separado en el suelo según su tamaño de partícula por EIE. ... ..	109
10.4 Conclusiones preliminares. ....	116

## **11 Conclusiones generales. .... 117**

## 12. Anexos.

Anexo I Determinación de la textura del suelo.....	120
Anexo II Determinación del color . .....	121
Anexo III Determinación de la densidad real.....	122
Anexo IV Determinación de la densidad aparente .....	123
Anexo V Determinación del contenido de materia orgánica.....	124
Anexo VI Determinación de la capacidad de intercambio catiónico.....	126
Anexo VII Análisis de metales por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) .....	128
Anexo VIII Espectroscopía de emisión de dispersión de Rayos X (EDS O EDX) .....	132
Anexo IX Método de extracción de hidrocarburos con Soxhlet.....	133
Anexo X Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (CG_EM). .....	134
Anexo XI Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	135
Anexo XII Difracción de rayos X (DRX).....	136
Anexo XIII Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) .....	138
Anexo XIV Corrección de la resistencia negativa en altas frecuencias en EIE . .....	140
Anexo XV Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis).....	144
<b>13. Bibliografía. ....</b>	<b>146</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Composición en Volumen del suelo .....	3
Figura 2.2. Estructuras químicas de algunos compuestos aromáticos como el naftaleno, fenantreno y criseno .....	13
Figura 2.3. Modelo estructural del ácido húmico.....	14
Figura 2.4. Modelo estructural del ácido fúlvico. ....	14
Figura 2.5. Representación esquemática de las diferentes fases del suelo limpio y las cuatro fases de hidrocarburo presente en la matriz de suelo con hidrocarburo. ....	16
Figura 2.6. Factores relacionados entre si que influyen en la remediación de un suelo.....	17
Figura 2.7. Representación del montaje para llevar a cabo la electro-remediación <i>in-situ</i> .....	22
Figura 7.1 Imagen satelital de la industria petrolera de donde se tomó la muestra de suelo contaminado con HC .....	35
Figura 7.2 Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo la caracterización de suelos. ....	36
Figura 7.3 Imagen delas muestras de suelo contaminado por HCs y sin contaminar.....	37
Figura 7.4 Triángulo de clases texturales.....	39
Figura 7.5 Tablas de color de suelo de Munsell.....	40
Figura 7.6 Gráfico de barras comparativo de la cantidad de metales contenidos en suelo contaminado y sin contaminar por HCs .....	44
Figura 7.7 Gráfico de barras comparativo del análisis elemental realizado por EDX. ....	45
Figura 7.8 Cromatograma de los HCs presentes en la muestra de suelo contaminado.....	47

Figura 8.1 Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo la caracterización de suelos por fracciones de tamaño de partícula.....	53
Figura 8.2 Micrografías tomadas a 25x con diferentes tamaños de partícula para suelo sin contaminar (SL) y contaminado (SC). .....	55
Figura 8.3 Difractogramas de SL y SC por tamaño de partícula: 1.6 mm (a), 0.25 mm (b) y 0.0625 mm (c). .....	56
Figura 8.4 Estructura cristalina de la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) .....	57
Figura 8.5 Estructura cristalina del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) <sub>n</sub> . .....	58
Figura 8.6 Electrodo con suelo (visto de diferentes ángulos) fabricado para caracterizar el suelo por medio de EIE. ....	59
Figura 8.7 Celda de vidrio de tres electrodos: (a) sin molécula sonda y (b) con molécula sonda. ....	59
Figura 8.8 Diagramas de Nyquist obtenidos con tres diferentes condiciones de operación. ....	61
Figura 8.9 Diagramas de Nyquist obtenidos con suelo sin contaminar para las diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio, 1mm (a), 0.6 mm (b) y 0.25. ....	62
Figura 8.10 Diagramas de Nyquist obtenidos con suelo contaminado para las diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio 0.25 mm (a), 0.60 mm (b) y 1 mm (c). ....	62
Figura 8.11 Diagramas de Nyquist corregidos, para el suelo contaminado para diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio, 0.25 mm (a), 0.6 mm (b) y 1 mm (c). ....	64
Figura 8.12 Diagramas de Nyquist corregidos, para el suelo sin contaminar para diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio, 1 mm (a), 0.6 mm (b) y 0.25 mm (c). ....	64
Figura 8.13 Circuito de Randles con el elemento de Warbur de capa finita. ....	65

Figura 8.14 diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y Ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b), para el SC (A) y SL (B). .....	65
Figura 8.15 Circuito de Randles modificado con el elemento de Warburg de capa finita para electrodos porosos ( $W_o$ ) (A) y diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y Ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b), para el SC (B) y SL (C). .....	66
Figura 8.16 Circuito de Randles modificado con la capacitancia de fase constante (CPE1) y un elemento de Warburg para electrodos planos ( $W_s$ ) (A) y diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y Ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b), para el SC (B) y SL (C). .....	67
Figura 8.17 Circuito de Randles modificado con la capacitancia de fase constante (CPE1) y elemento de Warburg de capa finita para electrodos porosos ( $W_o$ ) (A) y diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y Ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b), para el SC (B) y SL (C). .....	68
Figura 8.18 Relación del tamaño de partícula con respecto a la $R_t$ y la presencia de HC. ....	69
Figura 9.1 Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo la electroremediación del suelo contaminado con hidrocarburo en estudio. ....	72
Figura 9.2 Esquema de los componentes que forman la celda electroquímica tubular para remediar suelo. ....	74
Figura 9.3 Esquema del sistema experimental para llevar a cabo la electroremediación en la celda de acrílico a nivel laboratorio. ....	75
Figura 9.4 Celda electroquímica para realizar la electroremediación del suelo contaminado con hidrocarburo. ....	76
Figura 9.5 Espectro de UV-Vis detectado en las muestras del efluente de salida de la celda .....	77
Figura 9.6 Porcentajes de remoción máximos alcanzados a diferentes potenciales, de acuerdo con espectrofotometría de UV-Vis conforme al nivel de absorbancia registrada a 238 nm. ....	78



Figura 9.7 Gráficos de absorbancia a 238 nm de las muestras líquidas con respecto al tiempo. ....	79
Figura 9.8 Variación del pH (a) y la absorbancia a 238 nm (b) de las muestras tomadas del efluente de salida con respecto al tiempo. ....	80
Figura 9.9 Representación de la adsorción de protones por las partículas del suelo (arcillas) influyendo en el decremento de pH a través del suelo. ....	81
Figura 9.10 Electrodo de maya de Titanio pasivado después de ser utilizado como ánodo. ....	82
Figura 9.11 Comparación de la corriente (a) con respecto a la absorbancia a 238 nm (b), durante el tratamiento electroquímico. ....	82
Figura 9.12 Gráfico comparativo de los compuestos detectados por cromatografía de gases con espectrometría de masas antes y después del tratamiento.. ....	83
Figura 9.13 Porcentajes de remoción de los diversos contaminantes del suelo. .	85
Figura 9.14 Electrodo de $Ti   IrO_2 - Ta_2O_5$ (a) y de malla de Ti (b). ....	89
Figura 9.15 Comparación de la absorbancia detectada mediante UV-Vis a 238 nm (a) y de la conductividad de los electrolitos con diferentes sales (b) .....	91
Figura 9.16 Comparación de la remoción de hidrocarburos del suelo con (a) y KOH (b) según la absorbancia registrada en las muestras a 238 nm. ....	93
Figura 9.17 Variación del pH (a) y de la concentración de hidrocarburos según la absorbancia registrada a 38 nm(b) en las muestras del efluente de salida del reactor durante el lavado de suelo con NaOH 0.1 M. ....	94
Figura 9.18 Variación del pH (a) y la concentración de hidrocarburo según la absorbancia a 238 nm (b) en las muestras del efluente de salida del reactor durante la electro-remediación de suelo con NaOH 0.1 M como electrolito soporte. ....	95
Figura 9.19 Comparación de la variación de la concentración de hidrocarburo en las muestras del efluente de salida del reactor durante el lavado de suelo con NaOH 0.1 M (a) y durante el tratamiento de electro-remediación (b). ....	96

Figura 9.20 Imagen de las muestras tomadas del flujo de salida del reactor durante el tratamiento. ....	97
Figura 9.21 Cambio de la conductividad(a) y corriente (b), durante la electro-remediación. ....	98
Figura 9.22 Porcentaje de remoción de HC del suelo cerca del ánodo, cerca del ánodo, cerca del cátodo y la región de la media celda, con respecto a la concentración inicial. ....	99
Figura 9.23 Abundancia Relativa de los HC detectados por CG-EM en el suelo antes de su tratamiento. ....	100
Figura 9.24 Abundancia relativa de los HC detectados por CG-EM en el suelo electro-remediado. ....	100
Figura 9.25 Representación de las interacciones hidrofóbicas con la agrupación de grupos hidrofóbicos para separarse del agua, así como fuerzas de Van der Waals con hidrocarburos alifáticos y aromáticos rodeados de agua (a) o con la materia orgánica (b). ....	102
Figura 10.1 Diagrama de metodología. ....	105
Figura 10.2 Diagrama de distribución de las distintas fases del hidrocarburo en la matriz de suelo sin contaminar (A) y contaminado (B) ....	106
Figura 10.3 Celda de teflón utilizada para las mediciones con EIE: cara frontal (a), cara superior (b) y celda dispuesta para las mediciones (c). ....	108
Figura 10.4 Disposición de la celda utilizada para las mediciones por EIE. ....	109
Figura 10.5 Diagrama de Nyquist obtenidos para cada tamaño de partícula en medio inorgánico y acuoso ....	110
Figura 10.6 Diagramas de Bode-fase, obtenidos para cada tamaño de partícula en medio inorgánico y acuoso. ....	110
Figura 10.7 Diagramas de Nyquist obtenidos para cada tamaño de partícula en medio orgánico y acuoso. ....	112

Figura 10.8 Diagramas de Bode-fase, obtenidos para cada tamaño de partícula en medio orgánico y acuoso. ....	112
Figura 10.9 Representación de las resistencias que componen la transferencia iónica. ....	113
Figura 10.10 Variación de la $R_t$ con respecto al tamaño de partícula en medio orgánico (a) e inorgánico (b). ....	114
Figura 10.11 Comparación de los resultados obtenidos con Soxhlet(a) y EIE (b). ....	115
Figura A 1 Tablas de color de suelo de Munsell .....	121
Figura A 2 Diagrama de la estructura de un equipo SEM. ....	135
Figura A 3 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X T=fuente de rayos-X, S=muestra, C=detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra.. ....	137
Figura A 4 Circuito equivalente de una celda electroquímica (Circuito de Randles). ....	139
Figura A 5 Pasos seguidos para conectar el capacitor al sistema de medición .	140
Figura A 6 Diagramas de la conexión de la celda al potencióstato: sin capacitor (a) y con el capacitor (b) conectado a los electrodos de referencia (R) y Auxiliar (A) ....	141
Figura A 7 Comparación de todos los espectros de Nyquist del suelo contaminado y sin contaminar, así como un acercamiento de la resistencia en la solución con un comportamiento inductivo y valor negativo .....	141
Figura A 8 Diagramas de Nyquist obtenidos de las pruebas con y sin capacitor. ....	142
Figura A 9 Diagramas de Nyquist obtenidos de las pruebas con y sin capacitor. ....	142
Figura A 10 Diagrama de Nyquist correspondiente a la resistencia de 10 K $\Omega$ . ..	143

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación del suelo por tamaño de partícula de acuerdo al sistema de la USDA.....	4
Tabla 2.2. Comparación de tecnologías <i>in-situ</i> para la remediación de suelos contaminados .....	21
Tabla 3.1. Límites máximos permisibles para fracciones de HCs en suelo.....	27
Tabla 7.1. Resultados de la medición de pH en el suelo limpio y contaminado con HC. ....	38
Tabla 7.2 Clasificación de la textura de SL y SC en estudio. ....	39
Tabla 7.3 Resultados de los cálculos de densidad aparente y real, así como el porcentaje de poros en el SL y SC.....	41
Tabla 7.4. HCs detectados por CG-EM en el suelo contaminado. ....	48
Tabla 8.1. Condiciones que se utilizaron para realizar las diferentes pruebas de impedancia.....	60
Tabla 9.1. Solubilidad de los hidrocarburos en agua a 20° C.....	84
Tabla 9.2. Área electroactiva determinada para los diferentes electrodos .....	88
Tabla 9.3. Conductividad molar iónica de las diferentes sales.....	92

## ABREVIATURAS

C	Capacitor
c	Concentración de la solución
c.a.	Corriente alterna
c.d.	Corriente directa
$C_d$	Capacitancia de la doble capa eléctrica
CG-EM	Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CPE	Elemento de fase constante (Constant Phase Element)
DRX	Difracción de Rayos X.
DSA	Ánodos dimensionalmente estables (Dimensional Stable Anodes)
E	Potencial
$e^-$	Electrón
$E_0$	Potencial estándar de reducción electroquímico
EDS o EDX	Espectroscopía de emisión dispersiva
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
F	Faradios
HAP	hidrocarburos aromáticos policíclicos
HC	Hidrocarburos.
HTP	Hidrocarburos Totales del Petróleo
Hz	Hertz.
I	Corriente
ICP	Espectroscopía de plasma con acoplamiento inductivo
$K_{ow}$	Coeficiente de partición octanol-agua.
kV	kiloVolts.
M	Molar.
M.O.	Materia Orgánica.
$M_e$	Partículas metálicas
mEq	Miliequivalente
$M^{n+}_e$	Partículas metálicas con cargas positivas
$m_s$	Masa del suelo.

$\emptyset$	Tamaño de partícula
$P_F$	Peso final.
pH	Potencial Hidrogeno.
$P_i$	Peso inicial.
R-	Resistencia
$R_P$	Resistencia al la transferencia iónica en los poros
RRC	Resistencia, Resistencia, Capacitor.
$R_S$	Resistencia de la solución
$R_t$	Resistencia a la transferencia de carga
$R_l$	Resistencia a la transferencia de iones
SC	Suelo contaminado.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SL	Suelo limpio.
t	Tiempo.
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
UV-VIS	ultravioleta-visible.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.
V	Volumen
VC	Voltamperometría Cíclica (VC).
$V_S$ .	Volumen del sólido.
$V_T$	Volumen total.
W	Elemento de Warburg
$W_0$	Elemento de Warburg de capa finita para electrodos porosos
$W_s$	Elemento de Warburg de capa finita para electrodos planos
Z	Impedancia
$Z_{CPE}$	Impedancia del elemento de fase constante
$Z_E$	Impedancia Experimental
$Z_f$	impedancia faradaica
$Z_N$	Impedancia Normalizada
$Z_R$	Impedancia de la Resistencia
$Z_{REAL}, Z'$	Impedancia Real

$Z''$	Impedancia Imaginaria
$Z_w$	Impedancia de Warburg
$\delta_A$	Densidad Aparente
$\delta_R$	Densidad Real
$\Lambda_m^-$	Conductividad molar
$\sigma$	Conductividad específica
$\omega$	Frecuencia
$\Omega$	ohms

## 1. INTRODUCCIÓN.

En el presente trabajo de tesis se llevó a cabo el estudio de la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos por medio de una técnica electroquímica llamada electro-remediación, la cual ha sido utilizada principalmente en suelos contaminados con metales pesados. Sin embargo, se sabe que por las características de la técnica, esta puede ser utilizada de igual forma para contaminantes orgánicos.

Por lo anterior, durante esta investigación se utilizó una muestra real de suelo contaminado por hidrocarburos proveniente de una zona de almacenamiento de residuos de HC para su disposición final, esta muestra de suelo se caracterizó edafológicamente para posteriormente electro-remediar y entender el proceso de remoción electroquímica de hidrocarburos a nivel laboratorio.

Inicialmente se realizó la toma de la muestra de suelo contaminado y sin contaminar (la cual fue usada como referencia), tomada mediante un muestreo puntual de la zona expuesta al contaminante y de otra región de suelo libre de Hidrocarburo, posteriormente se efectuó la caracterización física y química de las muestras determinando características como el pH, textura, capacidad de intercambio catiónico, contenido de materia orgánica, densidad y porosidad del suelo. Asimismo, se obtuvo el contenido de grasas y aceites en el suelo por medio de la extracción con el equipo Soxhlet, y por cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas se determinaron semi-cuantitativamente los compuestos orgánicos presentes en la muestra.

Del mismo modo se caracterizó el suelo separado en distintos tamaños de partícula para observar como el hidrocarburo interactúa o afecta el suelo según su textura, realizándose pruebas con difracción de rayos X, análisis elemental por medio de espectroscopía de plasma con acoplamiento inductivo, espectroscopía de emisión dispersiva y por microscopía de barrido electrónico, finalmente se realizó la caracterización por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica, en el cual se observó la influencia del hidrocarburo en el suelo cambiando sus propiedades de transferencia iónica..



Posteriormente, se llevaron a cabo pruebas de electro-remediación de suelo a nivel laboratorio, para lo cual se eligió una celda tubular horizontal de acrílico y diferentes superficies de electrodo accesibles en el mercado. De esta manera, se estableció el mejor diseño del reactor electroquímico con el que se realizaron experimentos posteriores para remover hidrocarburos del suelo, y verificar los mejores parámetros y condiciones de operación para incrementar el porcentaje de remoción del contaminante.

Por último, para entender el efecto del tamaño de partícula con la retención de hidrocarburos, se planteo un arreglo experimental el cual facilitó el estudio de la interacción de un medio orgánico en el suelo, por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica, relacionando la resistencia a la transferencia iónica a través de suelo debida a la presencia del contaminante sobre las partículas del suelo. Con estos resultados se comprobó que el hidrocarburo afecta las propiedades del suelo dependiendo de su textura.

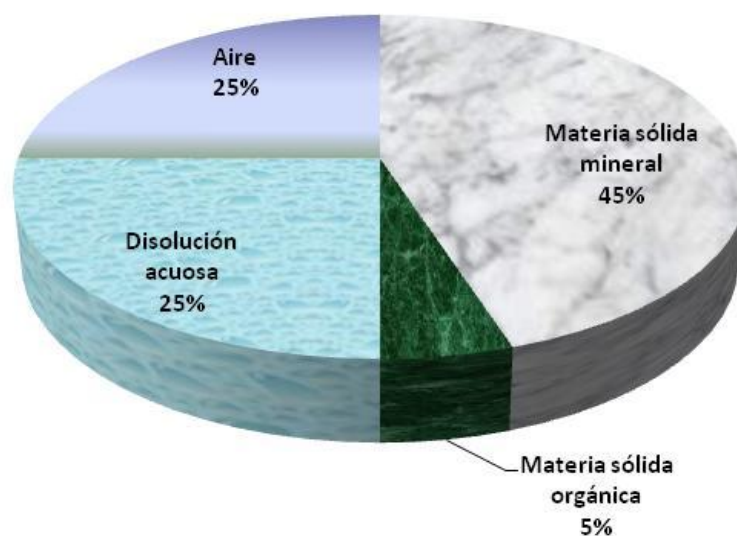
## 2. MARCO TEÓRICO.

### 2.1. El suelo.

El suelo es la parte superficial de la litosfera, es un agregado de partículas minerales, orgánicas, aire y agua, formado por la acción de un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos [1].

La estructura física y la composición química del suelo cambia de un lugar a otro dependiendo del material geológico del que se origina, de la cubierta vegetal, de cuanto ha actuado la meteorización en este, así como por la topografía y los cambios originados por las actividades humanas [2].

Como se mencionó anteriormente en el suelo podemos encontrar diversas fases: materia sólida, disolución acuosa y gas en diversas proporciones (Figura 2.1) [1].



**Figura 2.1.** Composición en volumen promedio del suelo.

### 2.1.1. Propiedades Físicas del suelo.

En cuanto a las propiedades físicas de la parte edáfica del suelo, se consideran tres, la textura, densidad aparente y real, así como la porosidad. Las cuales son descritas a continuación:

**a. Textura:** Se refiere al porcentaje de arcilla, limo y arena que constituyen al suelo, esta clasificación se asigna de acuerdo con el tamaño de las partículas. En la Tabla 2.1, se muestra la agrupación de las partículas por fracciones según el sistema del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, por sus siglas en inglés *United States Department of Agriculture*) [3].

**Tabla 2.1.** Clasificación del suelo por tamaño de partícula de acuerdo al sistema de la USDA.

Fracción	Tamaño de Partícula / mm
Arena muy gruesa	1 - 2
Arena gruesa	0.5 - 1
Arena media	0.25 - 0.5
Arena fina	0.1 - 0.25
Arena muy fina	0.05 - 0.1
Limo	0.002-0.05
Arcilla	< 0.002

Por otra parte, de acuerdo a la fracción o fracciones predominantes en el suelo, a este se le puede agrupar de acuerdo a las siguientes clases texturales:

- Arena.
- Limo.
- Arcilla.
- Franco.
- Arena franca.
- Franco arenoso.
- Franco arcilloso.
- Franco limoso.
- Franco arcillo limoso.
- Franco arcillo arenoso.
- Arcillo limoso.
- Arcillo arenoso.

**b. Densidad Aparente y Densidad Real:** La densidad aparente ( $\delta_A$ ), es una propiedad cuyo valor, depende de factores como la porosidad del suelo, textura, estructura y contenido de materia orgánica. La densidad real ( $\delta_R$ ) mide el grado de compactación de un suelo y es más estable, ya que para su determinación se considera el volumen real del suelo y se pueden expresar mediante la ecuación 1 y 2.

$$\delta_A = \frac{m_S}{V_T} \quad (1)$$

$$\delta_R = \frac{m_S}{V_S} \quad (2)$$

En donde  $m_S$  se refiere a la masa del suelo,  $V_T$  al volumen total y  $V_S$  al volumen del sólido [4].

**c. Porosidad:** Se refiere al porcentaje de espacios vacíos con respecto al volumen total de suelo (volumen del sólido + volumen de poros) [4]. Esta propiedad se relaciona directamente con las densidades real y aparente, y se puede estimar mediante la siguiente expresión (Ecuación 3):

$$\% \text{Poros} = \left( 1 - \left( \frac{\delta_A}{\delta_R} \right) \right) * 100 \quad (3)$$

Este porcentaje se relaciona con el tamaño de huecos y depende en gran medida del tamaño de las partículas; de este modo un suelo arcilloso tiene una mayor cantidad de poros y por lo tanto mayor volumen de espacios vacíos que un suelo arenoso [5].

**d. Color del suelo.** El color en el suelo funciona como indicador para denominar horizontes y es determinante para su clasificación. Por lo general, el color se desarrolla por la cantidad y estado de óxido-reducción del hierro y/o de la concentración de la materia orgánica. Por ejemplo, el color rojo de muchos suelos es producido por la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), esta sustancia se da en partículas muy pequeñas, y cantidades bastante reducidas de la misma bastan para producir un color intenso. Los suelos y sedimentos que se encuentran en condiciones anaerobias presentan colores como gris, olivo y azul que se originan por la presencia de hierro en el estado reducido o ferroso.

Generalmente el color de los horizontes edafológicos superiores cambia de pardo a pardo oscuro y a negro a medida que aumenta el contenido de materia orgánica, y tiende a tomar un color más oscuro al aumentar la humificación. También el pH y el contenido de cationes pueden influir, mientras que los horizontes ácidos pobres en calcio y materia orgánica a menudo son de color claro. Por el contrario en presencia de grandes cantidades de calcio o sodio, se forman más colores oscuros, aún con cantidades pequeñas de materia orgánica. Los matices de gris claro y los blancos indican la presencia de carbonato de calcio [6].

Además, dentro de la actividad arqueológica, se menciona que el color del suelo puede indicar algún tipo de actividad humana, por ejemplo, la coloración negra puede deberse a la presencia de carbón, como resultado de actividades relacionadas con la combustión el color gris puede deberse a inundaciones intensas o el movimiento del hierro a niveles más profundos [6].

Es así como, para determinar el color del suelo se utiliza la notación de Munsell, una designación sistemática con números y letras de cada una de las tres propiedades del color: intensidad, brillantez y matiz. El matiz se refiere a la longitud de onda dominante o al color de la luz; la brillantez se refiere a la cantidad total de luz, este valor aumenta de colores oscuros a colores claros; y la intensidad, es la pureza relativa de la longitud de onda de la luz dominante, esta aumenta al disminuir la proporción de la luz blanca [6].

### **2.1.2. Propiedades Químicas del suelo.**

Dentro de las propiedades químicas del suelo las que más se estudian por su importancia, son: pH, capacidad de intercambio catiónico y materia orgánica, las cuales se definen como:

**a. Reacción del suelo (pH):** La reacción del suelo, es un término que se utiliza para referirse a las reacciones ácido-base en los suelos. Esta propiedad afecta de forma directa o indirecta a un gran número de procesos del suelo, y se expresa como el inverso del logaritmo de la concentración de  $H^+$ .

$$\text{pH} = \log \left( \frac{1}{[\text{H}^+]} \right) = -\log [\text{H}^+] \quad (4)$$

Normalmente el rango de pH de los suelos varía entre 3.5 a 9.0, la razón por la que no se alcanza valores extremos de 0 ó 14 se debe a que la solución del suelo no es una solución verdadera, sino una solución coloidal.

La mayoría de los suelos cultivables, tienen un pH entre valores de 5.5 a 7.5, el cual depende de la especie vegetal que se desarrolle en el sitio. Sin embargo, normalmente entre pH de 6.5 y 7.0 es el rango que se maneja especialmente para suelos con cultivos fértiles [4].

Las causas principales de acidificación de un suelo son [1]:

- Precipitaciones ácidas, tanto húmedas (Lluvia ácida) como secas. Gracias a estas precipitaciones, se pueden incorporar al suelo diferentes compuestos ácidos o que, a través de su oxidación pueden conducir a especies ácidas como por ejemplo,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCl}$ , ácidos orgánicos, iones amonio, cationes ácidos como el  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.

- Adiciones de materia orgánica a partir de residuos vegetales, que liberan ácidos solubles que a su vez incorporados a la disolución del suelo, lixivian ácidos solubles del humus. Lo cual genera una acidificación del suelo.

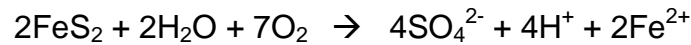
- Utilización de fertilizantes. La adición de fertilizantes amoniacales produce acidificación debido a la oxidación del ión  $\text{NH}_4^+$ , por nitrificación, que es catalizado por ciertos microorganismos edáficos, como se muestra en la siguiente reacción:



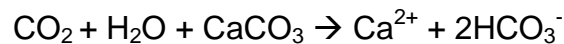
- También puede originar acidificación la adición de fertilizantes a base de fosfatos, ejemplo:



- Oxidación de la pirita en suelos piríticos o en los alrededores de minas de pirita:

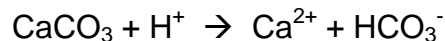


- Disolución del  $\text{CO}_2$ . La proporción de  $\text{CO}_2$  es más alta en el aire edáfico que en la atmósfera. Ello es debido a la respiración de raíces y de microorganismos que, unido a los procesos de mineralización de la materia orgánica se generan elevadas cantidades de  $\text{CO}_2$ . Este gas al disolverse en la disolución del suelo, produce  $\text{H}^+$  que acidifican el suelo, con la reacción:

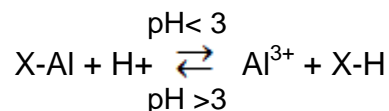


La reacción anterior muestra que con el incremento del  $\text{CO}_2$ , aumenta la disolución de calcita, sin embargo la adición de  $\text{Ca}^{2+}$ , inhiben la disolución de este mineral.

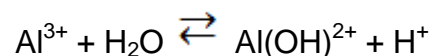
La calcita puede disolverse directamente por la acción de ácidos:



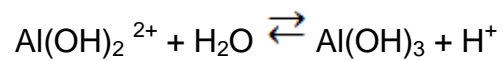
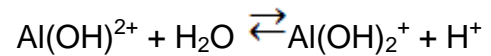
Además, en medios de pH muy bajos, el aluminio asociado a las partículas de arcilla se libera:



En la disolución del suelo, el  $\text{Al}^{3+}$  sufre una reacción de hidrólisis que genera más iones  $\text{H}^+$ :



La especie  $\text{Al(OH)}^{2+}$  puede adsorberse al sólido, si bien también puede sufrir más procesos de hidrólisis sucesivos, que contribuyen a aumentar aún más la acidez del medio. El ión  $\text{Al}^{3+}$  predomina en medios muy ácidos con un pH de hasta 4; la concentración de la especie  $\text{Al(OH)}^{2+}$  tiene un máximo a un pH de 5, mientras que la de la especie  $\text{Al(OH)}_2^+$  predomina a pH's entre 5 y 6. A pH neutro se produce la precipitación del hidroxilo,  $\text{Al(OH)}_3$  y a pH mayor el aluminio pasa a disolución, por formación de aniones complejos  $\text{Al(OH)}_4^-$  y  $\text{Al(OH)}_5^{2-}$ :



Muchas veces, las reacciones de ácido –base, vienen acompañadas por cambios en el número de oxidación de las especies participantes en la reacción. Las reacciones redox, tienen una gran relevancia en la química del suelo, puesto que muchos compuestos inorgánicos edáficos participan en este tipo de procesos químicos.

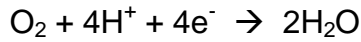
En estas reacciones redox se transfieren electrones entre especies. La principal especie aceptora de electrones es el  $\text{O}_2$ , mientras que la especie donadora más abundante es la Materia Orgánica del Suelo. Por ejemplo, considerando la molécula más sencilla de un hidrato de carbono como  $\text{CH}_2\text{O}$ , se tiene la siguiente reacción de oxidación.



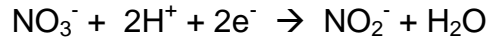
En donde el carbono orgánico pasa a  $\text{CO}_2$  y cede electrones, que son recogidos por un aceptor (oxígeno u otras especies presentes). Sin embargo el proceso de oxidación es más complejo, ya que la materia orgánica tiene distintas sustancias orgánicas.

Por otra parte, el principal aceptor de electrones es el oxígeno presente en el aire edáfico que, básicamente, procede de la atmósfera. La reacción correspondiente de reducción es la siguiente:

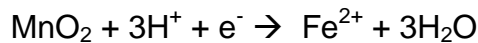




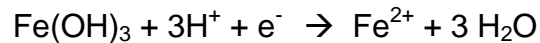
Cuando se agota el  $\text{O}_2$ , la siguiente especie capaz de aceptar los electrones donados por la materia orgánica al oxidarse es el ión nitrato, el cual se reduce a nitrito:



En caso de que se haya consumido el nitrato es la reducción del  $\text{MnO}_2$  para dar iones  $\text{Mn}^{2+}$  solubles, el siguiente caso de reducción más favorable:



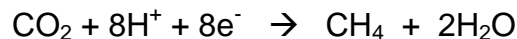
A esta reacción le sigue la de la reducción de los óxidos e hidróxidos de Fe(III), para dar iones de  $\text{Fe}^{2+}$  que pasan a disolución. Por ejemplo:



Una vez, todo el Fe (III) presente en el suelo se haya reducido, la próxima especie aceptora de electrones que termodinámicamente puede reducirse, es el ion sulfato, el cual se reduce a  $\text{H}_2\text{S}$  según la reacción:



La próxima especie capaz de reducirse después del sulfato es el  $\text{CO}_2$ , el cual acepta electrones para transformarse a metano, mediante un proceso denominado metanogénesis.



Finalmente, agotadas todas las especies, los procesos redox todavía continúan gracias a la reducción de la materia orgánica, mediante el desarrollo de procesos de fermentación, por ejemplo.



En estos procesos se forma metano, etanol u otros compuestos de reducción, en todos los procesos redox descritos que transcurren en el suelo se produce un cambio de pH. La oxidación de la materia orgánica produce aumento de la concentración de H<sup>+</sup>, mientras que en los procesos de reducción hay consumo de dichas especies.

**b. Capacidad de intercambio catiónico (CIC):** Se define como la capacidad de un suelo para absorber e intercambiar cationes sobre la superficie de las partículas, principalmente los que forman coloides como los minerales de la arcilla (caolinita, monmorillonita e illita) y materia orgánica. Esta retención reduce la pérdida, principalmente de Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> por lixiviación, y los mantiene disponibles para que sean absorbidos por la vegetación. De esta manera la capacidad de intercambio es una medida directa de la fertilidad de un suelo, cuantificándose por la suma de los miliequivalentes (mEq) de cationes intercambiables que posee (Ecuación 5):

$$CIC = \sum \text{mEq iones intercambiables por 100 g de suelo} \quad (5)$$

Asimismo, la CIC puede expresarse como producto de la superficie específica por la densidad de carga superficial [1, 6].

**c. Materia Orgánica:** La materia orgánica del suelo se debe a los procesos de descomposición de residuos vegetales, animales y a la síntesis de muchos compuestos por los microorganismos del suelo. Esta materia orgánica también se conoce como humus. En la formación de humus a partir de los residuos vegetales hay una rápida reducción de los constituyentes solubles en agua, de las celulosas y de las hemicelulosas, un aumento relativo en el porcentaje de lignina y complejos de lignina, así como un incremento en el contenido de proteínas. Generalmente, a medida que se aumenta la cantidad de residuos orgánicos agregados al suelo anualmente, hay un aumento en el contenido total de materia orgánica.

### 2.1.3. Contaminación de Suelos.

El suelo es un medio receptivo por excelencia, ya que interacciona químicamente con la litósfera, la hidrósfera y la atmósfera y, sobretodo, recibe el impacto de los seres vivos que, directa o indirectamente pueden romper el equilibrio químico establecido entre el suelo y el medio que le rodea [1].

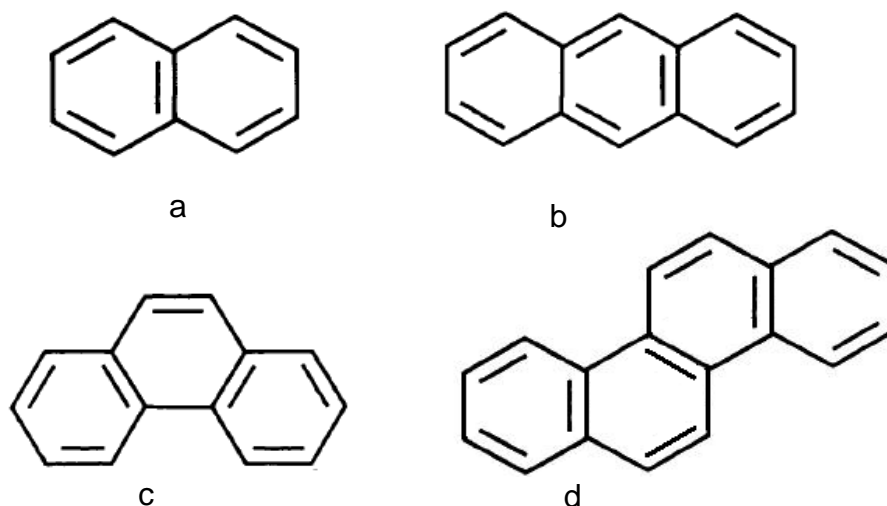
Un suelo se considera que está contaminado cuando posee concentraciones de alguno de los materiales o sustancias en él presentes superiores a las habituales, o bien, cuando existe la presencia de sustancias extrañas a él. De ahí, que los contaminantes del suelo pueden clasificarse en dos tipos: endógenos y exógenos, dependiendo de su procedencia, del mismo suelo o del exterior respectivamente. Sin embargo, es de mayor preocupación cuando nos referimos a la existencia de **contaminación exógena**, sobre todo cuando se debe a vertidos de residuos que si no son asimilados por el suelo rápidamente, conducen a su acumulación, ocasionando la alteración de su equilibrio natural [5,1]. De esta manera, un tipo de contaminación exógena es la causada por vertidos de contaminantes orgánicos, por ejemplo el derrame accidental de hidrocarburos.

### 2.2. Los Hidrocarburos.

Los hidrocarburos (HC) son compuestos formados por átomos de carbono e hidrógeno, de gran abundancia en la naturaleza, presentes principalmente en el petróleo [7]. Se considera a los **hidrocarburos de petróleo** como una mezcla líquida compleja de gases, líquidos y sólidos, existiendo pequeñas cantidades de mezclas de nitrógeno, oxígeno y azufre, además de contener compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales [8].

Los HC que son resultado de actividades antropogénicas, son los Aromáticos Policíclicos (HAP) sus homólogos alquil y los HAP sustituidos con sulfuro o nitrógeno. Muchos de esos compuestos son estables y altamente tóxicos, algunos son carcinógenos y otros mutagénicos [9].

Los HAP están constituidos por dos o más anillos aromáticos y pueden ser de dos tipos: los de bajo peso molecular que tienen de 2 a 3 anillos aromáticos, como el naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados, mientras que los de alto peso molecular tienen de 4 a 7 anillos aromáticos como el criseno [10]. En la figura 2.2 se muestran las estructuras químicas de dichos compuestos.



**Figura 2.2.** Estructuras químicas de algunos compuestos aromáticos como el naftaleno (a), el fenantreno (b), antraceno (c) y el criseno (d).

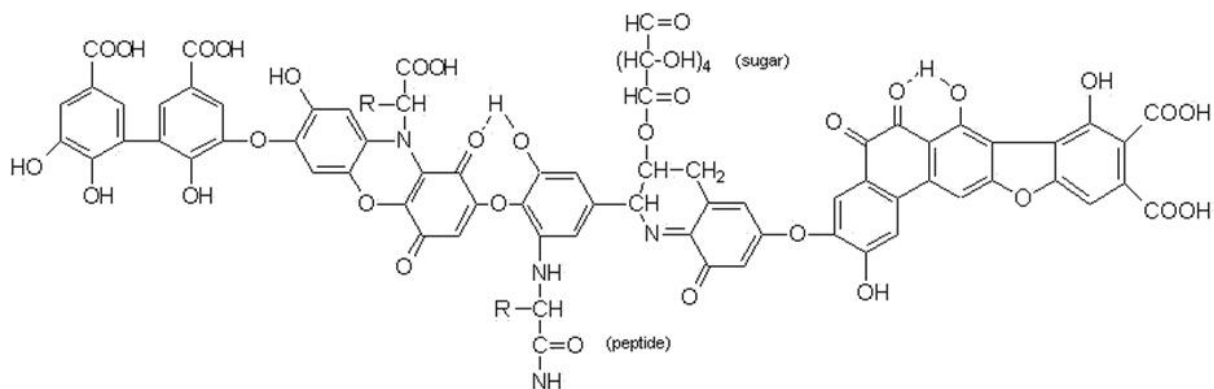
### 2.2.1. Características Fisicoquímicas de los Hidrocarburos.

Algunas de las características que determinan la presencia de los HC en el ambiente, son las siguientes:

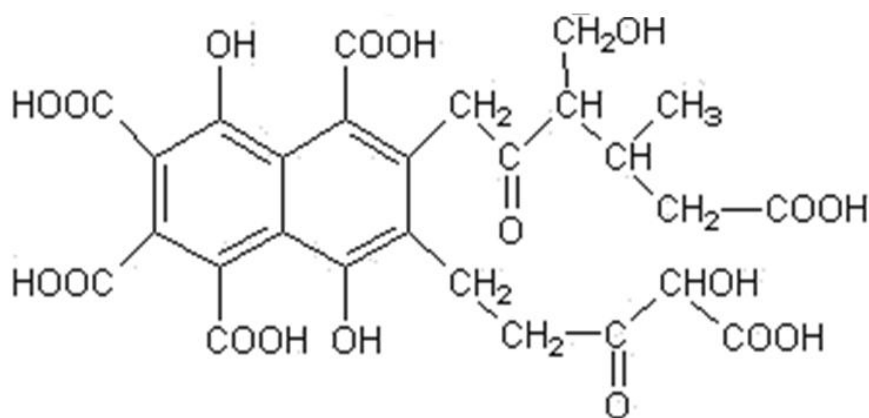
**Densidad:** Definida como la relación entre la masa por una unidad de volumen. De esta manera, considerando este parámetro, los compuestos orgánicos se clasifican en dos grupos: los *compuestos orgánicos ligeros* cuya densidad es menor a la del agua, y los *compuestos orgánicos pesados* en los que su densidad está por encima de la del agua.

**Polaridad:** Se refiere a la existencia o no de una distribución equitativa de las nubes electrónicas que forman los enlaces, si no es equitativa, la molécula será más

electronegativa de una parte, por lo tanto se trata de una *molécula polar*. En el caso de los HC la diferencia de electronegatividades entre los átomos de carbono e hidrógeno que forman las moléculas es casi nula, por lo que se consideran como *compuestos no polares* [7]. De ahí que tanto los HAP como los HC alifáticos no polares, o débilmente polares, tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas del suelo, como los ácidos húmicos (Figura 2.3) y fúlvicos (Figura 2.4), adsorbiéndose en estos por interacciones hidrofóbicas y del tipo Van der Waals, presentando por lo tanto una solubilidad baja o casi nula en agua.



**Figura 2.3.** Modelo estructural del ácido húmico.



**Figura 2.4.** Modelo estructural del ácido fúlvico

**Coefficiente de partición octanol/agua ( $K_{OW}$ ).** El  $K_{OW}$  indica la hidrofobicidad de una molécula y es un parámetro clave para determinar el destino de ésta en un medio. Este coeficiente es la relación entre la concentración de un compuesto en una fase de octanol y una fase acuosa, en un sistema octanol / agua. En otras palabras, el  $K_{OW}$  es una medida de la tendencia de un compuesto para separarse entre una fase orgánica y una acuosa. Los compuestos con valores bajos de  $K_{OW}$  (<10) se consideran relativamente hidrofílicos, mientras que los que tienen un  $K_{OW}$  alto (>104) son considerados hidrofóbicos y tienden a acumularse en superficies orgánicas como suelos con alto contenido de materia orgánica y especies acuáticas [11].

Lo anterior se relaciona directamente con la solubilidad de los contaminantes en agua. De esta manera, un contaminante químico como el HC que es poco soluble en agua, es más probable de ser inmovilizado por adsorción, lo que origina que sea menos móvil, más acumulativo o bioacumulativo, persistente y ligeramente propenso a biodegradarse, por lo que puede ser metabolizado por plantas y animales. Sin embargo, la solubilidad de los HC varía de acuerdo a sus características químicas y físicas, las cuales influyen de manera determinante en el transporte de tales compuestos hacia las zonas de mayor profundidad en suelo [12].

### **2.2.2. Contaminación del Suelo con Hidrocarburos.**

Cuando un suelo es afectado por un contaminante, sus propiedades naturales se ven alteradas. En el caso de la contaminación por derrames de HC, las propiedades físicas y químicas del suelo más afectado son [13]:

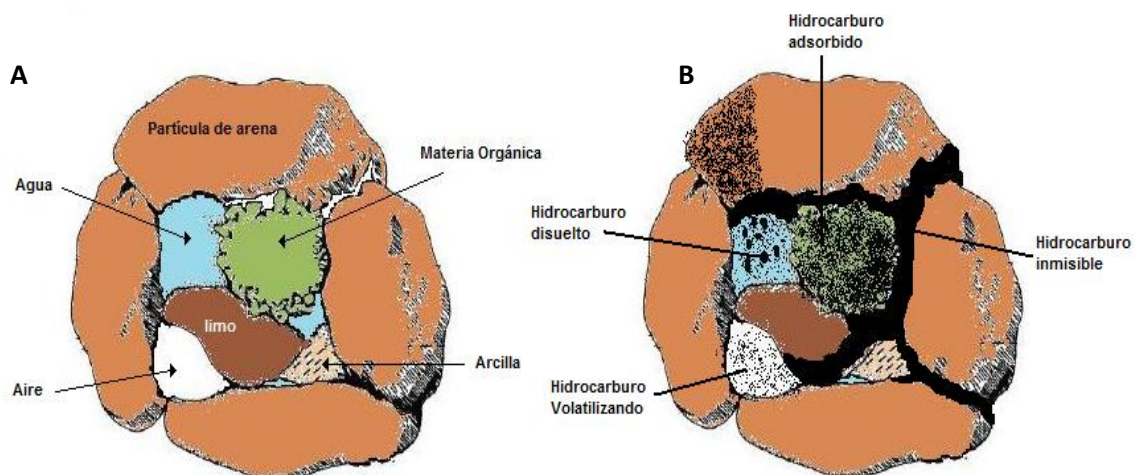
1. La estructura del suelo debido a la ruptura de los agregados.
2. Aumento de la retención del agua en la capa superficial del suelo.
3. Aumento del carbono orgánico, ya que el 75 % del carbono del petróleo crudo es oxidable.
4. Disminución del pH, debido a la acumulación del carbono orgánico y generación de ácidos orgánicos.
5. Aumento del manganeso y hierro intercambiable.
6. Aumento del fósforo disponible.

La magnitud de la alteración del suelo dependerá de la cantidad y composición del HC, del tiempo y frecuencia de exposición, de las características físicas del sitio en donde ocurrió el derrame, de la biodiversidad específica del ecosistema, entre otras [13].

De esta manera, la distribución de un compuesto orgánico en las distintas fases que constituyen a un suelo depende de su naturaleza física y química, las cuales determinan su capacidad de desplazamiento y su facilidad en degradarse. De ahí que, el factor más importante que actúa en atenuar su movimiento en el medio edáfico es su adsorción [1].

### 2.2.3. Distribución del Hidrocarburo en el Suelo.

Los HC se pueden encontrar de diversas formas en las distintas fases del suelo: líquida, soluble en agua, adsorbida en el suelo, y en la atmósfera edáfica de forma volátil (Figura 2.5) [14].



**Figura 2.5.** Representación esquemática de las diferentes fases del suelo limpio (A) y las cuatro fases de hidrocarburo presente en la matriz de suelo con hidrocarburo (B).

De esta manera, realizando un balance de materia del HC en las cuatro fases de la matriz de suelo (Figura 2.5), se tiene: [15-16]

- (1) Una película de HC adsorbida sobre partículas de suelo y coloides.
- (2) El HC líquido inmisible residual en los espacios de los poros de suelo.
- (3) El HC en estado gaseoso por su volatilización en el aire que queda entre los poros de suelo.
- (4) El HC disuelto en el agua que queda en los poros del suelo y agua subterránea.

### 2.3. Remediación de Sitios Contaminados.

La remediación de sitios contaminados depende en gran medida de las características fisicoquímicas y biológicas del suelo a tratar [11], así como del tipo de contaminante (Figura 2.6). De ahí que una vez que ya se hayan realizado los estudios necesarios del suelo a tratar, podemos seleccionar el mejor método para llevar a cabo la restauración del sitio.



**Figura 2.6.** Factores relacionados entre si que influyen en la remediación de un suelo  
*[Figura creada por el autor]*



### 2.3.1. Tecnologías de Remediación de Suelos.

El término Tecnología de Remediación, implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas, de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado [11].

Estas se pueden clasificar de acuerdo a tres principios:

**1. Estrategia de Remediación.** Son tres estrategias elementales que nos describen en que se basan las tecnologías de remediación:

- *Destrucción o modificación de los contaminantes:* En la cual se busca alterar la composición química de los contaminantes.
- *Extracción o separación:* Los contaminantes se extraen o se separan del medio aprovechando propiedades tales como la movilidad, solubilidad o carga eléctrica del contaminante.
- *Aislamiento o inmovilización del contaminante:* Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

**2. Lugar de Realización del Proceso de Remediación.** Se distinguen dos tipos:

- *In situ:* La remediación del suelo se lleva a cabo en el sitio en donde esta presente el contaminante.
- *Ex situ:* La remediación de este tipo requiere de una excavación del suelo contaminado para su posterior tratamiento, ya sea en el mismo sitio (*on site*) o fuera de el (*off site*).

**3. Tipo de Tratamiento:** Se clasifican en tres tipos:

- *Tratamientos Biológicos:* Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar, transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos.
- *Tratamientos Físicoquímicos:* Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.
- *Tratamientos Térmicos:* Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo.

Además de la categorización anterior, existe otra clasificación según la EPA, 2001 en donde las agrupa con base a su desarrollo y al tiempo que tenga de ser utilizado, agrupándolas como tecnologías tradicionales y tecnologías innovadoras.

**Tecnologías tradicionales:** Son tecnologías utilizadas comúnmente a gran escala, cuya efectividad ha sido probada. La información disponible acerca de costos y eficiencia es de fácil acceso. Entre las tres tecnologías tradicionales usadas con mayor frecuencia, se encuentran: la incineración *in situ* y *ex situ*, la solidificación/estabilización, la extracción de vapores y la desorción térmica.

**Tecnologías innovadoras.** Son tecnologías propuestas recientemente, que pueden encontrarse en diferentes etapas de desarrollo (investigación, escala piloto o gran escala). Su limitado número de aplicaciones genera la falta de datos acerca de sus costos y eficiencias. En general, una tecnología de tratamiento se considera novedosa si su aplicación a gran escala ha sido limitada.

### 2.3.2. Tipos de Tratamientos para la Remediación de Suelos.

Como ya se mencionó anteriormente, las técnicas de remediación pueden clasificarse en tres tipos de acuerdo al tipo de tratamiento, a continuación se ofrece una descripción más detallada de cada una de ellas.

**Remediación Biológica (Bio-remediación).** Esta técnica consiste en favorecer los procesos microbiológicos que se producen en el suelo y que conllevan a la degradación de los contaminantes. En los casos en los que los procesos biológicos naturales no son suficientes para llevar a cabo la degradación, se procede a añadir al suelo otro tipo específico de microorganismos, o bien, se aumenta la cantidad de los existentes para favorecer la degradación. Esta técnica puede ser aplicada *in-situ* (bioventeo, bioestimulación, bioaumentación, biolabranza o landfarming y fitorremediación) o *exsitu* (biorremediación en fase sólida o composteo, y bio-remediación en fase de lodos o bio-reactores) [1,11].

**Remediación Térmica.** Los procesos térmicos utilizan altas temperaturas (hasta 1000 °C) para aumentar la volatilización (separación), quemado o descomposición (destrucción) o fundición de los contaminantes (inmovilización). Los tiempos de limpieza son cortos pero son costosos debido a la energía consumida, equipo y mano de obra. Además, las tecnologías térmicas de separación producen vapores que requieren tratamiento; las destructivas producen residuos sólidos (cenizas) y en ocasiones residuos que requieren tratamiento o disposición. La mayor parte de estos tratamientos se aplican *ex situ* como la pirólisis (temperaturas mayores a 430°C), la incineración (870 a los 1200°C) y la desorción térmica (90° a 540°C).

**Remediación Fisicoquímica.** Como ya se mencionó anteriormente esta técnica aprovecha las propiedades físicas y químicas del contaminante o del medio para tratar el sitio contaminado. Este tipo de tecnologías son económicas y se pueden llevar a cabo en un tiempo corto en comparación con las técnicas de bio-remediación, sin embargo su costo se puede elevar al utilizar técnicas de separación ya que se tiene que hacer disposición del contaminante. Este tipo de técnicas también pueden aplicarse *in-situ* y *ex situ*.

Dentro de estas tecnologías y que son aplicadas *in situ* se encuentran el tratamiento químico (involucra reacciones redox), la extracción por solventes, la extracción de vapores, el lavado de suelos, la solidificación / estabilización y la electro-remediación [11]. En la Tabla 2.2, se muestra una comparación de algunos tipos de tratamiento de remediación de suelos contaminados, en cuanto a su aplicabilidad, factibilidad y algunas ventajas y desventajas.

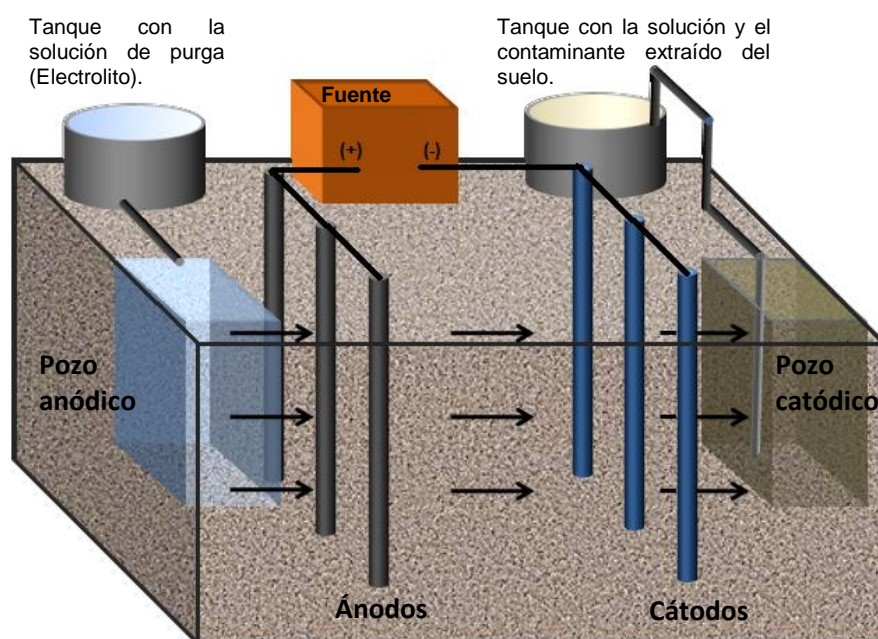
**Tabla 2.2.** Comparación de tecnologías *in situ* para la remediación de suelos contaminados [17].

Parámetro	Electro-remediación	Lavado de suelos	Extracción de vapores	Oxidación química	Biolabranza
<b>Remoción de compuestos orgánicos.</b>	Es eficiente para diversos compuestos orgánicos.	Remueve una cantidad limitada de compuestos orgánicos.	Remueve sólo los que tengan una presión de vapor baja.	No es muy efectiva para combustibles.	Es eficiente para la mayoría de los contaminantes orgánicos.
<b>Remoción de compuestos inorgánicos.</b>	Es eficiente para los contaminantes inorgánicos.	Es eficiente, aunque puede dispersar el contaminante.	No es efectiva.	No es efectiva para transformar el contaminante en otra forma de menor toxicidad.	No es efectiva para contaminantes inorgánicos.
<b>Factibilidad de aplicación en suelos.</b>	Puede aplicarse a una gran variedad de suelos.	Sólo se puede aplicar a suelos de alta permeabilidad.	Sólo se puede aplicar a suelos de alta permeabilidad.	Puede aplicarse a una gran variedad de suelos.	Puede aplicarse a una gran variedad de suelos.
<b>Estado del suelo después del tratamiento.</b>	Según el tipo de suelo puede requerirse regeneración.	Puede requerirse regeneración.	El suelo no requiere de acciones de regeneración.	Requiere de una profunda etapa de regeneración.	No requiere de acciones de regeneración.

Como ya se mencionó anteriormente el tratamiento de electro-remediación de suelos es una tecnología eficiente para limpiar sitios contaminados, ya que ofrece ventajas: se puede aplicar *in situ* o *ex situ*, puede remover tanto contaminantes orgánicos e inorgánicos y puede ser aplicada a una gran variedad de sitios. Además, es una tecnología innovadora que en la siguiente sección se explica con mayor detalle.

## 2.4. Proceso de Electro-remediación de Suelos Contaminados.

La electro-remediación de suelos es una técnica que se basa en la generación de un campo eléctrico mediante la aplicación de una corriente directa, por medio de electrodos (ánodo y cátodo) para su aplicación *in situ* (Figura 2.7). Los electrodos se colocan en pozos cavados en el suelo y son distribuidos en la área afectada; generalmente el suelo se humecta con un electrolito para aumentar la conductividad a través del mismo y de esta forma mejorar la conducción de los contaminantes hacia los pozos en donde se colecta el fluido contaminado, y posteriormente disponerlo, recuperarlo o darle un tratamiento posterior.



**Figura 2.7.** Representación del montaje para llevar a cabo la electro-remediación *in situ*.

La electro-remediación de suelo involucra factores como el flujo de fluidos, electricidad y procesos químicos, bajo la influencia de gradientes hidráulicos, eléctricos y químicos. En primer instancia, un gradiente eléctrico es una fuerza motriz más efectiva que un gradiente hidráulico para mover un fluido, por ejemplo, los valores de conductividad hidráulica de diferentes suelos pueden variar en ordenes de magnitud (de  $1 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-4}$   $\text{cm s}^{-1}$ , ya que varía con el tamaño de poro), por otro lado los valores de

coeficientes de conductividad electroosmótica se mantienen en un rango entre  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-6}$  cm (Vs)<sup>-1</sup> y es relativamente independiente del tipo de suelo.

La remediación electrocinética, es considerada como una de las técnicas más efectivas para la restauración de suelos contaminados. Se ha demostrado que es una técnica efectiva para suelos heterogéneos y de textura fina de acuerdo con Yeung y colaboradores [18]. Esta tecnología es particularmente efectiva para suelos de textura fina, en donde las tecnologías que requieren bombeo son poco prácticas o casi imposibles de usar. La razón de que la electro-remediación sea factible es debida a la naturaleza eléctrica de la migración de los componentes del flujo de masa [19]. Los suelos con un alto contenido de agua (preferiblemente saturados) son los más favorables para la aplicación del tratamiento de electro-remediación. Sin embargo, existen casos reportados en donde se ha aplicado el tratamiento electro-cinético en suelos con un bajo contenido de agua, obteniendo buenos resultados con porcentajes de remoción aceptables [20].

Es importante mencionar que la electro-remediación es un proceso que involucra tres fenómenos de transporte de masa: *electromigración*, *electroósmosis* y *electroforesis*.

**Electromigración.** Es el mecanismo de transporte predominante bajo la aplicación de un campo eléctrico, especialmente cuando se trata de especies cargadas como cationes de metales pesados. Este fenómeno consiste en el movimiento de iones hacia los electrodos de carga opuesta, es decir, los iones de carga negativa (aniones) se moverán hacia el electrodo cargado positivamente (ánodo) y los iones de carga positiva (cationes) se dirigirán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo).

**Electroósmosis.** La electroósmosis describe el transporte de masa del fluido a través de los poros del suelo bajo la influencia de un gradiente de potencial. Cuando un campo eléctrico es generado a través de una masa de suelo humectado, se genera un movimiento de iones, dirigiéndose hacia el electrodo polarizado con carga opuesta. Conforme los iones migran provocan un movimiento del agua debido a la hidratación del ion provocando un arrastre del fluido a través de los poros del suelo. La

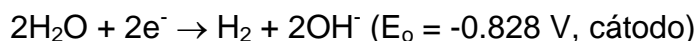
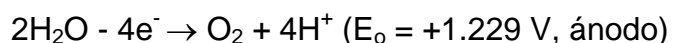
electromigración de las especies y el establecimiento de una doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido, va a generar un flujo electro-osmótico a través de los poros del suelo.

La electroósmosis es el mecanismo de transporte más importante para la remoción de compuestos sin carga o débilmente cargados, como contaminantes orgánicos. El componente electro-osmótico casi desaparece en el caso de arenas gruesas y arcillas plásticas, en donde la electromigración es el mecanismo más importante para la remoción del contaminante. En el caso de arenas finas y limo con altas cantidades de agua y baja conductividad, el transporte electro-osmótico se vuelve tan importante como la electromigración [19].

**Electroforesis.** Este mecanismo se refiere al movimiento de partículas o coloides cargados eléctricamente, de manera que los contaminantes unidos a estos son arrastrados por efecto del campo eléctrico.

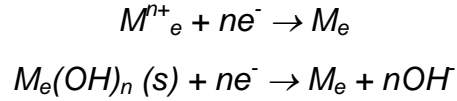
Otros fenómenos de transporte de masa que ocurren durante el proceso de electro-remediación, son la *difusión* que es el movimiento de las especies debido a los gradientes de concentración; la *advección* generado por gradientes hidráulicos [19].

En cuanto a la electrólisis de agua, esta ocurre sobre la superficie de los electrodos al aplicar una corriente eléctrica, lo que origina una frontera ácida (con un pH cercano a 2) en el ánodo y una frontera básica (pH con valor cerca de 12) en el cátodo, debido a la generación de  $H^+$  e  $OH^-$  respectivamente. Las reacciones de la electrólisis del agua son las siguientes:



Cuando la concentración de iones de los electrolitos es alta, se puedan llevar a cabo otros procesos en la superficie de los electrodos como es el depósito de metales en el

cátodo y la precipitación de los metales como hidróxidos, óxidos, sulfatos o fosfatos, dependiendo del pH de la solución.



Cabe mencionar que las reacciones de electrólisis dependen del tipo y disposición de los electrodos [21], las especies químicas y potencial eléctrico que se use durante la electro-remediación. De esta manera, los protones ( $H^+$ ) que se generan en el ánodo avanzan a través del suelo hacia el cátodo por:

- Migración de los iones debido al gradiente eléctrico.
- Advección del fluido a través de los poros debido al flujo electro-osmótico.
- Por un movimiento del fluido a través de los poros del suelo debido a una diferencia de potencial hidráulico generado internamente o aplicado externamente.
- A la difusión por la existencia de gradientes químicos.

Sin embargo, el medio alcalino desarrollado en el cátodo avanza hacia el ánodo por migración iónica y difusión, por lo que el transporte de  $OH^-$  se ve opacado por el flujo electro-osmótico y la neutralización por los iones  $H^+$ , que van hacia el cátodo [19].



### **3. ANTECEDENTES.**

#### **3.1. Contaminación de Suelos por Hidrocarburos en México.**

El suelo es un recurso difícilmente renovable, sin embargo hasta hace poco tiempo se consideraba que tenía la capacidad de auto-regenerarse, es decir de poder degradar los contaminantes de manera natural. Sin embargo, la acumulación y aumento en la generación de residuos de composición química cada vez más complejos ha alterado esta capacidad de degradación y amortiguamiento de la naturaleza [22]. Es por esta razón, que se comenzó a tomar medidas sobre el uso y manejo de residuos hasta finales de los años 70's principios de los 80's.

La industria petrolera en México se ha desarrollado aceleradamente teniendo resultados económicamente satisfactorios, no obstante esta industria ha tenido un gran impacto negativo en materia ambiental, ya que los HC son fuente de contaminación. Estos compuestos químicos contaminan desde su etapa de explotación hasta la obtención de los productos básicos derivados del petróleo, como son la emisión de gases y descargas de aguas residuales durante la perforación de pozos, por la generación de residuos (catalizadores gastados y lodos aceitosos entre otros) durante la refinación y producción de petroquímicos, así como fugas o derrames que pueden ocurrir durante el transporte del petróleo crudo o productos refinados.

Petróleos Mexicanos (PEMEX) reportó que en el año 2001, hubo un total de 8,031 toneladas de HC (crudo, diesel y gasolina) derramados principalmente en suelo en las zonas de ductos en el país [23]. Es por esto que la industria petrolera al igual que otras instituciones, se encuentran interesadas por remediar los sitios afectados.

Para establecer un margen de limpieza de un suelo contaminado por HC existe la Norma Oficial Mexicana *NOM-138-SEMARNAT/SS-2003*, que nos indica los límites permisibles de HC en el suelo de acuerdo al uso del suelo (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Límites máximos permisibles para fracciones de HC en suelo.

Fracción de Hidrocarburos	Uso de suelo predominante (mg/kg base seca)		
	Agrícola	Residencial	Industrial
Ligera	200	200	500
Media	1,200	1,200	5,000
Pesada	3,000	3,000	6,000

En México alrededor de un 88% de los suelos tratados utilizan técnicas *in situ*, y aproximadamente un 12% *ex situ*. Del total de las empresas en México que se dedican al tratamiento de suelos mas del 50% utilizan métodos biológicos, aunque estos tratamientos requieran mayores tiempos de tratamiento y no puedan utilizarse si el suelo no favorece las condiciones para el crecimiento microbiano. Otras técnicas ampliamente usadas son el lavado de suelos, la oxidación química y la separación física, sin embargo estas técnicas, tampoco pueden ser aplicadas a todos los tipos de suelo y remueven cierto tipo de contaminantes [11].

### **3.2. Tratamiento Electroquímico de Suelo Contaminado por Hidrocarburos.**

La contaminación por compuestos orgánicos es un factor importante debido al número de sitios afectados que existen y el cual va en aumento, es por esta razón que a partir de los años ochenta, instituciones e investigadores se han dado la tarea de buscar métodos alternativos para tratar suelos contaminados por compuestos orgánicos, tales como HC derivados del petróleo.

Una de las alternativas de tratamiento de este tipo de contaminación es la electroremediación, que como ya se explicó anteriormente, consiste en la remoción del contaminante por efecto del campo eléctrico generado por la aplicación de una corriente o diferencia de potencial, a través de electrodos dispuestos estratégicamente en el suelo.

Esta técnica se ha llevado a cabo principalmente para la remoción de suelos contaminados con metales pesados (Pb, Cd, Cr, Hg, Mn, Zn y As) sin embargo, se ha trabajado con diversos contaminantes orgánicos, obteniendo buenos porcentajes de remoción [17].

Es así como, el desarrollo y mejoramiento de la técnica de electro-remediación de suelo contaminado ha sido gracias a la contribución de diversos investigadores que se han adentrado en la búsqueda de un método efectivo para darle solución al problema de suelos contaminados. En dichos trabajos siempre se busca mejorar el proceso modificando las condiciones de operación tales como tamaño, material y geometría tanto de la celda como electrodos, así como la variación del pH, temperatura, corriente o voltaje aplicado y flujo, para poder encontrar las condiciones ideales de tratamiento; aunque debemos tomar en cuenta que las condiciones óptimas de operación cambian dependiendo del tipo y cantidad de suelo así como del contaminante que se desea remover.

Los primeros trabajos reportados sobre electro-remediación de suelos contaminados por HC en el laboratorio, se remontan a principios de los noventa en donde se evaluó la efectividad para remover HC de un suelo contaminado con gasolina [24]. En 1993, se llevó a cabo la electro-remediación para llevar a cabo la remoción de acetatos y fenoles de suelos con altos contenidos de arcillas en grande y pequeña escala. Los experimentos a gran escala, emplearon un tubo cilíndrico de acrílico de 10 cm de diámetro y 50 cm de longitud, aplicando voltaje constante, sobre electrodos de fibra de carbón. Los electrodos fueron separados por la masa de suelo por un papel filtro y un plato perforado de acrílico que, además de separar, confería soporte mecánico durante la compactación de suelo. Los experimentos a pequeña escala emplearon una celda cilíndrica de acrílico de 3-4 cm de longitud y 3 cm de diámetro, bajo las mismas condiciones de operación empleando electrodos de acero inoxidable 316 y considerando una ventana para el escape de gases generados por la electrólisis. Dentro de los resultados obtenidos, se observó que a pequeña escala, los experimentos se completaban en pocos días y se demostró que el pH tiene un rol importante en la remoción de especies orgánicas como los HC derivados del petróleo [25].

En el año de 1999 se incorporó el proceso Fenton, al tratamiento de electro-remediación de suelos contaminados con fenol, demostrando ser eficiente para la remoción del contaminante del suelo, y que la incorporación del proceso Fenton mediante el empleo de pedazos de hierro en polvo, es benéfica para la degradación química del fenol, para lo cual se llevaron a cabo los experimentos en una celda de acrílico con tres reservorios, el anódico, catódico y el compartimento para el suelo, fabricados de vidrio pyrex con dimensiones de 20 cm de largo por 5.5 cm de diámetro para la celda de suelo y de 5 cm de longitud por 7.5 cm de diámetro, para los reservorios anódico y catódico respectivamente, y se emplearon electrodos de grafito [26].

Para el año 2000 se realizaron estudios de suelos contaminados con fenol y pentaclorofenol, para lo cual se utilizó una celda de acrílico rectangular, aplicando corriente constante por medio de un alambre de platino como ánodo y una placa de titanio como cátodo, en donde se comprobó que la remoción de los contaminantes depende del flujo electro-osmótico y del pH. También se han realizado trabajos en los que se evalúa la remoción de compuestos hidrofóbicos, mediante el uso de co-solventes, utilizando una celda cilíndrica de tres compartimentos fabricada con plexiglás de 19.1 cm de longitud y 6.2 cm de diámetro, que emplea electrodos de grafito. En estas pruebas también se empleó papel filtro y una piedra porosa para evitar el contacto de la solución con la muestra de suelo. Los experimentos se efectuaron aplicando un potencial constante de 19 V, en donde se demostró que el paso de la carga en el suelo juega un papel importante en la remoción de fenantreno y que los co-solventes solo ayudan a desorber los contaminantes de la matriz del suelo [15,16,26].

Otro factor que se debe tomar en cuenta debido a su importancia durante la electro-remediación de suelos es el material de los electrodos, ya que el proceso, depende en gran medida de los procesos redox en los electrodos como las reacciones de electrólisis del agua, las cuales modifican el perfil de pH a lo largo de la celda, por lo que pueden o no hacer más eficiente el tratamiento. Por ejemplo, se han probado electrodos de acero y grafito como ánodos, pero su mayor inconveniente es que estos materiales se corroen o comienzan a disolverse después de un determinado tiempo de

electrólisis, de ahí, que en los últimos años se han utilizados ánodos dimensionalmente estables (DSA) es decir, electrodos de titanio recubiertos con un electrocatalizador como  $\text{RuO}_2$  o una combinación de  $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ , lo cual permite que las reacciones de oxidación y reducción del agua ocurran muy rápido además de ser resistentes a la corrosión, estos electrodos tienen un tiempo de vida largo y no reducen sus dimensiones con el paso del tiempo, evitando cambios drásticos en las condiciones de reacción [27,28]

Por otra parte, la geometría de la celda es también un factor muy importante para el estudio de la electro-remediación a nivel laboratorio, generalmente se utilizan celdas de geometría cilíndrica. No obstante, se han realizado trabajos con celdas cuadradas, en los que los resultados no son muy favorecedores ya que se ve una fuerte influencia del ambiente en el suelo, debido a que el grado de humectación en el suelo comienza a disminuir durante el tiempo, lo que conlleva a una disminución en el flujo electro-osmótico. Debido a lo anterior, se comenzaron a realizar estudios con celdas cilíndricas perfectamente selladas para evitar las contribuciones del ambiente en la interfase aire-suelo, logrando tener la misma humectación en el suelo [29].

Del mismo modo el pH contribuye considerablemente en la remoción de los contaminantes, por ejemplo, para la remoción de metales favorece un medio con pH ácido, en cambio para la remoción de HC nos favorece un pH básico. Según lo reportado por Kim (1999) y Page (2002) el control del pH es fundamental para promover el flujo electro-osmótico de ánodo a cátodo. De esta manera, para la remoción del fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) se demostró que al mantener un pH alcalino en la celda de electrólisis, se obtenían mejores resultados en la remoción de esta especie, utilizando dos electrolitos  $\text{NaCl}$  e  $\text{NaOH}$ , en concentraciones de  $\text{NaOH}$  0.1M en el ánodo y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M en el cátodo, para mantener humectado el suelo y establecer una relación entre flujo electro-osmótico, pH y porcentaje de remoción [29].

Por otro lado se han realizado trabajos en donde utilizan diversos electrolitos para favorecer las condiciones de remoción, en donde alcanzan una remoción en la parte del suelo cercana al ánodo del 31 %, en la región media de la celda del 8% y cercana al del Cátodo 51.3% durante un tiempo de 45 h, utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como

electrolito, y electrodos de  $Ti| RuO_2$  aplicando una corriente de 100 mA. Utilizando las condiciones anteriores se realizaron pruebas con NaOH 0.1 M como electrolito obteniendo una remoción en la región del suelo cercana al ánodo de 37.6 %, en la media celda 5.4% y cercana al cátodo de un 48.9% durante 45 h , en donde se pudo observar y comprobar que la migración del contaminante va en dirección ánodo → cátodo [26].

En cuanto a la aplicación de la electro-remediación en campo, desde 1987 en Estados Unidos de América, se han aplicado técnicas de electro-remediación a nivel comercial para restaurar suelos contaminados por compuestos orgánicos e inorgánicos. Actualmente existen en Estados Unidos y Europa compañías que se dedican a la remediación electroquímica de suelos. Algunas compañías son Electrokinetics Inc, Geokinetics International Inc. y Battelle Memorial Institute, de las cuales en 1995, Geokinetics International Inc. reportó la remediación de un sitio de 213 m<sup>2</sup> y 1 m de profundidad contaminado con metales pesados, en donde después de 18 meses de tratamiento se obtuvieron eficiencias de remoción para los diferentes metales desde un 75% hasta un 99% [17]. Finalmente, en 1997 la empresa Environmental & Technology Services reportó la remediación de un sitio de 3700 m<sup>2</sup> y 21 m de profundidad, contaminado con compuestos orgánicos volátiles, BTEX e HC totales derivados del petróleo, en 12 meses, obteniendo eficiencias mayores al 90% [17].

#### 4. JUSTIFICACIÓN.

De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), cada año se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos. Dentro de los compuestos peligrosos comúnmente involucrados, se encuentran los HC (petróleo crudo, gasolinas, combustóleo, diesel y aceites gastados).

La contaminación por HC se produce de forma frecuente, y sus efectos pueden ser peligrosos y causar daños al ambiente afectando el desarrollo de plantas y animales así como la salud del ser humano.

Por lo anterior se han aplicado diversas técnicas de saneamiento de suelos contaminados, como la bioremediación, separación física, lavado, tratamientos químicos (oxido-reducción) y térmicos, no obstante estas técnicas tienen varias limitantes como tiempos de tratamiento muy largos, generación de gases tóxicos, así como poca efectividad para todos los tipos de suelo y contaminantes.

Es así como, se propone trabajar con la electro-remediación de suelos, ya que es una tecnología que requiere menos tiempo de tratamiento, se puede utilizar *in-situ*, *on site* o *ex situ*, funciona con cualquier tipo de suelo y es capaz de remover contaminantes inorgánicos (iones metálicos de Zn, Hg, Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Ag), aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ), complejos, sustancias radioactivas, especies orgánicas (como agentes de guerra, acetatos, fenoles, tricloroetileno, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y gasolinas), lodos y aguas subterráneas. Así como HC, por estar constituidos de parafinas, cicloparafinas, aromáticos y naftoaromáticos.

De esta manera en este trabajo de tesis se propuso estudiar la electro-remediación de suelo contaminado con HC proveniente de un almacén de residuos peligrosos de la industria petrolera.

## **5. HIPOTESIS.**

La presencia de hidrocarburo en un suelo tipo vertisol pélico propicia la modificación de algunas de las propiedades físicas y químicas de la matriz, lo que puede influir en la disposición del mismo para su posterior electro-remediación.

## **6. OBJETIVOS.**

### **6.1. Objetivo General.**

Caracterizar y posteriormente electro-remediar un suelo tipo vertisol pélico contaminado con hidrocarburo procedente de una zona industrial.

### **6.2. Objetivos Particulares.**

6.2.1. Comparar las características físicas, químicas y electroquímicas del suelo limpio y contaminado con hidrocarburo para evaluar el efecto de la presencia de contaminante en la matriz de suelo en estudio.

6.2.2. Comparar las características físicas, químicas y electroquímicas del suelo limpio y contaminado con hidrocarburo por fracciones de tamaño de partícula, con el fin de evaluar el efecto del contaminante en cada fracción.

6.2.3. Determinar las condiciones de operación que incrementen la eficiencia del reactor electroquímico para la remoción de hidrocarburos.

6.2.4. Efectuar la electro-remediación de suelo bajo condiciones electro-cinéticas eficientes.

6.2.5. Evaluar y caracterizar los cambios de algunas de las propiedades físico-químicas de la matriz de suelo después de la electro-remediación.



6.2.6. Verificar la interacción del hidrocarburo sobre el suelo por tamaño de partícula empleando la espectroscopía de impedancia electroquímica.

**7 CAPÍTULO DE CARACTERIZACIÓN DE ALGUNOS PARÁMETROS  
FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LA MATRIZ DE SUELO LIMPIO Y  
CONTAMINADO CON HIDROCARBURO.**



## 7.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos con diversas técnicas y métodos utilizados para llevar a cabo la caracterización física, química y electroquímica de la muestra de suelo limpio y contaminado con HC.

Es importante mencionar, que el suelo con HC se obtuvo de un almacén de residuos peligrosos, el cual está ubicado dentro de una industria petrolera en Salamanca, Guanajuato (Figura 7.1.). Mientras que el suelo limpio, se consiguió de una zona fuera de las instalaciones de dicha empresa.

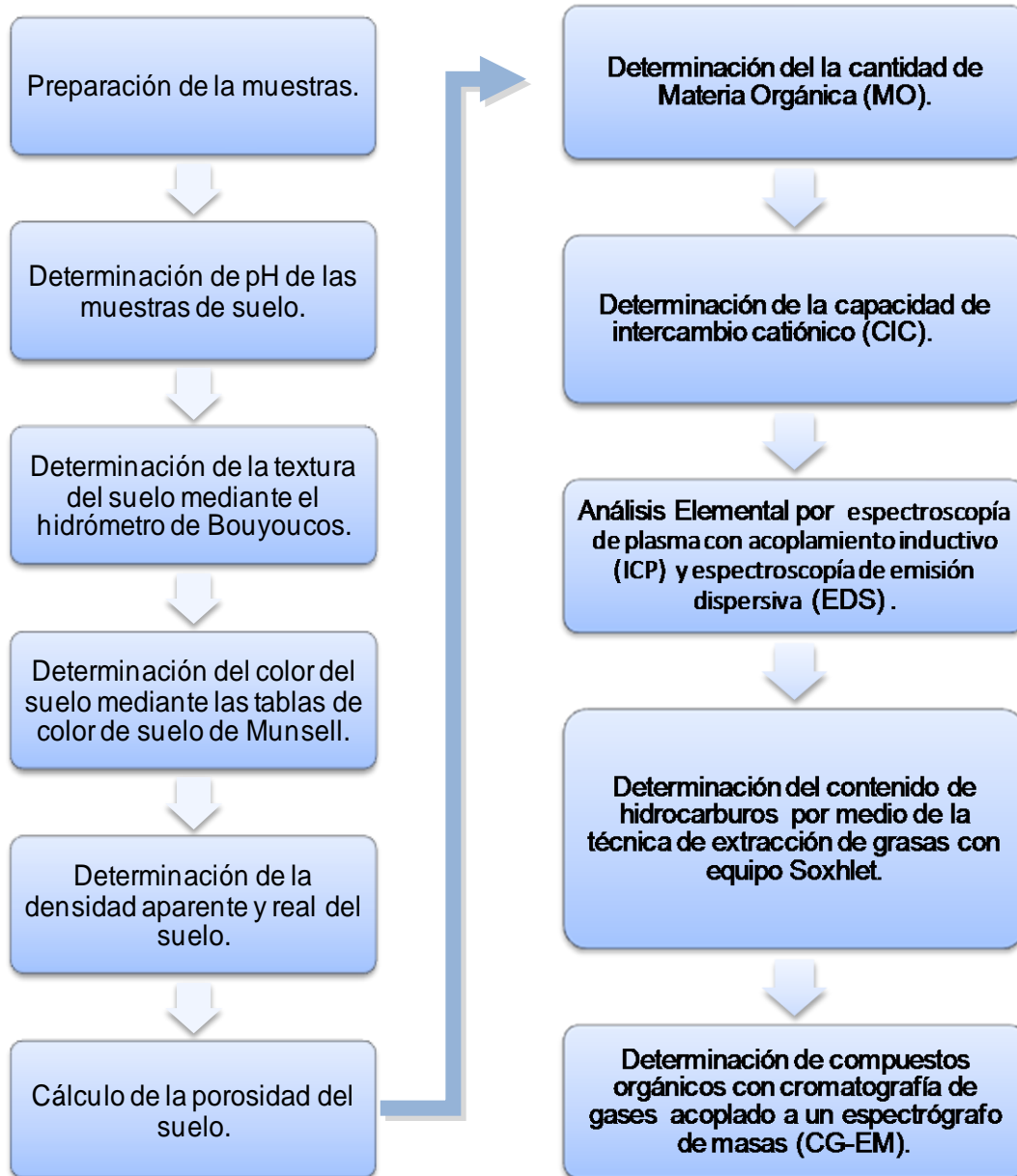


**Figura 7.1.** Imagen satelital de la industria petrolera de donde se tomó la muestra de suelo contaminado con HC [Figura creada por el autor].

De esta manera, al comparar las características físicas, químicas y electroquímicas del suelo limpio y contaminado con HC se tuvo como objetivo particular el evaluar el efecto de la presencia de contaminante en la matriz de suelo en estudio.

## 7.2 METODOLOGÍA.

La metodología empleada para llevar a cabo la caracterización de suelo se muestra en el siguiente diagrama (Figura 7.2).



**Figura 7.2** Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo la caracterización de suelos.

### 7.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A continuación se presenta la descripción de las pruebas mencionadas en la metodología, así como los resultados obtenidos y su correspondiente interpretación. La caracterización se muestran tanto para la muestra de suelo contaminado (SC) como para el suelo limpio o sin contaminar (SL) (Figura 7.3), las cuales se obtuvieron a través de un muestreo puntual en el horizonte A en las zonas de interés.



**Figura 7.3** Imagen tomada de las muestras de suelo contaminado por HC (a) y sin contaminar (b).

#### 7.3.1 Determinación de pH.

Para un tratamiento de remediación, el pH es de gran importancia ya que el éxito del tratamiento depende en gran medida de dicho parámetro. Debido a lo anterior, es recomendable saber si el suelo se encuentra en un ambiente ácido o básico y así establecer las condiciones pertinentes de operación.

De esta manera, la medición de pH se realizó de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana de Análisis de Suelos y Certificación de Laboratorios, por dos métodos: el AS-11-1997

con H<sub>2</sub>O y AS-13-1997 con KCl, teniendo en consideración que el pH medido es la variación de la concentración de protones que queda en la solución que suspendió al suelo.

Con ambos métodos de determinación, se obtuvo que el SL tenía un pH cercano a la neutralidad, alrededor de 6.0; mientras que el SC mostró un pH ácido, alrededor de 4.0 (Tabla 7.1). De esta manera, se observó que la presencia de HC en la matriz de suelo originó una disminución del pH en solución, lo cual se sugiere que es debido al aumento del carbón orgánico y la formación de ácidos orgánicos [13].

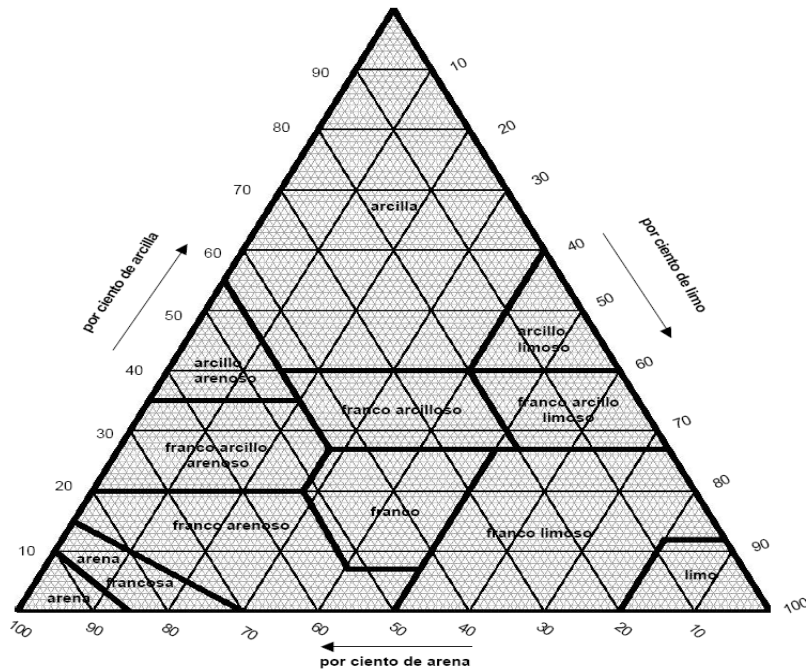
**Tabla 7.1** Resultados de la medición de pH en el suelo limpio y contaminado con HC.

<b>Norma</b>	<b>Suelo sin contaminar</b>	<b>Suelo contaminado</b>
<b>AS-11-1997</b>	6.64	4.66
<b>AS-13-1997</b>	6.03	4.70

### **7.3.2 Determinación de la Textura.**

La determinación del porcentaje de limo, arena y arcilla que contiene el suelo se llevó a cabo mediante el uso del hidrómetro de Bouyoucos. La técnica se basa en medir la densidad de la suspensión del suelo, la cual está en función de la velocidad de sedimentación de cada una de las partículas.

Es así como, una vez establecidas las fracciones de arena limo y arcilla presentes en el suelo, se determinó la clase textural con ayuda del triángulo de texturas (Figura 7.4), el cual nos muestra los límites de contenido de las fracciones de suelo en las distintas clases.



Gráfica descrita en la Leyenda del Mapa Mundial de Suelos FAO/ UNESCO/ISRIC, 1988

**Figura. 7.4** Triángulo de clases texturales.

De esta manera, los resultados obtenidos de dicha prueba en el SL y SC se muestran en la tabla 7.2, en donde se presentan los porcentajes de la cantidad de arcilla, limo y arena presentes en el suelo limpio y contaminado, así como su clase textural (la metodología seguida para determinar la textura se muestra en el anexo I).

**Tabla 7.2.** Clasificación de la textura del SL y SC en estudio.

Muestra	Textura			Clasificación
	% Arcilla	% Limo	% Arena	
Sin contaminar	52.54	22.16	25.30	arcilloso
Contaminado	19.18	16.85	63.97	franco-arenoso

Como se observa en la tabla anterior, el SL tiene una textura arcillosa, lo cual era de esperarse debido a que el tipo de suelo de mayor abundancia en la región de Salamanca es Vertisol pélico, el cual se caracteriza por su alto contenido de arcilla [30].

En cuanto al SC, podemos observar que su textura se modificó de arcilloso a franco-arenoso, lo cual se puede explicar por la presencia del HC, ya que por las características fisicoquímicas de este contaminante aglomera el suelo creando partículas de mayor tamaño, modificando de esta forma su textura original.

### 7.3.3. Determinación del color del suelo.

Esta técnica se basa en comparar el color observado en el suelo tanto seco como húmedo, con respecto al color registrado en las tablas de color de suelo Munsell (Figura 7.5) de acuerdo al método AS-07-1997 (Ver anexo II), en donde se indican los parámetros de claridad, matiz y pureza.

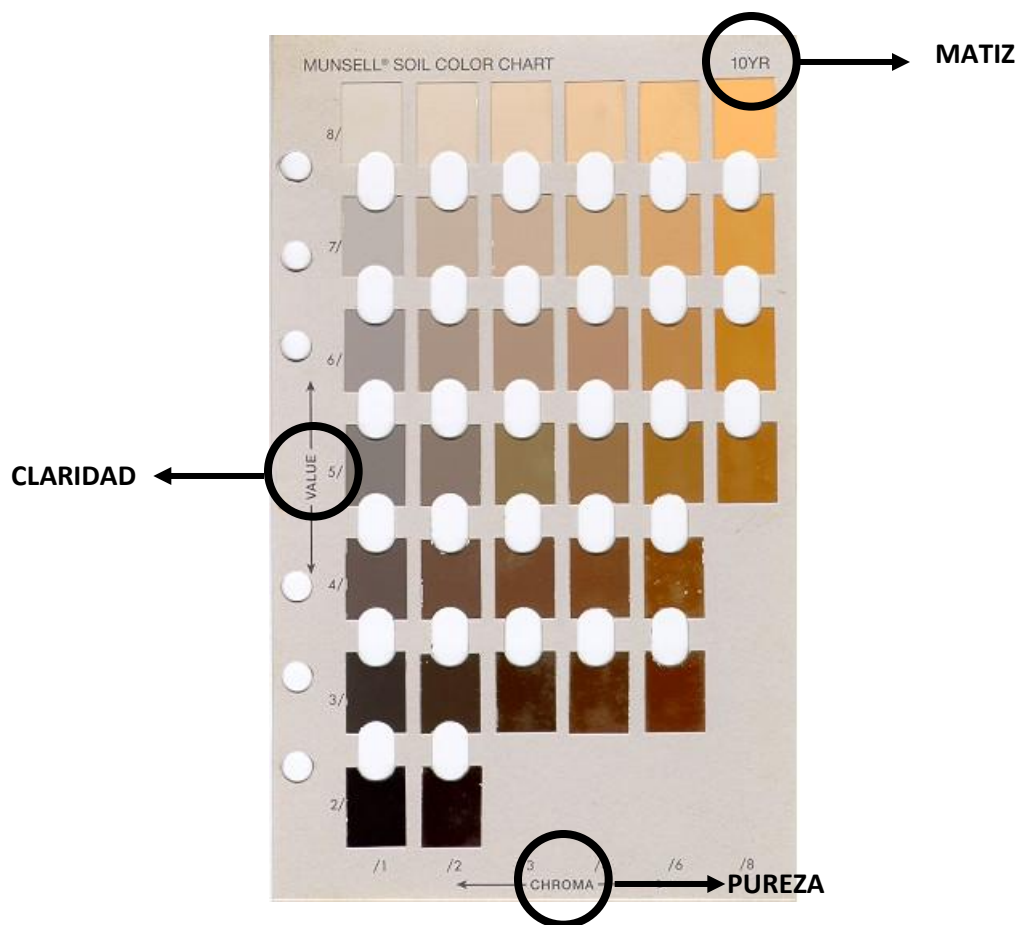


Figura. 7.5 Tablas de color de suelo de Munsell.



De acuerdo con la clasificación de Munsell al desarrollar dicho método, el SL mostró una coloración gris oscuro, que se puede atribuir a la presencia de hierro en estado reducido ( $\text{Fe}^{2+}$ ), el cual puede moverse a niveles más profundos como resultado de inundaciones intensas.

Mientras que el SC se identificó en las tablas de Munsell con el color negro, el cual puede ser consecuencia de varios factores, como: alto contenido de humedad, así como la presencia de materia orgánica o carbón, como resultado de actividades relacionadas con la combustión. De esta manera, se confirma que el color negro se debe a la presencia de HC en la matriz de suelo en estudio.

#### **7.3.4. Determinación de la Densidad y Porosidad.**

Para determinar la densidad aparente y real del SL y SC se desarrolló el método AS-15-2007 (Anexo III y IV respectivamente), y se emplearon las ecuaciones 1, 2 y 3 del Marco Teórico de este trabajo de tesis, para finalmente calcular el porcentaje de poros en ambos suelos (Tabla 7.3).

**Tabla 7.3** Resultados de los cálculos de densidad aparente y real, así como el porcentaje de poros en el SL y SC.

<b>Parámetro</b>	<b>Suelo sin contaminar</b>	<b>Suelo contaminado</b>
<b>Densidad Aparente (<math>\text{g} / \text{cm}^3</math>)</b>	1.7	1.7
<b>Densidad Real (<math>\text{g} / \text{cm}^3</math>)</b>	2.5	1.99
<b>Poros (%)</b>	32	14.57

Como se muestra en la tabla anterior, la densidad aparente es la misma para ambos suelos, lo cual es debido a que se involucra en su cálculo el peso del suelo respecto al volumen total del mismo, lo que desprecia la cantidad de poros bloqueados por el HC.

En cambio, debido a que la densidad real toma en cuenta el volumen real ocupado únicamente por el suelo, existe una variación de este parámetro entre ambos suelos, en donde la muestra contaminada tiene una densidad ligeramente menor ( $1.99 \text{ g/cm}^3$ ) que el suelo sin contaminante ( $2.5 \text{ g/cm}^3$ ). Este comportamiento se atribuye al contenido de HC, ya que pesa mucho menos que un volumen igual de sólidos minerales procedentes del suelo sin contaminar [6].

Lo anterior se ve reflejado en el porcentaje de poros del suelo siendo mayor la porosidad en la muestra de suelo sin contaminar que en la contaminada, lo que indica que el HC está ocupando aproximadamente la tercera parte del volumen de los poros, por lo que disminuye la cantidad de espacios vacíos en el suelo contaminado.

#### **7.3.5. Determinación del Contenido de Materia Orgánica (M.O.).**

Se cuantificó el contenido de materia orgánica, utilizando el método de Walkley y Black modificado (ver Anexo V). Esta técnica se basa en una combustión húmeda de la materia orgánica con una mezcla de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); valor que indica el grado de acumulación de materia orgánica en un horizonte y se utiliza para diferenciar los suelos orgánicos de los minerales [6].

De esta manera, el porcentaje de materia orgánica determinada para ambos suelos fue de un 2.68% en el SL y de un 18.46 % en SC, a pesar de que ambas muestras fueron tomadas del horizonte A del suelo Vertisol pélico caracterizado por alto contenido de material orgánica, lo cual se confirmó anteriormente con la medición de color por la tabla de Munsell.

Estos resultados nos demuestran como el HC produce un aumento de aproximadamente un 16 % del material orgánico generado antropogénicamente por la contaminación del suelo en estudio.

### **7.3.6. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).**

La técnica para determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC), se realiza percolando una solución de cloruro de calcio para intercambiar los cationes, ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$  y  $\text{K}^{+}$ ) los cuales se desplazan con extracciones sucesivas y se determinan por volumetría. El procedimiento para realizar estas determinaciones se muestra en el anexo VI.

De esta manera, la muestra de suelo sin contaminar presentó una CIC de 38.2 meq/kg de suelo, mientras que el suelo contaminado se determinó que tiene 15.68 meq/kg de suelo, esto nos indica que los HC en el suelo disminuyeron aproximadamente la mitad de su capacidad para intercambiar iones.

Por lo anterior, se observa que el HC presente en el suelo afecta la CIC debido a que disminuye la movilidad de los iones por varios factores, como: la aglomeración de partículas de menor tamaño (limo y arcilla), la formación de películas de HC adsorbidas en la superficie de las partículas de mayor tamaño (arena), y el incremento de partículas coloidales entre los espacios libres de suelo.

### **7.3.7. Determinación del Análisis Elemental.**

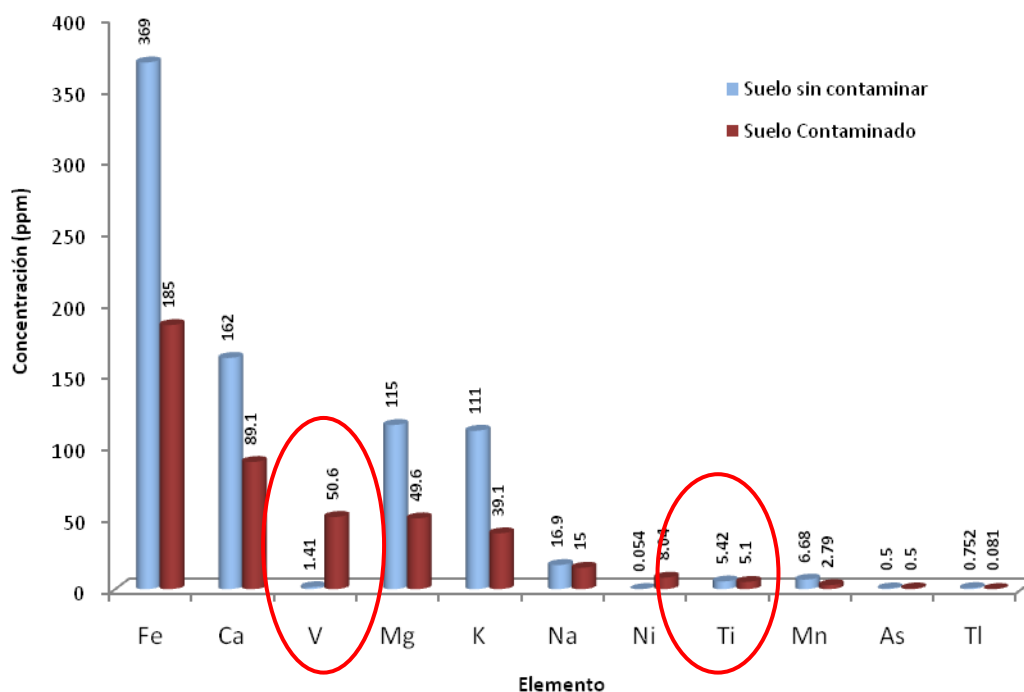
La determinación de metales se llevó a cabo mediante dos métodos: análisis elemental por medio de espectroscopía de plasma con acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma*) y espectroscopía de emisión dispersiva (EDX, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). El fundamento de dichas técnicas se muestra en los anexos VII y VIII, respectivamente.

Para realizar las pruebas por ICP, la preparación de la muestra se llevó a cabo agregando 50 mL de solución de  $\text{HNO}_3$  al 2% y se utilizó un horno de microondas CEM MarsX, para llevar a cabo la digestión. El equipo de ICP utilizado fue un marca Perkin Elmer, modelo Optima 3300 con una absorbancia de 193.69 nm. Los resultados

obtenidos de la determinación de metales (Fe, Ca, V, Mg, K, Na, Ni, Ti, Mn, As y Tl) se muestran en el siguiente gráfico (Figura 7.6).

En el gráfico de la figura 7.6 se observa una mayor concentración en la mayoría de los metales del SL que del SC, lo cual sugiere que el HC dificulta la disolución del suelo por tal motivo la cantidad de metales detectados en el SC es menor que en el SL.

En el caso del vanadio y el níquel, su concentración aumenta en el SC como se esperaba, ya que en suelos contaminados por productos derivados del petróleo es común encontrar estos metales, debido a los reactivos y catalizadores utilizados durante el proceso de refinación [8].

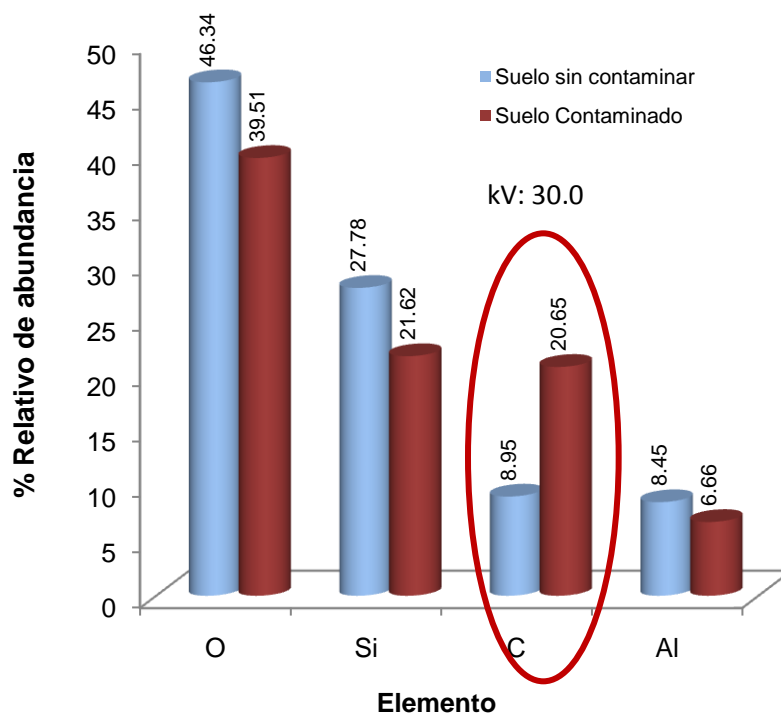


**Figura 7.6** Gráfico de barras comparativo de la cantidad de metales contenidos en suelo contaminado y sin contaminar por HC.

Para realizar el análisis por EDX la preparación de la muestra se llevó a cabo triturando aproximadamente 1g de suelo sobre un mortero de Ágata para elaborar pastillas comprimidas y obtener muestras más homogéneas del suelo limpio y contaminado. El

análisis de las muestras se llevó a cabo con un equipo marca PHILIPS XL 30S, en condiciones de bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 20 kV y 30kV.

En el siguiente gráfico (figura 7.7), se muestra un comparativo de los resultados obtenidos por medio de EDX, en donde se determinó de manera semi-cuantitativa el porcentaje relativo de abundancia química de diferentes elementos, los cuales no fueron determinados previamente por ICP.



**Figura 7.7** Gráfico de barras comparativo del análisis elemental realizado por EDX.

En el gráfico anterior (Figura 7.7), se observa que el porcentaje de abundancia relativa del O, Si, Al fue mayor en el SL, los cuales son elementos que se encuentran normalmente en el suelo ya que son parte de su estructura natural. Sin embargo, la concentración de cada elemento disminuye en el SC, esto como consecuencia de que la señal detectada en EDX se inhibe por la presencia de los HC, como sucedió en las pruebas de ICP. Por otro lado, el C aumentó su concentración en el SC lo que es atribuible a la presencia de los HC [13].

### **7.3.8. Determinación del Contenido de Hidrocarburo.**

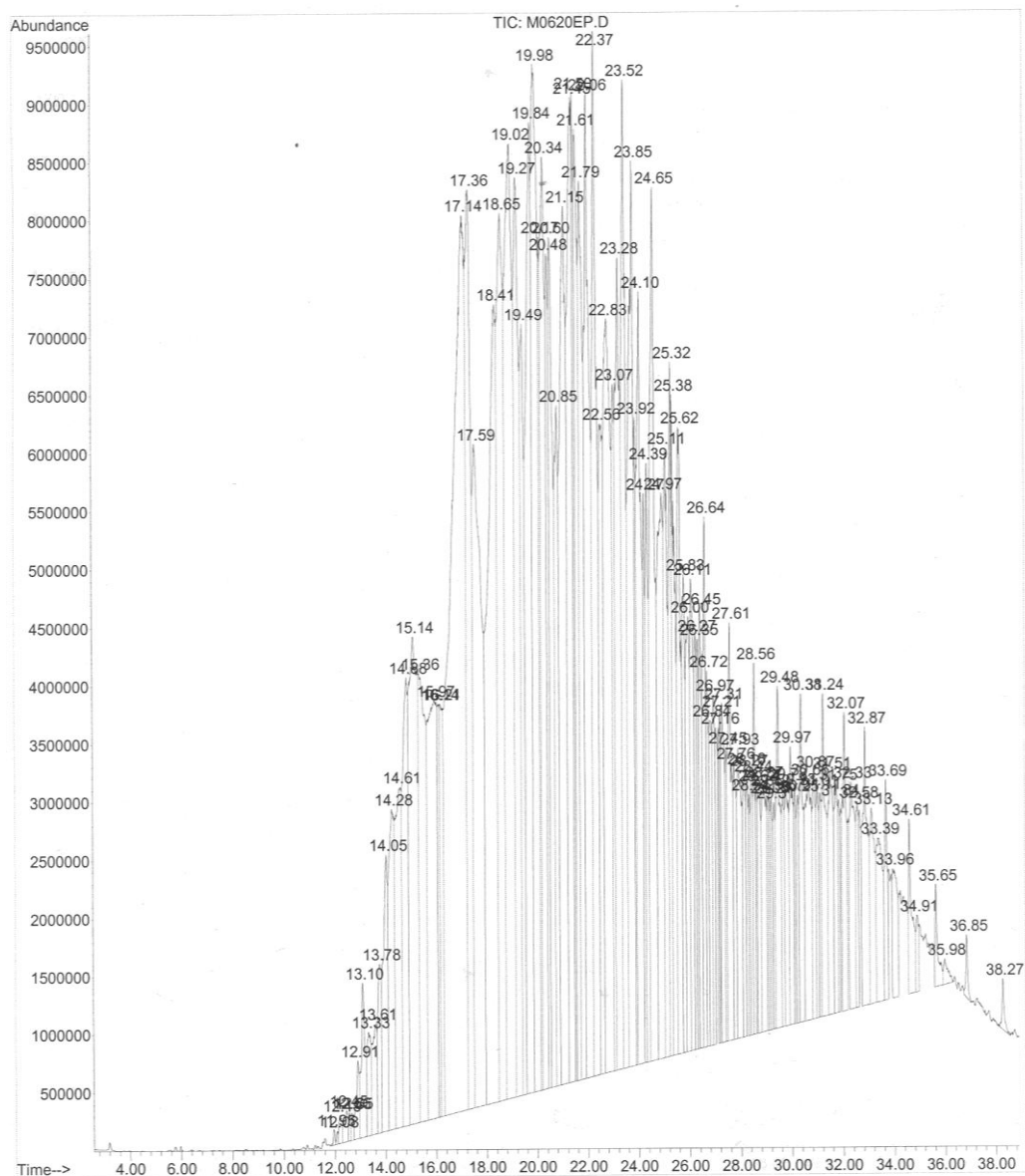
El seguimiento para determinar el contenido de grasas y aceites en el suelo contaminado y sin contaminar, se llevó a cabo mediante extracciones con el equipo Soxhlet empleando hexano grado reactivo ( $C_6H_{14}$ ), de acuerdo a la norma NMX-AA-005-SCFI-2000 (Anexo IX).

Una vez obtenidos los resultados, el SL mostró la presencia de 5,500 mg de grasas y aceite / Kg de suelo seco, en cambio el SC tenía 118,300 mg de grasas y aceites / Kg de suelo seco. Es importante mencionar que, la cantidad de grasas y aceites de SL se consideró como referencia del valor obtenido para el SC, con el fin de eliminar la contribución natural a este valor. Es así como el SC mostró **112,800 mg de grasas y aceites / kg de suelo base seca** debido a la presencia de HC en dicha zona industrial.

De esta manera, si se considera la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, la muestra de SC rebasó los límites máximos permisibles de HC en suelo de uso industrial de 6000 mg de hidrocarburos / kg de suelo.

### 7.3.9. Determinación de compuestos orgánicos.

La determinación de los compuestos orgánicos presentes en el SC, se realizó mediante un análisis semi-cuantitativo por Cromatografía de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas (CG-EM, ver anexo X), y analizando el extracto obtenido por Soxhlet de las grasas y aceites presentes en el SC (Figura 7.8 y Tabla 7.4).



**Figura 7.8.** Cromatograma de los HC presentes en la muestra de suelo contaminado.

**Tabla 7.4** HC detectados por CG-EM en el suelo contaminado.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Tiempo de retención (min)	Área (u.a./min)
Dotriacontano	452	38.27	0.32
Triacotano	422	33.69	0.27
Nonacosano	408	32.88	0.62
Heptacosano	380	31.24	0.59
Hexacosano	366	30.38	0.55
Pentacosano	352	29.48	0.63
Tetracosano	338	28.56	0.32
Tricosano	324	27.61	0.77
Docosano	310	26.64	0.68
Heneicosano	296	25.63	1.04
Eicosano	282	24.65	1.98
Nonadecano	268	32.07	0.5
Octadecano	254	27.21	0.21
Heptadecano	240	26.97	0.4
Dodecano	170	13.1	0.28
3-Metil-dibenzotiofieno	294	23.52	1.79
2,5-Dimetil-fenantreno	210	25.32	0.76
9-Metil-fenantreno	196	23.85	2.1
7-Etil-1,4-dimetil-azuleno	194	20.6	2.63
1,4,6-Trimetil-naftaleno	170	18.41	9.25
2,3,6-Trimetil-naftaleno	170	19.26	3.36
2,3,5-Trimetil-fenantreno	170	26.35	0.35
1,5- Dimetil-naftaleno	156	17.59	8.75
1,4-Dimetil-naftaleno	156	17.37	2.15
1-Piperidineacetonitrilo	153	25.83	0.63
1-Metil-naftaleno	142	15.41	1.86
2-Etenil-1,4-dimetil-benceno	128	12.19	0.04
Indano	124	11.96	0.01
1,3-Dimetil-benceno	112	13.33	0.19
Bencenamina	99	28.35	0.24

De acuerdo a lo anterior, se infiere que el suelo está contaminado tanto con HC de fracción ligera (pesos moleculares entre C<sub>5</sub> y C<sub>10</sub> con puntos de ebullición entre 60 °C y 170 °C, como el benceno y naftaleno), fracción media (pesos moleculares entre C<sub>10</sub> y C<sub>28</sub> con puntos de ebullición entre 170 °C y 430 °C, desde el decano hasta el octacosano), y de fracción pesada (pesos moleculares mayores a C<sub>18</sub> como el



dotriacontano e HAP), sobresaliendo en mayor abundancia química compuestos derivados del naftaleno, el cual es obtenido a partir de fracciones pesadas de petróleo durante el refinamiento.

## 7.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES.

De acuerdo a los resultados obtenidos durante el presente capítulo se llegó a las siguientes conclusiones:

Algunas características físicas y químicas originales del suelo se alteran al estar en contacto con HC, lo cual se hace evidente al hacer la comparación de los estudios realizados para una muestra de SL con la de SC provenientes de Salamanca, Gto.

Uno de los cambios fue la coloración de suelo, que mediante la clasificación de color de acuerdo con las tablas de Munsell, el suelo contaminado presenta un color negro, indicio de que el suelo ha sido sometido a actividades relacionadas con procesos de combustión o de que existe la presencia de compuestos orgánicos como en este caso HC, lo que se comprobó al realizar el análisis de la cantidad de materia orgánica, ya que el SC mostró un porcentaje mayor que el SL, lo cual explica su coloración oscura. Así mismo, al medir el pH del suelo, el SC era más ácido que el SL debido al aumento del carbono orgánico y/o a la posible formación de ácidos orgánicos.

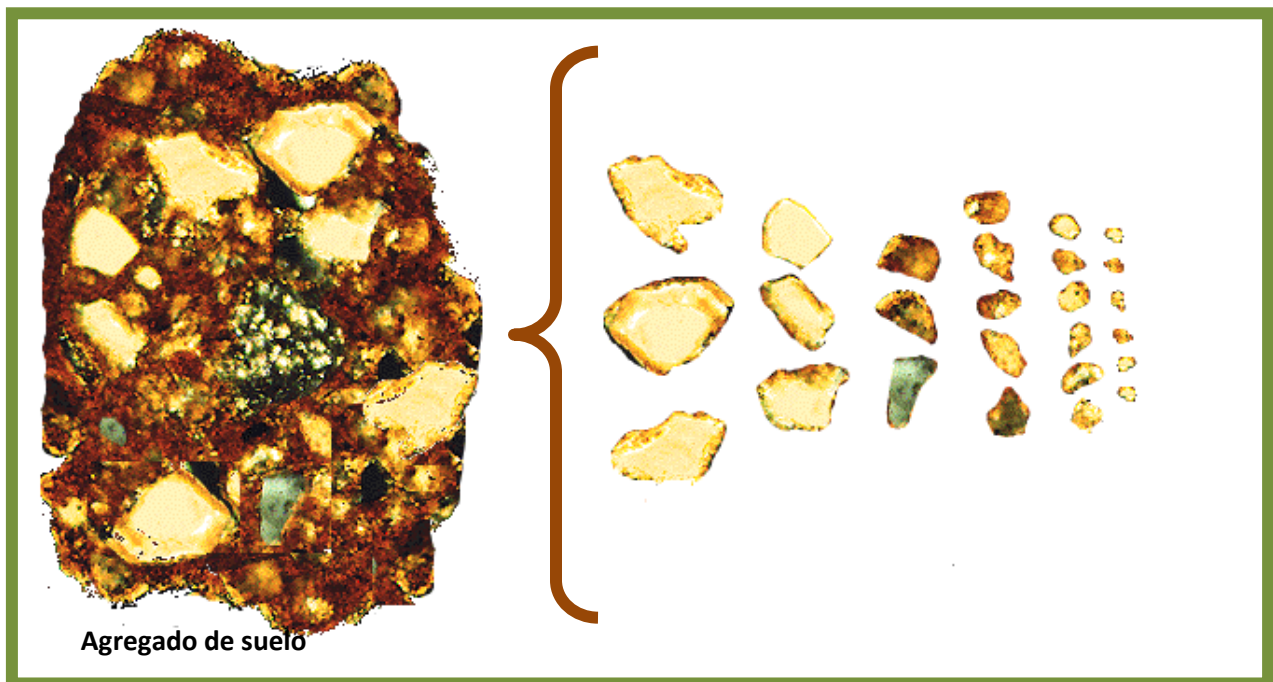
Por otra parte de acuerdo con los resultados de CIC, se observó que la capa superficial de hidrocarburos que se forma sobre las partículas coloidales afecta la movilidad de los iones provocando una disminución en su capacidad de intercambio iónico.

Esta capa superficial de HC induce a una aglomeración de las partículas, ocasionando la formación de partículas de mayor volumen, lo cual modifica su textura original así como la porosidad y la densidad del suelo, ya que el porcentaje de poros disminuye, debido a que el HC ocupa un cierto porcentaje de espacios vacíos que originalmente existían en el suelo. Este efecto ocasiona que la densidad de un suelo contaminado por hidrocarburo sea menor a la de un suelo sin contaminar, debido a que los compuestos orgánicos ocupan un mayor volumen pero tienen menor masa que la de los minerales del suelo.

Por último se observó que la concentración de metales como Ti, Ni y V es mayor en el suelo afectado, lo cual se debe a que estos elementos se encuentran en los productos refinados del petróleo.

De igual manera la cantidad de C aumenta en el suelo contaminado indicando la presencia de los hidrocarburos en el suelo.

**8 CAPÍTULO DE CARACTERIZACIÓN DE ALGUNOS PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL SUELO LIMPIO Y CONTAMINADO CON HIDROCARBURO POR FRACCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS**



## 8.1 INTRODUCCIÓN.

Los fenómenos de sorción constituyen uno de los procesos en los que mayormente participan los contaminantes orgánicos en suelos, si se conocen las interacciones de estos componentes orgánicos con el suelo sería posible predecir el comportamiento del contaminante en el medio en que se encuentre.

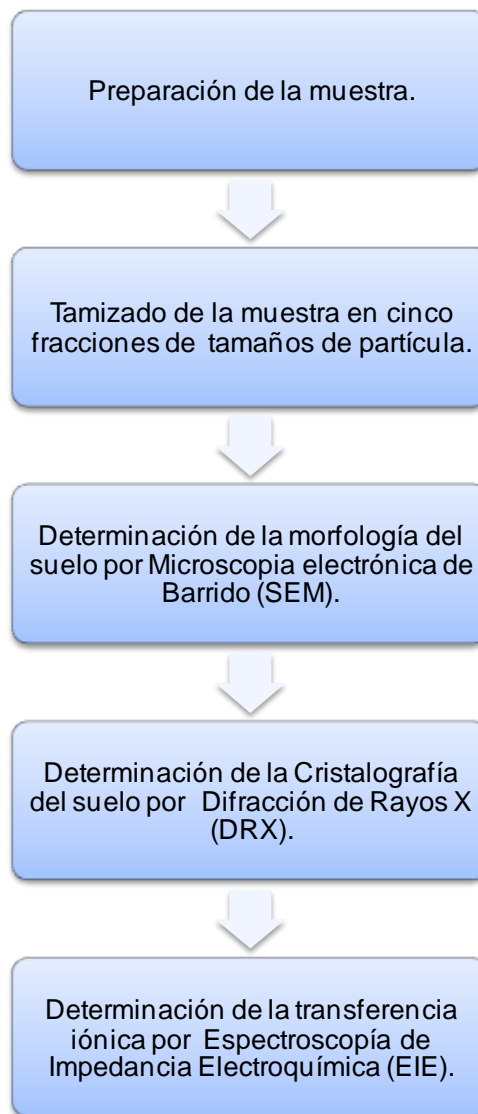
Es importante destacar que, la sorción de los hidrocarburos en el suelo se da principalmente en las superficies de las arcillas, en los óxidos metálicos, así como en la materia orgánica.

Lo anterior nos indica que un suelo mayormente arcilloso tiene mayor capacidad de adsorción de los hidrocarburos que en el caso de un suelo que en su mayoría sean arenas, lo cual se debe a que las partículas de arcilla tienen un área superficial mayor a las partículas de arena, esto nos indica que el hidrocarburo afecta el suelo de manera distinta dependiendo de su textura.

Por esta razón, durante el desarrollo de este capítulo se evalúan las características físicas, químicas y electroquímicas del suelo limpio y contaminado con hidrocarburo por fracciones de tamaño de partícula, con el fin de evaluar el efecto del contaminante en cada fracción del suelo.

## 8.2 METODOLOGÍA.

En el siguiente diagrama se muestra la metodología experimental desarrollada durante este capítulo.



**Figura 8.1** Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo la caracterización de suelos por fracciones de tamaño de partícula.

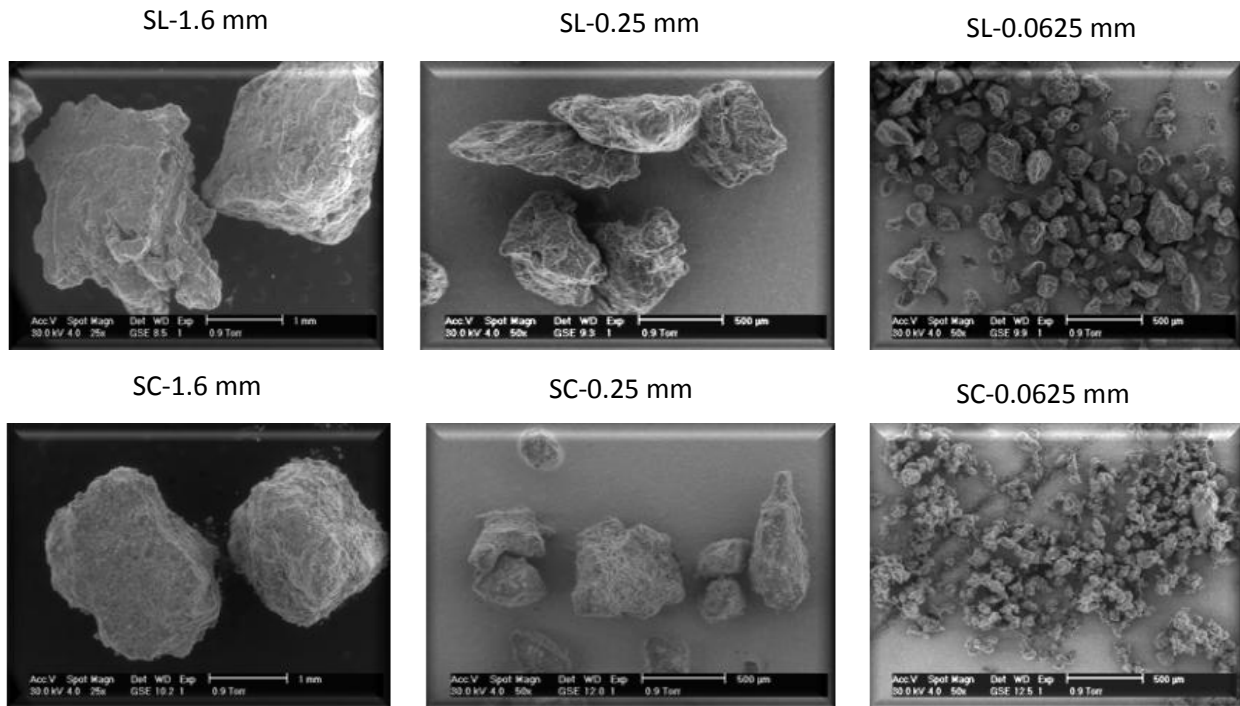
### **8.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

Con el fin de entender mejor la influencia del hidrocarburo en la matriz de suelo, se hicieron algunos estudios de morfología y cristalografía por fracciones de tamaños de partícula, eligiendo tres: 1.60, 0.25 y 0.0625 mm. Mientras que para el estudio de la transferencia iónica se emplearon las fracciones de 1, 0.6 y 0.25mm debido a los requerimientos de los equipos para realizar las mediciones.

#### **8.3.1. *Determinación de la Morfología del Suelo.***

El estudio de morfología se llevó a cabo mediante imágenes obtenidas mediante SEM. Durante la experimentación se obtuvieron imágenes a 25x, 50x 500x y 3500x, para identificar la morfología, porosidad, formas y relieve de la muestra (Anexo XI).

Una vez obtenidas las micrografías de los diferentes tamaños de partícula (Figura 8.2), se observó que, la contribución del hidrocarburo se hace más notoria en las fotografías correspondientes al tamaño de partícula de 0.0625 mm, en donde se denotó como el hidrocarburo aglomeró a las partículas de suelo, lo que sugiere que el hidrocarburo queda absorbido preferentemente en la partículas de menor tamaño, modificando la morfología y relieve del suelo al disminuir el efecto de los picos y bordes de las partículas comparándolas con las de mayor tamaño.



**Figura 8.2** Micrografías tomadas a 25x con diferentes tamaños de partícula para suelo sin contaminar (SL) y contaminado (SC).

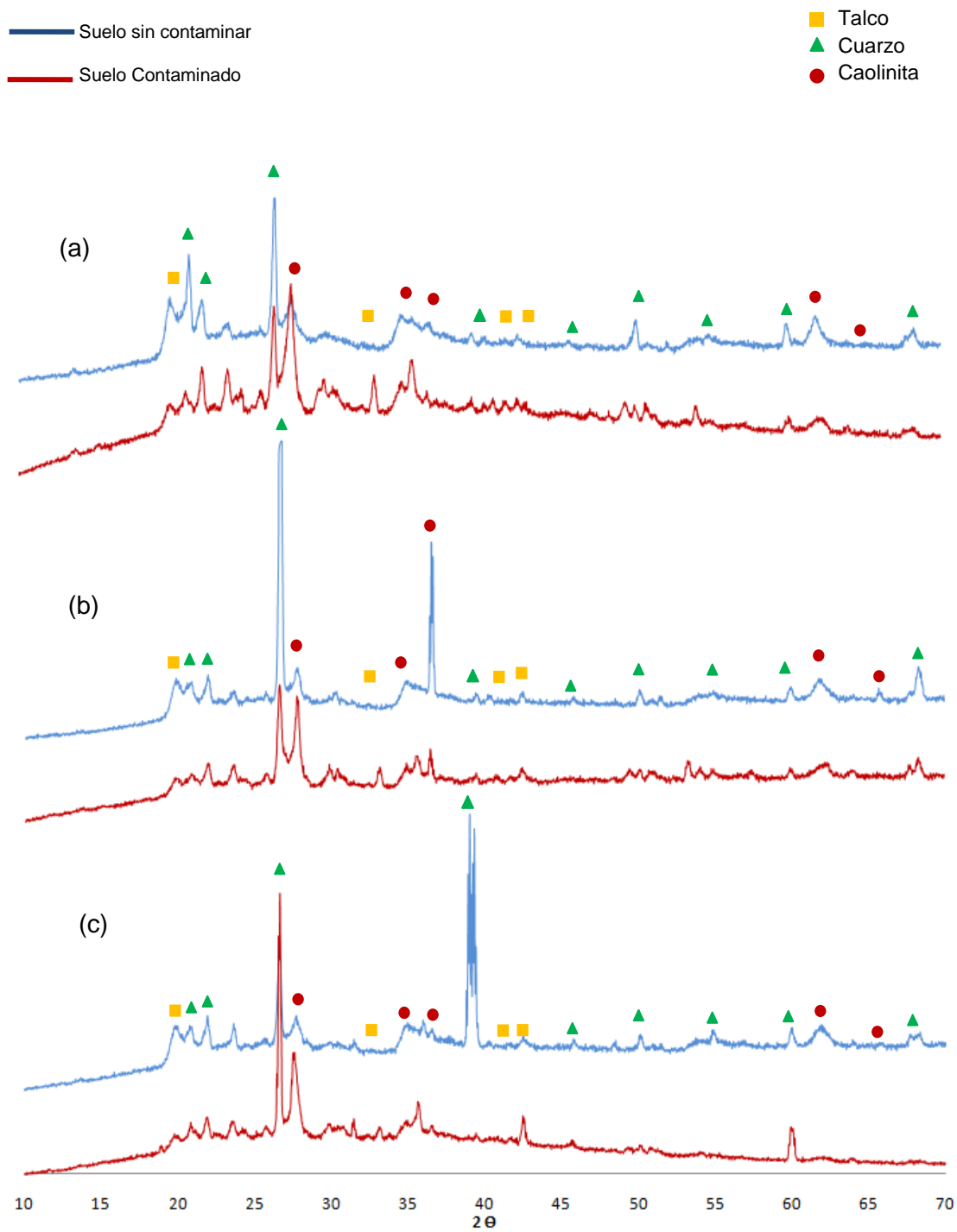
### 8.3.2. Determinación de las Estructuras Cristalográficas.

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica que permite la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en la muestra de suelo (ver Anexo XII). Los difractogramas fueron obtenidos con un equipo SIEMENS D-5000, y el análisis se llevó a cabo a los diferentes tamaños de partícula para SL y SC.

En la figura 8.3, se muestran los difractogramas obtenidos al analizar las muestras de suelo contaminado y sin contaminar para los diferentes tamaños de partícula de 1.6 mm, 0.25 mm y 0.0625 mm.

Como se observa en los distintos difractogramas, no se obtuvieron cambios significativos entre el suelo limpio y contaminado como se esperaba. Por lo que se considera que el HC no afecta la estructura cristalográfica del SC, ya que simplemente queda adsorbido en la superficie de los minerales encontrados.

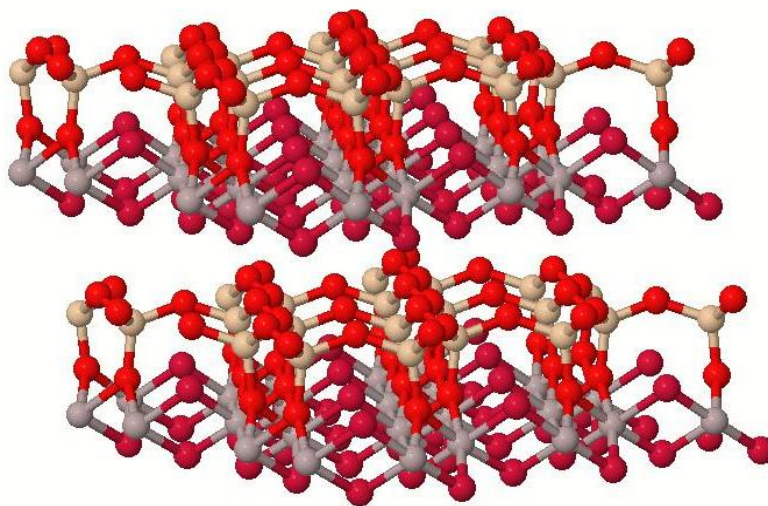




**Figura 8.3** Difractogramas de SL y SC por tamaño de partícula: 1.6 mm (a), 0.25 mm (b) y 0.0625 mm (c).

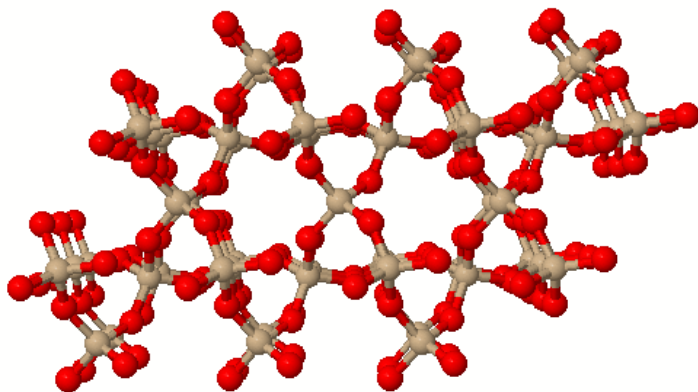
A pesar de lo antes mencionado, las estructuras que se identificaron en las arenas corresponden sobre todo a silicatos a base de  $\text{SiO}_2$ , los cuales, al igual que los óxidos son los componentes mayoritarios en este tipo de mineralogía. De ahí, que se detectaron en los diversos difractogramas la presencia de filosilicatos (Figura 8.3), cuya fórmula general es  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  y forman láminas continuas de tetraedros, por lo que también se les conoce como silicatos laminares.

La señal encontrada de filosilicatos se le atribuye a la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) figura 8.4) y en menor cantidad al talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ); también se detectó cuarzo cuya fórmula general es  $(\text{SiO}_2)_n$ . Estos compuestos con estructura cristalográfica definida se encuentran clasificados como tectosilicatos y forman parte de las fracciones arcillosas, pero sobre todo están presentes en el limo y arenas en forma de partículas más gruesas.



**Figura 8.4** Estructura cristalina de la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

Estos minerales son abundantes en los suelos [1], y como se puede observar en los difractogramas anteriores, el cuarzo (Figura 8.5), es un compuesto que se encuentra en mayor proporción en todas las muestras analizadas, seguido por la caolinita. Estructuras que por su naturaleza no son afectadas por el HC presente en el SC.

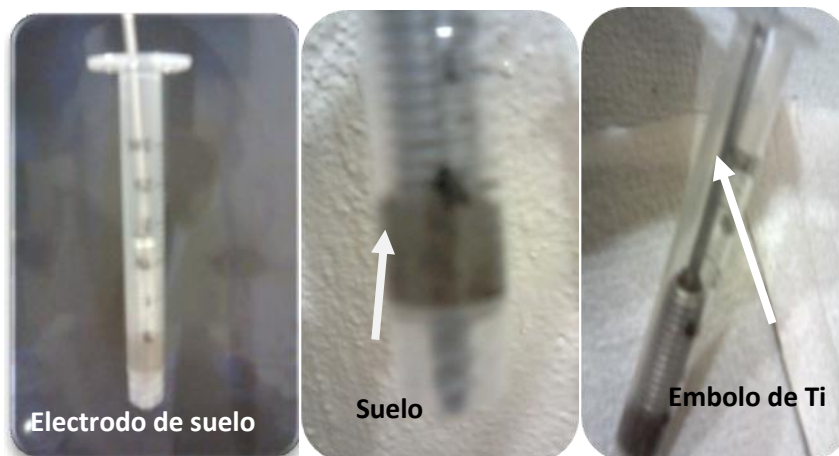


**Figura 8.5** Estructura cristalina del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>.

### **8.3.3. Determinación de la Transferencia Iónica.**

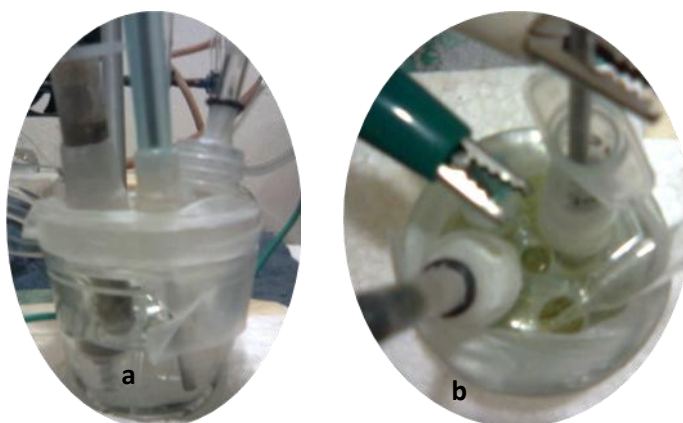
Para estudiar la transferencia iónica en el SL y SC, se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE, Anexo XIII) como un método más para caracterizar el suelo originario de Salamanca, Guanajuato. Es importante mencionar, que para el desarrollo de esta técnica las condiciones de operación se fueron modificando con el objetivo de encontrar los mejores parámetros y adecuada disposición de los instrumentos utilizados para llevar a cabo las mediciones.

La primera forma de manipular la muestra fue elaborando electrodos de trabajo con suelo, para lo cual, la muestra de SL y SC se separó por medio de tamices en las diferentes fracciones de tamaños de partícula. De cada una de las fracciones se tomó 0.5 g de suelo, a los cuales se les agregó nafión poco a poco, y posteriormente se mezclaron en un mortero de Ágata hasta formar una pasta para poder manipular el suelo. Esta pasta se colocó en una jeringa de 3mL y se comprimió con un émbolo de alambre de Ti (Figura 8.6) hasta que el suelo quedara expuesto a la solución del lado opuesto al émbolo.



**Figura 8.6** Electrodo con suelo (visto de diferentes ángulos) fabricado para caracterizar el suelo por medio de EIE.

Para estas pruebas se empleó una celda de vidrio con un volumen de 10mL de KCl 3M, teniendo como electrodo auxiliar un alambre de platino y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl. Además, para establecer las mejores condiciones de estabilidad y linealidad durante las pruebas de impedancia, se hizo la comparación de emplear o no  $K_3Fe(CN)_6$  /  $K_4Fe(CN)_6$  1mM como molécula sonda (Figura 8.7).



**Figura 8.7** Celda de vidrio de tres electrodos: (a) sin molécula sonda y (b) con molécula sonda.

Inicialmente, los experimentos realizados se llevaron a cabo únicamente para el suelo sin contaminar, con el fin de establecer la forma adecuada de trabajar en un medio menos complejo sin presencia de hidrocarburos. De esta manera, las pruebas se llevaron a cabo con el suelo a un tamaño de partícula de 0.25 mm, realizándose 4

repeticiones para cada prueba verificando la reproducibilidad y estabilidad de los experimentos.

Las cuatro condiciones evaluadas para su aplicación se encuentran señaladas a continuación en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1** Condiciones que se utilizaron para realizar las diferentes pruebas de impedancia.

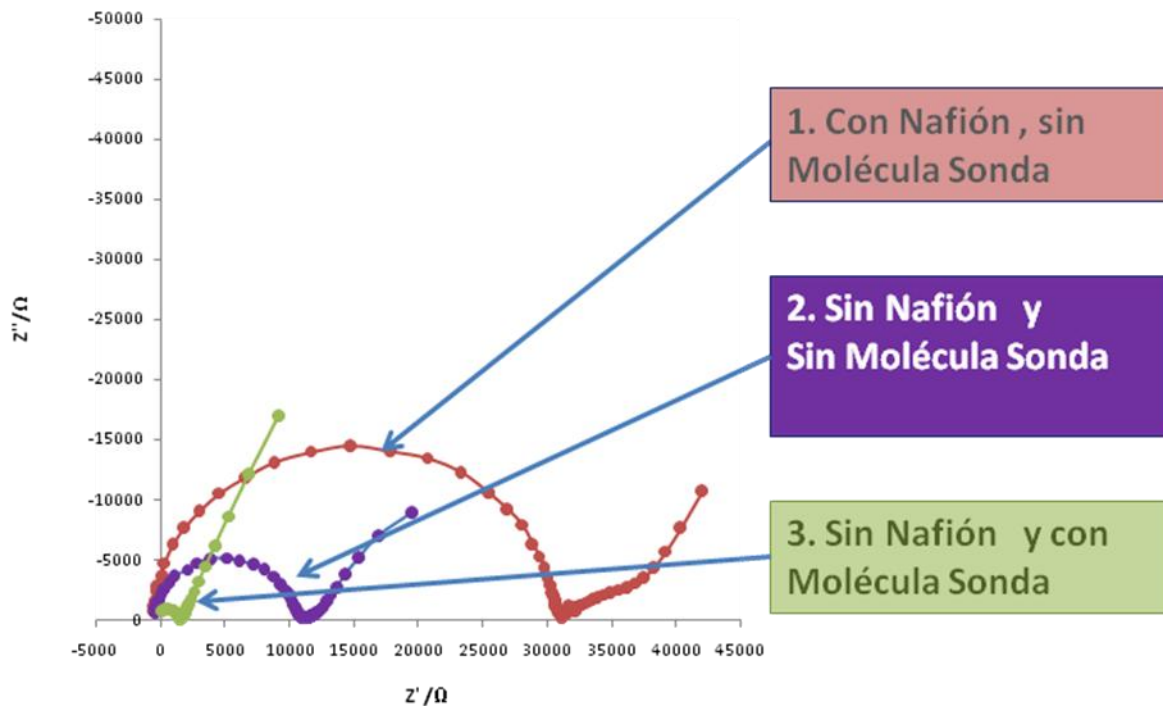
CONDICIÓN	1	2	3	4
<b>Nafión.</b>	X			X
<b>Sin Nafión.</b>		X	X	
<b>Molécula Sonda.</b>			X	X
<b>Sin Molécula Sonda.</b>	X	X		

Suelo en el electrodo.

Electrolito en la celda.

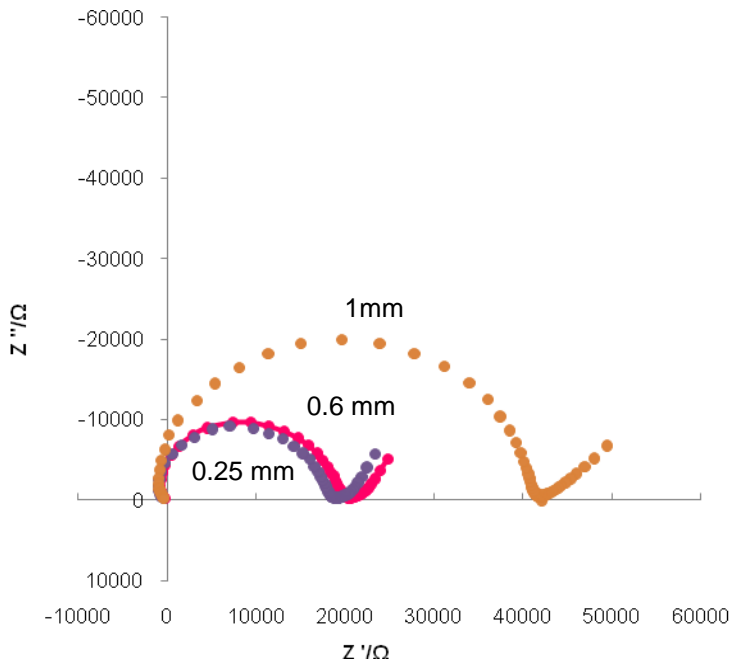
Los experimentos se efectuaron con un Potenciostato-Galvanostato, IM6 BAS-ZAHNER. Las mediciones se realizaron en un rango de frecuencias de 5 mHz a 5 MHz, para lo cual se aplicó una amplitud de entrada de 10 mV y se realizaron 10 mediciones por década logarítmica.

Al llevar a cabo los experimentos se observó una señal de impedancia que describe el sistema, sin embargo, al efectuar las pruebas con las primeras tres condiciones, no existía reproducibilidad y estabilidad en los resultados. En la figura 8.8, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos de los experimentos anteriores, en donde se observa un semicírculo con una parte difusiva en altas frecuencias, lo cual sugeriría que se trataba de un sistema RRC en paralelo con una parte difusiva, sin embargo, no se logró hacer un estudio con mayor profundidad debido a la poca reproducibilidad de los resultados.

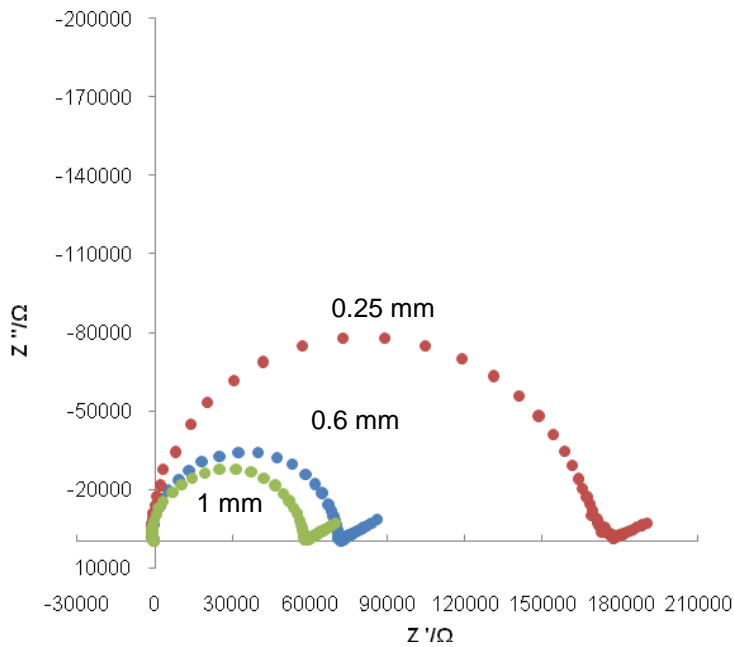


**Figura 8.8** Diagramas de Nyquist obtenidos con tres diferentes condiciones de operación.

Al llevar a cabo las pruebas con la condición 4, es decir, con nafión en el suelo como aglomerante y utilizando molécula sonda en la solución, se observó que los resultados obtenidos tenían un comportamiento más estable y reproducible, por lo cual se decidió trabajar con dicha condición para caracterizar el SL y el SC. En las figura 8.9 y 8.10 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos de estos últimos experimentos para tres diferentes tamaño de partícula: 0.25 mm, 0.6 mm y 1 mm.



**Figura 8.9** Diagramas de Nyquist obtenidos con suelo sin contaminar para las diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio.



**Figura 8.10** Diagramas de Nyquist obtenidos con suelo contaminado para las diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio.

Con base a los gráficos anteriores se pueden observar las diferencias en el tamaño del semicírculo, lo cual indica que existen diferencias en la facilidad para transferir carga, o en este caso iones. Esta resistencia se atribuye a la transferencia de iones ( $R_i$ ), la cual corresponde al diámetro del semicírculo.

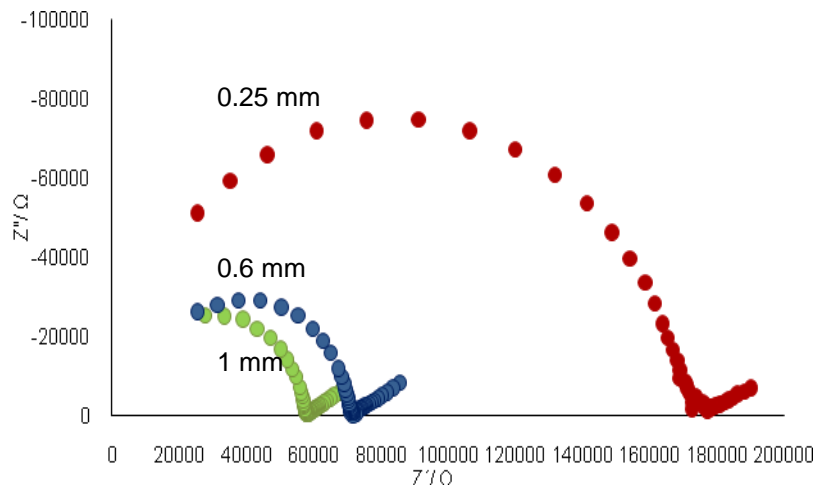
Además, en estos gráficos se ve reflejada la contribución del hidrocarburo, ya que en el suelo contaminado el diámetro del semicírculo es aproximadamente un orden de magnitud mayor que en el suelo sin contaminar. Este comportamiento es debido a la película superficial que forma el HC sobre las partículas de suelo, y a la ocupación de los poros del suelo por los HC, lo que inhibe el paso de los iones del suelo a la solución aumentando así la  $R_i$ .

De igual manera se puede observar cómo es que el tamaño de partícula tiene una relación directa con la  $R_i$ , ya que en el suelo sin contaminar conforme aumentaba el tamaño de partícula la resistencia también aumentaba, sucediendo lo contrario en el suelo contaminado, conforme se aumentaba el tamaño de partícula disminuía la resistencia a la transferencia iónica (Figura 8.9 y 8.10 respectivamente).

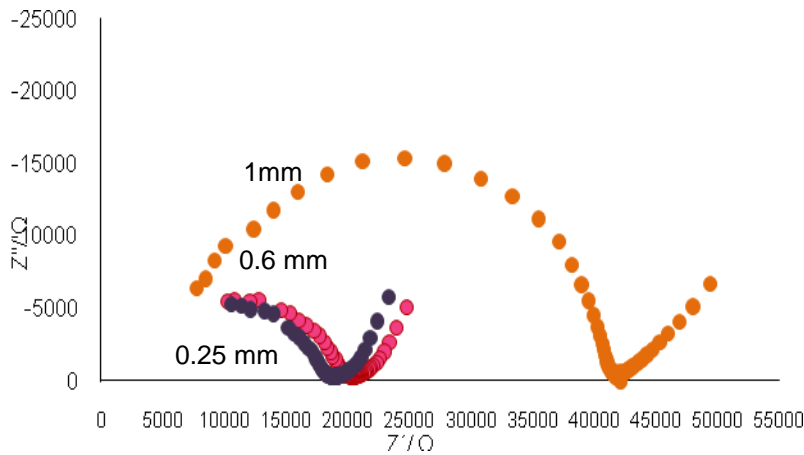
Otro parámetro que se observó mediante los diagramas de Nyquist fue el valor de la Resistencia en la solución ( $R_s$ ), la cual se encontraba en donde iniciaba el semicírculo en la zona de altas frecuencias. Sin embargo, este parámetro tenía un valor negativo consecuencia de la impedancia del equipo, por lo cual este valor se corrigió. Para poder restarle la contribución del equipo a los resultados obtenidos, la impedancia del equipo fue corregida con un capacitor de  $10\text{ k}\Omega$  (Ver anexo XIV). En las figuras 8.11 y 8.12, se muestran los diagramas de Nyquist ya corregidos sin la contribución de la impedancia del equipo.

t





**Figura 8.11** Diagramas de Nyquist corregidos, para el suelo contaminado para diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio.

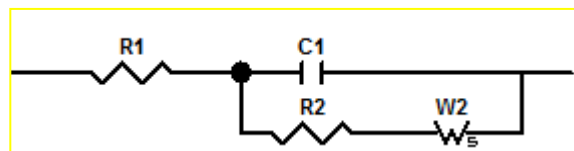


**Figura 8.12** Diagramas de Nyquist corregidos, para el suelo sin contaminar para diferentes fracciones de tamaño de partícula en estudio.

Una vez corregidos los diagramas, se llevó a cabo la simulación de los espectros ajustándolos a circuitos equivalentes que nos describían los fenómenos que estaban ocurriendo en la interfase del electrodo con el medio.

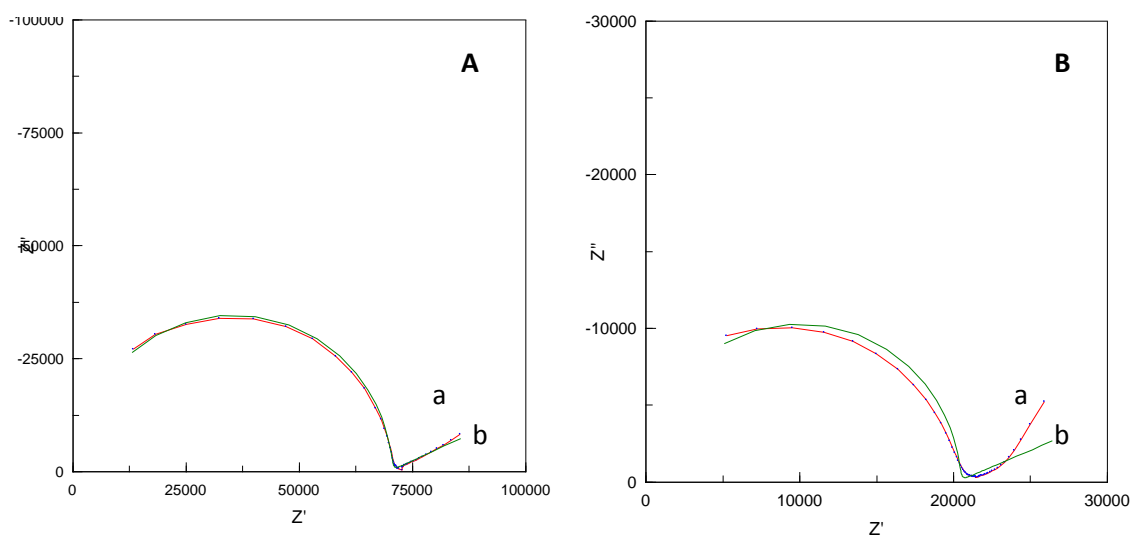
La simulación se llevó a cabo mediante el programa de simulación de espectros de impedancia Z-plot, y se utilizó como referencia el diagrama de Nyquist obtenido de las mediciones con un tamaño de partícula de 0.6mm perteneciente a la arena gruesa. Para lo cual, se propusieron diferentes modelos que ajustaron al espectro, por lo que

se inició con el Circuito de Randles, en donde el elemento de Warburg utilizado fue el de Capa Finita ( $W_s$ ), utilizado cuando se tienen electrodos planos (Figura 8.13) [31, 32, 33].



**Figura 8.13** Circuito de Randles con el elemento de Warburg de capa finita.

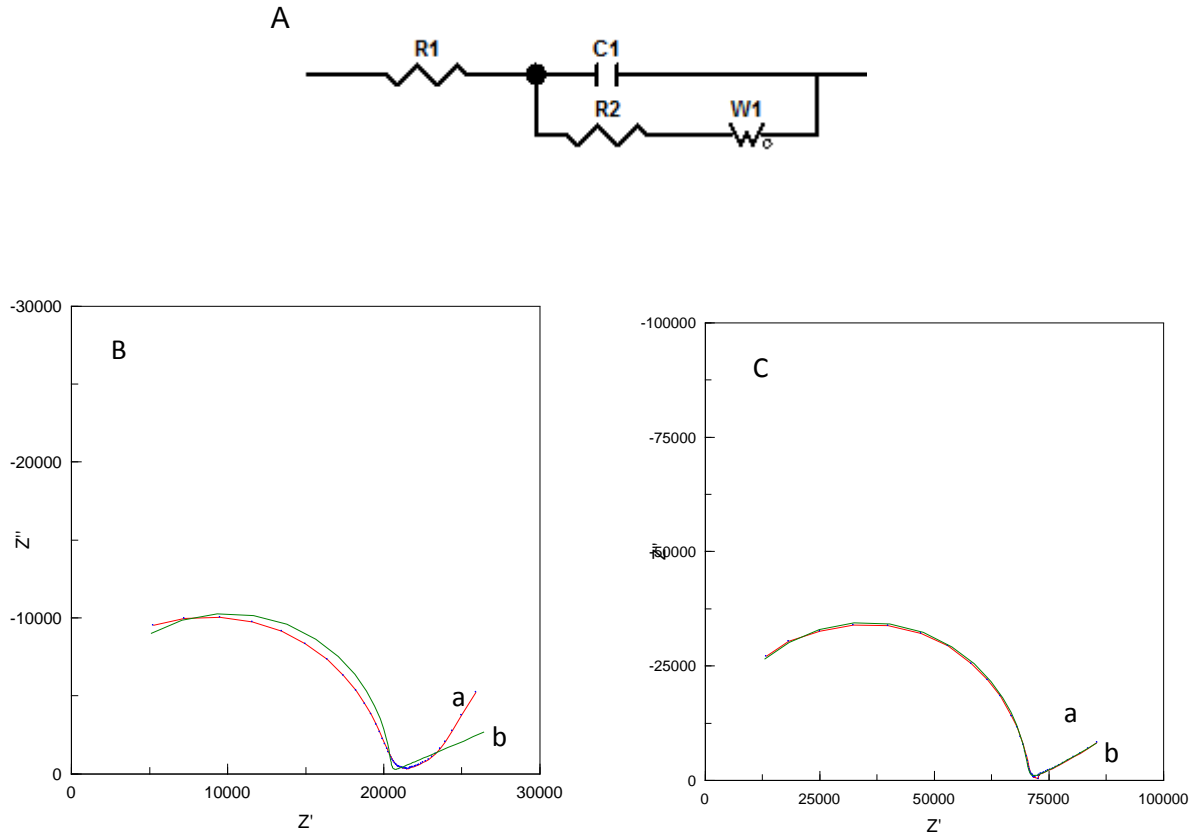
De esta manera, el ajuste del modelo de Randles resultó bueno para el SC, sin embargo, para el SL el modelo no se adecuaba completamente al diagrama (Figura 8.14.) Por tal motivo, el circuito de Randles fue modificado para encontrar el modelo que mejor ajustara al diagrama obtenido experimentalmente.



**Figura 8.14** los diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y Ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b), para el SC (A) y SL (B).

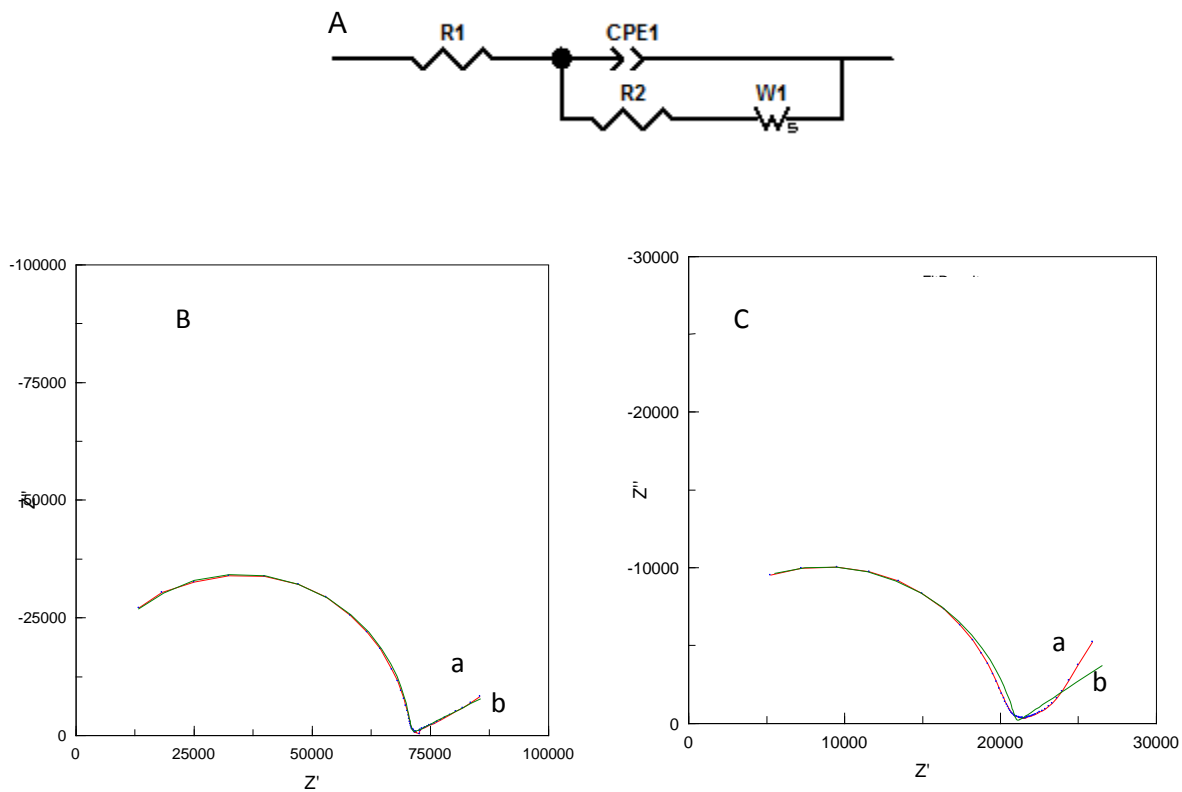
Posteriormente se modificaron algunos elementos eléctricos para mejorar el ajuste al espectro experimental, por lo cual la primera modificación que se le hizo al circuito de Randles fue cambiar el elemento de Warburg por un elemento de Warburg de capa finita para electrodos porosos ( $W_0$ ). En la figura 8.15 se muestran el circuito con la

correspondiente modificación y los gráficos de Nyquist de SL y SC, con su ajuste respectivo.



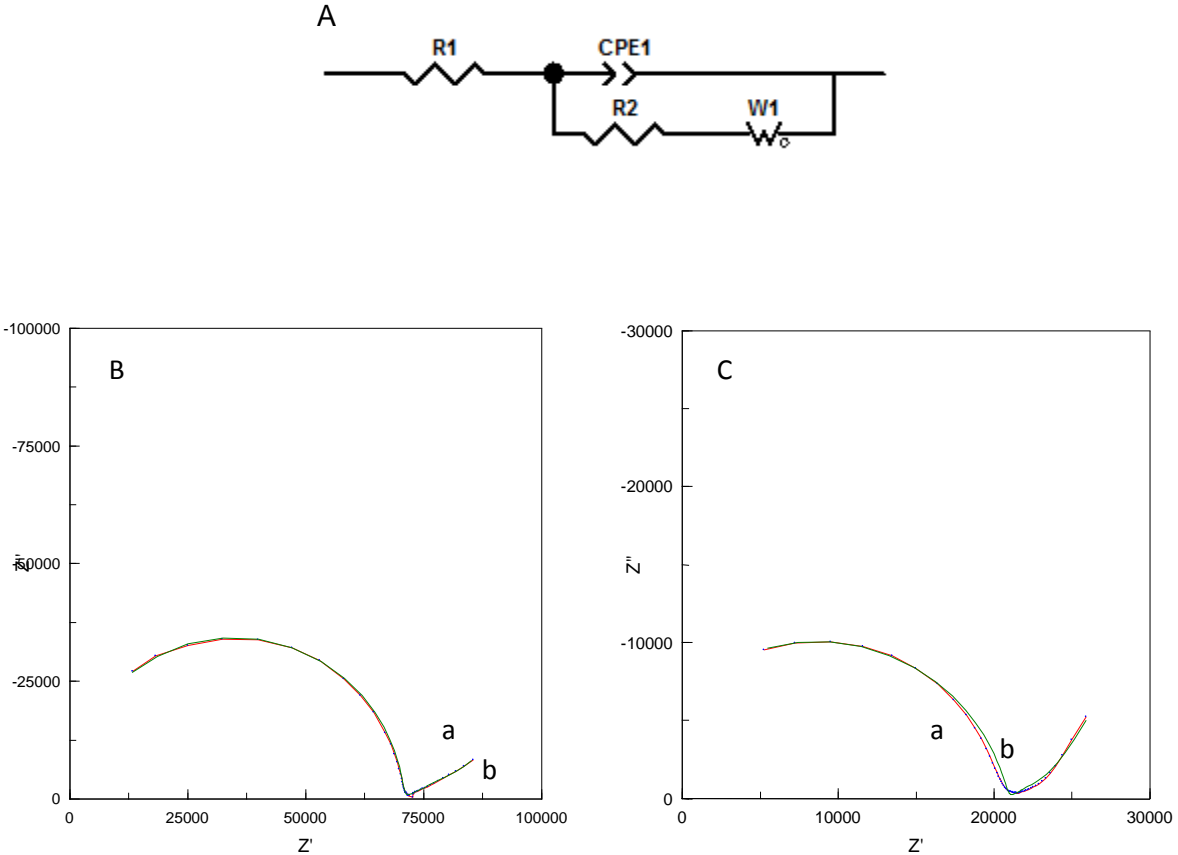
**Figura 8.15** Circuito de Randles modificado con el elemento de Warburg de capa finita para electrodos porosos ( $W_0$ ) (A) y diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b) para el SC (B) y SL (C).

Como se observa en la figura anterior, al ajustar los espectros con el circuito propuesto se obtuvo un mejor resultado para el SL pero no para el SC. De ahí que se modificó nuevamente el circuito sustituyendo el capacitor por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés *Constant Phase Element*), el cual es un elemento que se utiliza cuando se trata de electrodos con superficies porosas y un elemento de Warburg para electrodos planos ( $W_s$ ) (Figura 8.16).



**Figura 8.16** Circuito de Randles modificado con la capacitancia de fase constante (CPE1) y un elemento de Warburg para electrodos planos ( $W_s$ ) (A) y Diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a) y ajuste de acuerdo al circuito propuesto (b) para electrodos planos., para el SC(B) y SL (C).

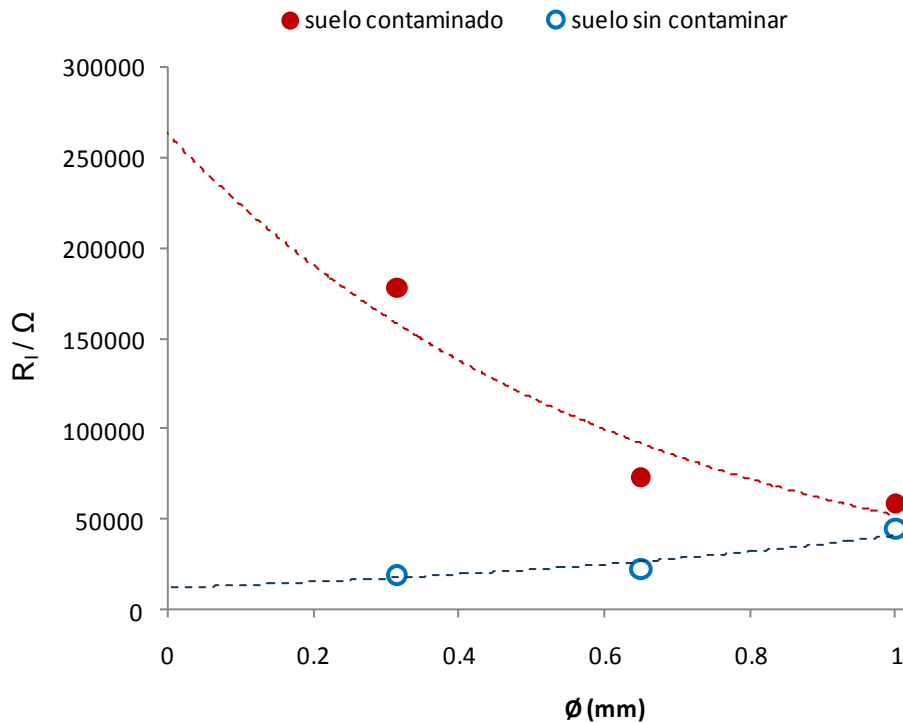
En los gráficos de la figura 8.16, se puede observar como es que el semicírculo ajusta bien para ambos diagramas, lo cual nos indicó que el elemento de fase constante era adecuado para la representación del sistema mediante elementos eléctricos. Sin embargo, el elemento difusional no se ajustó adecuadamente a ambos sistemas, por lo cual se optó por cambiarlo a un elemento de  $W_o$ , el cual describe la parte de difusión al utilizar electrodos con superficies porosas [31]. En la figura 8.17, se muestra el circuito con el CPE y el elemento de  $W_o$  así como, el ajuste a los diagramas de Nyquist experimentales.



**Figura 8.17** Circuito de Randles modificado con la capacitancia de fase constante (CPE1) y el elemento de Warburg de capa finita para electrodos porosos ( $W_0$ ) (A), y Diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente (a), así como el ajuste para el circuito propuesto (b) para el SC (B) y SL (C).

Como se puede observar en los gráficos este modelo es el que mejor ajustó a los diagramas experimentales, por lo cual, es el que se utilizó para ajustar todos los diagramas de Nyquist para el SL y SC con los diferentes tamaños de partícula.

De esta manera, con base a los resultados ajustados se obtuvo el valor de la resistencia a la transferencia iónica para todos los tamaños de partícula, para el SL y SC. En la figura 8.18 se muestra una comparación de la variación de la  $R_1$  con respecto al tamaño de partícula para el suelo contaminado y sin contaminar.



**Figura 8.18** Relación del tamaño de partícula con respecto a la  $R_i$  y la presencia de HC.

Como se observa en la figura anterior, los valores de la  $R_i$  aumentaron conforme se disminuyó el tamaño de partícula en el SC, siguiendo una tendencia exponencial decreciente, lo cual se atribuye a la aglomeración de las partículas por la presencia del HC. Un comportamiento opuesto ocurrió con el SL en donde se observa una tendencia exponencial creciente conforme se aumentó el tamaño de partícula, ya que al no existir la presencia del HC la transferencia iónica se llevó a cabo con menor dificultad, lo cual favoreció a esta transferencia las partículas de menor tamaño por la gran área superficial que estas aportan.

Por lo tanto, los resultados demuestran como la transferencia iónica en el suelo se ve afectada por la presencia del contaminante haciendo que la  $R_i$  sea mayor, del mismo modo se observó que dicha resistencia varía según el tamaño de partícula con el que se esté trabajando.

#### 8.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES.

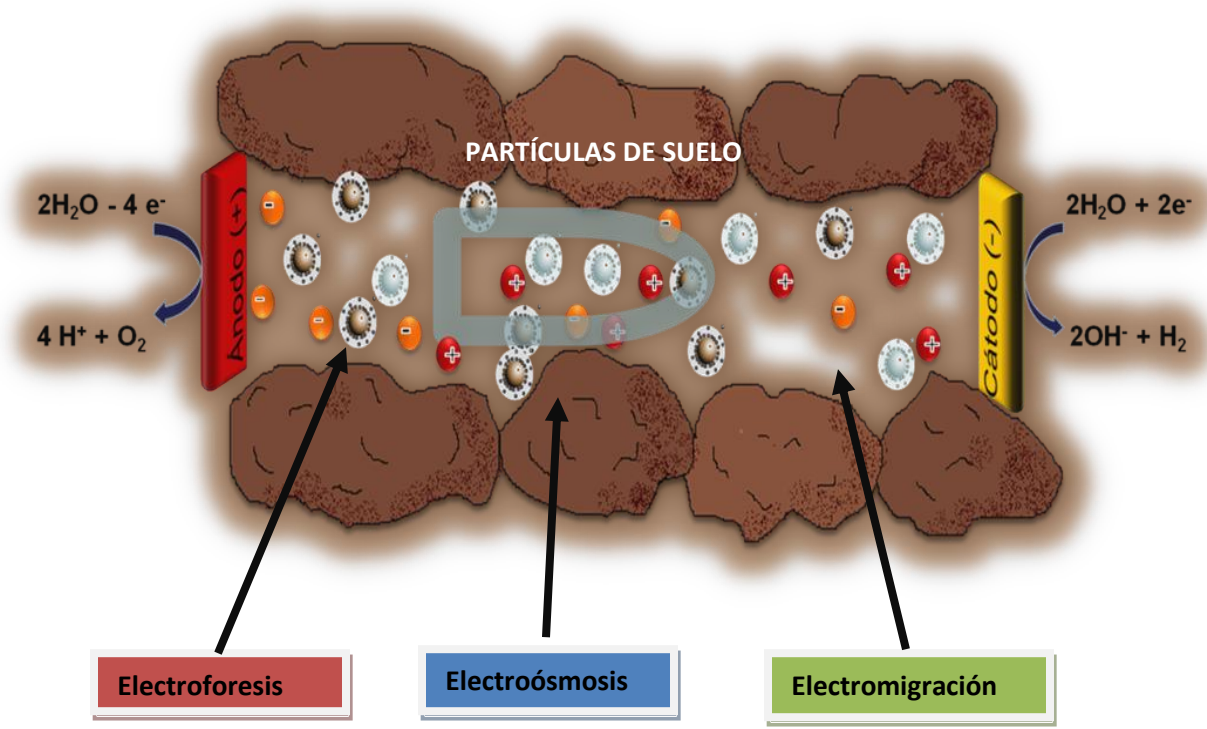
De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que el hidrocarburo se deposita o se adsorbe preferentemente en suelos con tamaños de partículas de suelo de menor tamaño debido a que tiene una mayor área superficial expuesta al contaminante, esta acumulación de HC aglomera a las mismas, modificando así su morfología y relieve ya que disminuye el efecto de picos y bordes de las partículas, lo cual se observa en las imágenes tomadas mediante SEM en la figura 8.2.

En cuanto a la estructura cristalina del suelo, se observó que esta no se ve afectada por la presencia del hidrocarburo lo cual nos indica que los minerales encontrados en el suelo (caolinita, cuarzo y talco) no interactúan con el hidrocarburo adsorbido sobre este. De la misma manera, el tamaño de partícula no influye en la estructura cristalina de la matriz de suelo, ya que de acuerdo a los difractogramas mostrados en la figura 8.3 las diversas fracciones de suelo presentan los mismos minerales sin importar el tamaño de partícula debido a que son arenas.

Asimismo, la técnica de EIE nos mostró como el HC afecta en la capacidad de transferir iones del suelo al medio, siendo mayor la  $R_i$  en el suelo con hidrocarburo. Por otra parte mediante esta técnica también se puede ver la relación directa del tamaño de partícula con la  $R_i$  y la presencia del contaminante, ya que se observó que en el suelo contaminado la transferencia iónica disminuye con el aumento del tamaño de partícula debido al aglomeramiento de las partículas y a la capa superficial de hidrocarburo que disminuye o inhibe esta transferencia, ocurriendo lo contrario para el suelo sin contaminar ya que conforme aumenta el tamaño de partícula de suelo la  $R_i$  incrementa, favoreciendo la transferencia iónica en las partículas de menor tamaño debido a la gran área superficial que ofrecen.

Finalmente, se identificó que la mejor manera de representar lo que ocurre en el sistema descrito anteriormente mediante circuitos equivalente con un circuito de Randles pero sustituyendo el capacitor por un CPE y el elemento de Warburg por un elemento de tipo  $W_o$ , los cuales son utilizados para modelar fenómenos sobre superficies porosas.

**9 CAPITULO DE ELECTRO-REMEDIACIÓN DE SUELO  
CONTAMINADO CON HIDROCARBURO EN UN REACTOR TUBULAR  
A NIVEL LABORATORIO.**





## 9.1 INTRODUCCIÓN.

Durante el desarrollo de este capítulo se muestra todo lo que conlleva el proceso de electro-remediación de suelo, comenzando con los criterios utilizados para la selección de la geometría y material de la celda o reactor electroquímico para remediar el suelo.

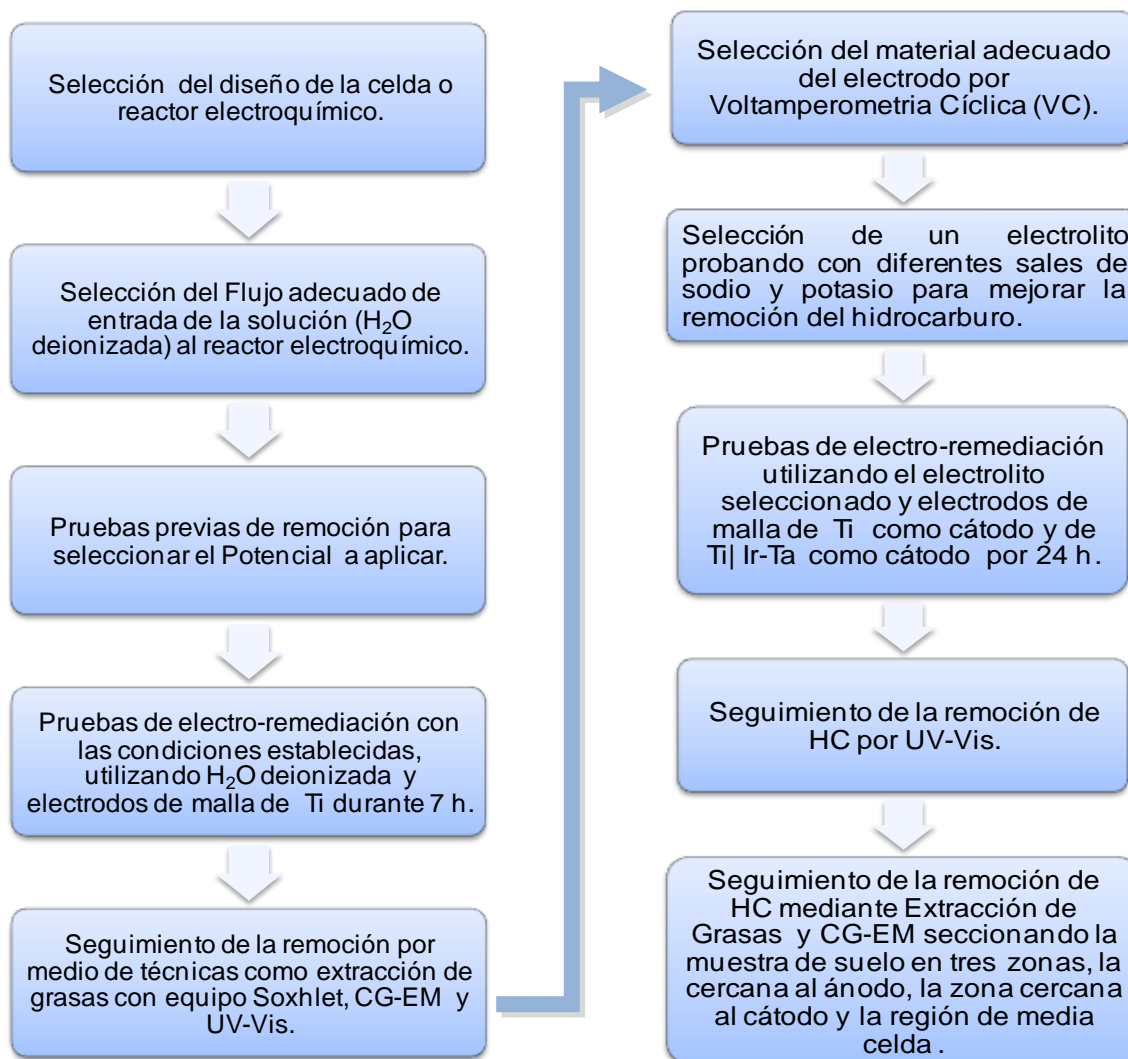
La geometría, material, tamaño y aplicación, son factores muy importantes que se deben tomar en cuenta para el diseño de una celda electroquímica destinada a remediar suelo, ya que de esto también depende la eficiencia del proceso. Los criterios de selección de la geometría y material de fabricación del reactor, se basaron en trabajos previos a este [27-29], en donde se han referenciado diversas formas de la celda, materiales, tamaños, electrodos, entre otras características.

De igual manera, en el transcurso del presente capítulo se describen los procedimientos para obtener las mejores condiciones para electro-remediar suelo contaminado con hidrocarburo a nivel laboratorio en una celda o reactor tubular horizontal de acrílico, que incrementan la eficiencia del reactor electroquímico para la remoción de hidrocarburos.

Es así como, en base a los parámetros seleccionados se efectuó la electro-remediación bajo las condiciones electrocinéticas más eficientes por un tiempo de 24 h, mostrándose los resultados obtenidos de acuerdo a las mediciones realizadas mediante las técnicas analíticas de espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Cromatografía de Gases acoplado a un espectrógrafo de masas (CG-EM) y la técnica de extracción de grasas y aceites con el equipo Soxhlet, para verificar el porcentaje de remoción de HC del suelo y posteriormente evaluar y caracterizar el suelo para verificar si sufrió cambios en sus propiedades físicas o químicas después de su electro-remediación.

## 9.2 METODOLOGÍA.

La metodología seguida para llevar a cabo la experimentación descrita en este capítulo se muestra en el siguiente diagrama (Figura 9.1).



**Figura 9.1** Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo la electro-remediación del suelo contaminado con hidrocarburo en estudio.

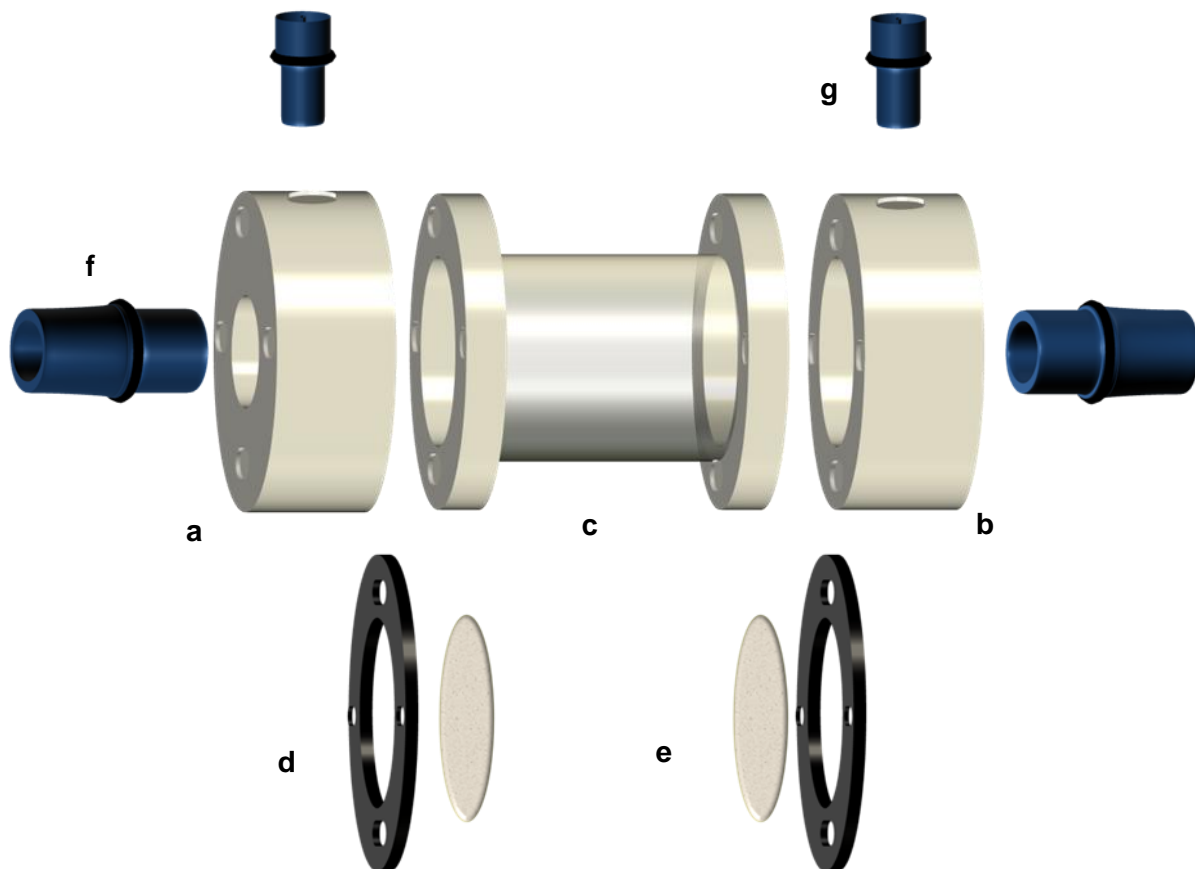
### **9.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

En la siguiente sección se describe a detalle la metodología realizada para llevar a cabo los experimentos de electro-remediación del suelo contaminado por HC, así como los resultados obtenidos y su correspondiente discusión e interpretación.

#### ***9.3.1. Selección de la Celda Electroquímica para Remediar Suelos.***

Con base a los antecedentes, se optó por trabajar con una celda hecha de acrílico de geometría cilíndrica, además dicho diseño ha sido anteriormente utilizado para remover compuestos orgánicos del suelo, ya que se tiene reportado que al ser una celda cilíndrica se disminuyen la cantidad de puntos muertos como en el caso de las celdas de geometría rectangular que por los vértices de la celda se forman regiones en donde queda retenido el contaminante [16, 34-41].

En la figura 9.2, se muestra un esquema de la celda empleada y las partes que lo conformaban, las cuales fueron: compartimentos anódico (a) y catódico (b), compartimento para suelo (c), empaque de caucho (d) (unía a los compartimentos de los electrodos con el del suelo para evitar la fuga de la solución que pasaba a través del reactor) , papel filtro (e) (utilizado para evitar que el suelo se pasara hacia los compartimentos anódico y catódico), conectores (f) (colocadas en el reactor para la entrada y salida del flujo de la solución) y entradas de los electrodos (g) (colocadas para un mejor acomodo de los mismos).

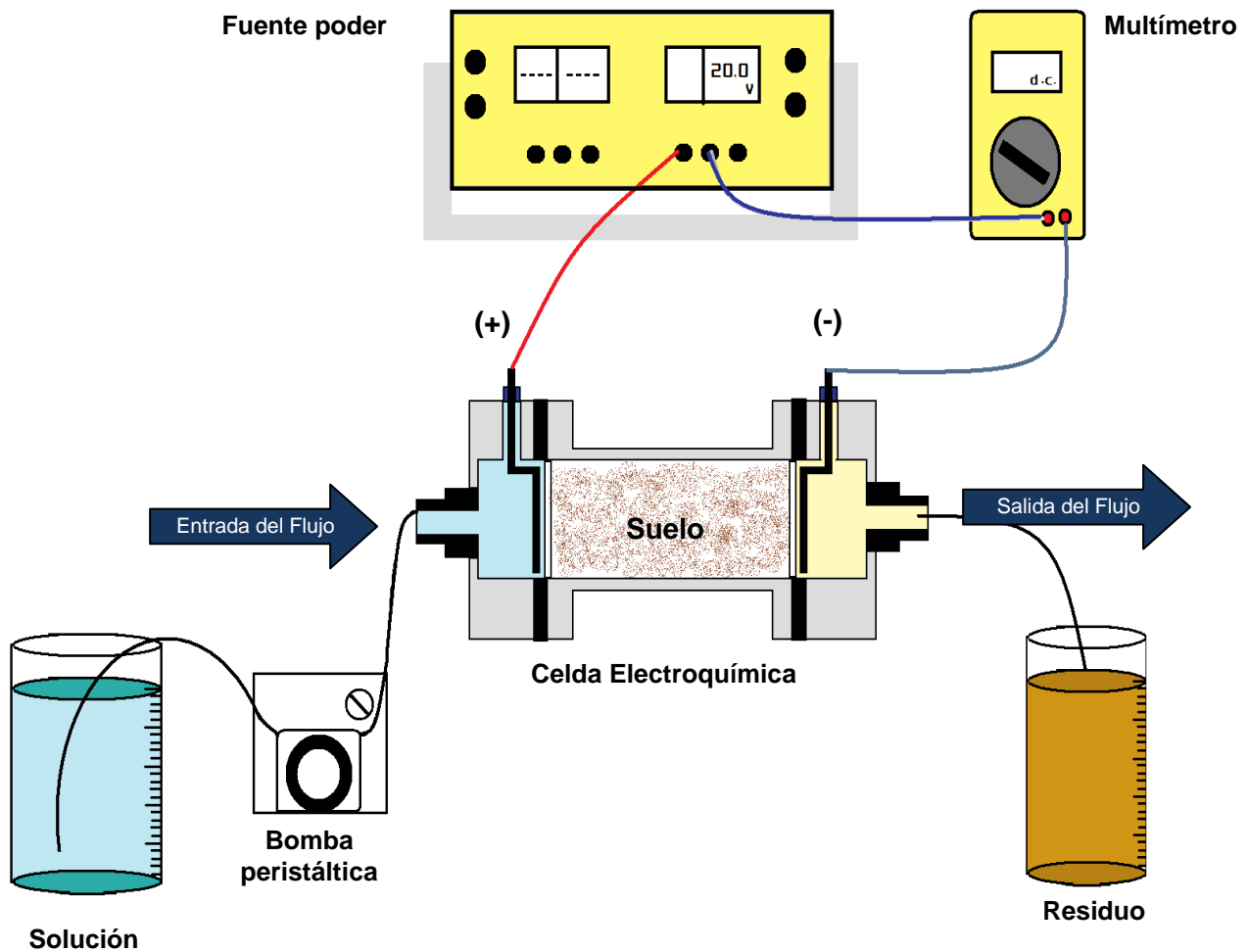


**Figura 9.2** Esquema de los componentes que forman la celda electroquímica tubular para remediar suelo, compartimentos anódico (a) y catódico (b), compartimento para suelo (c), empaque de caucho (d), papel filtro (e), conectores (f) y entradas de los electrodos (g).

### 9.3.2. Selección de las mejores condiciones de operación (potencial y flujo).

El potencial aplicado y el flujo de entrada de la solución, son factores que influyen durante la electro-remediación, ya que afectan directamente a la intensidad del campo eléctrico y a la velocidad del flujo electro-osmótico, los cuales modifican la movilidad del contaminante debida a los fenómenos de transporte (electromigración, electroósmosis y electroforesis) que ocurren durante el tratamiento.

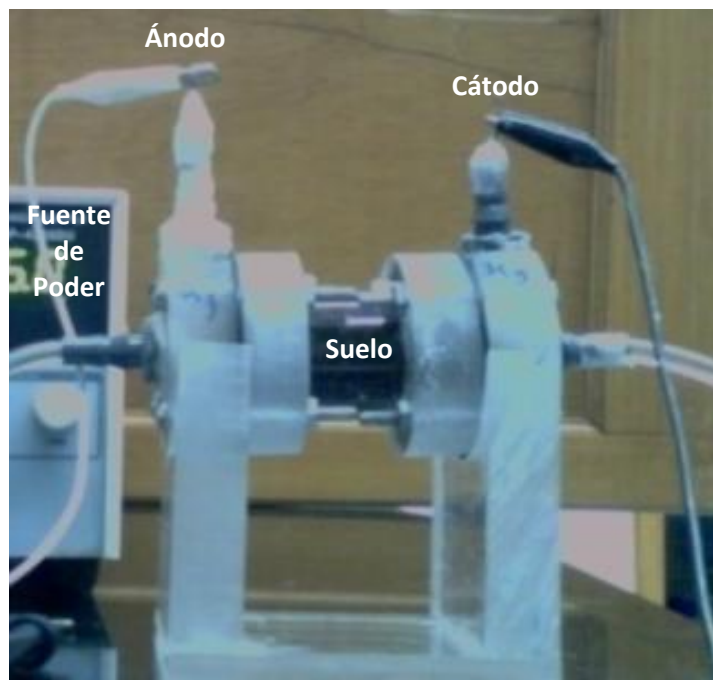
Para establecer las mejores condiciones de operación, se llevaron a cabo pruebas iniciales a nivel laboratorio en donde se montó el sistema como se muestra en la Figura 9.3.



**Figura 9.3** Esquema del sistema experimental para llevar a cabo la electro-remediación en la celda de acrílico a nivel laboratorio.

Para ensamblar el sistema mostrado en la figura anterior, se utilizó una fuente de poder marca DC-POWER SUPPLY, modelo GP-4303DU y un multímetro digital UNI-T modelo UT33B para monitorear la corriente, durante la prueba. También se utilizó una bomba peristáltica marca MASTERFLEX L/S economy drive, con la cual se llevó la solución hacia el interior de la celda. Con las pruebas efectuadas se determinó el flujo de entrada adecuado de agua deionizada y posteriormente con electrolito soporte. De igual forma, se determinó el potencial adecuado para la remoción de los contaminantes en un determinado intervalo de tiempo.

En la Figura 9.4, se muestra la celda que se utilizó para remediar el suelo la cual se diseñó para manejar 30 g de suelo, en donde, en las primeras pruebas efectuadas, se utilizaron electrodos de titanio tanto en el ánodo como en el cátodo, por la facilidad de obtención y manejo de este material.



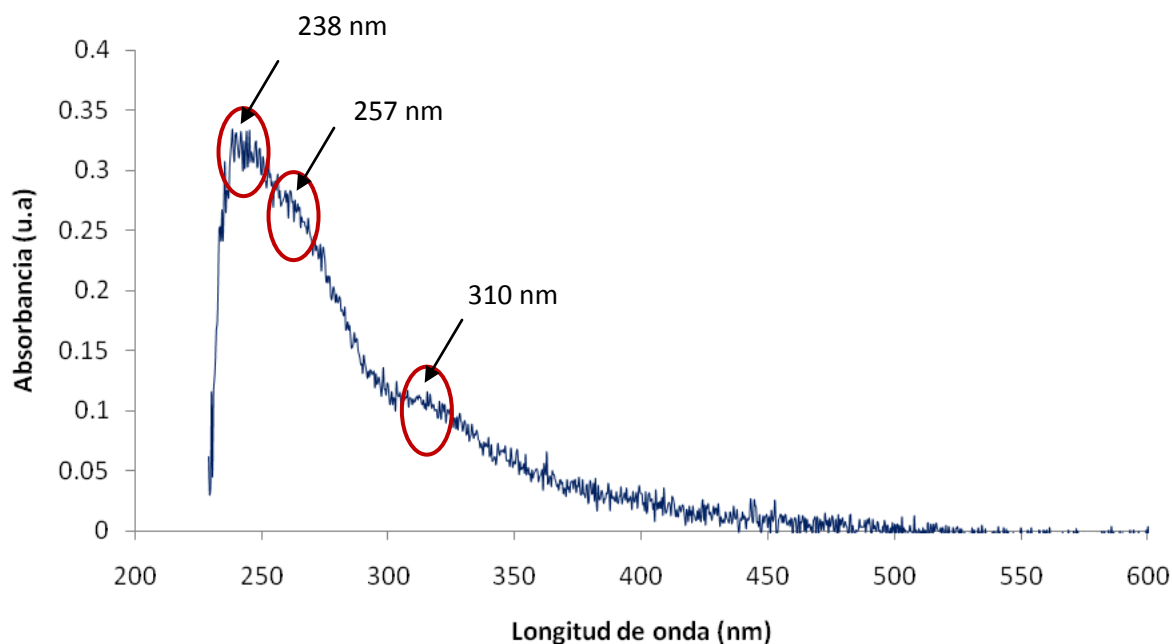
**Figura 9.4** Celda electroquímica para realizar la electro-remediación del suelo contaminado con hidrocarburo.

Para llevar a cabo las pruebas se pesaron 30 g de suelo con una balanza analítica de la marca BOECO-GERMANY, modelo BBI-3 y se hizo pasar un flujo de agua de 2 mL/min, el cual fue seleccionado con base a lo reportado en bibliografía ya que para estos estudios generalmente se utiliza un flujo hidráulico entre 1 mL/min y 3 mL/min [34, 37, 41, 47].

De esta manera, se llevó a cabo la electro-remediación aplicando diferentes voltajes (5, 10, 15, 20, 25 y 30 V) durante 7 horas, y se tomaron muestras del flujo de salida de la celda cada 30 min. El seguimiento del tratamiento se hizo analizando las muestras tomadas por medio de espectrofotometría de UV-Vis., donde el equipo empleado fue

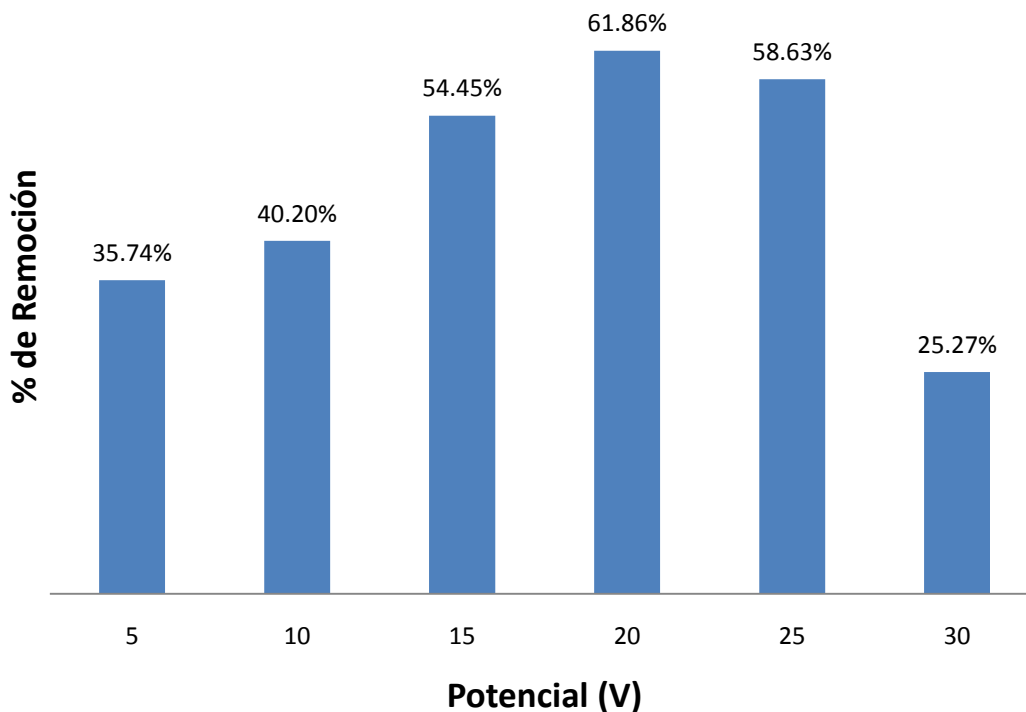
un espectrofotómetro de fibra óptica, marca Ocean Options con una celda de cuarzo de 3mL.

Al analizar las muestras por UV-Vis se detectaron tres bandas de absorción a una longitud de onda de 238, 257 y 310 nm (Figura 9.5) lo cual nos indicó la presencia de compuestos cromóforos en las muestras analizadas, es decir, compuestos que tienen grupos funcionales que presentan transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , por la presencia de pares de electrones deslocalizados a lado de dobles enlaces como compuestos aromáticos o alquenos, por lo cual absorben en la región del Ultravioleta (190 nm a 380 nm). El fundamento de la técnica se explica a detalle en el Anexo XV.



**Figura 9.5** Espectro de UV-Vis detectado en las muestras del efluente de salida de la celda.

Es así como, se registraron las absorbancias de las señales obtenidas para todas las muestras tomadas a diferentes tiempos para cada valor de voltaje, posteriormente se sacó el porcentaje de remoción de acuerdo con la absorbancia inicial respecto la registrada al finalizar cada prueba (figura 9.6).



**Figura 9.6** Porcentajes de remoción máximos alcanzados a diferentes potenciales, de acuerdo con espectrofotometría de UV-Vis conforme al nivel de absorbancia registrada a 238 nm.

De acuerdo con la figura 9.6, el potencial que fue más adecuado para llevar a cabo la electro-remediación fue de 20 V en un tiempo de 270 min con una disminución en la intensidad de la señal de absorbancia de un 62% y un flujo de 2mL/min, lo cual indicó que los compuestos aromáticos eran removidos del suelo disminuyendo la concentración en la solución que salía del reactor electroquímico.

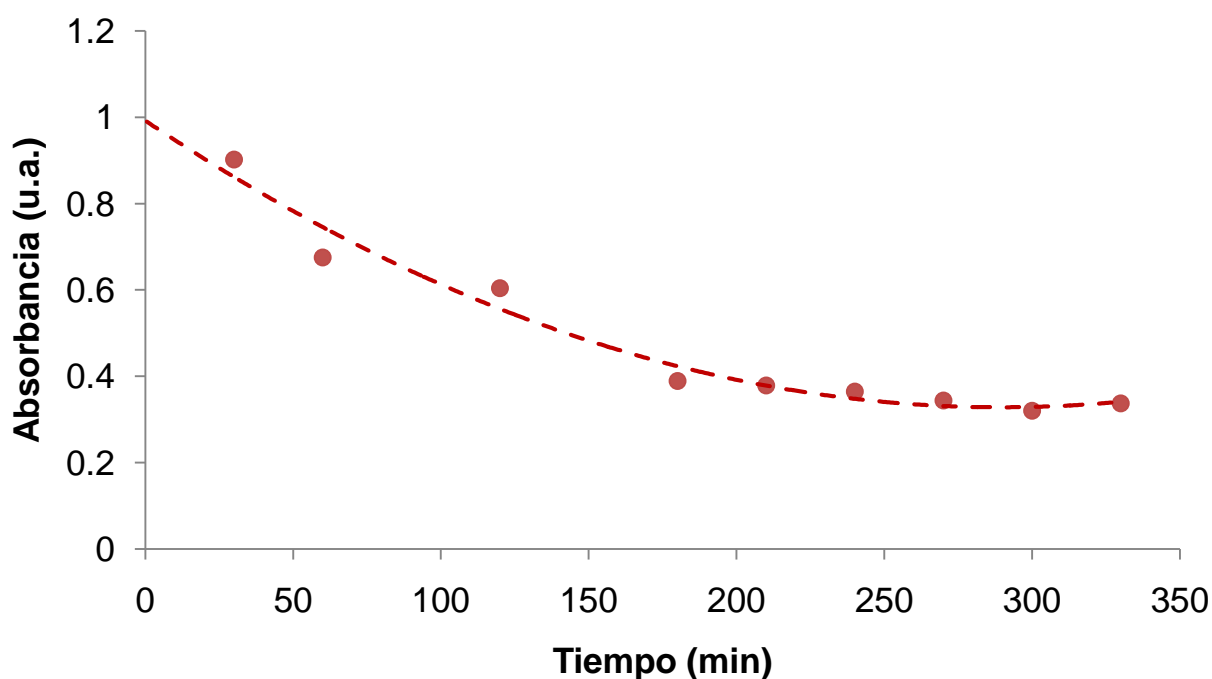
Con base a estos resultados se decidió llevar a cabo los experimentos posteriores con las condiciones determinadas anteriormente, es decir aplicando un potencial de 20 V y una velocidad de entrada de flujo de 2 mL/min.



### 9.3.3. Electro-remediación de Suelo Sin Electrolito Soporte.

Con las condiciones establecidas anteriormente de potencial y flujo se realizaron pruebas de electro-remediación monitoreando pH, corriente y flujo de salida. Para aplicar el tratamiento se hizo pasar un flujo de 2 mL/min de agua deionizada sin utilizar electrolito, a través de la celda, una vez que el suelo se encontró completamente humectado se le aplicó una diferencia de potencial de 20 V por 6 horas. Al igual que las pruebas anteriores se tomó una alícuota del flujo de salida y se analizó por medio de espectrofotometría de UV-Vis.

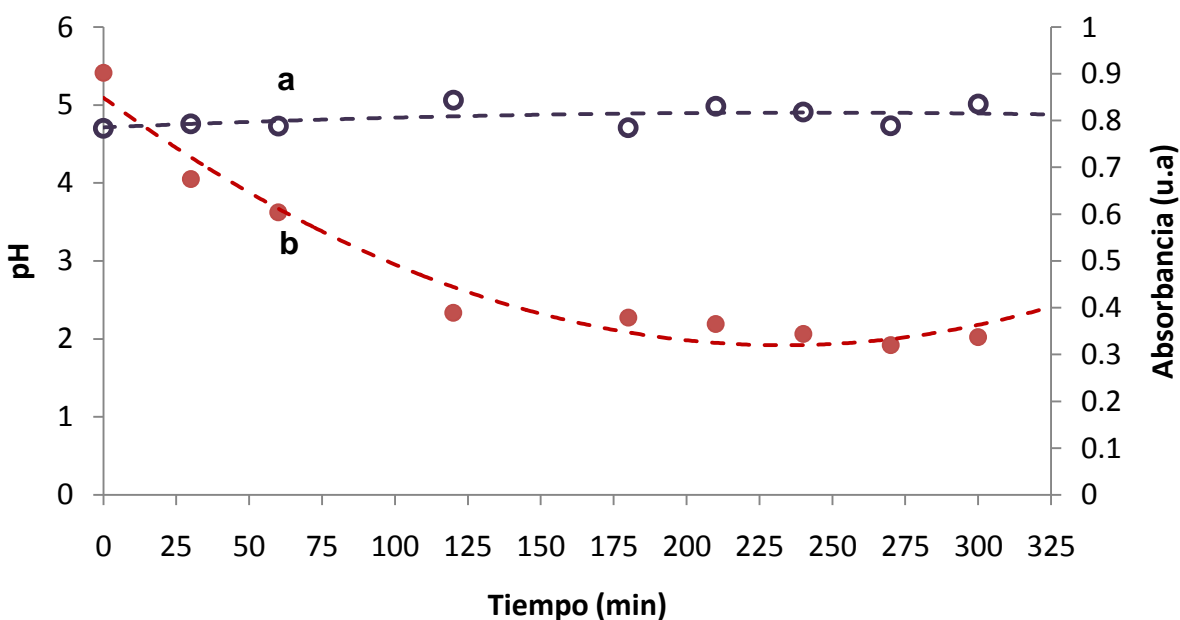
En la figura 9.7 se muestra el grafico correspondiente a la remoción de los contaminantes seguida por espectrofotometría en UV-Vis, en donde se contempla como la absorbancia a 238 nm debida a las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos aromáticos disminuyó conforme transcurrió el tiempo.



**Figura 9.7** Gráficos de absorción a 238 nm de las muestras líquidas con respecto al tiempo.

En el gráfico anterior se observa como la concentración de hidrocarburo disminuyó en las muestras que fueron tomadas del efluente de salida del reactor electroquímico, lo cual demostró que cierta cantidad de hidrocarburo presente en el suelo se removió conforme pasó el tiempo de electrólisis. Sin embargo, en estas pruebas no se llegó a una absorbancia de cero o cercana a cero, indicando que tales compuestos siguen presentes en la matriz aunque en menor abundancia.

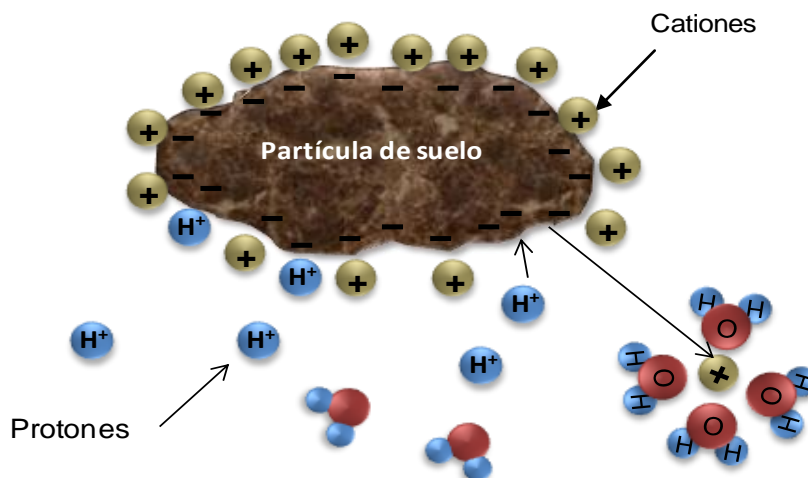
Por otra parte, la solución que se utilizó para humectar el suelo fue agua deionizada con un pH neutro, y una vez que pasaba a través de la celda el pH del efluente de salida tenía valores con pequeñas variaciones entre 4.5 y 5 (Figura 9.8).



**Figura 9.8** Variación del pH (a) y la absorbancia a 238 nm (b) de las muestras tomadas del efluente de salida con respecto al tiempo.

Este descenso en el valor de pH de la solución se debió posiblemente, que al hacer contacto la solución con el suelo con un pH de 4.6, se acidificó dicha solución. Otra razón del descenso del pH puede ser atribuido a la generación de  $H^+$  en el ánodo, los cuales al tener una movilidad mayor a los  $OH^-$  generados en el cátodo, ocasionan un perfil de pH ácido a lo largo de la celda.

Otra contribución a la acidez de la solución del efluente de salida es debida al paso del agua a través del suelo, solubilizando sales como:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , las cuales se van perdiendo con el tiempo durante el tratamiento, favoreciendo las condiciones para que el suelo se cargue negativamente y retenga los  $\text{H}^+$ , provocando que el pH de la solución de salida descienda (Figura 9.9) [5].



**Figura 9.9.** Representación de la adsorción de protones por las partículas del suelo (arcillas) influyendo en el decremento de pH a través del suelo.

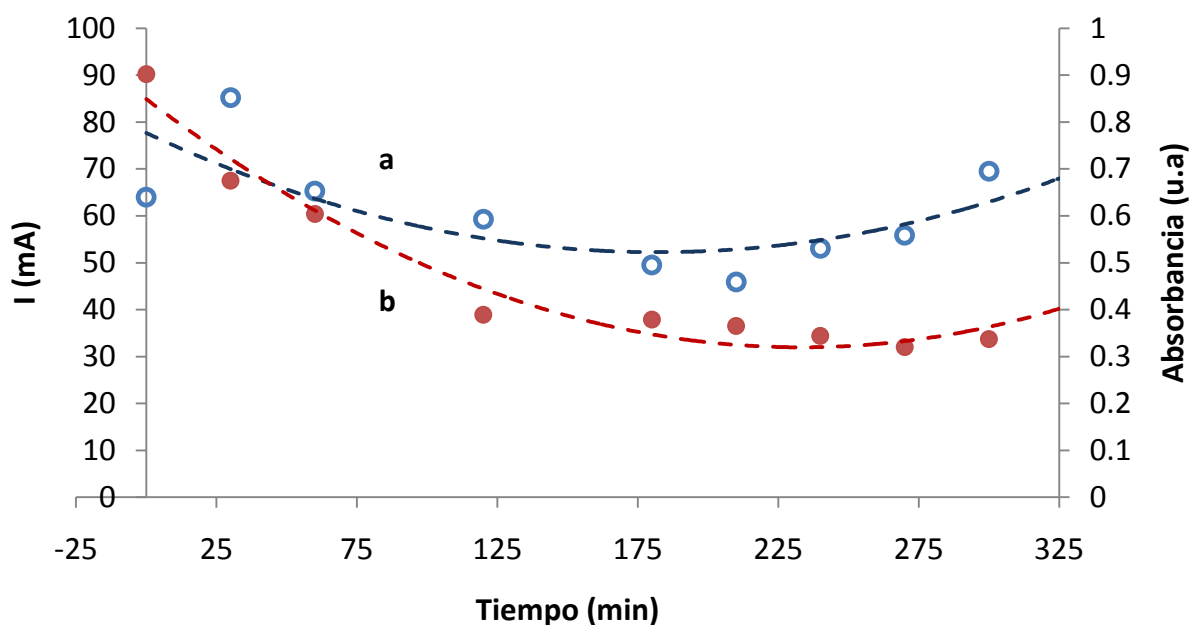
De esta manera, se observó que después de 7 horas de tratamiento, los electrodos de malla de Ti al utilizarlos como ánodo se corroían por las condiciones ácidas de la solución que salía del reactor, lo cual ocasionaba que se formara una capa de óxido sobre la superficie del Ti (Figura 9.10), provocando una consecuente pasivación del electrodo y una pérdida de corriente durante 225 min. Posterior a este tiempo se observó un aumento en la corriente ocasionada posiblemente a reacciones atribuidas a la descomposición del medio, las cuales se generaron por la catálisis del óxido formado sobre la superficie del Ti.

Por otra parte, se observa como la absorbancia correspondiente a la concentración de HC detectados por UV-Vis, disminuyó conforme el tiempo, siguiendo la misma tendencia de la corriente, sin embargo la concentración de hidrocarburos en el

efluente de salida disminuye poco a partir de 225 nm sin llegar a valores de absorbancia próximos a cero, este decremento se observa en la figura 9.11. De ahí que el trabajar con agua deionizada en la electro-remediación de este tipo de suelo Vertisol pélico no favorece la eliminación del contaminante en gran medida.



**Figura 9.10** Electrodo de malla de titanio pasivado después de ser utilizado como ánodo.

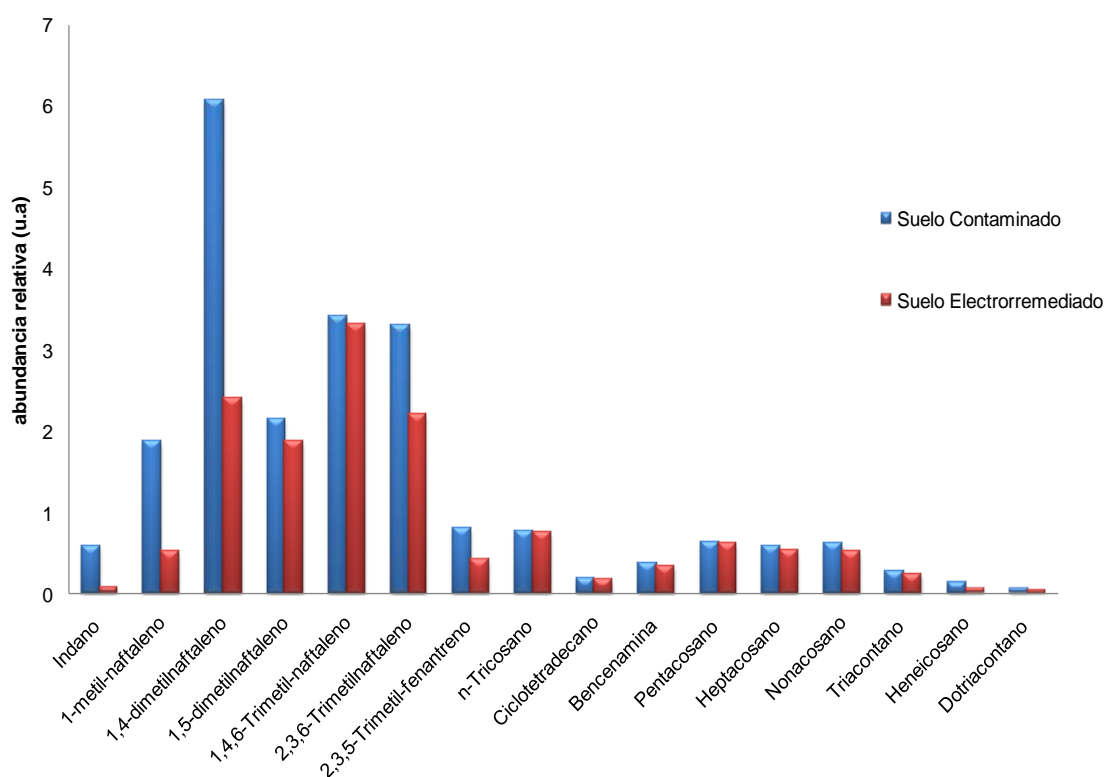


**Figura 9.11** Comparación de la corriente (a) con respecto a la absorbancia a 238 nm (b), durante el tratamiento electroquímico.

Posteriormente, para verificar que compuestos se removieron del suelo se hizo la determinación por medio de CG-EM, para lo cual se realizó una extracción previa por

medio de Soxhlet (Ver Anexo IX) del hidrocarburo en el suelo electro-remediado, y finalmente se hizo una comparación respecto a los resultados de cromatografía del suelo sin tratamiento.

En la figura 9.12, se muestra el gráfico correspondiente a los resultados de cromatografía, en donde se observa que el suelo remediado electroquímicamente presentó una disminución en la concentración de algunos hidrocarburos presentes en el suelo, sobre todo en hidrocarburos aromáticos, como el naftaleno, en comparación con los alifáticos. Dicho comportamiento se atribuyó a la movilidad y solubilidad en agua de tales compuestos, ya que un compuesto con baja solubilidad es más probable de ser inmovilizado por adsorción y posteriormente acumularse en superficie [48].



**Figura 9.12** Gráfico comparativo de los compuestos detectados por cromatografía de gases con espectrometría de masas antes y después del tratamiento.

En el caso de los alcanos, estos se removieron en menor cantidad ya que la solubilidad de los hidrocarburos disminuye cuando el peso molecular aumenta, por lo cual la

solubilidad de las parafinas pesadas es extremadamente baja, sin embargo en el gráfico anterior se observa una disminución de la concentración de los alcanos de fracción pesada como el nonacosano, triacontano heneicosano y dotriacontano, lo cual nos indica que estos se removieron en gran medida por arrastre en la solución, debido al efecto del flujo electroosmótico que se genera a través del suelo, debida al campo eléctrico.

En cuanto a los HAP de dos a tres anillos aromáticos como el naftaleno y fenantreno respectivamente, pueden ser removidos con mayor facilidad mientras que los HAP de 4 anillos o más como el criseno, presentan una mayor comportamiento recalcitrante aunado a su baja solubilidad. Por otro lado la solubilidad del los HAP también disminuye de acuerdo con el numero de sustituyentes metilo que posee (Tabla 9.1) [49-51].

**Tabla 9.1.** Solubilidad de los hidrocarburos en agua a 20° C.

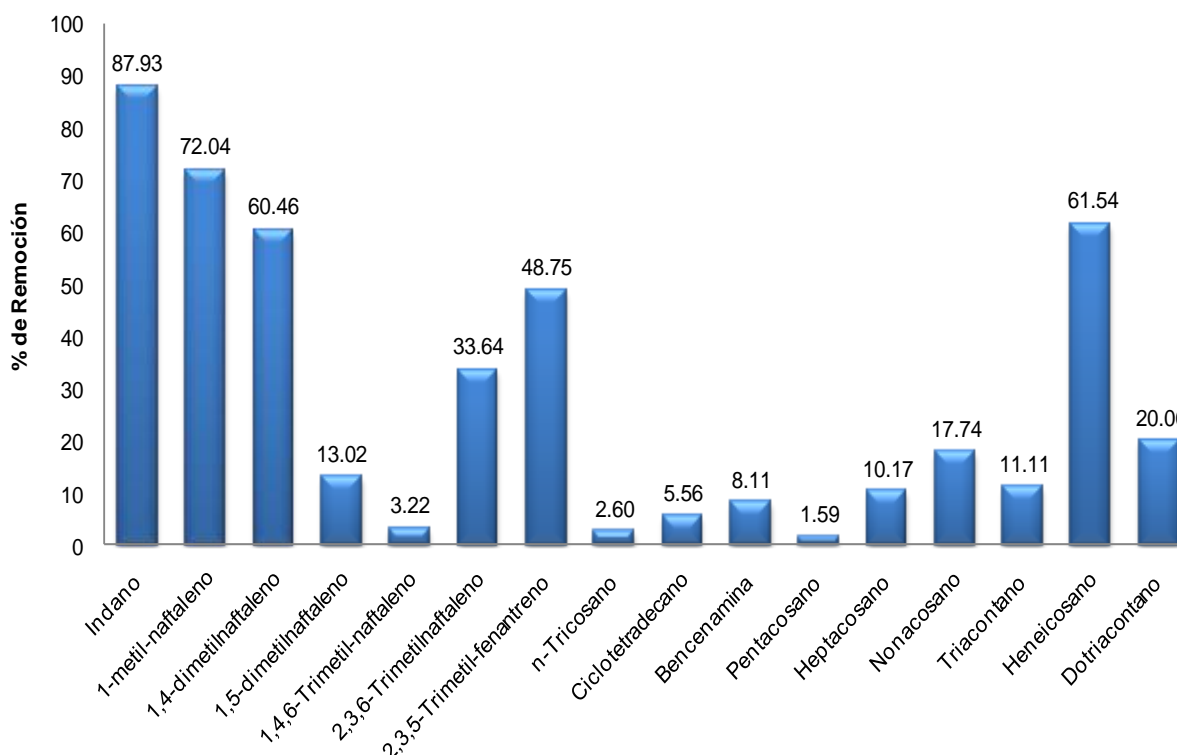
<b>Grupo de Hidrocarburos</b>	<b>Hidrocarburo Representativo</b>	<b>Solubilidad en agua (mg/L)</b>
<b>n-Alcanos</b>		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-butano	61.4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-pentano	38.5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-hexano	13.3
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-heptano	2.2
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-octano	0.43
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-nonano	0.12
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> -C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-decano a n-Tetradecano	0.05
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> <	n-pentadecano <	Insolubles
<b>Aromáticos</b>		
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naftaleno	31.7
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Fenantreno	1.3
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Antraceno	0.073
C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Criseno	0.002

El grado de solubilidad de una especie se considera de la siguiente manera [48]:

- Solubilidad baja < de 10 mg/L.
- Solubilidad media entre 10 y 1000 mg/L.
- Solubilidad alta > 1000 mg/L.

Con base en los resultados presentados en la Figura 9.11, se calculó el porcentaje de remoción de los hidrocarburos presentes en el suelo considerando su concentración inicial con respecto a la final.

En la figura 9.13 se muestran dichos porcentajes, en donde los compuestos que mayor remoción presentaron fueron el indano, seguido del 1-metil-naftaleno con una remoción del 87.93 y 72.04 % respectivamente. También se observa que los porcentajes de remoción de los alcanos presentes son relativamente bajos, como el heptacosano y el tricosano con porcentajes de remoción de 1.59 y 2.6 % respectivamente.



**Figura 9.13** Porcentajes de remoción de los diversos contaminantes del suelo.

Con base en los resultados anteriores, se comenzó a establecer nuevas condiciones de operación para hacer más eficiente el proceso de electro-remediación en la celda a nivel laboratorio, ya que la eficiencia de remoción obtenida de las pruebas anteriores fue baja para algunos compuestos como es el caso de las parafinas, lo cual se atribuyó a factores como la hidrofobicidad de los HCs ocasionando a su vez una baja movilidad del contaminante.

Asimismo el perfil de pH que se generó aumentó a un valor máximo de 5.5 y de acuerdo a lo reportado en literatura los hidrocarburos se remueven mejor en un perfil básico [29,34].

En cuanto a los electrodos se observó que el titanio al utilizarlo como ánodo se pasivó, lo cual disminuyó el paso de la corriente en el sistema, por lo que se decidió hacer pruebas probando con diferentes materiales como electrodos. Por lo anterior se concluye que la eficiencia del tratamiento no fue alta, es por esto que se optó por utilizar otro material de electrodo, modificar la solución agregando un electrolito soporte para mantener un pH básico y aumentar el tiempo de tratamiento.

#### **9.3.4. Selección del Material de los Electrodos.**

Los electrodos, como ya se mencionó anteriormente son componentes indispensables de una celda, ya que en la superficie de los electrodos es en donde ocurren los procesos de oxidación-reducción de las especies, además de llevarse a cabo otras reacciones que influyen en los fenómenos que se estén llevando a cabo, durante una electrólisis. Al realizarse la electro-remediación de suelos, los electrodos juegan un papel importante al producir las reacciones de hidrólisis, las cuales modifican el pH de la matriz de suelo sometida a tratamiento generando frentes ácidos y básicos cerca de los compartimentos de electrodo.

Para llevar a cabo la electro-remediación, generalmente se busca utilizar electrodos cuyo material sea accesible, maleable, fácil de manejar, costeable, y resistente a la corrosión.



Dentro de los materiales generalmente utilizados en electrodos se encuentran: el platino, el cual se ha utilizado para remover cadmio del suelo obteniendo eficiencias de 93% en un tiempo de 20 h [42]; el grafito, el cual se ha utilizado para remover fenoles con eficiencias de un 72% a un 85% durante 140 min [43]; el Carbón Vitreo Reticulado (CVR) el cual se ha utilizado para remover fenantreno del suelo con eficiencias del 70% por un tiempo de 25 h [44]; acero inoxidable en donde se ha reportado un 24% de remoción de HAP durante un tiempo de 8 semanas [45]; o materiales inertes como Ti, en donde se han reportado eficiencias de un 30% a un 50% para el caso de antraceno en 24 h [46].

Existen otros tipos de electrodo recubiertos con una capa electro-catalítica de óxidos conocidos como ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés *Dimensional Stable Anode*) en donde se han hecho estudios que remueven de un 70% a un 90% de HAP durante un tiempo de 90 min [47].

De todos los materiales de electrodo reportados en la literatura, el acero inoxidable, titanio (Ti), carbón o grafito son materiales comúnmente utilizados para aplicaciones en campo debido a su bajo costo [17].

Con base a lo anterior, en este estudio se utilizó malla de Ti por presentar varias ventajas, como [52]:

- Es un material que al igual que el aluminio y el acero inoxidable, se pasiva y es resistente a la corrosión ambiental.
- Tiene una gran resistencia mecánica.
- Es ligero.
- Es resistente al  $H_2SO_4$  y al HCl diluido, así como a otros ácidos orgánicos a temperatura ambiente.
- Es resistente a las bases, incluso a altas temperaturas.

Por las razones anteriores se decidió utilizar Ti para fabricar los electrodos, y así tener un panorama de su comportamiento si se aplicara el tratamiento *in-situ*. Sin embargo,

se consideró probar materiales alternativos con el fin de mejorar la eficiencia en la remoción del hidrocarburo, además de evitar la corrosión de la superficie sobre todo en el lado anódico por el perfil de pH ácido desarrollado durante la electro-remediación.

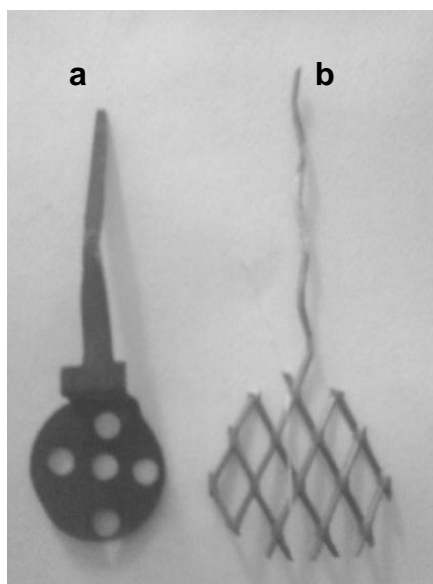
Es importante mencionar que, el criterio de selección del material de los electrodos se basó en determinar cual material tenía una mayor área electroactiva. Dicha determinación se llevó a cabo mediante pruebas de voltamperometría cíclica utilizando un potenciostato BAS Epsilon y una celda de vidrio con tres electrodos: electrodo de referencia de Ag|AgCl saturado con KCl, un alambre de Ti como electrodo auxiliar y placas de distintos materiales a evaluar como electrodos de trabajo. El electrolito soporte utilizado en estas pruebas fue una solución amortiguadora de fosfatos a pH 12 ( $i = 0.1$ ), debido a que se ha reportado que los hidrocarburos se remueven mejor en medio alcalino [29].

En la tabla 9.2 se muestran los materiales de los electrodos evaluados con su correspondiente área electro-activa, la cual fue calculada empleando la ecuación de Randles-Sěvcik con voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido de 20 a 150  $\text{mV s}^{-1}$  en presencia de  $\text{Cl}_3\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$  1mM, la cual mostró un comportamiento reversible solo con el CVR y cuasi-reversible para todos los demás electrodos en KCl 0.1M.

**Tabla 9.2.** Área electroactiva determinada para los diferentes electrodos.

Material	Potencial / V vs. Ag/AgCl
	Área electro-activa. ( $\text{cm}^2$ ).
Ti   $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$	14.362
CVR 100ppp	30.328
Ti   $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$	13.333
Ti   $\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$	5.741
Ti   $\text{RuO}_2$	2.724
Acero Inoxidable 316	1.414

De acuerdo a la tabla anterior, se seleccionaron los electrodos que mayor área electroactiva presentaron, entre los cuales quedaron el electrodo de CVR 100pp ( $30.328 \text{ cm}^2$ ),  $\text{Ti}|\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$  ( $14.362 \text{ cm}^2$ ) y  $\text{Ti}|\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $13.333 \text{ cm}^2$ ). Como se puede observar, el electrodo que mostró mayor área electro-activa fue el de CVR, sin embargo se descartó su empleo ya que tiene una gran capacidad de adsorber compuestos orgánicos sobre su superficie. Por tal motivo, se consideró el empleo de los otros electrodos a base de óxido (DSA), ya que de acuerdo con la literatura [53] entre todos los electrodos DSA reportados, los que tienen un periodo de vida útil más larga son los de  $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ , que pueden durar de 5 a 10 años. Es así como se optó por utilizar ánodos de  $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$  y como cátodo se siguió utilizando malla de Ti (Figura 9.14). para las pruebas de electro-remediación.



**Figura 9.14** Electrodos de  $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$  (a) y de malla de Ti (b).

### **9.3.5. Electro-remediación de Suelo con Electrolito Soporte.**

La electromigración y la electroósmosis son los principales procesos por los cuales son removidos los contaminantes, sin embargo su efecto se puede ver limitado por las reacciones químicas que ocurren durante la electro-remediación, que pueden disminuir la velocidad y grado de remoción del contaminante. Uno de estos factores es la

descomposición del agua en los electrodos, lo que ocasiona un cambio de pH a través del suelo.

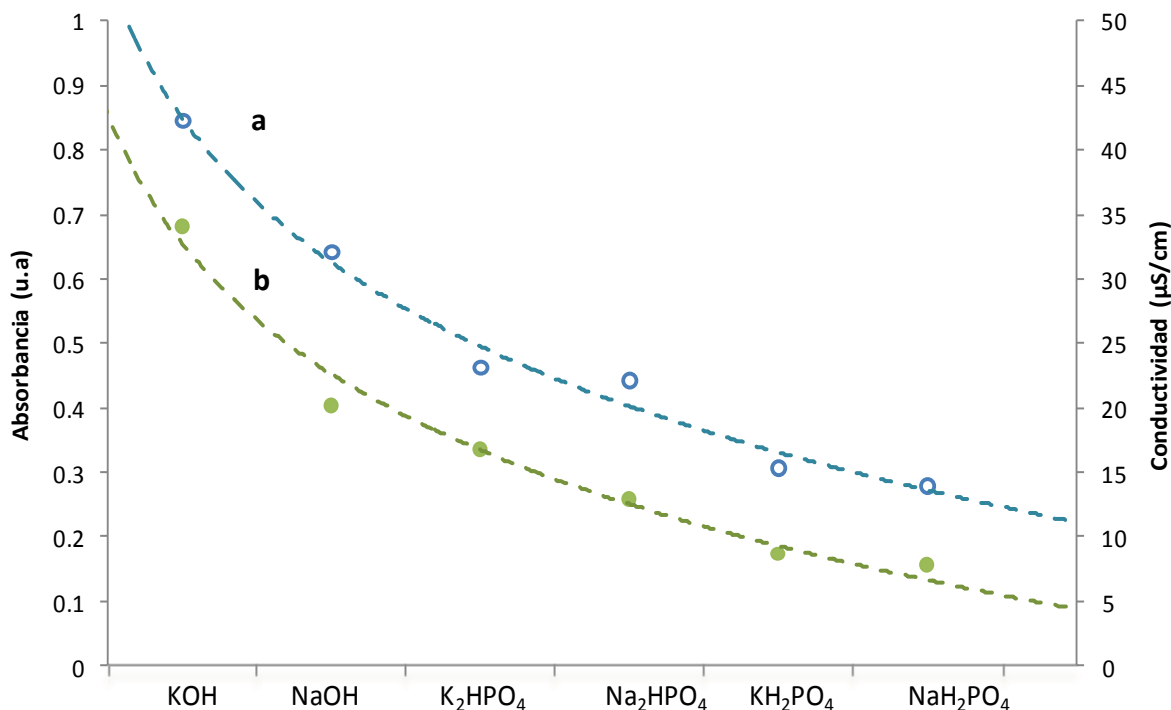
Al respecto, se han realizado investigaciones en las cuales realizan un control del pH agregando soluciones con diversos electrolitos para humectar el suelo, y de esta manera mejorar la remoción de los contaminantes, ya que controlan la formación del perfil ácido o básico dependiendo del contaminante que se quiera tratar y de esta forma aumenta la velocidad del flujo electro-osmótico y a su vez la movilidad del contaminante [26,29, 34, 43,47].

Por lo antes mencionado, en este trabajo de tesis se utilizaron diferentes electrolitos con sales de sodio y potasio para llevar a cabo la electrólisis de las soluciones acuosas con las que se humecta el suelo en pequeña escala, y por medio de espectrofotometría de UV-Vis determinar la sal que más favorece la remoción de hidrocarburos por la disminución de la intensidad de la señal de absorbancia. De esta manera, las soluciones utilizadas fueron KOH, NaOH,  $K_2HPO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$  y  $NaH_2PO_4$  en agua deionizada con una fuerza iónica de 0.1, y se midió la conductividad de cada uno de los electrolitos, para su posterior análisis de acuerdo a los porcentajes de remoción que se obtuvieron con cada electrolito después del tratamiento, cabe mencionar que estas sales fueron elegidas de acuerdo a la literatura [26, 29, 54].

Para este análisis, se utilizó un vaso de precipitado de 50 mL al cual se le agregaron 7 g de suelo contaminado y 10 mL de electrolito, empleando como ánodo una placa de Ti |  $IrO_2-Ta_2O_5$  y como cátodo una placa de Ti. Ambos electrodos tenían una dimensión de 1 cm de ancho por 5 cm de alto. Las electrólisis se realizaron a un potencial constante de 20 V durante 5 hrs y se tomaron muestras en la salida del reactor para ser analizadas por espectrofotometría de UV-Vis. Es importante mencionar que este potencial fue seleccionado anteriormente en las pruebas sin electrolito soporte, sin embargo se consideró en esta parte del estudio precisamente para verificar el efecto de su presencia en el sistema.

Es así como se graficó la intensidad de la absorbancia a 238 nm de las muestras obtenidas al realizar el tratamiento con los diferentes electrolitos. En la figura 9.15 se

observa que la intensidad de la absorbancia está relacionada con la conductividad del electrolito, lo cual nos indica que la concentración de hidrocarburo removido depende en gran medida de la conductividad del medio.



**Figura 9.15** Comparación de la absorbancia detectada mediante UV-Vis a 238 nm (a) y de la conductividad de los electrolitos con diferentes sales (b).

Según la literatura [54], el comportamiento anterior se puede atribuir a la conductividad molar iónica del electrolito ( $\Lambda_m$ ), que se define como la conductividad específica de una disolución multiplicada por el volumen de dicha disolución en que se encuentra una molécula gramo de soluto (conductividad por partícula, Ec. 6).

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (\text{Ec. 6})$$

En donde  $\sigma$  es la conductividad específica del electrolito,  $c$  es la concentración de la solución [54].

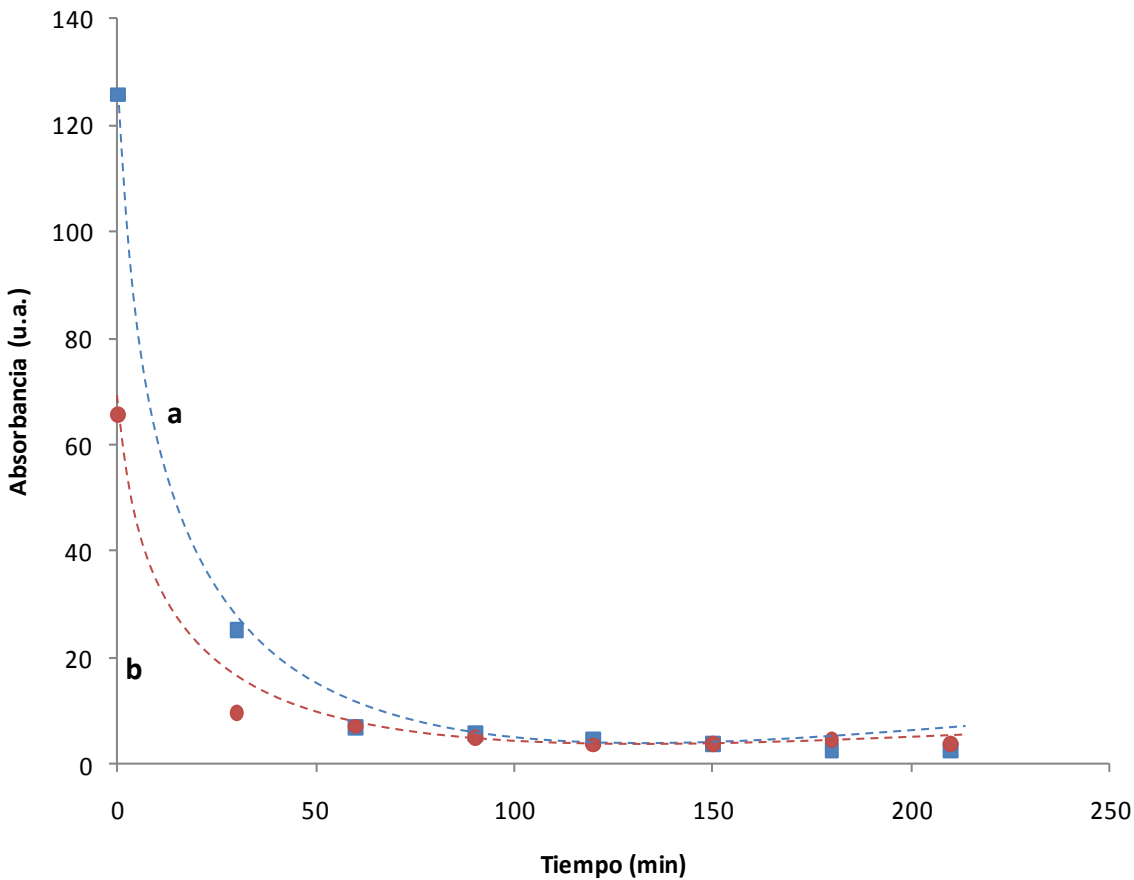
En la Tabla 9.3 se enlistan las conductividades molares iónicas de los iones y contraiones utilizados como electrolitos, como se observa, en un principio la  $\Lambda_m$  del  $K^+$  es mayor que la del  $Na^+$ , de igual manera la conductividad molar iónica de los contraiones  $OH^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  y  $H_2PO_4^-$  decrece siguiendo la tendencia mostrada en la figura 9.15, la cual varía proporcionalmente con la concentración del contaminante removido [56].

**Tabla 9.3** Conductividad molar iónica de las diferentes sales

Ión	$\Lambda_m$ ( $Sm^2 mol^{-1}$ )
$K^+$	$73.5 \times 10^{-4}$
$Na^+$	$50.1 \times 10^{-4}$
$OH^-$	$199.2 \times 10^{-4}$
$HPO_4^{2-}$	$114.0 \times 10^{-4}$
$H_2PO_4^-$	$36.0 \times 10^{-4}$

Es así como se efectuaron las pruebas de electro-remediación en el reactor tubular en las condiciones anteriormente usadas durante 200 min, pero ahora adicionando el electrolito de KOH e NaOH 0.1 M, ya que fueron los que presentaron una mayor absorbancia de la muestra tomada y mayor conductividad, con el fin de verificar que electrolito soporte favorece el proceso. El seguimiento de la remoción se realizó por espectroscopía de UV-Vis de las muestras extraídas del efluente de salida del reactor electroquímico.

En la figura 9.16, se muestran dichos resultados, observándose un comportamiento a favor del NaOH indicando una mayor señal de absorbancia a la salida del reactor, lo cual nos indicó una mayor remoción de hidrocarburo utilizando NaOH.



**Figura 9.16** Comparación de la remoción de hidrocarburos del suelo con NaOH (a) y KOH (b) según la absorbanza registrada en las muestras a 238 nm.

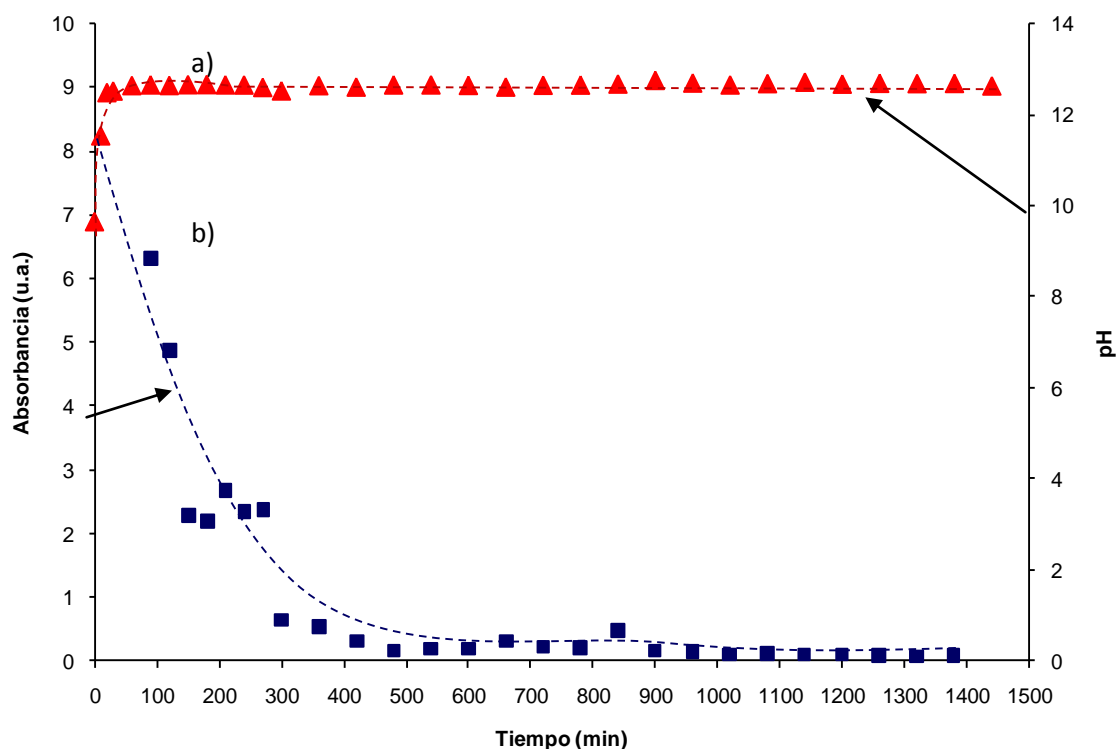
Según los resultados mostrados en la figura 9.16, se esperaba una mayor remoción de hidrocarburos utilizando KOH debido a su mayor conductividad, sin embargo, esto se puede atribuir a que el orden de conductividad se puede revertir, es decir, que después de un determinado tiempo de tratamiento la conductividad del medio es mayor cuando se utilizan sales de sodio que cuando se manejan las de potasio. Este comportamiento se puede atribuir a la habilidad de adsorción del  $K^+$  en el suelo ya que es mayor que la del  $Na^+$  [37].

Por lo anterior, la concentración de  $K^+$  en la solución de salida del reactor decrece gradualmente, lo que provoca un aumento en la resistencia al paso de la corriente a través del suelo y una reducción en la eficiencia de remoción del hidrocarburo [37, 41,47-48].

Por otra parte, se hicieron pruebas de remediación en el reactor tubular, en donde en primer instancia, se efectuó un tratamiento de lavado con NaOH 0.1 M con un flujo de entrada al reactor de 2 mL/min sin aplicar voltaje durante un periodo de 24 horas, monitoreando pH y haciendo el seguimiento de remoción por UV-Vis de acuerdo a las absorbancias registradas a 238 nm.

Posteriormente, se efectuó el tratamiento de electro-remediación con las condiciones antes mencionadas, utilizando como electrolito NaOH 0.1 M durante un periodo de 24 horas, monitoreando pH, conductividad, corriente y volumen de salida del reactor electroquímico. El seguimiento de la remoción se siguió de igual manera por espectrofotometría de UV-Vis, Soxhlet y CG-EM (Figura 9.17 a la 9.21).

En la Figura 9.17, se muestran los resultados obtenidos del lavado realizado en el suelo con NaOH. Este tratamiento se efectuó con la finalidad de tener un blanco y observar el efecto del electrolito en la remoción de los hidrocarburos, sin aplicar voltaje.

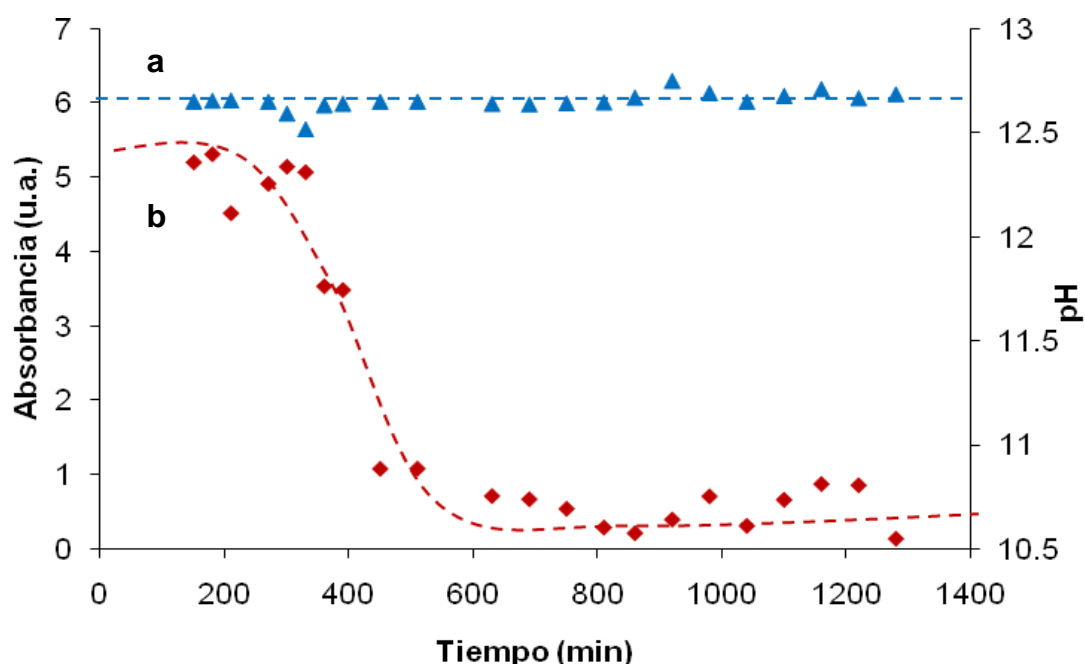


**Figura 9.17** Variación del pH (a) y de la concentración de hidrocarburos según la absorbancia registrada a 238 nm (b) en las muestras del efluente de salida del reactor durante el lavado de suelo con NaOH 0.1 M.



De esta manera, el pH al agregar el NaOH después de un tiempo de 30 min alcanzó un valor 12.5 manteniéndose aproximadamente constante durante el tratamiento. En cuanto a la remoción del contaminante, la concentración del hidrocarburo fue disminuyendo en el efluente de salida con el paso del tiempo hasta los 500 min de tratamiento, con un valor de absorbancia próximo al cero.

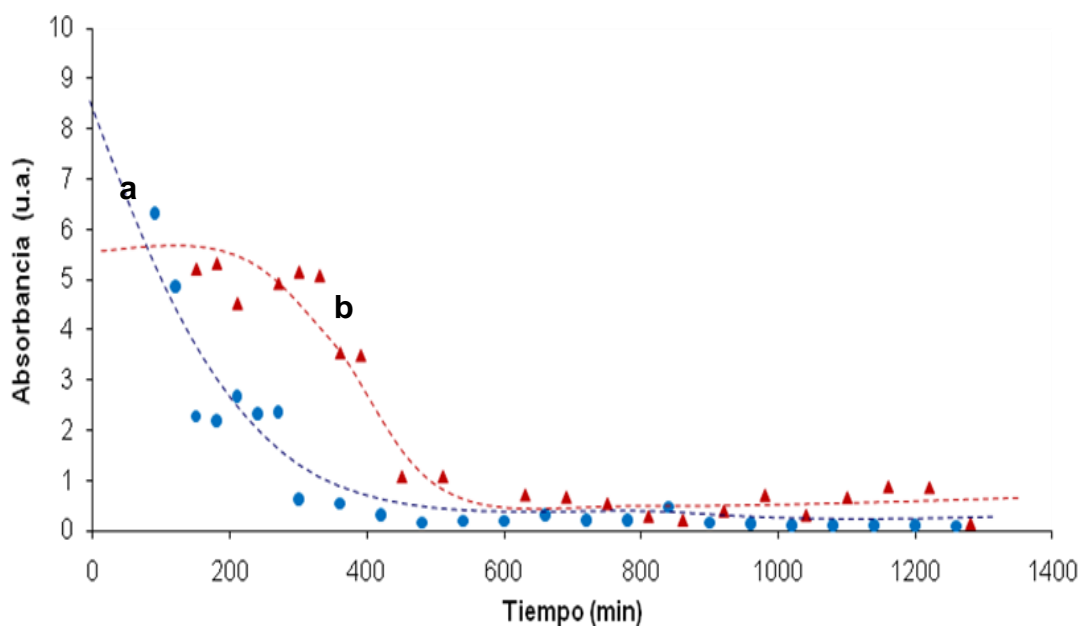
Posteriormente, se llevó a cabo la electro-remediación de una nueva muestra de suelo contaminado y se monitoreo la remoción mediante UV-Vis y el pH de la solución durante la electrolisis (Figura 9.18). Como se puede observar en el gráfico, el pH se mantuvo casi constante con un valor por encima de 12.5 durante la electro-remediación, también se observó como la concentración de hidrocarburos disminuyó considerablemente durante 800 min hasta alcanzar valores de remoción poco variables, con registros de absorbancia con un valor próximo al cero.



**Figura 9.18** Variación del pH (a) y la concentración de hidrocarburo según la absorbancia a 238 nm (b) en las muestras del efluente de salida del reactor durante la electro-remediación de suelo con NaOH 0.1 M como electrolito soporte.

En la figura 9.19, se muestra el gráfico comparativo del seguimiento realizado por UV-Vis de la concentración de hidrocarburo removido en el lavado del suelo contra el electroquímico, en donde se puede observar que la concentración de hidrocarburos fue

mayor con el tratamiento electroquímico a partir de los 150 min de tratamiento. Esto corrobora que la mayor remoción ocurrió al aplicar el potencial eléctrico al generar el flujo electro-osmótico y favorecer la migración del contaminante hacia el cátodo.



**Figura 9.19** Comparación de la variación de la concentración de hidrocarburo en las muestras del efluente de salida del reactor durante el lavado de suelo con NaOH 0.1 M (a) y durante el tratamiento de electro-remediación (b).

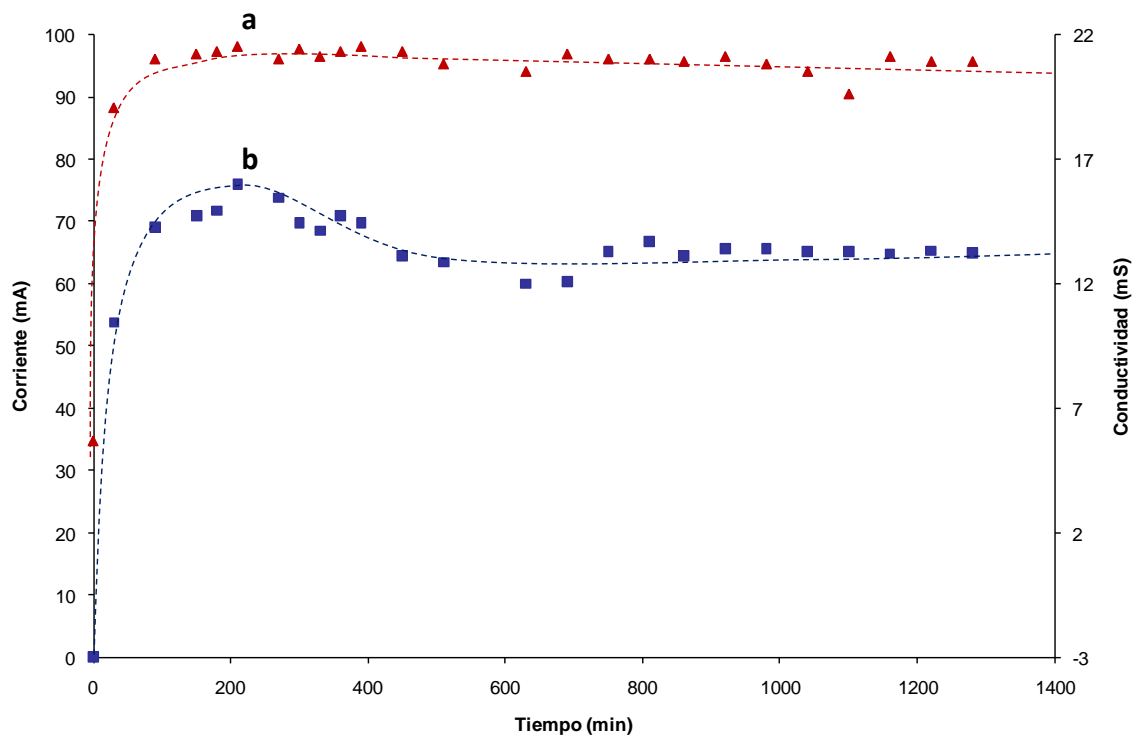
Dicha remoción del hidrocarburo se percibió en la coloración de las muestras tomadas del flujo de salida del reactor, las cuales se fueron tornando mas claras conforme pasaba el tiempo de electro-remediación (Figura 9.20).



**Figura 9.20** Imagen de las muestras tomadas del flujo de salida del reactor durante el tratamiento.

La figura 9.21 muestra los cambios de la corriente eléctrica y conductividad que ocurrieron durante la electro-remediación. En el caso de la corriente se alcanzó un máximo al inicio del tratamiento (cerca de los 200 min) y después decreció gradualmente hasta que se estabilizó después de los 900 min de tratamiento, este comportamiento ha sido ya reportado en otras investigaciones [34,55-58].

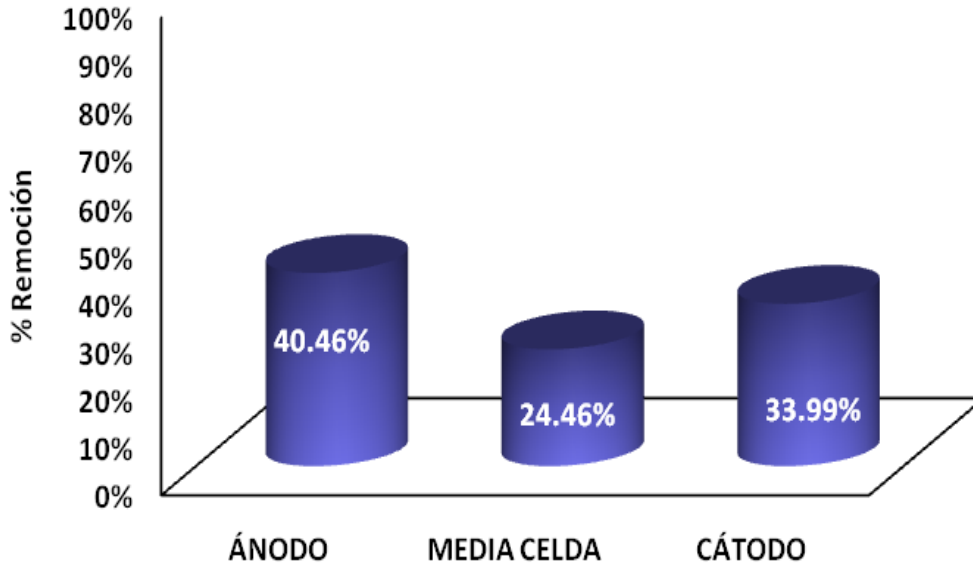
En cambio la conductividad se estabilizó después de los 200 min, que fue el tiempo en el cual la corriente tuvo un máximo por el re-arreglo de cargas procedentes de los iones metálicos o sales entre los poros del suelo, los cuales posteriormente migran hacia los electrodos de acuerdo a la carga eléctrica que les corresponda, disminuyendo su concentración con el tiempo [34].



**Figura 9.21** Cambio de la conductividad (a) y corriente (b), durante la electro-remediación.

Para determinar el porcentaje de remoción se llevó a cabo la extracción por Soxhlet de las grasas y aceites presentes en el suelo con las condiciones antes mencionadas, pero ahora se fraccionó la muestra de suelo tratada en tres partes para observar la del contaminante: cerca del ánodo, a la mitad de la celda y cerca del cátodo.

En la figura 9.22 se muestran los porcentajes de remoción de hidrocarburo después del tratamiento de 24 h con respecto a la concentración inicial. Según los resultados obtenidos de la extracción, la mayor remoción en el suelo fue cercana al ánodo (40.46 %), seguida por la cercana al cátodo (33.99%) y existiendo una acumulación del hidrocarburo en la región de la media celda (24.46%) [26,44].

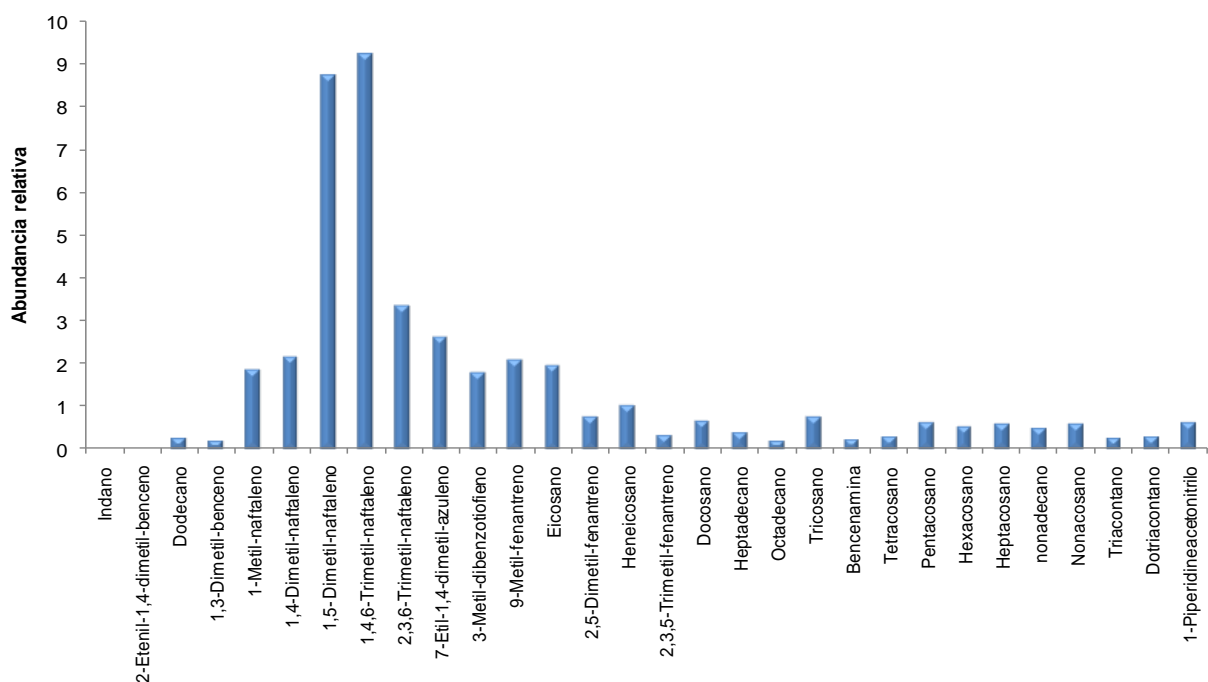


**Figura 9.22** Porcentaje de remoción de HC del suelo cerca del ánodo, cerca del cátodo y la región de la media celda, con respecto a la concentración inicial.

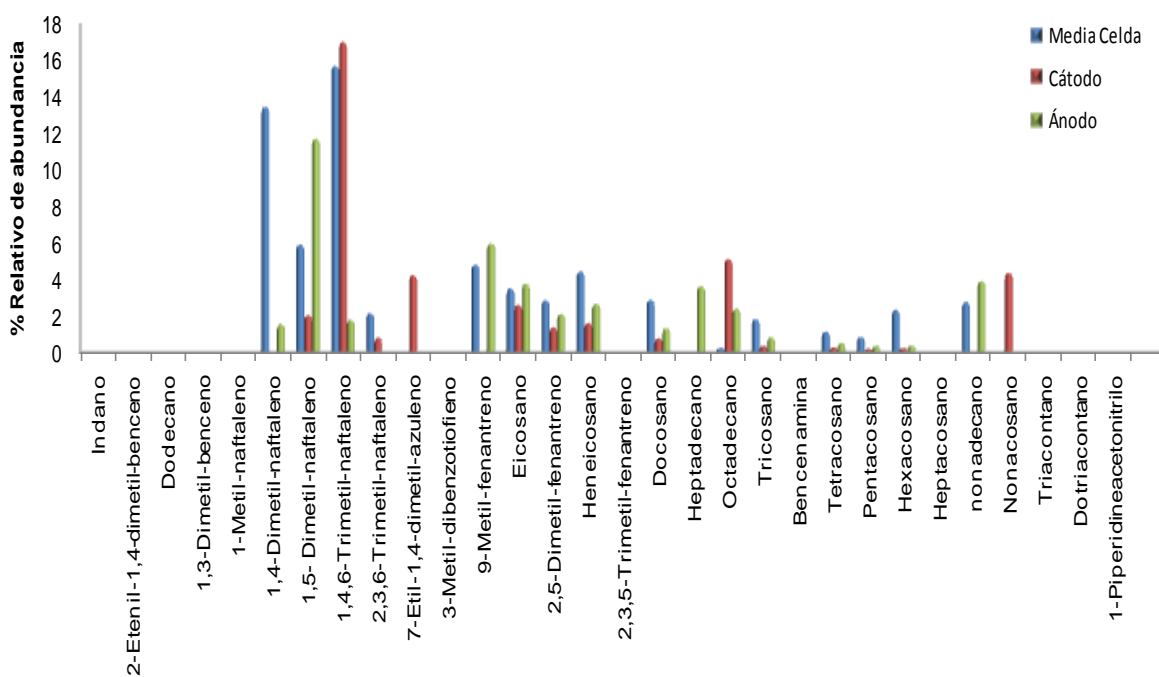
La acumulación de HC en la parte central de la celda, puede ser atribuida al efecto que tiene el pH y la conductividad eléctrica durante la electro-remediación, ya que como resultado de los cambios de pH durante el proceso, se origina una conductividad eléctrica no uniforme a lo largo de la celda y variaciones en los perfiles de voltaje, de acuerdo a la literatura [59].

Lo anterior es principalmente observado en la zona de transición de pH, en donde ambas fronteras la ácida (generada por la formación de  $H^+$  en el ánodo) y la básica (originada por la formación de  $OH^-$  en el cátodo) se unen, ocasionando la precipitación de algunos metales que se encuentran en el suelo, originando una mayor resistencia al paso de la corriente por la disminución de la conductividad en esta región cercana o en la parte central de la celda. Por lo tanto se origina la disminución de la migración de los iones y un descenso en la velocidad del flujo electroosmótico en esta región de transición, afectando la velocidad de remoción del contaminante y su consecuente acumulación en la parte central de la celda [59].

Para determinar que compuestos se removieron y en que cantidad, se analizaron las muestras del hidrocarburo extraído por Soxhlet mediante CG-EM (figura 9.23 y 9.24).



**Figura 9.23** Abundancia Relativa de los HC detectados por CG-EM en el suelo antes de su tratamiento.



**Figura 9.24** Abundancia relativa de los HC detectados por CG-EM en el suelo electro-remediado.

Es así como haciendo una comparación cualitativa de los compuestos y sus abundancias mostradas en las figuras 9.19 y 9.20, se observó que en el suelo electro-remediado desaparecen algunos compuestos como el dotriacontano, triacontano y heptacosano, de igual manera se removieron aromáticos como 2,3,5-Trimetilfenantreno, Indano, o el metil-naftaleno.

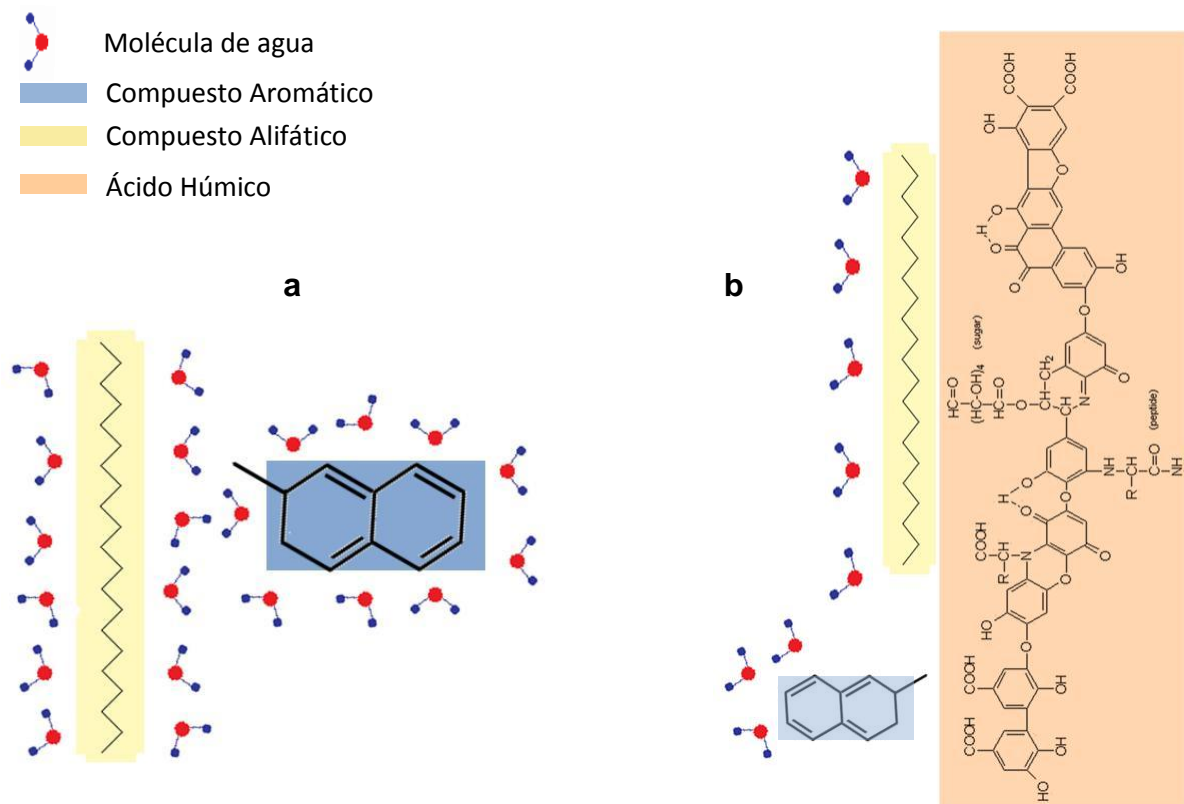
El aumento de la eficiencia del tratamiento de electro-remediación al agregar NaOH 0.1 M puede ser atribuido principalmente al mejoramiento y aumento de la conductividad en la matriz del suelo, por la adición de iones en este, lo cual genera un mayor flujo electroósmótico y por consiguiente un mayor arrastre de los contaminantes a través del suelo hacia la parte anódica de la celda [34,55].

Otra probable explicación al mejoramiento de la cantidad de contaminante removido al agregar NaOH es que considerando que los hidrocarburos, son compuestos no polares o débilmente polares, se adsorben principalmente en la materia orgánica del suelo por medio de enlaces ocasionados por fuerzas intermoleculares de tipo fuerzas de Van der Waals o mediante interacciones o atracciones hidrofóbicas. En donde las fuerzas de Van der Waals ocurren en átomos que están cercanos entre sí y forman enlaces con dipolos instantáneos, los cuales son muy débiles [60].

Por otro lado las interacciones hidrofóbicas tienden a agrupar átomos que no pueden formar puentes de hidrógeno, tienden a agruparse entre sí cuando se encuentran en soluciones acuosas para minimizar su exposición al agua. Asimismo, la interacción del agua con sustancias no polares, fortalece las interacciones entre las moléculas no polares. Ambas fuerzas ocasionan que el hidrocarburo al estar en contacto con el suelo se favorezca una mayor afinidad del contaminante con los ácidos húmicos y fúlvicos presentes. En la figura 9.25 se muestra una representación de dichas interacciones hidrofóbicas.

Lo anterior nos ayuda a explicar como es que el tratamiento de electro-remediación se vio favorecido, primeramente por el aumento del flujo electroósmótico por efecto de los iones añadidos en el electrolito y por otro lado los ácidos húmicos del suelo pueden ser extraídos utilizando NaOH, en cuya estructura se encuentran adsorbidos los

hidrocarburos los cuales son arrastrados fuera del reactor por efecto del flujo electroosmótico al aplicarle voltaje (Figura 9.19) [60].



**Figura 9.25** Representación de las interacciones hidrofóbicas con la agrupación de grupos hidrofóbicos para separarse del agua, así como fuerzas de Van der Waals con hidrocarburos alifáticos y aromáticos rodeados de agua (a) o con la materia orgánica (b).



#### 9.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES.

Con base en los resultados mostrados durante este capítulo, pudimos llegar a las siguientes conclusiones:

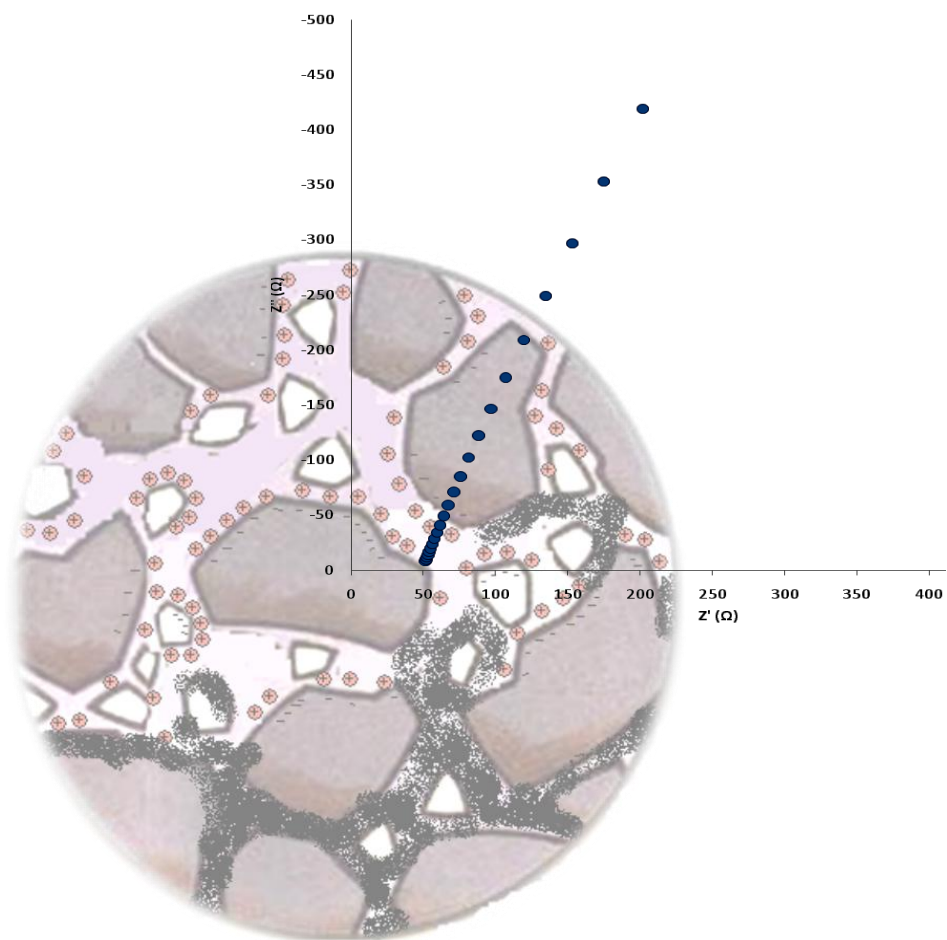
El voltaje adecuado para remover hidrocarburos fue un potencial de 20 V, ya que al aplicar dicho potencial se detectaba por medio de UV-Vis una mayor cantidad de hidrocarburos removidos, de acuerdo a la intensidad de las bandas de absorbancia a 238 nm.

El utilizar como electrolito NaOH mejoró en gran medida el proceso de electroremediación, ya que al utilizar la sal mantuvo un pH estable con valores cercanos a 12.5, lo cual fue congruente con lo reportado en la literatura.

Otro factor que eficientó el tratamiento fue cambiar el ánodo de Ti por  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , material seleccionado por brindar una ventana de potencial de oxidación más amplia que los demás evaluados.

Finalmente, comparando la concentración de HC presente en el suelo antes y después de tratarlo electroquímicamente, se obtuvo una remoción en el suelo cercano al ánodo de 40.46 %, seguida por la zona del cátodo con un 33.99 % y de un 24.46%, en la región de la media celda en un tiempo de tratamiento de 24hrs.

# 10 CAPITULO DE EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD DEL HIDROCARBURO CON EL SUELO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.



## 10.1 INTRODUCCIÓN.

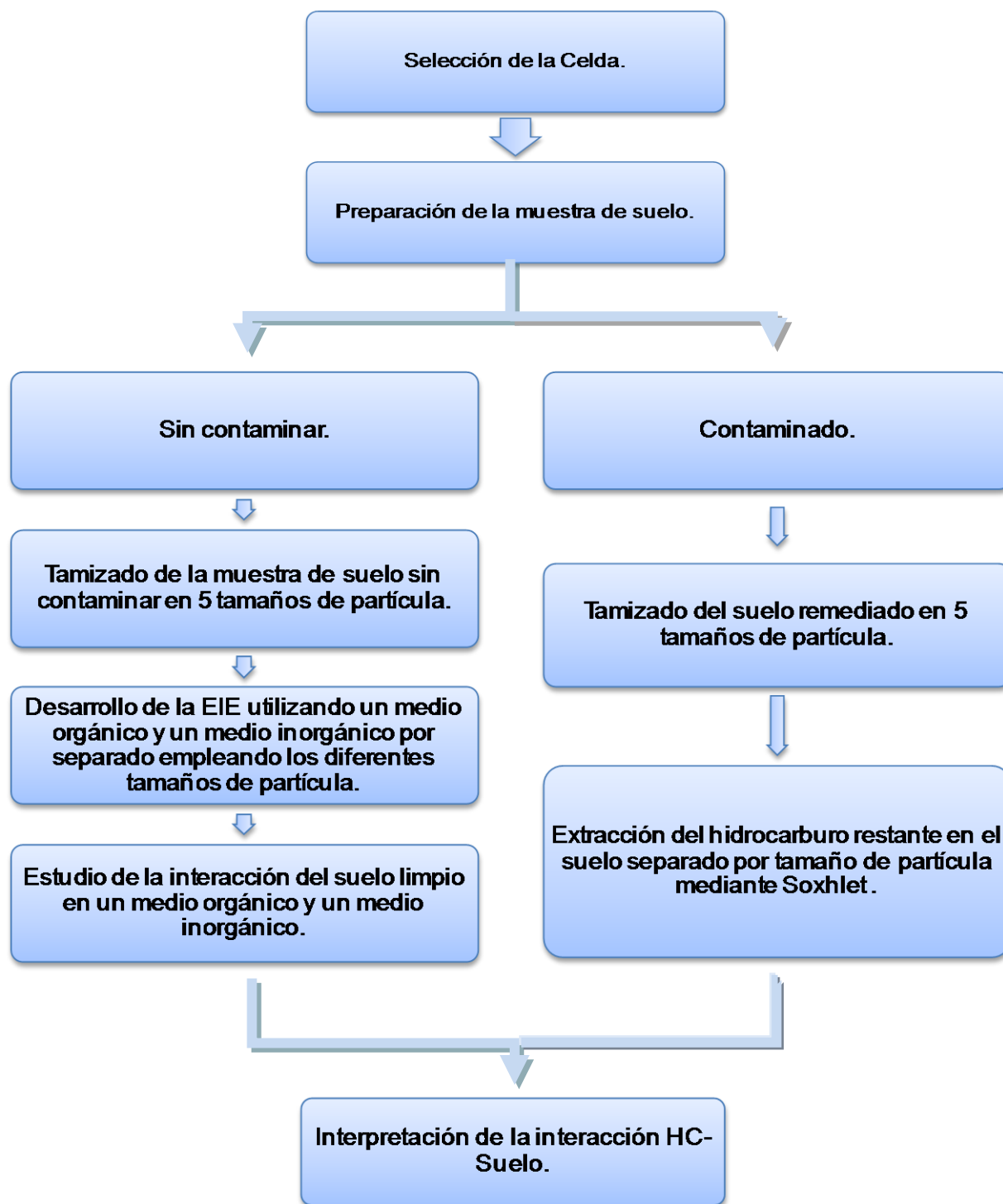
La adsorción de los hidrocarburos ocurre cuando estos se difunden al interior de los poros de la fase sólida del suelo. Entre los componentes del suelo que más adsorben, se encuentran las arcillas y la materia orgánica.

Además, la materia orgánica del suelo mejora la agregación de partículas produciendo estructuras estables e incrementa la capacidad de intercambio catiónico. Cuando un suelo tiene un alto contenido de materia orgánica posee una gran porosidad y área superficial, lo que implica una importante retención de compuestos exógenos contaminantes, como en el caso de las arcillas, las cuales tienen una carga parcialmente negativa, lo cual provoca que los contaminantes o compuestos ajenos por diversas interacciones queden adsorbidos en este, disminuyendo su capacidad de transferir iones con el medio que lo rodea [61].

Por lo anterior, en este capítulo se estudia la interacción hidrocarburo – suelo empleando el suelo limpio con diferentes tamaños de partícula en presencia de un medio orgánico, y posteriormente comparando su respuesta de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica expuesto a un medio inorgánico. Finalmente, la tendencia de estos resultados se compara con la cantidad de hidrocarburo extraído del suelo electro-remediado separado en los diferentes tamaños de partícula.

## 10.2 METODOLOGÍA.

Para el desarrollo del presente capítulo se llevó a cabo la experimentación de acuerdo con la metodología que se muestra a continuación en la figura 10.1.



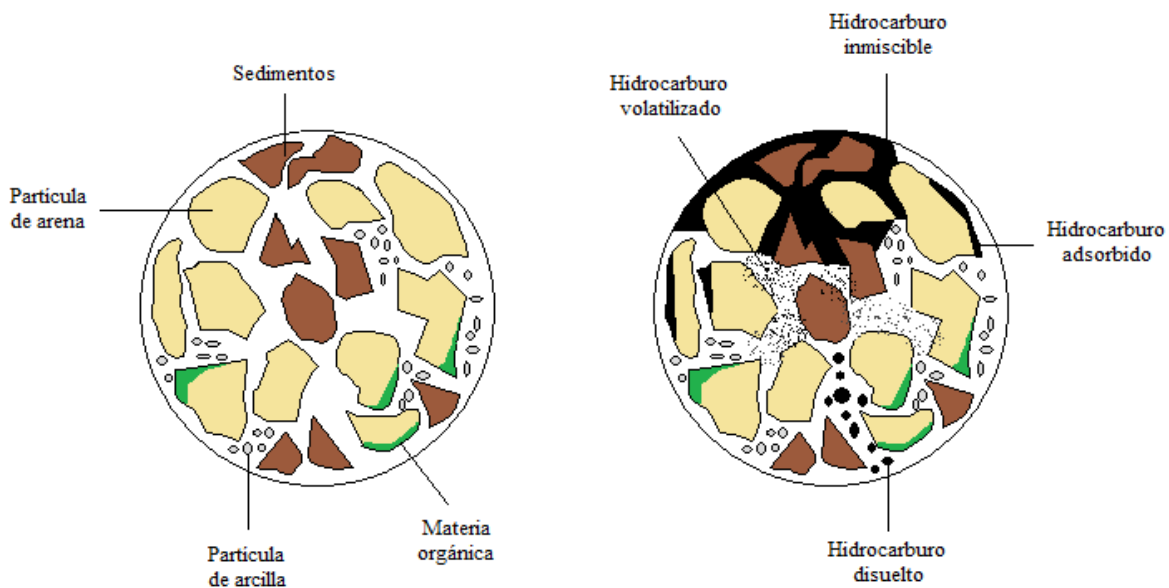
**Figura 10.1** Diagrama de la metodología seguida para llevar a cabo el estudio de la interacción hidrocarburo – suelo con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

## 10.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Lo anterior se discute a continuación en base a los resultados obtenidos por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

### 10.3.1 Adsorción de hidrocarburo en el suelo.

Los hidrocarburos se pueden encontrar en diversas fases en el suelo: inmiscibles, adsorbidos, disueltos y volatilizados (Figura 10.2).



**Figura 10.2** Diagrama de distribución de las distintas fases del hidrocarburo en la matriz de suelo sin contaminar (A) y contaminado (B).

Para una mejor implementación del proceso de electro-remediación con el suelo tipo Vertisol pélico contaminado con HC, es necesario entender de qué manera se distribuye el contaminante entre los poros del suelo. Además, por la zona en donde se tomó la muestra, el tiempo de exposición al contaminante, y la manipulación de la misma para su estudio, las fases de hidrocarburo inmisible, disuelto y volatilizado, no estaban presentes.

Por lo tanto, en este estudio únicamente se consideró el HC adsorbido sobre la superficie del suelo, pero si se confina, más allá de una película se puede adsorber y llenar los espacios vacíos del suelo. De esta manera, para verificar la interacción de dicho contaminante sobre el suelo por tamaño de partícula, se empleó como herramienta la espectroscopía de impedancia electroquímica.

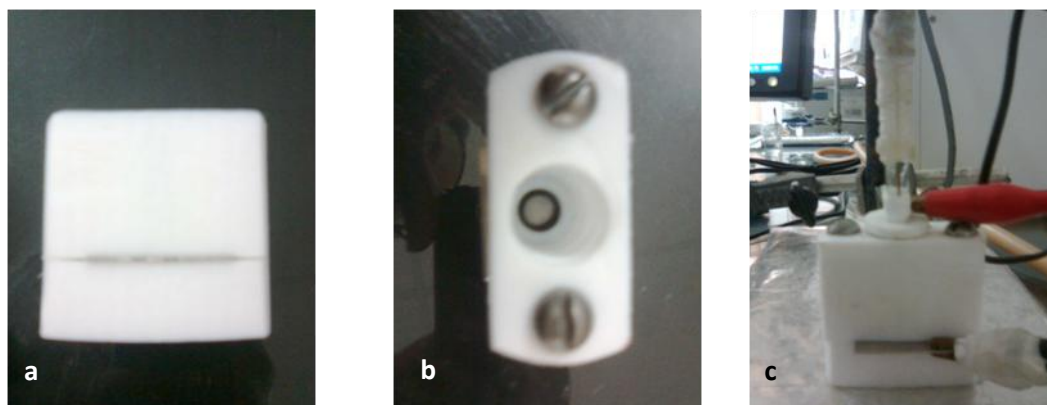
Como ya se mencionó, el comportamiento de los contaminantes orgánicos en el suelo depende en gran medida de la permeabilidad, contenido de humedad, contenido de materia orgánica, tamaño de partícula entre otras características. En cuanto al tamaño de partícula se encuentra reportado [49], que entre menor es su tamaño mayor es la retención del contaminante en el suelo, como es el caso de las arcillas, debido a la gran área superficial que aportan para la adsorción de compuestos químicos.

### **10.3.2 Montaje de la celda experimental para el estudio de la afinidad del hidrocarburo con el suelo por tamaño de partícula ( $\emptyset$ ).**

La selección del sistema empleado para la experimentación se diseño de acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo de caracterización por tamaño de partícula mediante EIE, ya que por el comportamiento de los espectros se observó que el análisis del suelo daba una señal parecida a los mostrados por electrodos con superficies porosas, por tal motivo se decidió cambiar el sistema utilizado anteriormente.

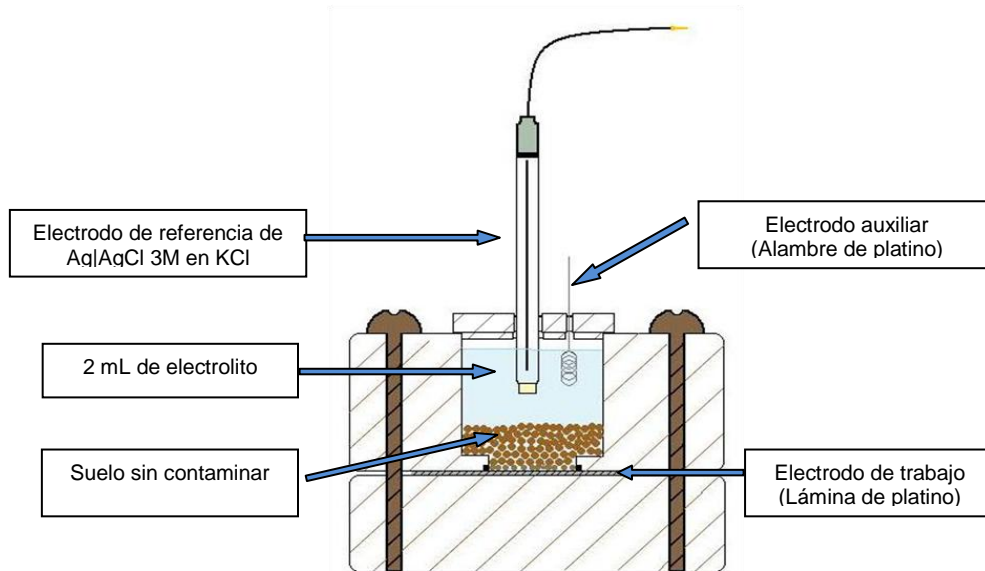
Es así que para llevar a cabo este estudio del comportamiento de los contaminantes orgánicos a través del suelo, se empleó el suelo sin contaminar con diferentes tamaños de partícula (0.25, 0.4, 0.63, 1.0 y 1.6 mm). La preparación de la muestra se realizó dejando secar el suelo por 24 horas a temperatura ambiente sin exponerlo al sol o al viento intenso. Posteriormente, el suelo se separó en las distintas fracciones de tamaño de partícula ( $\emptyset$ ).

Las mediciones se realizaron con una celda de teflón de dos piezas (Figura 10.3), en donde la parte superior central se encontraba un compartimiento para colocar el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar. Mientras que en la unión entre las dos piezas de teflón que conforman la celda se colocó el electrodo de trabajo que era una lámina de Pt.



**Figura 10.3** Celda de teflón utilizada para las mediciones con EIE: cara frontal (a), cara superior (b) y celda dispuesta para las mediciones (c).

La disposición de la celda para llevar a cabo las mediciones se realizó de acuerdo a la figura 10.4, se utilizó un electrodo de referencia de Ag|AgCl 3 M en KCl, un alambre de platino como electrodo auxiliar y una lámina de platino como electrodo de trabajo. Dentro de la celda y sobre la superficie de la lámina de platino se colocó aproximadamente 0.5 g de suelo en estudio. Además, para tener la conducción iónica a través del suelo se empleó un electrolito inorgánico y otro orgánico por separado, con el fin de comparar su comportamiento en presencia del suelo contaminado con hidrocarburo según el tamaño de partícula seleccionado.



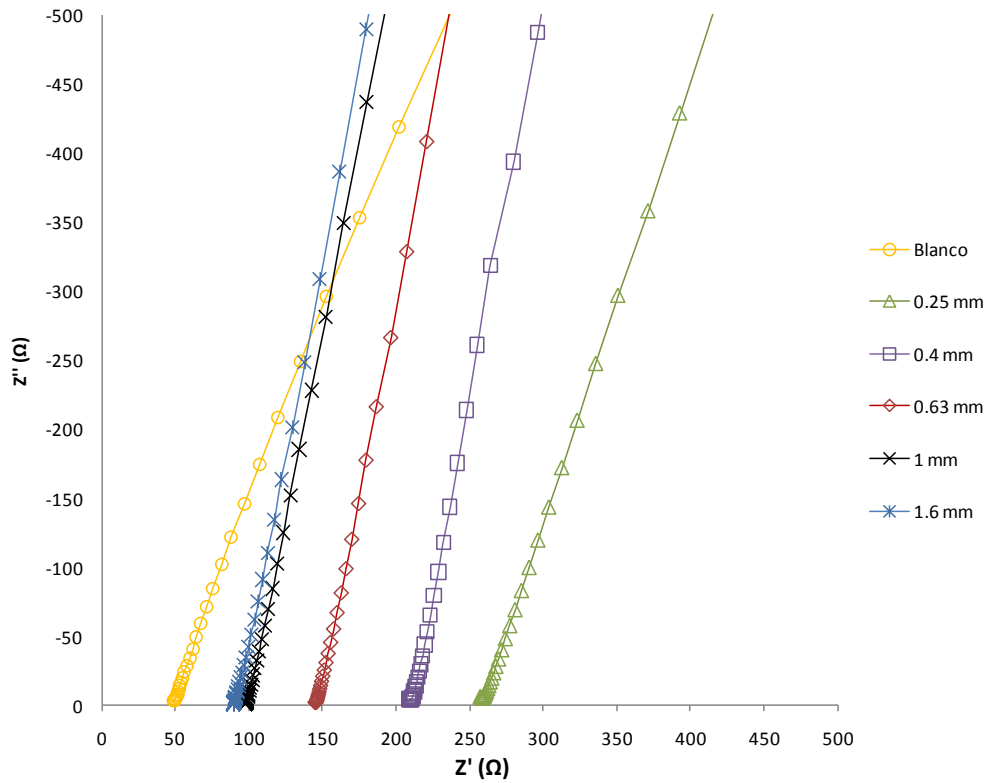
**Figura 10.4** Disposición de la celda utilizada para las mediciones por EIE.

El equipo empleado para realizar las mediciones de EIE fue un potenciostato marca Bas Zahner, con el cual para llevar a cabo las pruebas se aplicó un rango de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz, una amplitud de entrada de 10 mV de potencial y se midieron 10 puntos por década logarítmica.

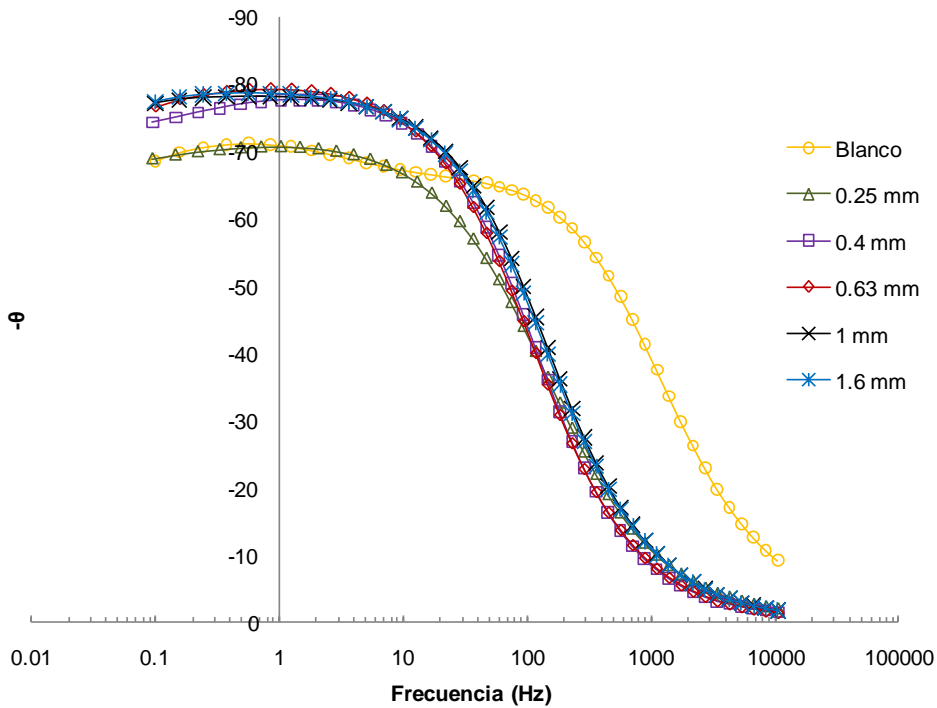
### **10.3.3 Estudio de comportamiento de un medio inorgánico y orgánico por separado en el suelo según su tamaño de partícula por EIE.**

Para la realización de esta prueba se dispuso el montaje experimental como se explicó en la sección anterior, únicamente se cambió la solución a emplear. En primer lugar se utilizó un electrolito inorgánico, que fue una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en  $\text{H}_2\text{O}$  y las pruebas se llevaron a cabo con el suelo tamizado en los 5 diferentes tamaños de partícula antes mencionados (figuras 10.5 y 10.6).





**Figura 10.5** Diagramas de Nyquist obtenidos para cada tamaño de partícula en medio inorgánico y acuoso.



**Figura 10.6** Diagramas de Bode-fase, obtenidos para cada tamaño de partícula en medio inorgánico y acuoso.

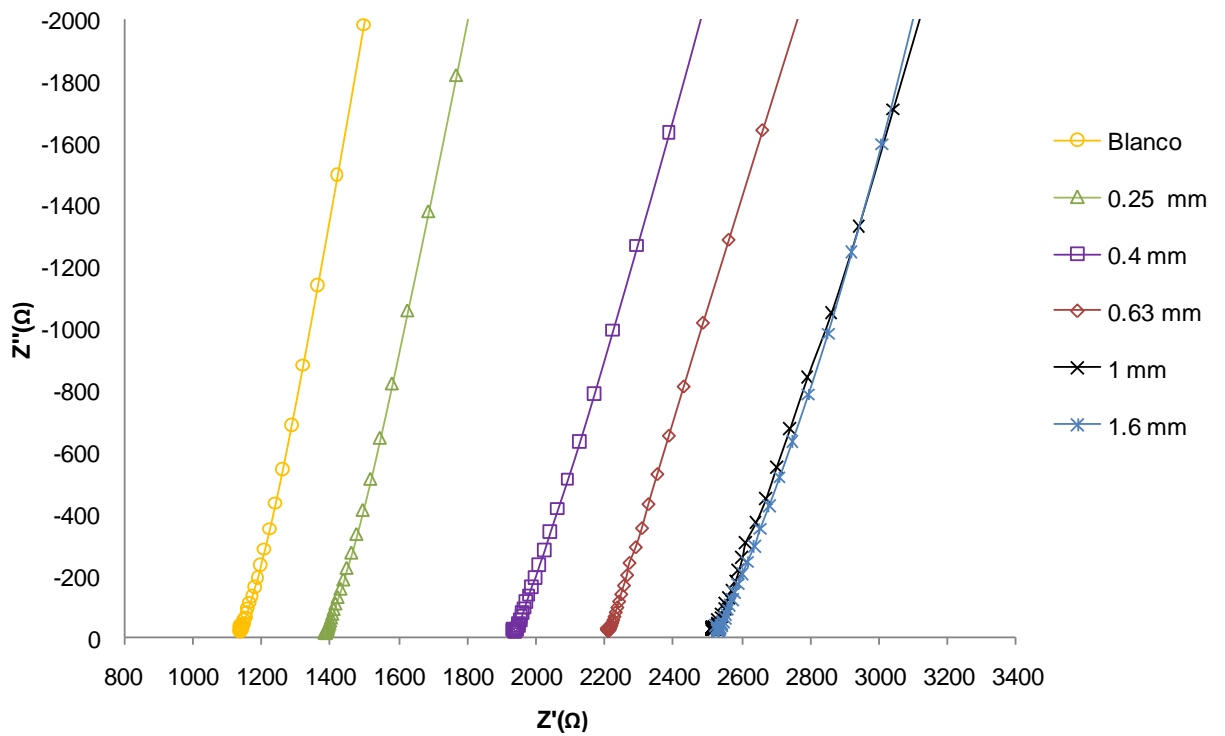
En la figura 10.6 se muestran los espectros de Bode-Fase obtenidos para cada tamaño de partícula, en donde se observó que el espectro correspondiente al blanco y que fue obtenido haciendo la medición sin agregar suelo presentó un declive aproximadamente a los 10 Hz de frecuencia. Sin embargo, este declive desaparece al agregar el suelo y de igual forma se observa que ningún espectro alcanza un desfase de 90°, por lo que se considera como un capacitor no ideal por la transferencia electrónica que se está llevando a cabo sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Por otro lado en la figura 10.5, podemos observar en los diagramas de Nyquist que la respuesta obtenida de las mediciones generó una línea inclinada, por lo cual solo se considera la resistencia a la transferencia de iones en la solución, es decir la resistencia en altas frecuencia ( $R_i$ ).

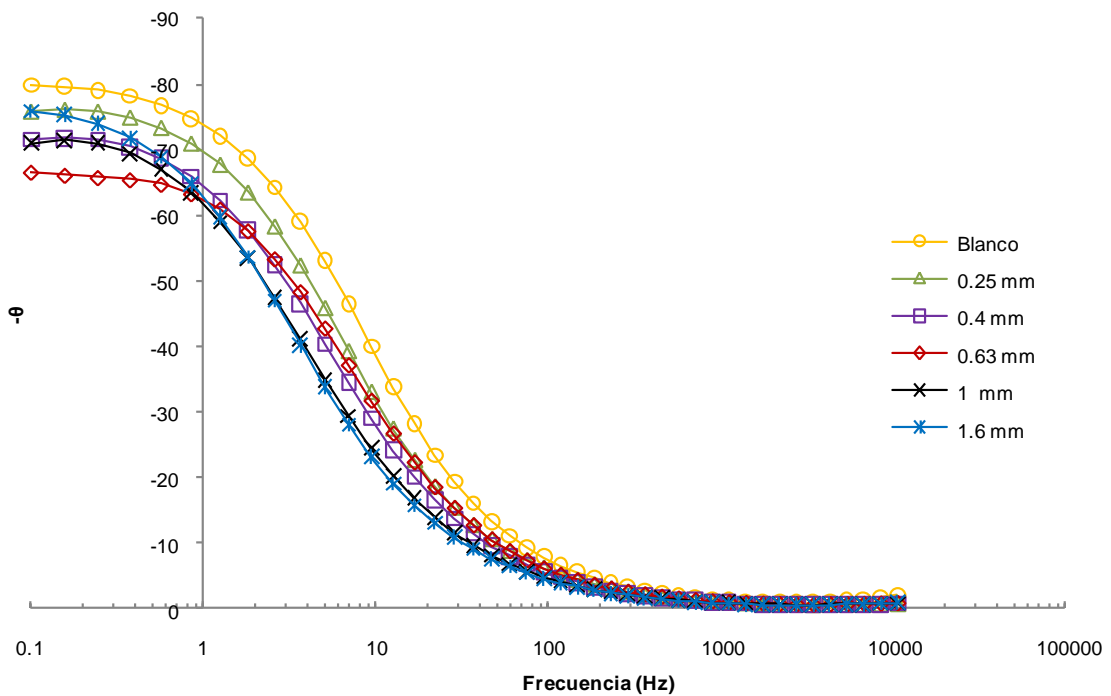
Un comportamiento importante que se observó fue en la variación de dicha resistencia con respecto al tamaño de partícula del suelo que se manejó, ya que como se muestra en la figura 10.5 la  $R_i$  aumentó conforme disminuía el tamaño de partícula. Esto demuestra que el suelo tiene menor afinidad a medios inorgánicos, posiblemente por la cantidad de materia orgánica contenida en este haciendo que el suelo tenga un comportamiento apolar. Dicha situación nos indica que los contaminantes inorgánicos tienen una mayor movilidad en el suelo por la menor adsorción que tienen, especialmente con suelos de un tamaño de partícula pequeño como las arcillas.

Para los estudios con el medio orgánico se repitió el montaje experimental, y en las condiciones de operación únicamente se cambió el electrolito utilizado por  $\text{KClO}_4$  0.1 M en Carbonato de Propileno ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ) (Figura 10.7 y 10.8).

En los diagramas de Bode (Figura 10.8), se puede observar un comportamiento similar a los obtenidos en medio inorgánico, por lo que aquí la transferencia de protones se descarta ya que la prueba realizada al blanco en medio orgánico no muestra dicha transferencia.



**Figura 10.7** diagramas de Nyquist obtenidos para cada tamaño de partícula en medio orgánico.

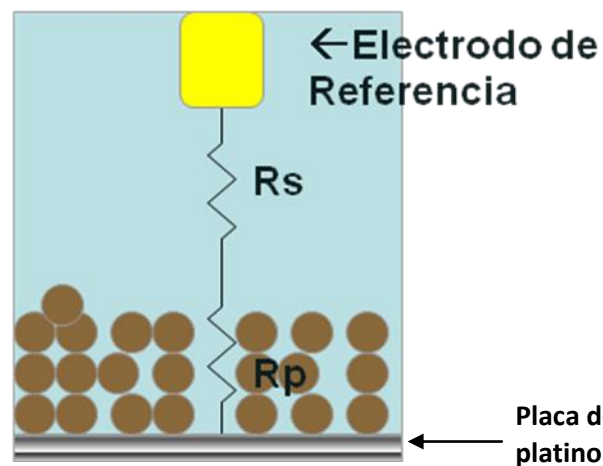


**Figura 10.8** diagramas de Bode-fase obtenidos para cada tamaño de partícula en medio orgánico.

Por otro lado, en los diagramas de Nyquist se encontró que al igual que en la figura 10.5, la resistencia a la transferencia iónica ( $R_I$ ) mostró un comportamiento relacionado con el tamaño de partícula, solo que en este caso la tendencia fue inversa, es decir se puede apreciar que la  $R_I$  incrementa cuando el tamaño de partícula es mayor.

Estos resultados indican que el material orgánico tiene una menor afinidad a adsorberse en partículas de mayor tamaño como la arena, lo cual indica que en un suelo contaminado, la zona mas contaminada y que requeriría de un mayor tiempo de tratamiento será la de tamaño de partícula mas pequeño o con texturas arcillosas por el incremento del área específica.

Esta resistencia en altas frecuencias no es más que el resultado de la resistencia a la transferencia de la solución  $R_s$ , a la cual se le adiciona la resistencia al paso de iones a través de los poros del suelo ( $R_p$ ) (Figura 10.9).



**Figura 10.9** Representación de las resistencias que componen la transferencia iónica.

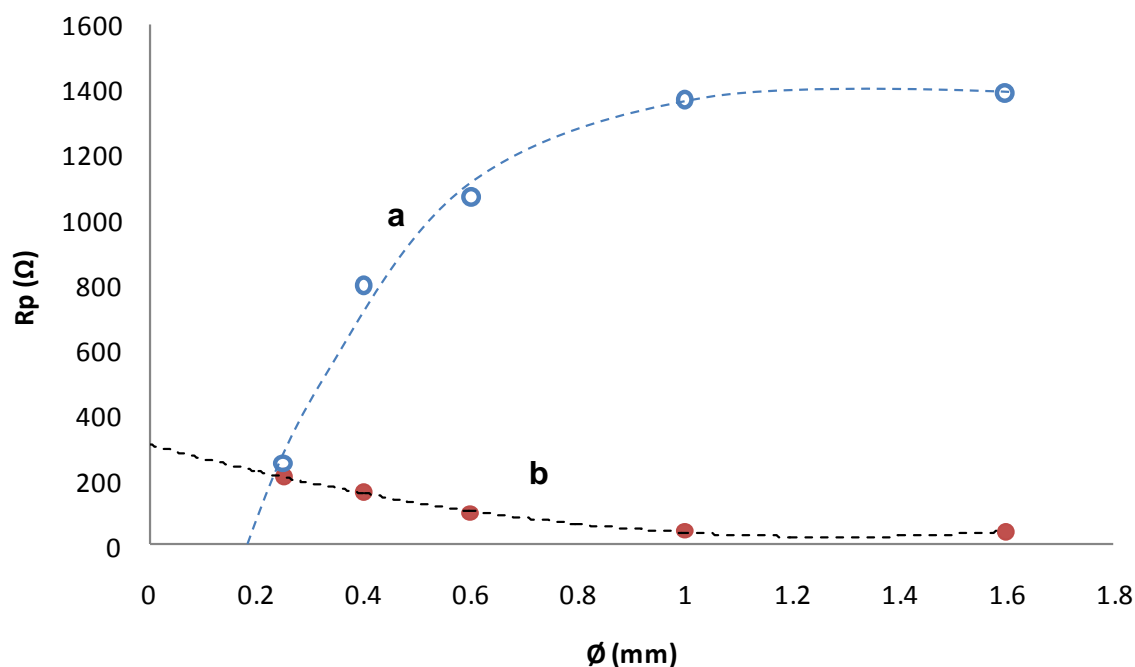
Lo anterior puede ser representado mediante la ecuación 7:

$$R_I = R_S - R_P \quad (\text{Ec. 7})$$

En donde la  $R_S$  es igual a la resistencia obtenida del blanco (impedancia desarrollada con la celda sin el suelo) y  $R_I$  es la resistencia obtenida de las mediciones. De ahí que la resistencia que es interesante es la de la transferencia de iones a través de los poros del suelo, de este modo, de la ecuación 7 se puede despejar la resistencia de interés, por lo tanto:

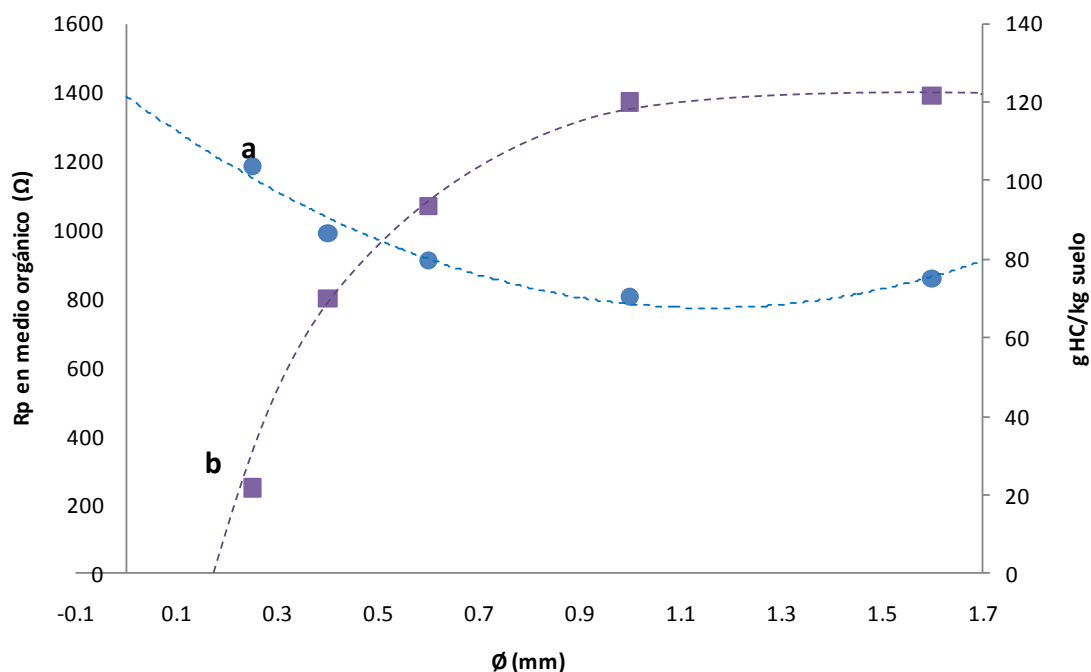
$$R_p = R_I - R_S \quad (\text{Ec. 8})$$

De acuerdo a la ecuación anterior, en la figura 10.10 se muestra el gráfico que relaciona las  $R_p$  calculados para ambos sistemas (orgánico e inorgánico) con respecto al tamaño de partícula del suelo. En figura 10.10 se observa como la  $R_I$  aumenta con el tamaño de partícula en medio orgánico y disminuye en el suelo en medio inorgánico conforme aumenta el tamaño de partícula. De igual manera se observa como la transferencia iónica se hace mas difícil en el suelo en medio orgánico.



**Figura 10.10** Variación de la  $R_p$  con respecto al tamaño de partícula en medio orgánico (a) e inorgánico (b).

Para confirmar lo anterior, se esperaba que el hidrocarburo se encontrara en mayor cantidad en las partículas mas pequeñas del suelo, por lo cual, se decidió hacer una extracción mediante la técnica de Soxhlet del suelo tratado electroquímicamente durante 24 h (el cual se abordó en el capítulo anterior), separando el suelo en los diferentes tamaños de partícula que fueron seleccionadas (figura 10.11).



**Figura 10.11** Comparación de los resultados obtenidos con Soxhlet (a) y EIE (b).

Como se muestra en la figura anterior los resultados obtenidos de la extracción de hidrocarburo por Soxhlet (Figura 10.11- a) nos indica que el hidrocarburo se encuentra en mayor concentración en las partículas de menor tamaño, de igual manera, presentó una  $R_i$  menor lo cual nos indicó que para este tipo de suelo los compuestos orgánicos tienen una mayor afinidad y por lo tanto presentan mayor sorción en las partículas de menor tamaño.

#### 10.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES.

En base a los resultados anteriores obtenidos de Soxhlet y EIE, se observó al igual que en las pruebas obtenidas en el capítulo de caracterización por tamaño de partícula con EIE, que la resistencia a la transferencia de iones a través del suelo aumenta cuando se tienen compuestos orgánicos, sin embargo para este caso se observó que la  $R_i$  disminuye considerablemente cuando el tamaño de partícula es menor en medio orgánico. Caso contrario a las pruebas realizadas en medio inorgánico, observándose que esta  $R_i$  aumentaba cuando disminuía el tamaño de la partícula.

Esto nos confirma lo que se había manejado con anterioridad, que el contaminante se confina en mayor cantidad en partículas de menor tamaño debido al área superficial que estas ofrecen, lo cual se observó de igual manera mediante los resultados por Soxhlet ya que cuando la  $R_i$  es mayor la cantidad de hidrocarburo en el suelo disminuye.

## 11. CONCLUSIONES GENERALES.

De acuerdo a los resultados presentados en este trabajo de tesis, podemos concluir que el hidrocarburo modifica las características físicas superficiales del suelo, es decir, modifica propiedades como el color, el cual se va tornando oscuro dependiendo de la cantidad de hidrocarburo que se encuentre depositado en el suelo. Asimismo, el pH también se ve modificado disminuyendo con la presencia del hidrocarburo, lo cual como se hizo mención, se debe al aumento de carbono orgánico y ácidos orgánicos generados.

De igual manera, características como la textura, se modifican, ya que la capa superficial que envuelve a las partículas de suelo provoca que estas se aglomeren entre si, originando partículas de mayor tamaño, lo cual conlleva a que la porosidad disminuya debido a que el hidrocarburo llena los espacios vacíos existentes entre las partículas de suelo.

En cuanto a los resultados correspondientes a la cantidad de materia orgánica se alteran con la presencia de hidrocarburos, ya que los resultados muestran un mayor porcentaje de materia orgánica, aunque este aumento se debe al hidrocarburo. Lo anterior también origina que la densidad del suelo contaminado disminuya en comparación con un suelo sin contaminar, ya que los compuestos orgánicos tienen menor densidad que los minerales del suelo.

Estos cambios superficiales se observaron en micrografías de barrido electrónico, en donde el hidrocarburo disminuye los efectos de los picos y bordes en las partículas del suelo, principalmente en las partículas de menor tamaño. Asimismo, al realizar estudios con DRX de diferentes tamaños de partícula de suelo indicaron que la estructura cristalina del suelo no se modifica con la presencia del hidrocarburo, encontrando principalmente caolinita, cuarzo y talco en la muestra de suelo limpio y contaminado.

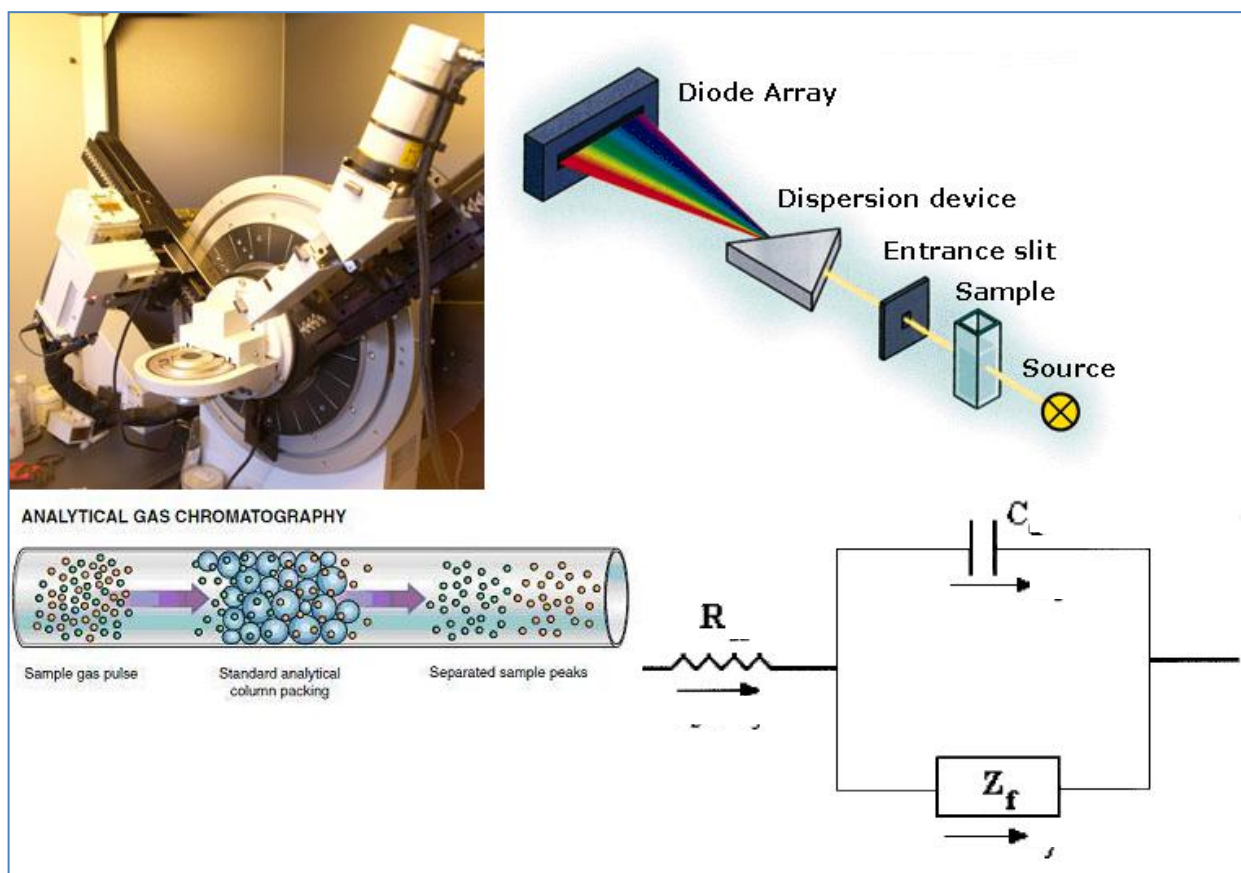


Se desarrollaron los estudios del suelo mediante EIE, demostrando ser una técnica capaz de detectar los cambios que ocurren en el suelo, lo cual es posible detectar mediante los diagramas de Nyquist en donde las principales características que nos indican como es que el hidrocarburo afecta el suelo es la zona de altas y bajas frecuencias, es decir la resistencia en la solución acuosa y la resistencia a la transferencia iónica en el suelo respectivamente. Los resultados indicaron que la  $R_1$  en el suelo contaminado aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula, lo cual es atribuible a la aglomeración que se da entre las partículas del suelo por el hidrocarburo existente en el mismo, ocurriendo lo contrario para el caso del suelo sin contaminar, es decir la  $R_1$  incrementa conforme se aumenta el tamaño de partícula, lo cual nos indica que la transferencia iónica en el menor tamaño es debido a la mayor área superficial que ofrece. Este comportamiento se ajustó mediante el circuito de Randles modificado, en donde se reemplazó el capacitor por un CPE y el elemento de Warburg por un elemento de Warburg para electrodos porosos.

Refiriéndonos al tratamiento de electro-remediación empleando un reactor tubular horizontal de acrílico a nivel laboratorio, se concluyó que las mejores condiciones de operación se obtuvieron al aplicar un potencial de 20 V y un flujo de entrada de 2 mL/min utilizando electrodos de malla de titanio como cátodo, y de  $Ti | IrO_2 - Ta_2O_5$  como ánodo. Además, al agregar NaOH 0.1 M como electrolito, la remoción electroquímica del hidrocarburo se favoreció, lo cual se atribuye al aumento de la conductividad del medio ya que acrecienta el efecto del flujo electroosmótico, lo cual favorece la remoción de los hidrocarburos, otra posible contribución a la remoción de los hidrocarburos es por interacciones hidrofóbicas y de Van der Waals de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos con la materia orgánica del suelo que al estar en contacto con el NaOH la materia orgánica se disuelve y es arrastrada por el flujo fuera del reactor, y este efecto aumenta al aplicarte el potencial por lo que ya se mencionó anteriormente, la generación de un flujo electroosmótico. Con lo anterior se obtuvo que después de un tratamiento de 24 h, en el suelo cercano al ánodo se removió un 40.46 % de HC, seguida por la zona del cátodo con un 33.99 % y de un 24.46%, en la región de la media celda.

Finalmente, se estudiaron las interacciones HC-suelo con EIE en diferentes tamaños de partícula en medio inorgánico y medio orgánico, observando que la resistencia a la transferencia de iones del suelo aumenta en el medio orgánico. También se observó que la  $R_i$  en medio orgánico aumenta conforme aumenta el tamaño de partícula, y de acuerdo con los resultados de Soxhlet se mostró que la mayor concentración de hidrocarburos se encuentra en partículas de menor tamaño. Estos resultados nos indican que en un suelo en contacto con un medio orgánico se facilita la transferencia de iones conforme disminuye el tamaño de partícula al estar en contacto con el hidrocarburo, ya que el contaminante bloquea la mayor parte del área superficial de las partículas.

# 12 ANEXOS



## ANEXO I. DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA DEL SUELO.

El método descrito a continuación es el de Bouyoucos, modificado por Villegas [1979].

### Procedimiento:

- Se pesan 50 g de muestra y se colocan en el vaso del agitador mecánico.
- Se agrega agua hasta una cuarta parte del vaso
- Añadir 5 mL de cada reactivo preparados y agitar por 15 minutos.
- Transferir completamente la suspensión a una probeta de 1000 mL.
- Agregar agua hasta los 1000 mL y agitar la suspensión hasta homogeneizar la muestra.
- Dejar de agitar y disparar el cronómetro simultáneamente.
- Introducir cuidadosamente el densímetro en la suspensión.
- Después de 40 s de reposo, tomar la lectura del densímetro, repetir las lecturas a los 4, 10, 60, 120 y 1440 minutos.
- Con los valores de las lecturas del densímetro, calcular el diámetro de las partículas y el porcentaje correspondiente a cada lectura, con las siguientes ecuaciones:

$$d = 5.57 \sqrt{\frac{98.3 - R}{t}} \quad (\text{Ec. A1})$$

$$P = \left[ \frac{R}{W} \right] \cdot 100 \quad (\text{Ec. A2})$$

En donde d=diámetro máximo de las partículas en micras.

R= lectura del densímetro.

t=tiempo de reposo en minutos.

w= peso de la muestra.

- Se construye una tabla con los tiempos de reposo, las lecturas del densímetro correspondientes y con el resultado de los cálculos del diámetro de las partículas y del porcentaje.
- Construir una curva de sedimentación con los valores de los diámetros y porcentajes, con este gráfico se calcula los porcentajes de arcilla, limo y arena y Utilizando el diagrama de texturas, se asigna la clase textural correspondientes.

## ANEXO II. DETERMINACIÓN DEL COLOR.

El color del suelo se determina por comparación con las tablas de color de Munsell, en seco y húmedo.

### El material requerido:

- Una placa de porcelana.
- Tablas de color de Munsell.
- Un vaso y gotero.

### Procedimiento:

- Se coloca la muestra seca en una cavidad de la placa de porcelana
- Comparar con las tabas de color Munsell.
- Anotar la clave del color (matiz, valor y croma).
- Con un gotero, agregar agua a la muestra hasta saturarla.
- Se repite el mismo procedimiento con la muestra en seco.



**Figura A1.** *Tablas de color de Suelo de Munsell.*

## ANEXO III. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD REAL.

### Material y equipo:

- Picnómetros.
- Desecador de vacío.
- Bomba de vacío.
- Balanza analítica.
- Suelo tamizado por malla 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, y anotar el peso del picnómetro con el suelo.
- Adicionar agua fría hervida recientemente hasta la mitad girar entre los dedos y colocarlo en el desecador.
- Hacer vacío durante 15 minutos y aumentar paulatinamente la presión.
- Dejar reposar durante 30 minutos y registrar el peso del picnómetro y luego vaciarlo.
- Enjuagar perfectamente el picnómetro y después llenarlo con agua destilada y anotar una vez más su peso.
- Realizar los cálculos.

$$\delta_R = \frac{C - A}{(C - A) + (B - A) - (D - A)} \quad (\text{Ec. A3})$$

En donde:  $\delta_R$  = densidad real ( $\text{g/cm}^3$ ).

A = peso del picnómetro.

B = peso del picnómetro más agua.

C = peso del picnómetro más suelo.

D = peso del picnómetro más suelo más agua.

## ANEXO IV. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE.

El método que se describe a continuación se conoce como el método de la probeta.

### Material:

- Probeta de 10 mL.
- Trapo húmedo.

### Procedimiento:

- Pesar la probeta de 10 ml.
- Agregar suelo seco y tamizado hasta la marca de los 10 mL.
- Golpear 10 veces la probeta contra el trapo húmedo.
- Agregar nuevamente suelo hasta la marca de los 10 mL.
- Pesar la probeta más el suelo.
- Realizar los cálculos pertinentes.

### Cálculos:

$$\delta_A = \frac{\text{Peso de la probeta con suelo-peso de la probeta}}{\text{Volumen total}} \quad (\text{Ec. A4})$$

Donde  $\delta_A$ = densidad aparente.

Las unidades de la densidad aparente se expresan en g/cm<sup>3</sup>.

## ANEXO V. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA.

El método utilizado para determinar el contenido de materia orgánica fue el propuesto por Walkley y Black en 1993.

### Preparación de 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.
- Acido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) grado reactivo.
- Acido fosfórico concentrado ( $H_3PO_4$ ) concentrado.
- Indicador de bario sulfonato 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  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en agua a la que previamente se le añadieron 80 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, enfriar y diluir a 1 L. Esta solución debe ser valorado con  $K_2Cr_2O_7$  1 N antes de realizar la determinación.

### Material:

- Matraces Erlenmeyer de 500 mL.
- Bureta para  $K_2Cr_2O_7$  (25 mL).
- Bureta para  $FeSO_4 \cdot H_2O$  (25 mL).
- Bureta para  $H_3PO_4$ .
- Bureta para  $H_2SO_4$ .
- Probeta de 100 mL.

### Procedimiento:

- Pesar 0.5 g de suelo seco y pasado por un tamiz No. 40 (425).
- Colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Procesar un testigo sin suelo.
- Adicionar exactamente 5 mL  $K_2Cr_2O_7$  1N.



- Agitar el matraz cuidadosamente durante un minuto, para que entre en contacto con todo el suelo.
- Agregar rápidamente 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado.
- Adicionar de 5-8 gotas de indicador de bario sulfonato de difenilamina.
- Titular con la solución de FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O gota a gota 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).
- Apuntar los mL de sulfato ferroso gastado.

### Cálculos:

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

$$\% \text{ C. O.} = \frac{\text{B-T}}{\text{g}} \text{ N (0.39)} \quad (\text{Ec. A5})$$

Donde:

B = volumen de FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O gastado para valorar el testigo (mL).

T = volumen de FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O gastado para valorar la muestra (mL).

N = normalidad exacta del FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O (valorar por separado al momento de analizar las muestras).

g = peso de la muestra empleada (g).

$$\% \text{ M. O} = \% \text{ C. O} \times 1.724 \quad (\text{Ec. A6})$$

## **ANEXO VI. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).**

La capacidad de intercambio catiónico, se refiere a la capacidad que tienen los suelos y sedimentos de retener cationes, sobre la superficie de las partículas, principalmente de las coloidales como los minerales de la arcilla (caolinita, monmorillonita, ilita) y materia orgánica.

Esta retención reduce la pérdida, principalmente de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$  y  $\text{K}^{+}$  por lixiviación, y los mantienen disponibles para que sean absorbidos por la vegetación.

### **Reactivos:**

- NaCl 1N, pH 7.
- $\text{CaCl}_2$  1N, pH 7.
- EtOH 96 %.
- Murexida (Amonio Purpurato,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$ )
- EDTA 0.1N.

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

- Pesar 1g de suelo en un tubo para centrifuga.
- Saturar la muestra con una solución de  $\text{CaCl}_2$  1N y pH 7.
- Adicionar 5mL de  $\text{CaCl}_2$  pH 7 y 1 N, mezclar con un agitador.
- Agregar 5 mL de  $\text{CaCl}_2$  con una pipeta lavando el agitador.
- Centrifugar durante 5 min. a 3000 rpm.
- decantar.
- Se repite lo anterior 5 veces mas.
- Saturar 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.
- Saturar la muestra con una solución de NaCl 1N y pH 7.

- Adicionar 5 mL de NaCl pH 7 y 1 N y mezclar con cuidado.
- Centrifugar durante 5 min. se recolecta 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 anoto los ml gastados.

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

$$\text{CIC}^{\text{meq}} / 100 \text{ g de suelo} = \frac{(A)(N)(f_t)}{B} \cdot (100) \quad (\text{Ec. A7})$$

Donde:

A = mL gastados de EDTA en la titulación.

N = normalidad teórica del EDTA.

$f_t$  = factor de titulación de EDTA.

B = peso en gramos de la muestra de suelo.

## **ANEXO VII. ANÁLISIS DE METALES POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP).**

### **Fundamento de la técnica:**

La espectrometría de masas con fuente de Plasma de acoplamiento inductivo mejor conocida como ICP, es una técnica analítica usada principalmente para analizar metales en trazas. El objetivo de ICP es identificar elementos que emitan una luz específica a una longitud de onda característica, la cual pueda ser medida.

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad contienen una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambas es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductores, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menor cantidad. Una vez que estén formados los iones de argón en un plasma, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente alcanzando temperaturas hasta de 10 000 K [63].

Para un análisis por medio de ICP se requiere que los elementos a analizar estén en solución.

### **Preparación de la muestra.**

La preparación de la muestra se llevó a cabo mediante el método de digestión ácida de extractos PECT y muestras acuosas en horno de microondas, mediante el método 3015A de EPA "Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts".

### **Materiales.**

- Horno de microondas (CEM MarsX)
- Vasos de Teflón con válvulas aliviadores de presión con capacidad de 100 mL capaces de soportar presiones de hasta 200 psi.

- Plataforma giratoria, empleada para asegurar la distribución homogénea de la radiación de microondas dentro de la unidad.
- Probetas graduadas de 50 mL.
- Papel filtro.
- Embudo de vidrio o plástico.
- Balanza analítica.
- Pipetas.
- Matraz volumétrico de 50 y 100 mL.
- Micropipetas.

### **Reactivos.**

- Patrones de referencia trazables.
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado.
- Ácido Clorhídrico (HCl) concentrado.

### **Digestión de la muestra:**

- Tomar una alícuota de 45 mL de muestra bien agitada.
- Verter esta alícuota dentro del vaso de teflón identificando este para evitar confusión.
- Correr un blanco de reactivos, una muestra duplicada, muestra adicionada y el estándar control en la misma forma que la muestra.

### **Estándar de control (Std. cc.) el cual se prepara de la siguiente manera:**

- Std. cc. de 1 mg/L (todos los analitos excepto Hg): Tomar 0.5 mL del estándar multielemental con una micropipeta y aforar a 50 mL con HNO<sub>3</sub> al 2%
- Tomar 45 mL y Anadir 5 mL  $\pm$  0.1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado o alternativamente 4 mL  $\pm$  0.1 mL de HNO<sub>3</sub> y 1  $\pm$  0.1 mL de HCl.

Muestra duplicada y muestra adicionada. Se elige una muestra al azar del grupo de muestras a digerir, se preparan de la siguiente manera:

- Tomar 0.5 mL del estándar multielemental con una micropipeta y aforar con la muestra elegida a 50 mL (la concentración preparada es de 1 mg/L)
- homogenizar y tomar 45 mL y Anadir 5 mL  $\pm$  0.1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado o alternativamente 4 mL  $\pm$  0.1 mL de HNO<sub>3</sub> y 1  $\pm$  0,1 mL de HCl.
- Colocar la tapadera, la gorra, membrana, válvula de ventilación, tuerca de válvula de ventilación; todo esto embonado al cuerpo del vaso para microondas CEM-MarsX.
- Pesar cada uno de los vasos y registrar el peso.
- Teniendo los vasos completos, distribuirlos uniformemente en el carrusel y conectar la manguera de presión y la sonda de temperatura, para Microondas CEM-MarsX. Cuando la cantidad de muestra que se digiera sea menor de 45 mL adicionarle agua hasta completar el volumen de 45 mL y añadir los ácidos correspondientes para alcanzar el llenado completo del recipiente.
- Encender el equipo y comenzar con la digestión.
- Para el Microondas CEM-MarsX las temperaturas de las muestras deben subir a 170 aproximadamente 10 minutos y permanecer a 170 por 10 minutos.
- Al finalizar el programa de microondas dejar los recipientes por lo menos 5 minutos en el carrusel antes de extraerlos para evitar en lo posible lesiones si un recipiente se ventila inmediatamente después del calentamiento por microondas.
- Pesar cada uno de los vasos y registrar el peso no debe exceder del 1% de peso inicial y final. Para despresurizar los vasos
- Cuando los recipientes tienen la temperatura ambiente, se pesan y se registran los pesos de cada uno.
- Filtrar la muestra completamente con papel filtro.

### **Análisis de la muestra por ICP.**

#### **Materiales y métodos.**

- Espectrómetro de plasma de argón acoplado marca Perkin Elmer, modelo Optima 3300 con una absorbancia de 193.69 nm.
- Bomba peristáltica.

- Tanque de gas argón- alta pureza.
- Matraces volumétricos de alta precisión.
- Pipetas volumétricas de alta precisión.

### **Reactivos.**

- Ácido Clorhídrico concentrado (HCl).
- Ácido Clorhídrico (1:1), HCl, adicionar 500 ml de HCl de 400 mL de agua y diluir a 1 L.
- Ácido Nítrico concentrado, HNO<sub>3</sub>.
- Ácido Nítrico (1:1), HNO<sub>3</sub>, Adicionar 500 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a 400 mL de agua y diluir a 1 L.
- Agua Reactiva.
- Soluciones estándar las cuales pueden ser adquiridas o preparadas con un alto grado de pureza.

### **Metodología.**

- Se calibra el equipo.
- Correr la calibración verificación y calibración del blanco y analizar para determinar si la calibración es aceptable.
- Introducir la muestra.
- Limpiar el sistema con el blanco de calibración antes del análisis de cada muestra.
- Llevar a cabo los cálculos.
- Llevar a cabo las correcciones necesarias para mejorar el análisis [64].

## **ANEXO VIII. ESPECTROSCOPIA DE EMISION DE DISPERSION DE RAYOS X (EDS O EDX).**

Es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, analizando los rayos X emitidos por la materia en respuesta a los choques con las partículas cargadas. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una única estructura atómica permitiendo que los rayos X que son característicos de la estructura atómica de un elemento puedan ser identificados únicamente el uno del otro.

Para estimular la emisión de rayos X característicos en una muestra, un haz de alta energía de partículas cargadas, tales como electrones o protones, o un haz de rayos X, se centra en la muestra en estudio. El resto del átomo dentro de la muestra contiene electrones en estado fundamental (o no excitado) en niveles discretos de energía o capas de electrones ligados al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en un nivel interno, y expulsarlo del nivel, creando un electrón-hueco donde el electrón estaba.

Después un electrón de una nivel exterior, de mayor energía, llena el agujero, y la diferencia de energía entre el nivel de mayor energía y la de menor energía puede ser liberada en forma de Rayos-X el número y la energía de los rayos X emitidos por un ejemplar puede ser medido por un espectrómetro dispersivo de energía. Como la energía de los rayos X son característicos de la diferencia de energía entre los dos niveles, y de la estructura atómica del elemento de los que fueron emitidos, esto permite que la composición elemental de la muestra pueda ser medida [65].



## ANEXO IX. MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS CON SOXHLET.

Se utiliza el método de reflujo con Soxhlet, según los métodos D5369-93 de la ASTM (2003) y 3540C y 3541 de la US EPA (1996, 1994), y el NMX-AA-005-SCFI-2000.

### Material y equipo:

- Equipo de reflujo Soxhlet de 250 mL.
- Cartuchos de celulosa.
- Balanza analítica.
- Matraces de fondo Plano.

### Reactivos:

- Hexano grado reactivo.

### Procedimiento:

- Colocar de 11 g de suelo seco en un cartucho de celulosa y cubrir con algodón para evitar que este se salga del cartucho.
- Colocar cada cartucho conteniendo las muestras dentro de la columna extractora del equipo Soxhlet.
- Adicionar 300 ml de hexano grado reactivo en el matraz de bola, que se encuentre en peso constante inicial ( $P_i$ ).
- Ensamblar el equipo Soxhlet e iniciar calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 45°C.
- Mantener el reflujo en estas condiciones durante 4 horas después de este tiempo, el extracto orgánico contendrá todos los hidrocarburos solubles en hexano.
- Pasar el matraz bola a un destilador, para separar el solvente del extracto y dejar enfriar el matraz y pesarlos de nuevo ( $P_f$ ).
- Calcular por diferencia de masas la cantidad de hidrocarburos presentes en la muestra mediante la siguiente relación.

$$\text{Contenido de aceite} = \frac{(P_f - P_i)(1000)}{\text{Kg muestra}} = \frac{\text{g de aceite}}{\text{Kg de suelo}} \quad (\text{Ec. A8})$$

## **ANEXO X. CROMATOGRAFÍA DE GASES/ ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG-EM).**

En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o a una superficie sólida. En el caso de la cromatografía de gases la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un líquido adsorbido sobre un sólido.

### **Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas.**

La cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar [63].

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente. Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, Cromatografía de gases y Espectroscopia de masas, da lugar a una técnica combinada CG-EM que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

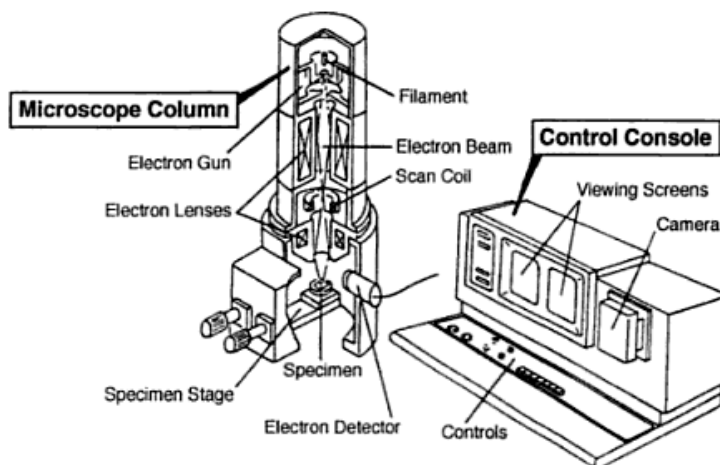
En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas [67].

## ANEXO XI. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, de la geología y de la biología es cada vez de más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. Una de las técnicas más utilizadas es SEM.

Para obtener una imagen por esta técnica, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra, ya que las muestras que conducen electricidad son más fáciles de estudiar, la superficie de la muestra sólida se barre mediante un rastro programado con un haz de electrones muy fino focalizado o con una sonda adecuada.

El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos o en un aparato de televisión, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta (dirección x) y vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo (dirección y) un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z) y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. En la siguiente figura se muestra el diagrama de las partes que conforman a un equipo SEM [65].



**Figura A2.** Diagrama de la estructura de un equipo SEM

## **ANEXO XII. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).**

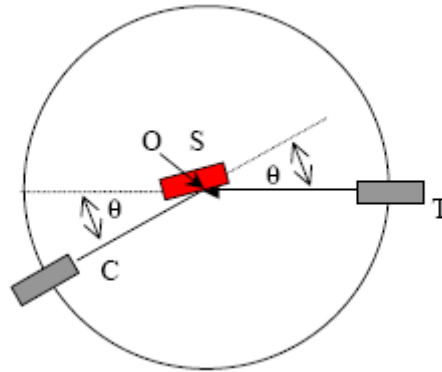
Este método se ha utilizado principalmente para medir la composición mineral del suelo. Se trata de una técnica que permite identificar los minerales cristalinos formadores del medio, siempre y cuando se encuentren en un porcentaje superior al 1 %.

Al igual que en otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tiene lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [63].

### **Ley de Bragg.**

Cuando un haz de Rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [63].

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la siguiente Figura.



**Figura A 3** Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T= fuente de rayos-X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra

Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado al rededor del eje O; su posición angular en términos de  $2\theta$  se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo  $\theta$  está acompañada por una rotación del contador  $n$  de  $2\theta$ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de  $2\theta$  que es el ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente [66].

### ANEXO XIII. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La EIE nos permite conocer los fenómenos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito. Se lleva a cabo imponiendo una perturbación periódica de pequeña amplitud, llamada **señal c.a.** Las mediciones son efectuadas a diferentes frecuencias. Trabajando en modo potencioestático, la técnica de impedancia se basa en aplicar una perturbación sinusoidal de potencial sobre el sistema en estudio:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\Delta t) \quad (\text{Ec. A 9})$$

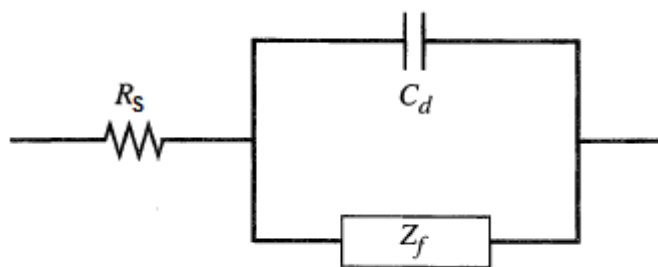
La respuesta de dicha perturbación se mide en corriente, también de naturaleza sinusoidal:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\Delta t) \quad (\text{Ec. A 10})$$

La relación entre estas dos variables define a la impedancia del sistema, y si la amplitud de la oscilación es lo suficientemente baja, el sistema es lineal y obedece la ley de Ohm.

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (\text{Ec. A 11})$$

Los fenómenos que ocurren en la celda electroquímica al llevar a cabo las mediciones de impedancia, los podemos representar por medio de circuitos eléctricos (resistores, capacitores, inductores). Un circuito utilizado frecuentemente es el circuito de Randles (Figura A4), el cual representa las diversas contribuciones del proceso faradáico  $z_f$  y el cargado de la doble capa  $C_d$ , así como la resistencia al paso de la corriente en la solución  $R_S$ .



**Figura A4.** Circuito equivalente de una celda electroquímica (Circuito de Randles).

Existen otros elementos que describen limitaciones cinéticas y de difusión que ocurren en la interfase del electrodo-electrolito como el elemento de Warburg ( $Z_w$ ) que describe la dificultad del transporte de masa de las especies electroactivas [68-69], y que se encuentra formando parte de  $Z_f$ .

En el caso de electrodos con superficies porosas la contribución capacitiva cambia, dependiendo del tamaño, forma y profundidad de los poros, por lo cual la capacitancia de la doble capa es remplazada por el elemento de fase constante (CPE), cuya impedancia se puede expresar de la siguiente manera:

$$Z_{CPE} = (Y_0)^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \text{ (Ec. A 12)}$$

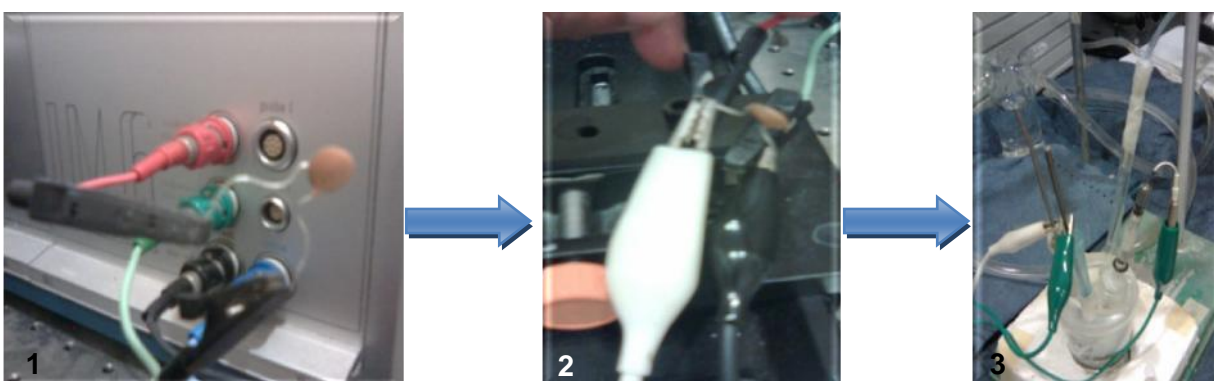
Donde la constante  $Y_0$  y el exponente  $\alpha$  son independientes de la frecuencia y  $\omega$  es la frecuencia angular;  $\alpha$  es un factor que tiene que ver con la rugosidad de la superficie del electrodo, cuyo valor varía entre 0 y 1;  $Y_0$  actúa como capacitancia cuando  $\alpha=1$ , y CPE es pura resistencia cuando  $\alpha=0$  y si  $\alpha=0.5$  CPE es únicamente impedancia de Warburg [70].

## ANEXO XIV. CORRECCIÓN DE LA RESISTENCIA NEGATIVA EN ALTAS FRECUENCIAS EN EIE.

El equipo utilizado para realizar las pruebas fue un Potenciostato-Galvanostato, IM6 BAS-ZAHNER. Se trabajó a potencial de circuito abierto con una perturbación de 10 mV en un rango de frecuencias de 50mHz a 5MHz, y se midieron 10 cuentas por década logarítmica. De esta manera, se utilizó suelo sin contaminar con un tamaño de partícula de 0.25 mm con la disposición mostrada en la figura 2.7 del capítulo 2, pero ahora acoplado un capacitor de 0.1F conectado al electrodo de referencia y al auxiliar. Para tener una referencia, la misma prueba se hizo sin el capacitor.

La manera en que se adaptó el capacitor al sistema de medición fue la siguiente (Figura A5):

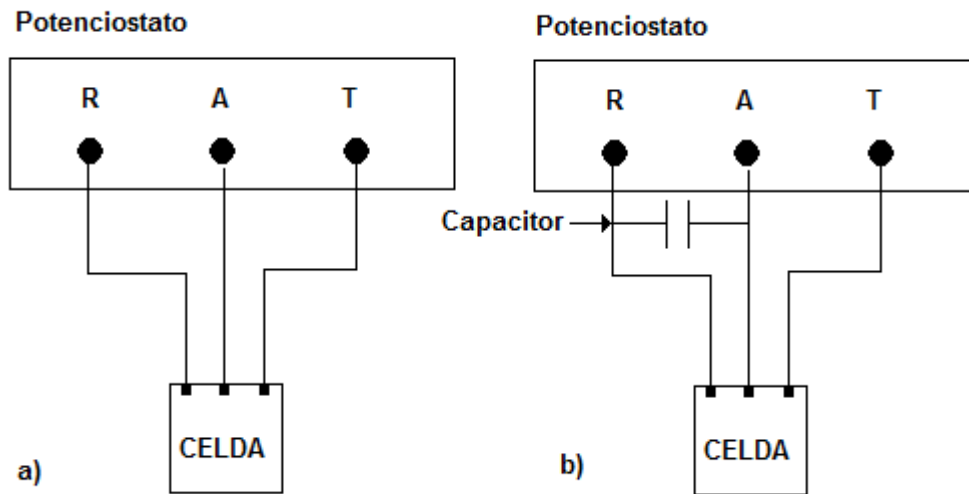
1. Se conectó el capacitor al potenciostato con las conexiones para el electrodo auxiliar y de referencia.
2. Se conectaron dos cables más en el capacitor.
3. Los cables se conectaron al electrodo auxiliar y al de referencia en la celda.



**Figura A5** Pasos seguidos para conectar el capacitor al sistema de medición.

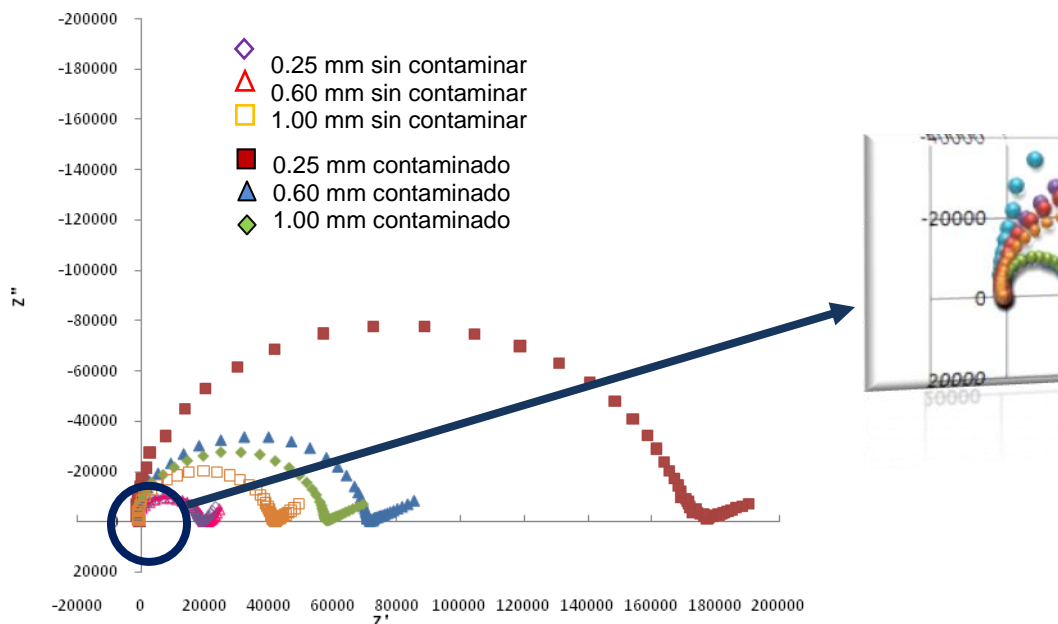
En los siguientes diagramas (Figura A6) se muestran representados como se realizó la conexión de la celda al potenciostato al utilizar el capacitor para corregir el efecto de la impedancia del equipo.





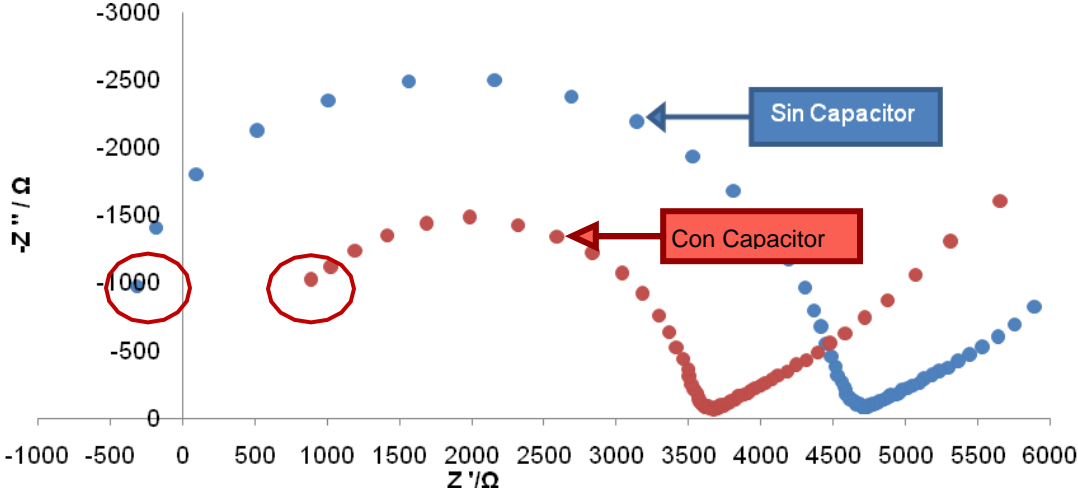
**Figura A6-** Diagramas de la conexión de la celda al potenciostato: sin capacitor (a) y con el capacitor (b) conectado a los electrodos de referencia (R) y Auxiliar (A).

Una vez conectado el capacitor al potenciostato, se corrigió el efecto inductivo debido a los valores negativos de la resistencia de la solución (Figura A7.). A dicha resistencia negativa se le atribuyó la contribución de la impedancia propia del equipo, que se presentaba en las mediciones al utilizar frecuencias muy altas.



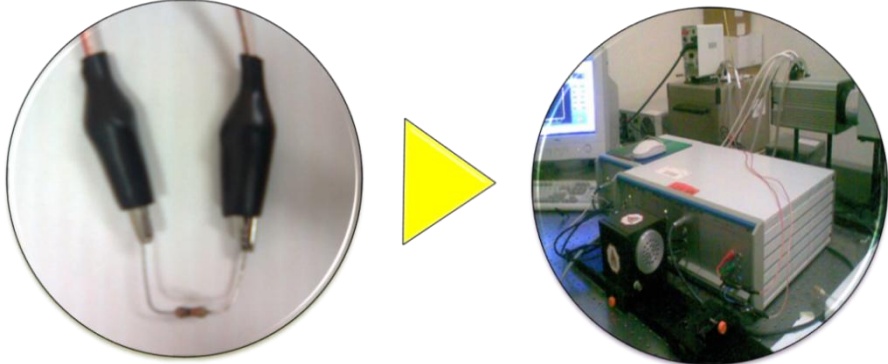
**Figura A7.** Comparación de todos los espectros de Nyquist del suelo contaminado y sin contaminar, así como un acercamiento de la resistencia en la solución con un comportamiento inductivo y valor negativo.

Para corroborar lo anterior, se llevaron a cabo dos pruebas con capacitor y sin él, corroborando que efectivamente las resistencias negativas que daban eran efecto de la contribución de la impedancia del equipo, ya que con el capacitor acoplado esta resistencia negativa se desplazaba hacia valores positivos (Figura A8).



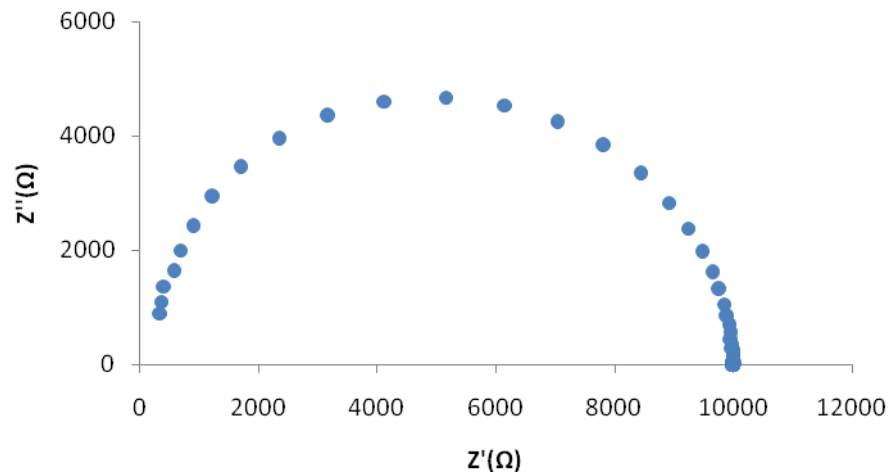
**Figura A8** .Diagramas de Nyquist obtenidos de las pruebas con y sin capacitor.

De acuerdo al resultado anterior se validó la aportación de la impedancia del equipo, razón por la que fue necesario restarle dicha contribución con una resistencia eléctrica pasiva de 10 kΩ Figura A9.



**Figura A9** . Resistencia de 10 kΩ utilizada para restar la contribución de la impedancia del equipo en los espectros obtenidos.

Para medir la impedancia de la resistencia; se aplicó una perturbación de 10 mV; En un rango de frecuencias de 50 mHz a 5 MHz y se midieron 10 cuentas por década logarítmica. El espectro esperado era únicamente un punto en 10 K $\Omega$ , sobre el eje de la impedancia real ( $Z'$ ), sin embargo ese comportamiento únicamente se ve en bajas frecuencias, al moverse en altas frecuencias el resistor comienza a comportarse como capacitor, lo cual nos produce un espectro como si tuviéramos un resistor conectado en paralelo con un capacitor (Figura A 10.), el objetivo es medir la impedancia de una resistencia de valor conocido para eliminar la impedancia del equipo de los resultados obtenidos con anterioridad.



**Figura A 10.** Diagrama de Nyquist correspondiente a la resistencia de 10 K $\Omega$ .

Para corregir los espectros se lleva a cabo el siguiente procedimiento, con ayuda del programa de Microsoft Office Excel:

- Inicialmente los valores de la impedancia real e imaginaria, se convierten números imaginarios, ya que es la única forma de tratar los datos.
- A la impedancia de la resistencia  $Z_R$ , se divide entre el valor de la resistencia  $R$  (10 k $\Omega$ ), para obtener una impedancia normalizada  $G_N$ , en principio el resultado debería

ser igual a 1, pero debido al comportamiento capacitivo de la resistencia esta impedancia tendrá un valor diferente a 1.

$$G_N = \frac{Z_R}{R} \quad (\text{Ec. A 13})$$

- Posteriormente, se divide la impedancia (convertido en números complejos), de las mediciones de los espectros en los experimentos con el suelo  $Z_E$ , entre la impedancia normalizada  $G_N$ , para obtener la impedancia real del sistema  $Z_{\text{REAL}}$ .

$$Z_{\text{REAL}} = \frac{Z_E}{G_N} \quad (\text{EC. A14})$$

- Finalmente el resultado se separa en su componente real e imaginaria y se grafica, obteniendo de este modo los diagramas de Nyquist corregidos.

## **ANEXO XV. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).**

La espectroscopía de UV-Vis, es la medición de la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra. La luz ultravioleta y visible son suficientemente energéticas para promover electrones externos a niveles de energía mayores, y la espectroscopia de UV-Vis es usualmente aplicada a moléculas de complejos inorgánicos en solución.

La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

Los espectros de UV-Vis tienen características que son de uso limitado para la identificación de la muestra, pero es muy útil para mediciones cuantitativas.

El rango del espectro de UV-Vis se encuentra aproximadamente entre los 190 a 900 nm, y es el rango de trabajo típico de los espectrofotómetros de UV-Vis comerciales. El rango visible se considera de los 380 a los 750 nm. El rango del Ultravioleta cercano o del Cuarzo es de 190 a 380 nm. La fuente de luz usualmente es una lámpara de deuterio para mediciones de UV y una lámpara de tungsteno-halógeno para mediciones en la región visible.

El espectro ultravioleta y visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no caracterizan a la molécula como entidad. En contraste la absorción de energía en la región Infrarroja estimulan la molécula completa y causa cambios vibracionales y rotacionales en esta lo cual caracteriza la entidad estructural de dicha molécula. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV cercano o UV de cuarzo, se conocen como grupos cromóforos, y estos grupos son la base de la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano [63].

### 13. BIBLIOGRAFÍA.

[1] Doménech X., (1995), Química del suelo el impacto de los contaminantes, Miraguano, Barcelona.

[2] Navarro S., Navarro S., (2003), Química Agrícola, Mundi-Prensa, Madrid, pp. 16.

[3] Rattan L., Manoj K., (2004), Principles of soil physics, Marcel Dekker, New York, pp. 35.

[4] Sánchez V, Fertilidad del suelo y nutrición mineral de las planas, (2007). FERTITEC, pág. 1-8-

[5] Juárez M., Sánchez J., Sánchez A., (2006), Química del suelo y medio ambiente, Universidad de Alicante, San Vicente, pp. 45.

[6] Pérez S., (2005), Análisis Físico-Químico de Suelos y Sedimentos, Escuela Nacional de Antropología e Historia, Distrito Federal., pag. 15-23.

[7] Choppin G., Jaffe B., Summerlin L. Jackson L., (1990), Química, Publicaciones Culturales,. México.

[8] PEMEX, (1988), El Petróleo, Gerencia de Información y Relaciones Públicas, México.

[9] Vives I., Grimalt J., Guitart R., (2001), Apuntes de Ciencia y Tecnología, 3:45-51.

[10] Menzie C.; Potocki B. y Santodonato J., (1992), Environmental Science & Technology, 26:1278-1284.

[11] Volke T., Velasco J. A., (2002), Tecnologías de remediación para suelos contaminados, INE-SEMARNAT, México, pp. 64.

[12] Ney R., (1990), Fate and Transport of Organic Chemicals in the Environment, Govern, Inst. Maryland.

[13] SEMARNAP, (1996), Los Suelos de Tabasco Restauración, Conservación y Uso. Gobierno Constitucional del Estado de Tabasco, México.

[14] Lesser, I., (1995), Geólogos. 1(6):5-8.

[15] Kim S., Moon S. y Kim K., (2000),” Environmental Technology, 21: 417-426,

[16] Li A., Cheung K. y Reddy K., (2000), Journal of Environmental Engineering, 126 (6):527-533.

[17] De la Rosa-Pérez D., Ma. Teutli M. y Ramírez M., (2007), Int. Contam. Ambient. 23(3):129-138.

[18]Yeung A, (1994), ASTM, PA., 569.

[19] Prasad M., Sajwan K. y Naidu R., (2006),Trace elements in the environment, biogeochemistry, biotechnology and bioremediation, Taylor & Francis, Florida, pag. 342-365

[20] Acar Y. y Alshawabkeh A., (1996), J. Geotech. Eng., 122:173.

[21] Turer D. y Genc A., (2005), J. of Hazard. Mat., B119 :167.

[22] Gutiérrez E., (1990), Ciencias,UNAM, (20).

[23] Petróleos Mexicanos (PEMEX), (2001). Informe 2001: Seguridad, salud y medio ambiente, Dirección Corporativa de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, PEMEX, México.

[24] Bruell C., Segall, B. y Walsh M., (1991), Journal of Environmental Engineering, 118 (1):68-83.

[25] Saphiro A. y Probst R., (1993), Environmental Science and Technology, 27(2):283-291.

[26] Murillo B., (2006), Tesis de maestría, Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, México D.F.

[27] Haran B., Popov, B., Zheng G. y White R., (1997), Journal of Hazardous Material, 55 (1-3):93-108..

[28] Trasatti S., (2000), Electrochemical Acta 45: 2377-2385.

[29] Barrón F. y Labastida I., (2005), Tesis de licenciatura, Determinación experimental de la influencia de dos diferentes electrolitos sobre las variables que influyen directamente en el proceso de electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos en una celda estandarizada a nivel laboratorio., Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México, D.F.

[30] Porta J., López M. y Roquero C., (2003), Edafología para la agricultura y el medio ambiente, Mundi-Prensa, Madrid.

[31] Guía de usuarios del programa Z-plot and Z-view for Windows, Software de medición de EIE.



- [32] Zang J., Wang Y., Huang H. y Liu W., (2009), J Appl Electrochem, DOI: 10.1007/s10800-009-9838-x
- [33] Becker D. y Jüttner K., (2003), J Appl Electrochem, 33: 959–967.
- [34] Saichek E., Reddy R., (2003), Chemosphere, 51:273–287.
- [35] Turera D., Gencb A., (2005), Journal of Hazardous Materials, B119:167–174.
- [36] Long C., Dong-Mer-Zhoy A., kram N, Hai Feng C., (2007), journal of Hazardous Materials, 142:111-117.
- [37] Sivapullaiah P., Nagendra B., (2007), Journal of Hazardous Materials 143:682–689.
- [38] Gómez J., Alcántara M., Pazos M. y Sanromán A., (2008), Chemosphere (in press). doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.019
- [39] Molina G., Palestina V. y Piedras J., (2004), Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Recuperación electrocinética de hidrocarburos sorbidos en suelos contaminados, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México D.F.
- [40] Songhu Y., Zhonghua Z., Jing C., Xiaohua L., (2009), Journal of Hazardous Materials, 162:1583–1587.
- [41] Vázquez M., Hernández F., Lemus M., Arbelo C, (2004), .Electrochemical Acta, 22:387-398.
- [42] Lysenko L., Mishchuk N., (2009), Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 333:59–66.

[43] Yanqing C., QIAN Y. y Zucheng W., (2005), Process Safety and Environmental Protection, 83(B2): 178–183

[44] Feria R.,(2009), Tesis doctoral, Estudio de la Remoción de Fenantreno en suelo por procesos electrocinéticos usando electrodos de CVR y CVR modificados con TiO<sub>2</sub>, Universidad de Guanajuato, México.

[45] Isosaari P., Piskonen R., Ojala P, Voipio S., Eilola K., Lehmusa E. y Itävaara M., (2007), Journal of Hazardous Materials, 144:538-548.

[46] Ribeiro A., Rodríguez J., Mateus E. y Gomes H., (2005), Chemosphere 59:1229–1239

[47] Tran L., Drogui P., Mercier G. y Blais J.,(2008), Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.012.

[48] Adams R., Morales F, (2008),Interciencia, 33 (7):476-482.

[49] Viñas M., (2005), Tesis doctoral, Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica, Universidad de Barcelona, Facultad de Biología, Barcelona.

[50] Wauquier J., (1994), El Refino del petróleo: petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación., Díaz de Santos, Madrid.

[51] <http://www.merck-chemicals.com/mexico/pharmaceutical-ingredients>.

[52] Molera P., (1990), Metales resistentes a la corrosión, Maracombó, Barcelona, pp. 87.

[53] Gueneau Jean P.,(2003),Tesis Doctoral, Production and Study of a Ti/TiO<sub>2</sub>/Noble Metal Anode, Universidad Libre de Bruselas, Departamento de ciencias de los materiales y electroquímica,Bruselas.

[54] Bockris J. y Reddy A., (2002), Modern Electrochemistry Vol. 1, Kluwer Academic Publishers, New York.

[55] Chang J.y Cheng S., (2007), Journal of Hazardous Materials, 141:168-175.

[56] Mishchuk N., Kornilovich B. y Klishchenko R., (2007), Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 306:171179.

[57] Pamukcu, S., (1994), Final Report, EPRI TR-103320, Project 2879-21, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.

[58] Grundl, T., Michalski, P., (1996), Water Research, 30 (4): 811–818.

[59] Page M y Page C.,(2002), Journal of environmental engineering , 128:3(208)

[60] Aguilar M., Sáez J., Lloréns, M., Soler A. y Ortuño J, (2002), Tratamiento físico-químico de aguas residuales; coagulación-floculación, Universidad de Murcia, pp. 32.

[61] Martínez V. y López F., (2001), Terra, 19:9-17.

[62] Manríquez J. y Godínez L., (2007), Thin Solid Films, 515: 3402-3413.

[63] Skoog D., West D., Holler F., y Crouch S., (2005), Thomson.

[64] EPA 3015A, "Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts.

[65] Goldstein J., (2003),. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer. ISBN 0306472929

[66]. Sánchez B. y Juárez A., Ciencia e ingeniería de los materiales –capítulo 3: ordenamiento atómico de los sólidos.

[67] Gutiérrez M. y Droguet M.,(2002), Identificación de compuestos volátiles por CG-MS, Boletín Intexter (U.P.C.), N° 122

[68] Brett C. y Oliveira A., (1993), Electrochemistry Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press Inc., New York, 224-230.

[69] Zang J., Wang H., Huang H. y Liu W., (2009), Media ,J Appl Electrochem, DOI: 10.1007/s10800-009-9838-x

[70] Bard A., Faulkner L., (2001), Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & sons, INC, Texas, pag. 368-376