



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

c i d e t e q

“ESTUDIO DE LA INTERACCION SUELO-HIDROCARBURO
DURANTE UN PROCESO DE ELECTRO-REMEDIACIÓN”.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

Doctor en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

PRESENTA

Erika Méndez Albores



Santiago de Querétaro, Qro., México, Marzo del 2012.

RESUMEN

El planteamiento de la interacción suelo – contaminante después de aplicar cualquier proceso de remediación, se logra con el conocimiento de las propiedades físicoquímicas del suelo y del contaminante presente en ella. En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en cuanto al entendimiento de la interacción suelo – hidrocarburo antes y después de aplicar el proceso de electro–remediación, así como el planteamiento del mecanismo de remoción del hidrocarburo a través del suelo en el sistema empleado.

Para alcanzar dicho objetivo se empleó un sistema de electro–remediación rectangular, en cuya configuración se tenía contemplado dos pozos electródicos, los cuales fueron colocados en los extremos de los electrodos (ánodo y cátodo).

Los electrodos (cátodo: titanio y ánodo: $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$) fueron enterrados en el suelo cuya separación fue de 6 cm. Se empleó 35 g de bentonita comercial contaminada con fenantreno. El sistema fue operado de manera galvanostática imponiendo 20 mA de corriente durante 4 h, adicionando NaOH 0.1 M para aumentar la conductividad eléctrica. Al finalizar el proceso de electro–remediación, tanto el suelo como el electrolito contenido en cada pozo fueron analizados física y químicamente para obtener diferencias antes y después del proceso.

Los resultados indicaron que la generación de protones, cercano al ánodo debido a la electrólisis del agua durante la electro–remediación, provocó cambios en las propiedades físicoquímicas y eléctricas en la bentonita. El pH, la capacidad de intercambio cationico, la distribución de partículas y el potencial zeta ayudaron a conocer la interacción suelo – contaminante. Siendo la presencia de los iones Na^+ solvatados, proveniente del electrolito empleado, los responsable de transportar mayoritariamente al fenantreno en dirección de ánodo hacia cátodo.

Además, se comprobó por fluorescencia, la generación de radicales hidroxilo generados en el electrodo de $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Por consiguiente, por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas se evaluó la degradación del fenantreno en la región anódica. Lo que permitió plantear el mecanismo de remoción y de degradación del contaminante a través del suelo.

ABSTRACT

The interaction between soil – pollutant after applying any remediation process is achieved with the knowledge of the physical and chemical properties of the soil and the pollutant. In this work, the results obtained were used to understand the interaction soil – hydrocarbon before and after of removing hydrocarbon applying an electroremediation process, as well as know the way of pollutant removal through the soil.

A rectangular system was used to carry out the electroremediation process, where electrolyte chambers were put at the end of the system after the electrodes (anode and cathode).

The electrodes (cathode: titanium and anode: $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$) were maintained 6 cm of separation, using bentonite polluted with phenanthrene (35 g). The electroremediation system was operated of galvanostático form applying 20 mA of current through the electrodes for 4 h. NaOH 0.1 M was added to the system to avoid soil electrical resistances. At the end of the process, the soil and the electrolyte of each chamber were physical and chemically analyzed to compare them before and after the electroremediation process.

The results indicated that the protons (H^+) generated near the anode by the water electrolysis due to the electroremediation process caused major physical, chemical and electrical changes in the bentonites. The pH, the cationic exchange capacity, the particles distribution and the zeta potential helped to know the soil – pollutant interaction. Also, the Na^+ species helped to remove the hydrocarbon from anode toward the cathode.

Besides, fluorescence technique showed the presence of hydroxyl radical generated on $\text{Ti} | \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ electrode. Was possible to identify some subproducts of the phenanthrene degradation, near that anodic region, using Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometr. Those results allowed knowing the removal and the degradation mechanism of phenanthrene through the soil.



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

Agradecimientos

Dios (Señor JESUCRISTO)

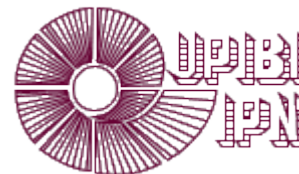


M.C. Sara Solís
Dr. Gilles Levrese
Dra. Marina Vega
Dr. Gilberto Hernández

Dr. Yunny Meas
Asesora: Dra. Erika Bustos

Grupo de Trabajo:

(Dr. Luis Godínez,
Dr. Juan Manríquez,
Dr. Francisco Javier Rodríguez,
Y compañeros de grupo).



Dr. Luis Torres

Comité Tutorial

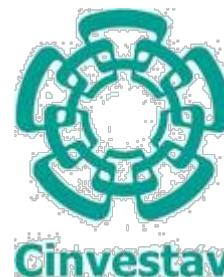
(Dra. Margarita Teutli,
Dr. Marino Dávila,
Dr. Jesús Perez).



Don Cruz
Angel López
Jorge Corona
Lupita Olvera
Santiago Castro
Daniel Beltrán
Isabel Mendoza
Juanita González
Federico Manríquez

Familia

(Yoli, Abraham R,
Abraham M, Ali, Moy,
Migue, Alma y Manuel.



Amigos

Dr. Gabriel Trejo,
Dr. Felipe González,
Dr. José Luis Hernández,
Alejandro Medel,
Erika Vargas
Ing. Carlos Estrada y
Sergio Martínez.

José Eleazar
Agustín Galindo
Luz maría Reyna
Aracely Mauricio
Dr. Sergio Jiménez
Francisco Rodríguez
Dr. Juan francisco Pérez

INDICE

	Pag.
i. Introducción general.....	1
ii. Objetivos.....	5
ii.a Objetivo General.....	5
ii.b Objetivos Específicos.....	5
iii. Definición del proyecto.....	6
iv Antecedentes.....	7
v. Justificación.....	12
vi. Hipótesis general.....	14
vii. Metas.....	14
SECCIÓN 1	15
1. MARCO TEÓRICO.....	15
1. 1 Suelo.....	15
1. 1. 1 Composición del suelo.....	16
1. 1. 2 Clasificación de suelos.....	17
1. 1. 3 Caracterización físicoquímica y mineralógica del suelo.....	19
1. 1. 3. 1 Propiedades físicas del suelo.....	19
1. 1. 3. 2 Propiedades químicas del suelo.....	25
1. 1. 3. 3 Propiedades mineralógicas del suelo.....	28
1. 1. 4 Causas de la degradación o destrucción de los suelos.....	35
1. 2 Hidrocarburos.....	38
1. 2. 1 El petróleo y sus derivados.....	38
1. 3 Tecnologías de remediación de suelos.....	42
1. 3. 1 Electro-remediación.....	45
1. 3. 1. 1 Parámetros que definen la eficiencia en la aplicación de la electro-remediación.	51
1. 4 Interacción entre arcilla-contaminante.....	58

SECCIÓN 2	63
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
2. 1 Caracterización y análisis del suelo contaminado proveniente del Estado de Veracruz, Mexico, de manera general y por tamaño de partículas.....	64
2. 1. 1. Análisis del suelo.....	68
2. 1. 1. 1 Caracterización física.....	68
2. 1. 1. 2 Caracterización química.	73
2. 1. 1. 3 Caracterización mineralógica.	75
2. 1. 2 Análisis del contaminante.....	77
2. 1. 2. 1 Extracción de grasas y aceites del suelo y análisis por GC – MS.	77
2. 1. 2. 2 Análisis espectroscópico.....	78
2. 2 Ajuste de parámetros operacionales en un sistema rectangular para llevar a cabo la electro-remediación de suelo contaminado.....	79
2. 2. 1 Elección del material catódico.....	80
2. 2. 2 Propuesta de un nuevo sistema de electro-mediación.	82
2. 2. 3 Análisis del ánodo (Ti IrO ₂ – Ta ₂ O ₅).....	83
2. 3 Caracterización del suelo modelo contaminado sintéticamente antes y después de efectuar la electro-remediación.....	86
2. 4 Conocimiento de la interacción suelo-hidrocarburo y del mecanismo de remoción del hidrocarburo durante la ER.....	89
2. 4. 1 Interacción suelo-contaminante antes y después de la ER.	89
2. 4. 2 Mecanismo de remoción de fenantreno durante la ER.....	90
SECCIÓN 3.....	91
3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	91
3. 1 Caracterización y análisis del suelo contaminado proveniente del Estado de Veracruz, Mex de manera general y por tamaño de partículas.....	91
3. 1. 1 Caracterización del suelo general.	91
3. 1. 2 Caracterización por fracciones de partículas.	93
3. 1. 2. 1 Propiedades físicas del suelo.	93
3. 1. 2. 2 Propiedades químicas del suelo.....	98

3. 1. 2. 3 Propiedades mineralógicas del suelo.	100
3. 1. 2. 3. 1 Análisis morfológico.	100
3. 1. 2. 3. 2 Análisis mineralógico.	101
3. 1. 2. 3. 3 Análisis elemental.	105
3. 1. 3 Propiedades del contaminante.	106
3. 1. 3. 1 Extracción de grasas y aceites.	106
3. 1. 3. 2 Análisis espectroscópico.	107
3. 1. 3. 2. 1 Determinación de vibraciones moleculares.	107
3. 1. 3. 3. 2. Determinación por fotoluminiscencia.	108
3. 1. 4 Conclusiones parciales.	109
3. 2 Ajuste de parámetros operacionales en un sistema rectangular para llevar a cabo la electro-remediación.	110
3. 2. 1 Elección del material catódico.	110
3. 2. 2 Análisis del material anódico de Ti IrO ₂ – Ta ₂ O ₅	118
3. 2. 2. 1 Evidencia de los radicales •OH.	120
3. 2. 3 Conclusiones parciales.	122
3. 3 Análisis de los mecanismos de transporte del contaminante (electromigración, electroósmosis y electroforesis) a través de la caracterización del suelo antes y después de efectuar la electro-remediación.	123
3. 3. 1 Cambios en las propiedades fisicoquímicas en la fase líquida y sólida de un sistema de electro-remediación.	123
3. 3. 1. 1 Electromigración.	124
3. 3. 1. 2 Electroósmosis.	130
3. 3. 1. 3 Electroforesis.	134
3. 3. 2 Conclusiones parciales.	138
3. 4 Propuesta de la interacción suelo-hidrocarburo y del mecanismo de remoción del hidrocarburo durante la ER.	139
3. 4. 1 Análisis de la interacción suelo-hidrocarburo.	139
3. 4. 2 Interacciones fisicoquímicas, mecánicas y eléctricas suelo- iones-contaminante. ...	146
3. 4. 2. 1 Agua en la superficie de la arcilla.	147
3. 4. 2. 2 Moléculas orgánicas en la superficie de las arcillas.	148
3. 4. 2. 3 Potencial zeta de la bentonita.	150

3. 4. 3 Mecanismo de transporte de remoción del contaminante durante la electro-remediación.....	152
3. 4. 4 Mecanismo de degradación del contaminante durante la electro-remediación.	155
Donde:.....	156
4. 4. 5 Conclusiones parciales.....	158
 SECCIÓN 4	 159
4. 1 CONCLUSIONES GENERALES.....	159
4. 1. Caracterización y análisis del suelo contaminado proveniente del Estado de Veracruz, Mex de manera general y por tamaño de partículas.....	159
4. 2. Ajuste de parámetros operacionales en un sistema rectangular para llevar a cabo la electro-remediación.....	160
4. 3 Análisis de los mecanismos de transporte del contaminante (electromigración, electroósmosis y electroforesis) a través de la caracterización del suelo antes y después de efectuar la electro-remediación.	161
4. 4 Propuesta de la interacción suelo-hidrocarburo y del mecanismo de remoción del hidrocarburo durante la ER.	162
 SECCIÓN 5	 164
ANEXO 1. Reactivos y materiales.	164
ANEXO 2: Activación y determinación del área real del electrodo Ti IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	168
ANEXO 3: Separación liquido - liquido.	170
ANEXO 4: Carta de plasticidad (Figura 5.7).	171
ANEXO 5. Producción científica.	172
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 173

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.	Diagrama esquemático de la interrelación de un contaminante con los constituyentes propios del suelo (MO: materia orgánica).....	6
Figura 2.	Fases en que el hidrocarburo se puede presentar en la matriz del suelo.....	7
Figura 3.	Esquema del proceso de electro–remediación, en donde se presentan los mecanismos de transporte de contaminantes en suelo: electromigración, electroósmosis y electroforesis.....	7
Figura 4	Tecnologías de remediación de suelos empleadas en México por empresas autorizadas, donde SF: separación física; EV: extracción de vapores; DT: desorción térmica y C: centrifugación.....	9
SECCIÓN 1		
Figura 1.1.	Horizontes presentes en un suelo	16
Figura 1.2.	Tipos de suelos principales encontrados en la República Mexicana.....	18
Figura 1.3.	Triángulo textural según USDA.....	22
Figura 1.4.	Representación esquemática del intercambio catiónico que se da en la superficie de una partícula de suelo (arcilla).	27
Figura 1.5.	Unidad cristalográfica fundamental de las arcillas (grupo siloxano).	29
Figura 1.6.	Elementos básicos que posee una arcilla.	29
Figura 1.7.	Unidad básica en la formación de una capa octaédrica en las arcillas.....	30
Figura 1.8.	Estructura dioctaédrica y trioctaédrica de una capa octaédrica.....	31
Figura 1.9.	Espaciado basal de la montmorillonita y catión presente en la intercapa ó interlámina.....	34
Figura 1.10.	Principales causas de la degradación de suelos en México.....	36
Figura 1.11.	Efecto que tiene la densidad del contaminante en su movilidad por el suelo.....	37

Figura 1.12.	Estructura molecular del fenantreno.	42
Figura 1.13.	Representación esquematizada de la formación de la doble capa alrededor de un coloide.	59
Figura 1.14.	Tipo de adsorción de complejo externo de cationes en estructuras de arcillas 2:1, tanto en la intercapa (figura izquierda) como en la superficie del siloxano (derecha)	61
Figura 1.15.	(a) Visualización del Ca^{2+} en un complejo de solvatación en una superficie octaédrica y (b) visualización del Na^+ en un complejo de superficie de esfera externa en la interlámina de una montmorillonita.....	62
SECCION 2		
Figura 2. 1	Metodología general de cuatro etapas principales indicadas como 1, 2 , 3 y 4, empleada para llegar al conocimiento de la interacción suelo - contaminante después de un proceso de electro-remediación.....	63
Figura 2. 2	Pasos a seguir para evaluar la primera etapa del trabajo de tesis.....	64
Figura 2. 3	Imagen satelital donde se indica la ubicación de muestreo de suelo contaminado.....	65
Figura 2. 4	Hoja extraída de las tablas Munsell donde se observa el “hue, value y chroma”.....	68
Figura 2. 5	Representación visual el tamizado de las muestras de suelo con el equipo RO-TAP.....	69
Figura 2. 6	Instrumento de Casagrande empleado para obtener el límite líquido.....	73
Figura 2. 7	Muestras de suelo montadas en láminas delgadas transparentes y pulidas empleadas para observarlas en el microscopio óptico	77
Figura 2. 8	Extracción de grasas y aceites por la técnica Soxhlet.....	78
Figura 2. 9	Pasos a seguir para evaluar la segunda etapa del trabajo de tesis.....	79

Figura 2. 10	Sistema electroquímico empleado para llevar a cabo la electro-remediación de suelo contaminado, donde se muestra dos configuraciones distintas de celda; Arreglo I, los electrodos están separados del suelo por una barrera física y Arreglo II, los electrodos están en contacto directo con el suelo; donde (a) es el cátodo, (b) barreras físicas, (c) suelo y (d) ánodo.....	80
Figura 2. 11	Sistemas de electro-remediación aplicado a nivel campo donde se aprecia que los electrodos empleados han sido (a) rígidos y (b) flexibles como la tela de carbón.....	81
Figura 2. 12	Posición de las tres muestras de suelo tomadas dentro del reactor después de la electro-remediación electro-remediación: (1) cercano al ánodo, (2) parte central y (3) cercano al cátodo.....	82
Figura 2. 13	Sistema de electro-remediación ensamblado con elementos del arreglo I y arreglo II, donde (a) pozo electródico catódico, (b) barreras físicas, (c) cátodo de Ti, (d) suelo, (e) ánodo Ti IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ , (f) pozo electródico anódico, (g) fuente de poder.....	83
Figura 2. 14	Señal UV-Vis de la coumarina en NaOH 0.1 M.....	85
Figura 2. 15	Pasos a seguir para evaluar la tercera etapa del trabajo de tesis.....	86
Figura 2. 16	Puntos de muestreo de la fase sólida y líquida dentro del sistema de electro-remediación empleado para remover un contaminante presente en un suelo modelo.....	87
Figura 2. 17	Pasos a seguir para evaluar la cuarta etapa del trabajo de tesis.....	89
SECCIÓN 3		
Figura 3. 1	Contribución del peso de suelo retenido en cada tamiz para separarlo en distintos grupos de partículas, donde (A) arena muy gruesa, (B) arena gruesa, (C) arena media, (D) arena fina, (E) arena muy fina y (F) limos y arcillas.....	94

Figura 3. 2	Comportamiento de la densidad real (a) y aparente (b) en cada grupo de partículas evaluadas.....	95
Figura 3. 3	Comportamiento de la porosidad relativa para los diferentes grupos de partículas contenidos en el suelo, obtenido a partir de la relación entre densidad real y aparente (Ec 1.1).....	96
Figura 3. 4	Curva semi-logarítmica de flujo construido para la muestra de suelo contaminado, en donde el límite líquido es la intersección con el eje de las abscisas a 25 golpes.....	97
Figura 3. 5	Comportamiento de la conductividad eléctrica (CE) en función de los grupos de partículas evaluados.....	98
Figura 3. 6	Contenido de materia orgánica en cada grupo de partículas presentes en el suelo, obtenido a partir de la oxidación del carbono orgánico por el método de Walkley y Black.....	99
Figura 3. 7	Capacidad de intercambio cationico (CIC) en cada grupo de partículas evaluados.....	100
Figura 3. 8	Imágenes SEM del grupo de partículas mas grandes (a y b) y más pequeñas (c y d) que corresponden al grupo de partículas A y F de la Figura 3.1.....	101
Figura 3. 9	(a) Difractogramas correspondientes al grupo de partículas más grandes (A) y la más pequeña (F) e imagen SEM (b) donde se muestra la diferencia en fractura entre un cuarzo y una plagioclasa (albita).....	102
Figura 3. 10	Difractograma donde se muestra las señales de montmorillonita de una bentonita comercial (línea rosa) que empalman con las del suelo contaminado proveniente de Veracruz (línea negra).....	103
Figura 3. 11	Imágenes petrográficas tomadas con un microscopio EVOLUTION MP5 al grupo de partículas mas pequeñas donde se muestra la morfología mineral (a), grupos de agregados con y sin presencia de fragmentos de cuarzo (b y c) y el hidrocarburo entre los minerales y la materia orgánica	

	(d).....	104
Figura 3. 12	Elementos químicos encontrados por la técnica de EDAX e ICP para la muestra de suelo contaminado.....	105
Figura 3. 13	Grasas y aceites extraídos en cada tamaño de partícula presentes en el suelo.....	106
Figura 3. 14	(a) Espectro IR-FT del suelo contaminado de manera general y (b) área bajo la curva de la señal entre 3000 a 2800 cm^{-1} que corresponde a vibración de tensión del grupo alquilo para cada tamaño de partícula evaluado.....	107
Figura 3. 15	(a) Señal fotoluminiscente del suelo contaminado y (b) diagrama de cajas que representa el comportamiento del área de la señal fotoluminiscente evaluadas para una serie de puntos en cada grupo de partículas que conforman el suelo.....	108
Figura 3. 16	Resistencia de celda calculada para el arreglo I (electrodos separados del suelo) y arreglo II (electrodos en contacto con el suelo), empleando como ánodo $\text{Ti} \text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ y cátodo tela de carbón (T.C) y titanio (Ti), aplicando 20 Ma.....	111
Figura 3. 17	Fracción de grasas acumuladas en el suelo después de haber efectuado la ER por 4 horas, en tres puntos de muestreo (ánodo, centro y cátodo) para el arreglo I y arreglo II de celda, empleando (a) tela de carbón y (b) titanio como materiales catódicos. Las condiciones experimentales fueron 20 mA e NaOH 0.1M.....	112
Figura 3. 18	Espectros UV-Vis del solvente orgánico (CH_2Cl_2) empleado para lavar las telas de carbón (T.C) usadas en los arreglos I y II después de la ER.....	114
Figura 3. 19	Análisis por GC – MS de las grasas y aceites extraídas del suelo (ánodo, centro y cátodo) después de la electro-remediación empleando titanio como cátodo en arreglo I (a) y arreglo II (b).....	116
Figura 3. 20	Resistencia de celda para el sistema de electro-remediación ensamblado	

	con elementos de ambos arreglos (I y II), evaluada por la ley de Ohm....	117
Figura 3. 21	(a) Espectro de fluorescencia para la 7-hidroxicoumarina y (b) normalización de la señal obtenida en cada espectro siguiendo el decaimiento de la intensidad a 500 nm durante el proceso por 5 horas.....	121
Figura 3. 22	Degradación del fenantreno en disolución por medio de la técnica de DQO.....	122
Figura 3. 23	Registro del pH en a fase sólida del sistema de ER, debida a la migración de especies H^+ e OH^- por la electrólisis del agua que ocurre en la interfase de los electrodos después de haber efectuado el proceso de electro-remediación, donde la línea discontinua es el valor de pH inicial de la bentonita contaminada.....	126
Figura 3. 24	Normalización respecto al valor inicial de la bentonita contaminada de la (a) concentración de sodio y (b) calcio en cada segmento de suelo (Ver Figura 2.16) después de haber efectuado el proceso de electro-remediación.....	127
Figura 3. 25	(a) Conductividad eléctrica (CE) y (b) capacidad de intercambio cationico (CIC) en cada segmento del suelo después de haber efectuado el proceso de electro-remediación, donde la línea discontinua indica el valor inicial en cada uno de los parámetros de la bentonita contaminada.....	129
Figura 3. 26	Normalización de la concentración de fenantreno acumulado en cada segmento del suelo después de llevar a cabo la electro-remediación.....	131
Figura 3. 27	Comportamiento del potencial zeta en cada segmento de suelo evaluado después del proceso de electro-remediación.....	132
Figura 3. 28	Tensión superficial de soluciones sintéticas de fenantreno en NaOH después de haber realizado separaciones líquido-líquido en diclorometano.....	135
Figura 3. 29	Tensión superficial de dos soluciones sintéticas preparadas con fenantreno (FEN) en NaOH en presencia de bentonita (bent) a distintas	

	concentraciones, en NaOH 0.1 M	137
Figura 3. 30	Imagen del sistema de electro-remediación después de 12 horas de tratamiento, donde se aprecia la dirección del flujo electro-osmótico de ánodo hacia cátodo, observado por un descenso en el nivel electrolítico del pozo anódico con un aumento en el pozo catódico.....	141
Figura 3. 31	Representación del acomodo de los agregados y láminas de arcillas cuando está floculada y dispersa.....	142
Figura 3. 32	Distribución del tamaño de partícula para la bentonita en ausencia y en presencia de 150 mg kg ⁻¹ de fenantreno.....	143
Figura 3. 33	Distribución de tamaño de partícula para cada segmento de suelo valuado en el sistema de electro-remediación después de 4 horas del proceso.....	144
Figura 3. 34	Complejos superficiales que se llevan a cabo en la superficie de una arcilla.....	147
Figura 3. 35	Modificación de la doble capa de la bentonita después de llevar a cabo el proceso de electro-remediación (a) cercano al ánodo donde el pH fue menor que 7 y (b) en el resto del sistema suelo donde el pH > 7.....	151
Figura 3. 36	Rutas de degradación del fenantreno en presencia del radical hidroxilo.....	154
Figura 3. 37	Esquematzación de la remoción de fenantreno durante el proceso de electro-remediación empleando como ánodo un electrodo DSA, donde se representan dos rutas, a) remoción del fenantreno por electroósmosis y b) generación de radicales hidroxilo sobre la superficie del electrodo los cuales degradan al fenantreno y los subproductos son removidos por electroósmosis.....	155
Figura 3. 38	Mecanismo de degradación del fenantreno a naftaleno en presencia del •OH.....	156

SECCIÓN 5

Figura 5. 1	Vire de color de rosa a verde para medir la capacidad de intercambio
--------------------	--

	cati3nico.....	165
Figura 5. 2	Vire a color verde para cuantificar la materia org3nica por el m3todo de Walkley- Black.....	166
Figura 5. 3	Picn3metros dentro de un desecador.....	167
Figura 5. 4	Determinaci3n de textura.....	167
Figura 5. 5	Sistema electroqu3mico empleado para activar la superficie del electrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	168
Figura 5. 6	Montaje experimental empleado para hacer una separaci3n l3quido-l3quido.....	170
Figura 5. 7	Carta de plasticidad para clasificar un suelo de acuerdo al 3ndice de pl3sticas vs l3mite l3quido.....	171

ÍNDICE DE TABLAS.

SECCIÓN 1

Tabla 1.1.	Clasificación de los suelos dependiendo la funcionalidad y sus características físicas	17
Tabla 1.2.	Clasificación de las partículas de suelo de acuerdo a su diámetro por USDA	21
Tabla 1.3.	Valores aproximados de los límites plástico y líquido en relación al porcentaje de arcilla contenida en algunas texturas de suelo	25
Tabla 1.4.	Valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) para algunos materiales establecidos por la USDA	27
Tabla 1.5.	Clasificación de las arcillas de acuerdo al tipo de estructura.	32
Tabla 1.6.	Propiedades de algunas especies arcillosas.	33
Tabla 1.7.	Hidrocarburo, productos del petróleo.....	39
Tabla 1.8.	Propiedades físicas y químicas de algunos hidrocarburos.....	40
Tabla 1.9.	Límites máximos permisibles de hidrocarburo en suelo de acuerdo a la NOM – 138 – SEMARNAT / SS – 2003.....	40
Tabla 1.10.	Propiedades del fenantreno.....	42
Tabla 1.11.	Parámetros del contaminante, suelo y ambiente que influyen en el transporte a través del suelo.....	43
Tabla 1.12.	Principales tecnologías de remediación físicoquímica ^{fq} , térmica ^t y biológica ^b y sus efectos en el contaminante, donde (* = proceso principal, ** proceso subsecuente limitado por el contaminante presente).....	44
Tabla 1.13.	Ventajas y desventajas que presenta el aplicar la electro-remediación en suelos.....	47

SECCIÓN 2

Tabla 2.1	Tipo de análisis, propiedades y normatividad aplicable para realizar la caracterización del suelo.....	67
------------------	--	----

SECCIÓN 3

Tabla 3.1	Parámetros fisicoquímicos evaluados para el suelo contaminado recolectado en Veracruz.....	91
Tabla 3.2	Área bajo la curva de los principales hidrocarburos en el cromatograma obtenido por GC – MS en la muestra de suelo recolectado en la zona industrial Nuevo Teapa, Veracruz.....	93
Tabla 3.3	Valores de los límites de plasticidad correspondientes al suelo contaminado provenientes de Moloacán-Veracruz.....	97
Tabla 3.4	Ecuación de la recta obtenida a partir de la línea de regresión construida en cada curva de la Figura 3.16.....	111
Tabla 3.5	Balance de masa del porcentaje de grasas acumuladas en distintos elementos que conforma un sistema de ER, de acuerdo al material catódico empleado. Concentración inicial de 5 252 g de grasas y aceites por kg de suelo.....	114
Tabla 3.6	Análisis del electrodo de Ti IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ por SEM y por el área real que presenta con forme se emplea en la electro-remediación.....	119
Tabla 3.7	Propiedades físicas y químicas de la bentonita contaminada empleada antes de llevar a cabo la electro-remediación.....	123
Tabla 3.8	Parámetros evaluados en cada pozo electródico en el sistema de electro-remediación después de 4 horas del proceso.....	124
Tabla 3.9	Movilidad iónica (U_f), movilidad iónica efectiva (U_j^*) y coeficiente de difusión (D_f) para algunas especies iónicas de un suelo cuya porosidad típica es 0.6 y en promedio el factor de tortuosidad es de 0.35.....	125

Tabla 3. 10	Cuantificación de materia orgánica presente en los pozos electródicos después de llevar a cabo la electro-remediación.....	130
Tabla 3. 11	Parámetros empleados para calcular la velocidad electroosmótica	133
Tabla 3. 12	Velocidad de flujo electroosmótico en cada segmento de suelo evaluado después de la electro-remediación	133
Tabla 3. 13	Tensión superficial de la disolución contenida en cada pozo electródico del sistema de ER después de haber llevado a cabo la electro-remediación.	137
Tabla 3. 14	Velocidad de la partícula evaluado por la Ec. 1.7.....	138

Abreviaturas empleadas

BTEX	Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno
CE	Conductividad Eléctrica
GC – MS	cromatografía de gases acoplado a masas
CIC	Capacidad de Intercambio cationico
COT	Carbono Orgánico Total
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DR	Densidad real
DRX	Difracción de Rayos X
DSA	Dimensionally Stable Anodes
E	Potencial
ECGO	Electro-Geo-Oxidación
EDAX	Espectroscopía de Dispersión de rayos X
EDTA	Etilendiaminotetraacético
ER	Electro-remediación
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
FEN	Fenantreno
FLUO	Fluoranteno
FT-IR	Fourier transform Infrared
GSED	Gaseous Secondary Electron Detector
HPAs	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
HPLC	High performance liquid chromatography
I	Corriente
ICP	Plasma Acoplado Inducido
ISRIC	International Soil Reference and Information Centre
Meq	Miliequivalente
MO	Materia Orgánica
•OH	Radical hidroxilo
PIR	Pireno
SEM	Miscroscopio de Barrido Electrónico

i. Introducción general.

El desarrollo económico de cualquier entidad se debe en gran medida a la explotación y transformación de la materia y energía que estos poseen; sin embargo, dichas actividades siempre vienen acompañadas por un aumento en la contaminación ambiental (introducción de elementos o compuestos en el medio ambiente que tiene un riesgo inaceptable a todo ser vivo) [1] que pone en peligro al aire, agua, así como suelo y sedimentos.

En el aspecto geológico, el suelo representa una compleja parte del ecosistema capaz de adsorber compuestos químicos tóxicos, como: metales pesados, compuestos orgánicos u otros materiales peligrosos provenientes de actividades naturales o antropogénicas, haciéndolos inservibles para ciertos usos.

La mayoría de los efectos negativos que provoca la introducción de ciertas sustancias tóxicas al suelo son palpables, como: los cambios en los ciclos hidrológicos, el deterioro de la flora y de la fauna, la disminución de la biodiversidad, la existencia de inundaciones, desertificación y contaminación, este último percibido en todo el planeta [2].

Los metales como cadmio, cobre, mercurio, cromo, níquel, zinc, estroncio, uranio, etc., son ejemplos de contaminantes que han sido encontrados en suelos, de la misma manera, hidrocarburos, como: los residuos de petróleo, solventes, pesticidas, conservadores de madera, incluyendo compuestos como benceno, tolueno y tricloroetileno, compuestos orgánicos semivolátiles como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) y bifenilos policlorados [3], se han acumulado eventualmente en suelos y sedimentos [4].

Bajo esta perspectiva, el interés de eliminarlos, se basa en el riesgo que manifiestan a la salud de la humanidad y al medio natural donde se exponen [5, 6]. En el caso de encontrarse en el suelo, es importante removerlos o degradarlos, ya que este medio puede transferirlo hacia la atmósfera y a los abastecimientos de agua potable superficial o subterránea.

De los contaminantes encontrados en agua y suelo, la US-EPA (US Environmental Protection Agency) ha enlistado desde 1970 a los HPAs por el riesgo que representan debido a las consecuencias medioambientales severas que han originado [7, 8].

Los HPAs han sido resultado de la combustión del crudo, en los gases generados durante el refinamiento o bien se han liberado en las erupciones volcánicas [9]. El interés de removerlos del suelo surgió a partir del incremento que se dio en la cantidad de sitios contaminados con estas sustancias encontrados alrededor del mundo [10].

Por lo anterior, las regulaciones estatales y nacionales, así como el desarrollo de algunas metodologías para la valoración de la tierra, han promovido la innovación de tecnologías y tratamientos para remediar los sitios contaminados con el propósito de evitar su propagación en aire y aguas subterráneas.

Así también, la participación de la sociedad no se ha hecho esperar, al incentivar a las empresas generadoras de bienes y servicios a emitir menos contaminantes al medio ambiente, a participar en la creación de nuevas alternativas de remediación, a implementar leyes y normas que logren direccionar la conducta del ser humano en un marco ambiental, así como en la formación de una conciencia individual y colectiva para el cuidado del planeta tierra en general.

Un factor importante a considerar al momento de elegir una técnica de remediación, es conocer el lugar donde se desea aplicar el tratamiento, ya que dependiendo de las condiciones del terreno, la movilidad del contaminante, la complejidad y los costos asociados, estas se pueden realizar en el lugar de la contaminación o fuera de él, por lo que las tecnologías existentes pueden ser agrupadas como *ex situ* o *in situ*.

Las denominadas *ex situ* son aquellas que tienen que trasladar el suelo contaminado para ser tratado al lado del mismo sitio o fuera de él (*on site* u *off site*), así mismo, las *in situ* tratan el suelo contaminado en el lugar de origen sin tener que quitarlo. Esta última clasificación se elige para ejecutarse muy a menudo debido a la seguridad que se tiene al evitar ciertos peligros durante el transporte del suelo, o simplemente por su fácil manejo a un mejor costo – eficiencia.

Las tecnologías existentes para tratar suelos contaminados se clasifican en físicoquímicos, térmicos y biológicos, opciones que ofrecen una disolución a la mayoría de los contaminantes y aunque muchos tratamientos biológicos degradan contaminantes en mayor concentración en complejos suelo – agua, existen otros contaminantes que por su toxicidad, su persistencia en el medio, su baja solubilidad o su fuerte adsorción al suelo y materia orgánica se tiene que hacer uso de técnicas físicoquímicas para su degradación o remoción [11].

En este sentido, hace un par de décadas surgió una alternativa de remediación físicoquímica, atractiva, innovadora y prometedora en cuanto costo-eficiencia para tratar suelos, sedimentos y lodos contaminados, no solo con compuestos orgánicos sino también inorgánicos, denominada “electro-remediación” (ER) [3,12], la cual consiste en aplicar corriente eléctrica entre electrodos enterrados en el suelo (ánodo y cátodo) con la finalidad de generar un campo eléctrico y establecer de esta manera una migración dirigida del contaminante [13].

Además, la electro-remediación permite promover el movimiento de contaminantes para acumularlo en un espacio específico y reducido, con el fin de que este pueda ser degradado por alguna especie química, por microorganismos, o simplemente lo remueve del suelo. Esta técnica ha conseguido desafiar los fenómenos que se presentan al trabajar con suelos de baja permeabilidad (10^{-7} cm s⁻¹) donde técnicas convencionales han resultado ser imprácticas, por lo que la ER se considera factible especialmente para suelos poco permeables [14, 15, 16, 17].

De esta manera, durante la electro-remediación ocurren tres fenómenos de transporte denominados electroosmosis, electromigración y electro-foresis. Para entender cada uno de estos procesos, se considera el hecho de que las partículas coloidales poseen carga eléctrica negativa en la superficie, por lo que cuando el suelo es sumergido en un electrolito, dichas partículas pueden atraer cationes creando así una capa limitada de iones cercana a la superficie de la partícula (referido como la doble capa); de esta manera, la electro-migración está basada en el transporte de iones, la electroósmosis es el transporte de agua en relación a una superficie sólida fija y la electro-foresis es el arrastre mecánico de coloides y microorganismos en relación a un líquido estacionario.

Sin embargo, la forma en que cada proceso ocurre (electromigración, electroforesis, electroósmosis) depende de ciertas propiedades del suelo como: grado de humedad, fuerza iónica, tipos de iones, pH, temperatura, porosidad, textura, todas ellas referidas al suelo. Mientras que del contaminante, se debe tener presente la naturaleza y concentración. Por lo anterior, es necesario estudiar la electro-remediación bajo condiciones específicas del suelo y contaminante [18].

Es por eso, que como cualquier técnica de remediación, la ER requiere de información detallada y precisa para conocer como los contaminantes interactúan con el suelo de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas que los caracteriza.

En este sentido, este trabajo de investigación está enfocado primordialmente en conocer la interacción suelo – hidrocarburo después de aplicar el proceso de electro-remediación que ayude a entender la forma en que el contaminante se transporta a través del suelo y los factores que afectan a dicho transporte.

Con este enfoque, la tesis se ha dividido en cuatro secciones, en la primer sección se presenta el marco teórico sobre el que se sustenta el proceso de electro-remediación, en la segunda sección se explica la metodología empleada, la cual se ha dividido a su vez en cuatro rubros para su mejor entendimiento: el primero corresponde a la caracterización y análisis de suelo contaminado con hidrocarburo proveniente del Estado de Veracruz en México de manera general y por tamaños de partículas, el segundo al ajuste de parámetros operacionales en un sistema rectangular para llevar a cabo la electro-remediación de suelo contaminado, el tercero a la caracterización del suelo modelo contaminado sintéticamente antes y después de efectuar la electro-remediación y en el cuarto se indican los pasos experimentales que se siguieron para entender la interacción suelo – hidrocarburo y con esta información proponer el mecanismo de remoción del hidrocarburo durante la ER. Posteriormente, en la tercera sección de la tesis se hace la presentación y discusión de los resultados de acuerdo a la forma en que se dividió la metodología, con el fin de que en la cuarta sección se termine este trabajo con las conclusiones generales.

ii. Objetivos.**ii.a Objetivo General.**

Establecer la interacción entre suelo – contaminante que se da durante el proceso de electro-remediación, con el fin de proponer el mecanismo de remoción del contaminante a través del sistema.

ii.b Objetivos Específicos.

1. Caracterizar física, química y mineralógicamente una muestra de suelo contaminado proveniente de Veracruz e identificar el hidrocarburo presente en mayor abundancia química, así como el tamaño de partícula de suelo mayormente afectado por el contaminante.
2. Ajustar parámetros operacionales evaluados en proyectos anteriores a un sistema de electro-remediación de configuración rectangular para remover el hidrocarburo presente en la muestra de suelo real.
3. Elegir la textura de suelo afectada fisicoquímicamente por el hidrocarburo como representativo del sistema y contaminarlo sintéticamente con un compuesto modelo, ambos elegidos del primer objetivo específico, con el fin de llevar a cabo la electro-remediación en las mejores condiciones operacionales encontradas en el objetivo 2.
4. Caracterizar el suelo antes y después de aplicar la electro-remediación y determinar algunos parámetros físicoquímicos que influyen en la determinación del comportamiento del transporte del contaminante al momento de imponer un campo eléctrico como: potencial zeta, conductividad, flujo electroosmótico, entre otros
5. Proponer e interpretar la interacción entre suelo – hidrocarburo antes y después de un proceso de electro-remediación, así como el mecanismo de remoción del hidrocarburo en el sistema.

iii. Definición del proyecto.

Aunque en diversos estudios, relacionados a la aplicación de la electro–remediación en suelos contaminados con hidrocarburos, se han obtenido buenas eficiencias de remoción, la mayoría de ellas se enfocan únicamente en hacer un análisis práctico idealizando las condiciones de trabajo, por lo que, cuando estas pruebas se llevan a campo, los resultados no son los esperados.

Bajo esta perspectiva, en este proyecto de investigación se da a conocer la interacción entre suelo – hidrocarburo antes y después de la electro-remediación de un suelo real contaminado con hidrocarburos proveniente de la zona industrial “Nuevo Teapa” (Veracruz), lugar donde ocurrió una fuga de crudo, particularmente en la zona de rebombeo.

Para conseguir tal fin, se evaluaron propiedades físicoquímicas del suelo y contaminante que ayudaron a identificar los componentes principales para establecer dicha interacción (Figura 1). De esta manera, el predecir el transporte del contaminante durante la electro–remediación sirvió como punto de partida para generar información particular al respecto.

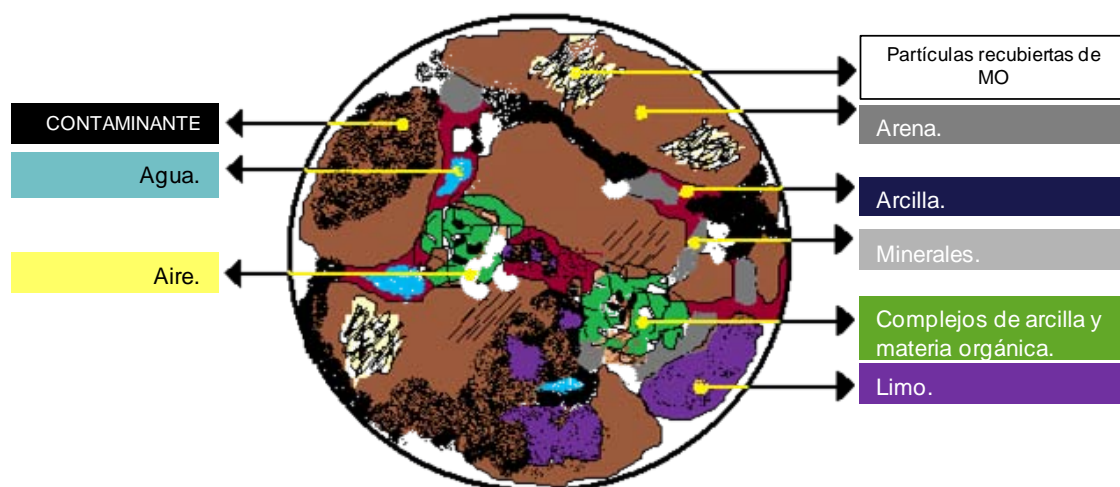


Figura 1. Diagrama esquemático de la interrelación de un contaminante con los constituyentes propios del suelo, donde MO es materia orgánica.

iv Antecedentes.

El proceso de electro-remediación es capaz de remover contaminantes orgánicos, como los hidrocarburos presentes en diferentes formas, como lo muestra la Figura 2.

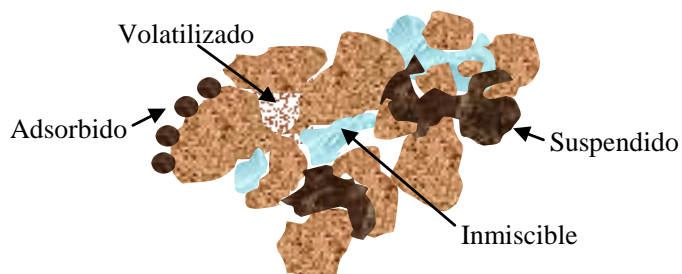


Figura 2. Fases en que un hidrocarburo se puede presentar en la matriz del suelo.

Para lograr que el hidrocarburo se transporte por el suelo durante la ER, se deben de disponer de una serie de electrodos enterrados al rededor de la zona contaminada (mínimo un cátodo y un ánodo), los cuales se conectan a una fuente de corriente; de esta manera, se genera un campo eléctrico, lo que ocasiona que se lleven a cabo tres mecanismos de transporte de contaminantes denominados electromigración, electroósmosis y electroforesis [19, 20, 21] como lo muestra la Figura 3.

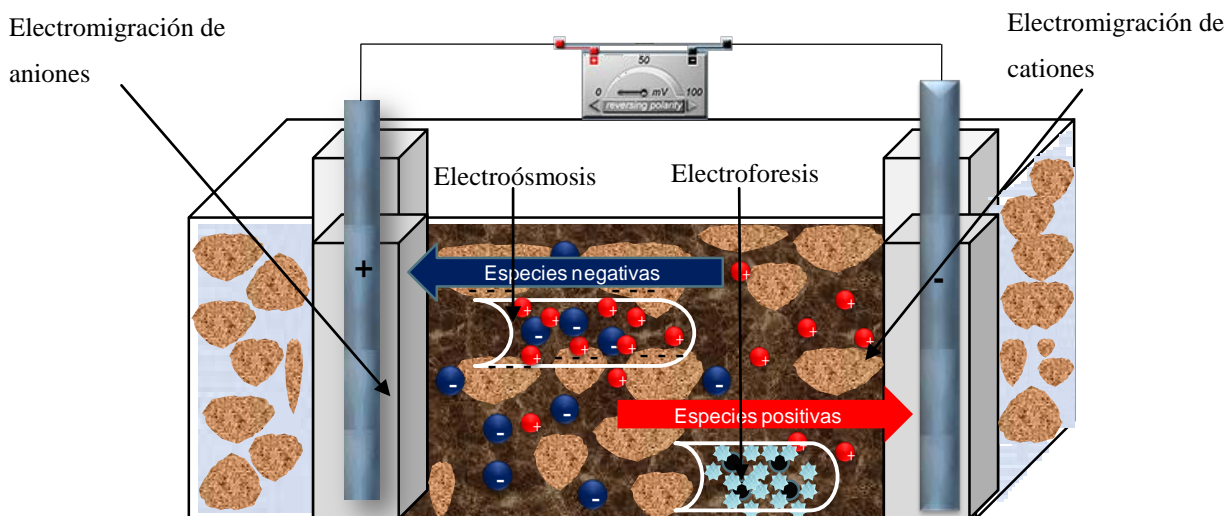


Figura 3. Esquema del proceso de electro-remediación, en donde se presentan los mecanismos de transporte de contaminantes en suelo: electromigración, electroósmosis y electroforesis.

Haciendo una revisión documental de la electro-remediación, los primeros procesos electroquímicos empleados en suelos fueron la electro-geo-oxidación (ECGO). Este proceso se aplicó en suelos industriales de Europa y Estados Unidos (pioneros en aplicar esta técnica) remediando cerca de 2 millones de toneladas de suelo; los contaminantes que se removieron fueron hidrocarburos policíclicos aromáticos, pesticidas y compuestos clorados [22].

Otro estudio de electro-remediación, en suelo arcilloso, se hizo en Colombia a nivel laboratorio. Ahí se analizó la estabilidad electroquímica del aceite sulfonado, así como la viabilidad de acoplar un tratamiento indirecto sobre un suelo que contenía pentaclorofenol [23].

En general, desde 1996, el hecho de que el aceite se pudiera remover de suelos saturados con agua y bajo la acción de un campo eléctrico ha sido el primer y mejor conocimiento que se ha establecido al respecto, por lo que de 1998 al presente año, muchos investigadores han considerado importante desarrollar tecnologías que operen con el mismo principio.

Según Korolev (2008) [24], por la segunda mitad del siglo XX se dio a conocer un incremento en la aplicación de los tratamientos electroquímicos, para remediar sitios contaminados con compuestos tóxicos. Las altas eficiencias a corto y a bajo costo no se hicieron esperar al emplear materiales de electrodos mayoritariamente de grafito y titanio [25], dispuestos linealmente o cilíndricamente y en forma de placas o tubulares. Incluso, con el propósito de tener eficiencias mayores de 80 %, se ha aplicado hasta 40 V al sistema por más de 200 días [26].

Sin embargo, a nivel mundial, la electro-remediación (ER) ha sido mayormente experimentada en laboratorio de forma efectiva para remover metales, como: arsénico, cromo, plomo, entre otros y compuestos orgánicos, como: fenol, acetato, pentaclorofenol, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HPAs), benceno, tolueno, etilbenceno, xileno (BTEX) y hexaclorobenceno [27, 28, 29, 30].

Respecto a México, pocos grupos de investigadores han aplicado la ER en campo, pero la mayoría lo hace también a nivel laboratorio [31, 32, 33].

Pero, a pesar de que la ER es una técnica poco explorada en comparación con las biológicas y las térmicas, algunos países de Estados Unidos y Europa la han empleado a nivel macro como una alternativa de remediación de suelos [34]. En México, este método todavía se considera en desarrollo, ya que aún no figura dentro de las tecnologías empleadas por empresas autorizadas (Figura 4) [35].

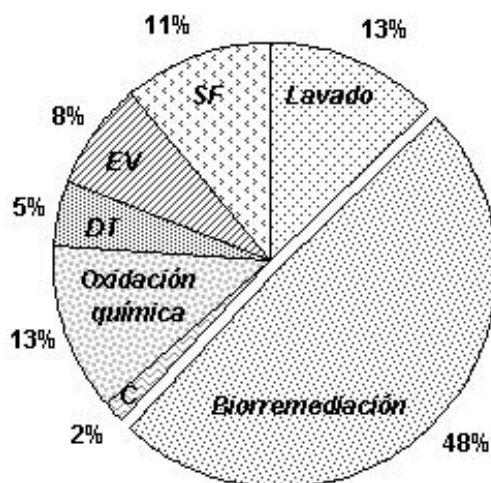


Figura 4. Tecnologías de remediación de suelos empleadas en México por empresas autorizadas, donde SF: separación física; EV: extracción de vapores; DT: desorción térmica y C: centrifugación [35].

Y aunque la ER ofrece numerosas ventajas, son muy pocos los estudios que abordan el análisis de la interacción entre suelo – contaminante para evaluar el efecto que tienen ciertos factores en la remoción y efectividad del proceso.

Se sabe que para poder conocer dicha interacción, se deben tener presentes ciertos indicadores físicoquímicos del suelo (textura, profundidad del suelo a remediar, infiltración del agua, densidad del suelo, capacidad de retención de agua, materia orgánica, pH, conductividad eléctrica, cantidad de sodio, potasio y fósforo intercambiable, etc.), así como del contaminante, principalmente la concentración, lo que hace que el suelo por si mismo represente un ente complejo y difícil de agrupar.

Es por eso que aún no se ha podido interpretar la interacción que se da entre suelo – líquido – contaminante durante un proceso de remediación; sin embargo, algunas explicaciones han sido dadas al trabajar con arcillas por el área superficial específica que poseen y por ser las partículas que mayormente participan en las reacciones del suelo debido a la gran cantidad de sitios activos

que contienen. Por lo que, cualquier variación observada en las propiedades fisicoquímicas del suelo se puede relacionar directamente con las propiedades de las partículas más finas presentes en el complejo.

Al respecto, Luthy y colaboradores [36] identificaron una forma en que se adsorben los contaminantes orgánicos hidrofóbicos en superficies inorgánicas, sugiriendo que la transferencia de masa es inhibida por la adsorción de contaminantes en las regiones microporosas de las matrices minerales y en las intercapa de las arcillas. Por lo que un hidrocarburo al presentar fenómenos de sorción en la superficie externa del mineral (arcillas) constituye típicamente un proceso reversible bajo ciertas condiciones [37].

En el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) se comenzó a emplear el proceso de electro-remediación al trabajar con una muestra real de suelo procedente del estado de Veracruz, particularmente de un complejo petroquímico donde ocurrió un derrame de crudo. La primer parte de la investigación consistió en determinar la profundidad en que el contaminante había migrado o se había acumulado en el suelo por medio de la caracterización fisicoquímica cada 20 cm hasta 2 m, factor muy importante para conocer los procesos de lixiviación, migración y acumulación del contaminante.

Los resultados obtenidos al evaluar pH, materia orgánica, capacidad de intercambio cationico entre otros parámetros, mostraron que el hidrocarburo alcanzó a migrar únicamente el primer metro de profundidad desde que ocurrió el accidente (aproximadamente 20 años). Este comportamiento se atribuyó en gran parte al tipo de suelo de esa región, ya que los suelos de Veracruz son de tipo Regosol o Gleysol, de textura fina y pantanosa, respectivamente, lo que ocasionó que hasta cierta profundidad (1m) llegara a ser impermeable, evitando con esto la movilidad del contaminante [38].

Además, diversos investigadores se han dado a la tarea de simular los tipos de adsorción que ocurren entre especies metálicas y arcillas e incluso introduciendo ciertas moléculas orgánicas, empleando paquetes computacionales [39, 40]. Sin embargo, dicha simulación se vuelve un tanto compleja al momento de aplicar la ER en suelos arcillosos, ya que se sabe que se llevan a cabo

reacciones simultáneas durante el proceso como la electrólisis, adsorción y precipitación, que modifica de alguna manera la superficie de las partículas.

Es así como este trabajo de investigación se enfocó al estudio de la interacción suelo – contaminante antes y después de efectuar la electro–remediación, con el propósito de entender dicha interfase y en un futuro mejorar la eficiencia de remoción del contaminante en cuestión al tener información necesaria y oportuna para su entendimiento, así como proponer un mecanismo de transporte del contaminante a través del suelo.

v. Justificación.

Con el uso de detergentes, cosméticos, solventes, pesticidas y materiales derivados del petróleo, en la rutina diaria del ser humano se ha provocado que muchos compuestos orgánicos se hayan introducido al medio ambiente voluntaria e involuntariamente, contaminando de esta forma las fuentes naturales existentes.

Por lo que la explotación y transformación del petróleo, además de servir como sustento de toda economía, representa mundialmente un problema ecológico grave que hay que solucionar. En este sentido, el medio ambiente exige día a día el equilibrio ambiental que por causa de la contaminación ha perdido, provocado en gran parte por las actividades industriales que el hombre realiza.

De esta manera, la contaminación con hidrocarburos en suelos y sedimentos ha representado un problema mundial importante debido a la persistencia de estos compuestos en el ambiente y su genotoxicidad, marcando su interés a partir del siglo XX, debido al gran aumento en la cantidad de sitios contaminados con hidrocarburos localizados, sobre todo, en aquellos países productores de petróleo crudo y generadores de productos de refinerías [10].

En nuestro país, el crecimiento de la industria petroquímica ha tenido impactos negativos al respecto [41], ya que además de la contaminación causada por los residuos (catalizadores gastados, hidrocarburos aromáticos y lodos aceitosos) que se depositan sin previo tratamiento en lugares clandestinos, se tiene el problema de los derrames de petróleo ocasionados por fisuras en ductos y por la ordeña clandestina de esta fuente de energía [42].

El inconveniente que tienen los hidrocarburos, es que debido a sus características, no solamente representan un peligro para la salud de las personas por ser mutagénicos y carcinogénicos, sino también, a los ecosistemas debido a su persistencia en el medio [43].

En este sentido, la misma sociedad ha manifestado su sentir en recuperar y restaurar los espacios geológicos que se han deteriorado, por lo que se hace necesario aplicar técnicas de tratamiento que logren disminuir, remover, destruir, o cambiar el estado del contaminante de forma

permanente a uno menos peligroso, tratando de no dañar la matriz del suelo y cumplir con los límites y especificaciones que marca la NOM – 138 – SEMARNAT/SS – 2003 [44].

Por lo anterior, un tipo de tecnología que se incorporó al grupo de los tratamientos fisicoquímicos y que comenzó a emplearse a finales del siglo XX, es la llamada “electroremediación”; esta técnica a pesar de ser relativamente nueva ha resultado fácil, práctica y viable para hacer frente al desgaste progresivo de los suelos contaminados por derrames de hidrocarburos, aplicable sobre todo en suelos arcillosos, donde tecnologías convencionales han resultado poco favorables [45].

En ese sentido, a pesar de que un suelo arcilloso es rico en nutrientes y donde se esperaría que los microorganismos podrían desarrollarse, en el caso de emplear un tratamiento biológico, es difícil que dichos microorganismos degraden al contaminante presente, debido a que un suelo con un gran contenido de arcillas se considera casi impermeable; por lo que se dificultaría el paso de agua y aire.

En general, las arcillas son consideradas parte fundamental para el entendimiento de los cambios fisicoquímicos que sufre un suelo, ya que en su superficie se lleva a cabo la mayoría de las reacciones por la carga que estas presentan y sobre todo la interacción que tienen con contaminantes orgánicos.

Al respecto, una interacción arcilla – hidrocarburo se puede distribuir en dominios donde se toma en cuenta la reactividad de la superficie del mineral, ya sea en: i) la superficie del mineral externo con macroporos y ii) superficies en intercapas. Además, el segundo dominio lo constituye los componentes de la materia orgánica y la adsorción del hidrocarburo comprende el tercer dominio.

Es así que, para conocer la interacción suelo–contaminante aplicando la electroremediación en suelos arcillosos, se deben conocer ciertos parámetros del suelo y del contaminante que se desea remover; por ejemplo, densidad, solubilidad, polaridad, grupos funcionales del contaminante, así como porosidad, interacciones superficiales, acidez, capacidad de intercambio iónico,

permeabilidad, estructura, porcentaje de arcillas, pH, contenido de humedad y de materia orgánica propios del suelo [45].

En este sentido, el interés de este proyecto radicó en conocer los tipos de interacción que pudieran darse entre suelo – contaminante antes y después de la electro–remediación de un suelo contaminado con hidrocarburo, así como establecer la forma en que el contaminante se transportó por el sistema.

vi. Hipótesis general.

El estudio de parámetros fisicoquímicos entre el suelo y contaminante antes y después de la aplicación de un proceso de electro–remediación en diferentes secciones del sistema empleado, podría ayudar a establecer la interacción entre suelo – contaminante.

vii. Metas.

- a) Establecer la interacción suelo - hidrocarburo de al menos un compuesto orgánico presente en la muestra de suelo contaminado proveniente de Veracruz.
- b) Interpretar los cambios fisicoquímicos encontrados en cada mecanismo de transporte de contaminante, característicos del proceso de electro–remediación.
- c) Establecer los factores físicoquímicos que intervienen en la generación de los fenómenos electrocinéticos que ocurren cuando se remedian suelos por electro–remediación.

SECCIÓN 1

1. MARCO TEÓRICO.

1. 1 Suelo

Al sistema complejo superficial de la corteza terrestre donde ocurren procesos dinámicos: químicos, físicos y biológicos de los materiales y donde se desarrollan casi todas las actividades de los seres vivos se le conoce como suelo, palabra derivada del latín *solom* que significa suelo, tierra, o parcela.

El suelo es necesario para que se lleven a cabo los ciclos del agua y de los elementos, así como la transformación de la materia y energía de los ecosistemas. Los elementos más abundantes de la corteza terrestre son el oxígeno y el silicio, que representan el 75% del total, le sigue el aluminio (Al°), hierro (Fe°), calcio (Ca^{+2}), sodio (Na^{+}), potasio (K^{+}), magnesio (Mg^{+2}), etc.

Los procesos que contribuyen a crear un suelo son diversos, destacándose la meteorización (desintegración y descomposición de las rocas) y la degradación de material orgánico. En otras palabras, en la formación de un suelo interviene la acción geológica del agua y la influencia de los seres vivos. Con estos procesos se efectúa la desintegración mecánica de las rocas, la meteorización química de materiales no consolidados (fragmentos de roca, granos y minerales), el establecimiento de seres vivos (bacterias, hongos, etc) que por su carácter biológico y bioquímico también intervienen en la meteorización de los minerales y en la desintegración de restos vegetales y animales, así como el clima y por último la participación del agua y aire intersticial (entre las partículas), los cuales son los principales interventores en la formación de un nuevo suelo.

Todos los elementos citados anteriormente muestran un proceso evolutivo con el paso del tiempo. De esta manera, para formar un suelo complejo y profundo se requiere de largos períodos de tiempo, incluso centenares de años, así como el mínimo de perturbaciones en los materiales rocosos para que se dividan en partículas menores y estas a su vez se mezclen bien con la materia en descomposición.

Por lo que, dependiendo de la evolución y composición del suelo, este se divide en estructuras verticales estratificadas llamadas perfiles con capas desarrolladas en su interior denominadas horizontes. Cada horizonte posee características particulares en cuanto a composición, textura, etc., lo que da origen a la gran diversidad de tipos de suelos con características especiales. El más común es el horizonte A que está más próximo a la superficie (rico en materia orgánica) cuya capa superficial es el horizonte O, mientras que el C contiene más minerales. Además, en el horizonte B, que aparece cuando el suelo es maduro, se almacenan los minerales lixiviados (Figura 1.1). La diferencia existente entre los horizontes se debe a la dinámica interna y al transporte vertical (lixiviación o lavado y la capilaridad) que ocurren según el tipo de suelo [46].

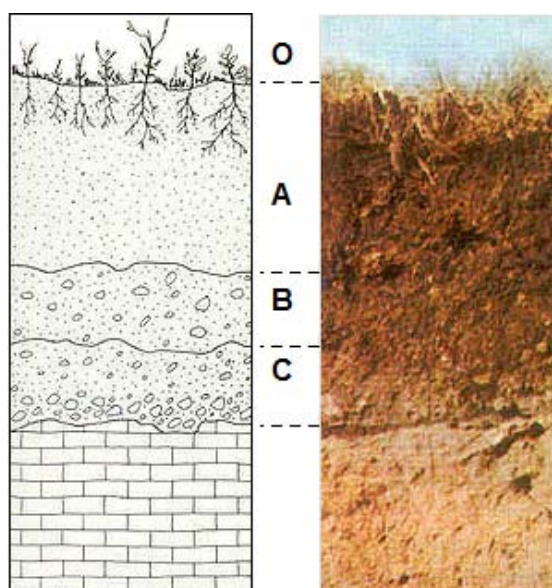


Figura 1.1. Horizontes presentes en un suelo [47].

1. 1. 1 Composición del suelo.

El suelo se compone de una fase sólida, líquida y gaseosa, siendo su composición volumétrica de 50, 25 y 25%, respectivamente. La fase sólida es el esqueleto del suelo y del 50% que le corresponde, el 45% pertenece a los minerales, destacándose los silicatos, micas, feldespatos, cuarzo y minerales de arcilla (caolinita, illita, montmorillonita, etc), los óxidos e hidróxidos de Fe (compuestos de oxígeno e hidróxido (OH⁻)), carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos y el resto, el 5%, se relaciona con la materia orgánica, sólidos de naturaleza orgánica, materia orgánica amorfa o humus, donde esta última puede ser catalogada como joven, la cual incluye

las hojas, ramas y restos de animales y la elaborada formada por sustancias orgánicas resultado de la descomposición del humus joven.

La fase líquida representa la disolución acuosa de las sales y las sustancias minerales presentes en ella, donde los iones más comunes son el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , etc., esenciales para abastecer de nutrimentos a las plantas. La fase gaseosa, está representada primordialmente por el O_2 , N_2 y el CO_2 , los cuales difieren en su composición por el consumo y producción del O_2 y CO_2 proveniente del aire libre y el generado del metabolismo respiratorio de los seres vivos, respectivamente [46].

1. 1. 2 Clasificación de suelos.

Existen dos clasificaciones para los tipos de suelo, una según su funcionalidad y otra de acuerdo a sus características físicas. En la Tabla 1.1 se mencionan algunos ejemplos de este tipo de clasificación [48].

Tabla 1. 1 Clasificación de los suelos dependiendo la funcionalidad y sus características físicas [49].

Por funcionalidad.	Por las características físicas.
Pedregosos: No retienen el agua, no son buenos para el cultivo y principalmente están formados por tamaños de partículas al que hacen referencia (piedras).	Acrisol: Presentan un horizonte bien definido de arcillas
Arenosos: No retienen el agua, tienen muy poca materia orgánica y no son aptos para la agricultura.	Cambisol: Son suelos jóvenes con acumulación de arcillas.
Arcillosos: Están formados por granos finos y retienen el agua formando charcos. Si se mezclan con humus pueden ser buenos para cultivar.	Fluvisol: Son suelos jóvenes y la mayoría son ricos en calcio.
Mixtos: Tiene características intermedias entre los suelos arenosos y los arcillosos.	Gleysol: Presentan agua en forma permanente o semipermanente y la presencia del nivel freático se encuentra a los 50 cm aproximadamente.
Calizos: Tienen abundancia de sales calcáreas (calcio), son de color blanco, secos y áridos y no son buenos para la agricultura.	Litosol: Suelos muy delgados, abarcan aproximadamente 10 cm de espesor y sostienen una vegetación baja.

Humíferos (tierra negra): Tienen abundante materia orgánica en descomposición, de color oscuro, retienen bien el agua y son excelentes para el cultivo.	Luvisol: Presentan un horizonte de acumulación de arcilla con saturación superior al 50%.
	Regosol: Suelos poco desarrollados, constituidos por material semejante a la roca.
	Vertisol: Son suelos arcillosos y negros se localizan en superficies de poca pendiente.
	Xerosol: Suelos áridos que contienen materia orgánica.
	Otros: Yermosol, Andosol, Solonchak, Rendzina, Planosol.

De manera general, los suelos con muchas partículas arenosas no almacenan grandes cantidades de agua por lo que no permiten el crecimiento de las plantas, en cambio los suelos limosos y arcillosos guardan minerales los cuales pueden intercambiar con las plantas, sin embargo, los suelos arcillosos impiden una buena aireación inhibiendo el crecimiento de las plantas.

En México, existen 25 de las 28 unidades de suelo reconocidas por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), la UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura) y la ISRIC (International Soil Reference and Information Centre) (Figura 1.2) [50].



Figura 1.2. Tipos de suelos principales encontrados en la República Mexicana [51].

Para poder conocer el tipo de suelo que posee un sitio en particular, se recurre a la caracterización edafológica o a información previamente establecida y confiable autorizada por instituciones en el ramo, en México es el INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática).

1. 1. 3 Caracterización físicoquímica y mineralógica del suelo.

Los suelos cambian mucho de un lugar a otro, mostrando una gran variedad de aspectos y características en función de los materiales presentes. La caracterización físicoquímica del suelo (propiedades que se pueden ver, sentir o medir) puede dar información al respecto.

Entre las propiedades del suelo que se pueden analizar, se encuentran: el color, la distribución del tamaño de las partículas, textura, estructura, porosidad, permeabilidad, composición química, humedad, densidad, pH, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, entre otros.

De manera general, las propiedades físicoquímicas, biológicas y mineralógicas que se hacen a un suelo determinan la fertilidad, la cual es controlada mayoritariamente por la presencia de arcillas y humus.

1. 1. 3. 1 Propiedades físicas del suelo.

Las propiedades físicas de los suelos dependen de la composición mineralógica, de la forma y del tamaño de las partículas que lo forman, así como del ambiente que los rodea, las cuales a su vez determinan la permeabilidad, la capilaridad y la cohesión del suelo.

El **color** es uno de los criterios más fáciles de observar para identificar las variedades de suelo dentro de una región o localidad. Sin embargo, este parámetro debe ser empleado con sensatez ya que muy pocas veces es preciso para clasificar los suelos.

Existen diversas razones por las que se colorea un suelo, entre las que se destaca la presencia de sustancias como el humus y compuestos minerales (óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos etc.).

De este modo, se considera que los suelos oscuros son más fértiles que los claros por la presencia de humus.

Los suelos blancos son debidos a la abundancia de minerales blancos o incoloros como el yeso, los cloruros o arcillas. Los suelos rojizos suelen contener óxidos de hierro (como la hematita (Fe_2O_3 sesquióxido de hierro y el hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$) lo que es un indicio de que el suelo está bien drenado, no es húmedo en exceso y es fértil. Los suelos amarillentos tienen escasa fertilidad y deben su color a óxidos de hierro (la goethita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ó $\text{FeO} \cdot \text{OH}$) que han reaccionado con agua y son señal de un terreno mal drenado y los suelos grisáceos pueden tener deficiencias de hierro u oxígeno, o un exceso de sales alcalinas, como carbonato de calcio (CaCO_3).

Por lo regular, para conocer el color se recurren al código internacional MUNSELL. Este código se presenta en forma de libro donde se tienen diversos colores identificados para un sistema de letras y cifras obteniendo el color por tres combinaciones denominadas “*hue*, *value*, y *chroma*”. *Hue* es el color espectral dominante, por ejemplo 10R (R = red = rojo), 2.5Y (Y = yellow = amarillo), 7.5 YR (yellow – red = amarillo – naranja), donde 10, 2.5 y 7.5, etc corresponde la intensidad según la escala [52].

El *value* (ordenada) expresa los grados de valor cuando pasa del obscuro (*value* = 2), al claro (*value* = 8). El *chroma* (abscisa) determina la escala de los tintes (una mayor fuerza del color del 0 al 8). De manera general, la combinación de los tres se denota por ejemplo: (5YR 6/4) que representa una coloración beige ligeramente rojiza.

Sin embargo, hay que tener presente que el color del suelo varía según la incidencia y la tonalidad de la luz solar y sobre todo con la humedad, por lo que a menudo se da la cifra del color en húmedo y en seco.

Por otra parte, el **tamaño de partícula** es la distribución (porcentaje) de diferentes proporciones de distintos tamaños de las partículas sólidas que conforman un suelo y con su determinación, se obtiene la granulometría.

Comúnmente, en los suelos se separan en tres clases denominados:

- (1) **Materiales gruesos**, entre los que se encuentran fragmentos de la roca madre, aún sin degradar, de tamaño variable.
- (2) **Materiales medios**, formados por tamaños de arenas.
- (3) **Materiales finos** (limos y arcillas) de gran abundancia en relación a su volumen, por lo que se les confiere una serie de propiedades específicas, como:
 - a. Cohesión.
 - b. Adherencia.
 - c. Absorción y retención de agua.

Las partículas grandes como las gravas y las arenas son químicamente inactivas, pero las pequeñas (limos y arcillas) llevan a cabo la mayoría de los procesos químicos del suelo.

Por lo antes mencionado, se han propuesto diferentes clasificaciones de los tamaños de partículas, sin embargo, para este proyecto se adoptará la establecida por el Departamento de Agricultura de USA (USDA, por sus siglas en inglés *United State Department of Agriculture*, Tabla 1.2) [53].

Tabla 1. 2. Clasificación de las partículas de suelo de acuerdo a su diámetro por USDA.

Fracción del suelo	Diámetros de partículas (mm)
Grava	>2
Arena:	
Arena muy gruesa	2-1
Arena gruesa.	1- 0.5
Arena media.	0.5-0.25
Arena fina.	0.25-0.1
Arena muy fina	0.1-0.05
Limo	0.05-0.002
Arcilla	< 0.002

El procedimiento para conocer la cantidad de partículas dependiendo su tamaño es a través de un tamizado mecánico, donde se emplean tamices certificados de diferentes diámetros de poro.

En cuanto a la **textura** general de un suelo, este depende de la distribución del tamaño de las partículas sólidas que conforman el complejo, considerando que las partículas del suelo se clasifican como arena, limo y arcilla.

Las técnicas para saber la textura de un suelo emplean tamices para separar las partículas más gruesas y después se recurren a técnicas cuyo principio se basa en la sedimentación para separar las partículas más finas (limos y arcillas). Este último paso regularmente es a través del análisis del hidrómetro de Bouyoucos o de Robinson. Por último y lo más importante, para conocer la clase textural de un suelo se recurre a los diagramas triangulares (triángulo equilátero, Figura 1.3).

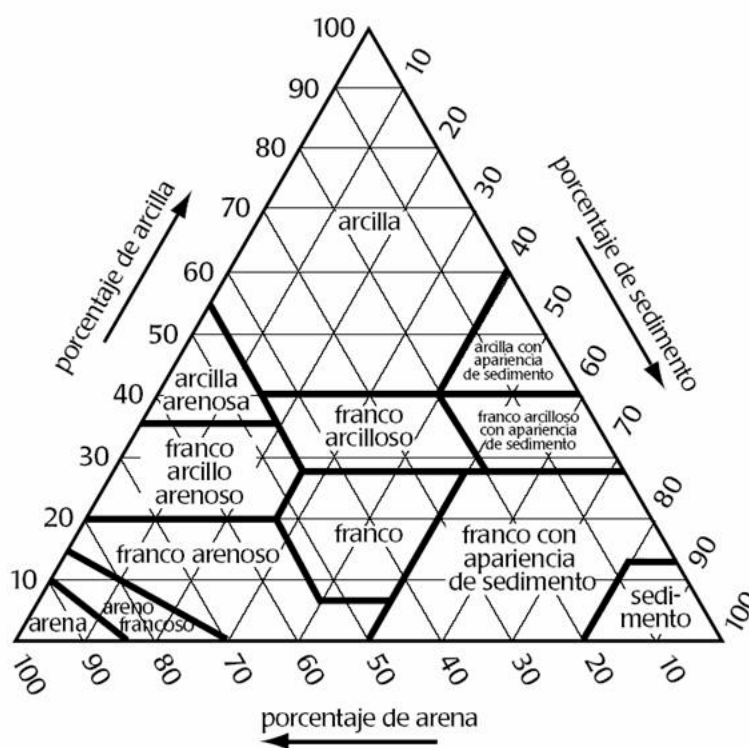


Figura 1. 3. Triángulo textural según USDA [54].

En los triángulos de textura, cada uno de los lados está graduado de 10 en 10 ó de 0 a 100, sobre el cual se transporta la cantidad (porcentaje) del elemento que representa (arena, limo y

arcilla) y por intersección se conoce la denominación de un suelo. Es así, como conociendo el porcentaje de cada una de las fracciones de dichas partículas, se puede saber la textura del suelo.

Asimismo, la **densidad del suelo** se refiere al peso por volumen del suelo y está en relación a la porosidad. Un suelo poroso será menos denso que uno poco poroso. En este caso, si el suelo tiene un gran contenido de materia orgánica será más poroso y por lo tanto su densidad será menor.

En cuanto a la **densidad aparente** del suelo, este término se refiere al peso volumétrico o la masa contenida en una unidad de volumen de una muestra de suelo que comprende partículas sólidas y espacio poroso (el resultado se expresa en kg m^{-3}). Asimismo, la densidad aparente considera los tamaños de partícula y el aire existente tanto en los espacios porosos como entre partículas.

La **densidad real** de las partículas sólidas del suelo varía de 2.5 a 2.7 kg m^{-3} y se debe a la proporción de los elementos que constituyen el suelo.

La **porosidad** del suelo se expresa como el porcentaje del volumen del suelo ocupado por poros y está condicionada por la textura del suelo. Dicho parámetro se determina directamente en el sitio o se puede calcular a partir de la relaciones de densidad real y aparente en la Ecuación 1.1 [55].

$$\text{Porosidad (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\text{densidad aparente}}{\text{densidad real}} \right) \right] * 100 \quad \text{Ec. 1.1}$$

Además, la porosidad en los agregados de partículas de suelo pueden presentar las siguientes conformaciones:

- **Mesoporos:** Diámetro de 0.01 – 0.05 mm, a través de ellos se favorece la aireación e infiltración.

- **Macroporos:** Diámetros de 0.0002-0.010 mm, son los poros por los que circula el agua pero no se retiene, normalmente se ocupan de aire.
- **Microporos:** Diámetros < 0.0002 mm, son los poros de menor tamaño capaces de retener agua pero que no es disponible para las raíces de las plantas.

Al respecto, los suelos de textura fina tienen mayor porosidad que los de textura gruesa. Los suelos arcillosos tienen mayor número de poros pequeños (microporos), mientras que los arenosos tienen un escaso número de poros grandes (macroporos) comunicados entre sí.

Por otra parte, para calcular el **porcentaje de humedad** se emplea la Ecuación 1.2.

$$\text{Humedad (\%)} = \left[\left(\frac{\text{peso del suelo húmedo} - \text{peso del suelo seco}}{\text{peso del suelo húmedo}} \right) * 100 \right] \quad \text{Ec. 1.2}$$

En este sentido, los suelos muestran contenidos de humedad distintos. Atterberg fue uno de los primeros en darle importancia a esta propiedad, describiendo los cambios de consistencia con la humedad. Por ejemplo, las arcillas cuando se mezclan con bastante agua forman una pasta arcillosa fluida, si a esa arcilla se mezcla con menos agua, la pasta es más densa pero sigue siendo fluida; al evaporarse el agua poco a poco, la pasta arcillosa se hace una masa pegajosa, pero al manipular esa masa pegajosa se convierte en una masa moldeable, lo que se conoce como dominio del estado plástico.

La **plasticidad** de un suelo se atribuye a la deformación de la capa de agua adsorbida alrededor de los minerales y depende del contenido de arcilla. Atterberg analizó la plasticidad de un suelo a través de un intervalo de humedad que va desde que el suelo comienza a ponerse plástico hasta que se hace viscoso y describe cada etapa de la siguiente manera:

a) *Límite superior de plasticidad* (límite líquido), o sea el contenido de humedad al cual el suelo fluirá muy poco al aplicarle una fuerza.

b) *Límite inferior de plasticidad* (límite plástico), o sea el contenido de humedad al cual el suelo puede ser enrollado en forma de fideo (el suelo puede ser moldeado).

c) *Índice de plasticidad*, o sea la diferencia entre el límite superior y el límite inferior, que es una medida indirecta de la tensión o fuerza requerida para moldear a un suelo.

Algunos ejemplos de valores de límites plástico y líquido de suelos en agricultura se dan en la Tabla 1.3. Donde los suelos arenosos no aparecen por no ser plásticos.

Tabla 1. 3. Valores aproximados de los límites plástico y líquido en relación al porcentaje de arcilla contenida en algunas texturas de suelo.

Textura	Arcilla (%)	Límite plástico	Límite líquido
Arcilloso	51	36	83
Franco arcillo arenoso	23	25	40
Franco arenoso	12	16	21

Además de esos parámetros existe la **conductividad eléctrica** del suelo, la cual es proporcional al contenido de sales disueltas e ionizadas contenidas en una disolución acuosa. Esta propiedad se asocia con las condiciones climáticas y se puede definir como la cantidad de corriente que pasa a través de la disolución del suelo, la cual depende del tipo, carga y movilidad de los iones presentes y de la viscosidad del medio. De tal manera, que si se considera al agua como el medio en que se mueven los iones, a mayor temperatura la viscosidad disminuye y por consiguiente el transporte iónico o conductividad aumentará.

1. 1. 3. 2 Propiedades químicas del suelo.

El conocimiento de las propiedades químicas del suelo, permite saber los cambios químicos que han sufrido las partículas del suelo cuando estas se alteran por reacciones químicas. Las principales propiedades son: materia orgánica, capacidad de intercambio cationico, pH, etc.

La **materia orgánica** (MO) del suelo es influenciada por el clima, la topografía, el material parental, la vegetación y el tiempo. La MO se encuentra en los suelos formando parte de tres

tipos de compuestos: (a) Formas próximas al carbono elemental (carbón vegetal, grafito, carbón de hulla), (b) Residuos de plantas, animales y microorganismos alterados y resistentes denominados humus y (c) Residuos orgánicos poco alterados de vegetales, animales y microorganismos [56].

Existen diferentes técnicas para la determinación de la MO, la cual es fundamental para el conocimiento de la productividad agrícola y forestal de los suelos. La técnica más común es el de Walkley – Black ya que su equipamiento es mínimo y poco costoso [57, 58].

Este método consiste en la oxidación del carbono orgánico empleando dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido (H_2SO_4) (reacción exotérmica). La relación $H_2SO_4 : K_2Cr_2O_7$, indicada originalmente por Walkley – Black alcanza temperaturas cercanas a los 120-140 °C sin necesidad de calentar.

Por otra parte, los suelos pueden tener un comportamiento ácido o alcalino y algunas veces neutral. La medida de la reacción química se expresa mediante la concentración de protones (H^+) (Ec. 1.3) existentes, es decir, mediante el **pH** que va de 0 a 14, donde el 7 es la neutralidad. Los valores inferiores a 7 indican acidez y los superiores a 7 alcalinidad. En el suelo los protones están en disolución, pero también se encuentran formando parte del complejo de cambio, es decir, los iones que se encuentran rodeando a ciertas especies químicas y que son parte de la disolución del suelo.

$$pH = -\log [H^+].$$

Ec. 1.3

Por otra parte, la **capacidad de intercambio catiónico** (CIC) es una propiedad química que mide la cantidad de sitios sobre la superficie del suelo que pueden retener iones cargados positivamente (cationes) por fuerzas electrostáticas. Esos cationes son fácilmente intercambiables por otros cationes en la disolución del suelo (Figura 1.4).

La CIC es un proceso reversible por el cual las partículas sólidas adsorben iones de la fase acuosa liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes. Se establece el

equilibrio de cargas entre ambos iones, es decir, se suman los cationes adsorbidos que pueden ser intercambiados por otros cationes de la disolución del suelo.

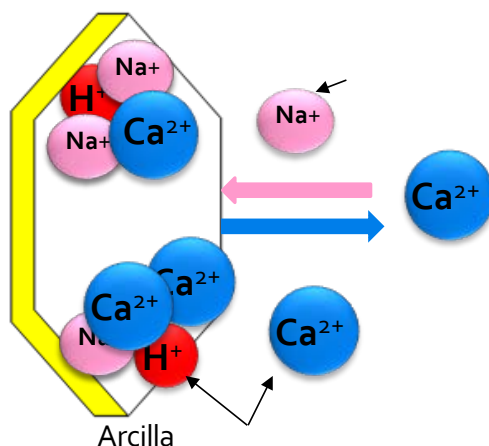


Figura 1. 4. Representación esquemática del intercambio catiónico que se da en la superficie de una partícula de suelo (arcilla).

Los cationes que frecuentemente ocupan las posiciones de cambio son Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Los valores de la CIC para algunos materiales establecidos por la USDA se observan en la Tabla 1.4, los cuales se obtienen al medir, por procedimientos químicos, los miliequivalente / 100 g de carga positiva (1 miliequivalente / 100 g = 1 cmol(+) / kg) que neutralizan la carga negativa superficial del coloide.

Tabla 1. 4. Valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) para algunos materiales establecidos por la USDA.

Material	CIC (meq/100 g)
Humus	150-500
Suelos arcillosos	15-30
Suelos francos	5-15
Suelos arenosos	1-5
Caolinita	3-15
Ilita, clorita	10-40
Montmorillonita	80-150
Vermiculita	100-160

Según el tipo de iones intercambiados estos pueden ser cationes o aniones, de acuerdo a las Ecuaciones 1.4 y 1.5, respectivamente:



Donde M y N son iones que se encuentran en la superficie de la partícula del suelo y X^+ es el catión, Y^- es al anión que se desea intercambiar.

Las causas que originan el intercambio catiónico son provocados por los desequilibrios eléctricos existentes en las partículas del suelo y para neutralizar las cargas se adsorben iones que se pegan a la superficie de las partículas, dichos iones quedan débilmente retenidos y se pueden intercambiar con iones presentes en la disolución del suelo.

1. 1. 3. 3 Propiedades mineralógicas del suelo.

Los minerales presentes en las partículas de arena son por lo regular fragmentos de cuarzo, existiendo cantidades variables de otros minerales primarios; aunque esto puede variar dependiendo de la roca madre de la que se formó el suelo.

En la fracción **arena** se encuentran diversos minerales secundarios, los cuales son clasificados como silicatos y no silicatos. Los silicatos (los compuestos inorgánicos del suelo) incluyen la caolinita, montmorillonita, illita, vermiculita, entre otras arcillas con propiedades particulares, por eso es importante conocer el tipo de arcilla que predomina en un suelo. Los no silicatos incluyen: cuarzo, carbonato de calcio y otras formas de sílice (SiO_2); óxidos e hidróxidos de hierro, tales como hematita o goethita; óxidos e hidróxidos de aluminio como gibbsita.

Las **arcillas** son el mayor componente del suelo y su nombre se debe a su tamaño micrométrico (menores a 2 micrometros = 2×10^{-9} m), propiedad que le confiere la reactividad superficial, la cual es importante en el buen desarrollo de la mayoría de los ciclos biogeoquímicos del medio ambiente y no útil cuando se tiene la presencia de contaminantes.

Por las características que poseen las arcillas, éstas han sido empleadas en procesos industriales, p.e como lubricantes en la extracción del petróleo, como catalizadores industriales, para la síntesis de muchos compuestos orgánicos en la adsorción de cationes poliméricos, en el área farmacéutica, en la disposición de residuos radioactivos, e incluso para mejorar ciertos procesos de remediación por su carácter coloidal y las carga que poseen.

Químicamente las arcillas son silicatos aluminicos que pueden tener Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , entre otros en su estructura y tienen además capacidad de adsorber y ceder una serie de iones. La unidad cristalográfica fundamental de la arcilla es el grupo aniónico siloxano $[SiO_4]^{4-}$ (Figura 1.5).

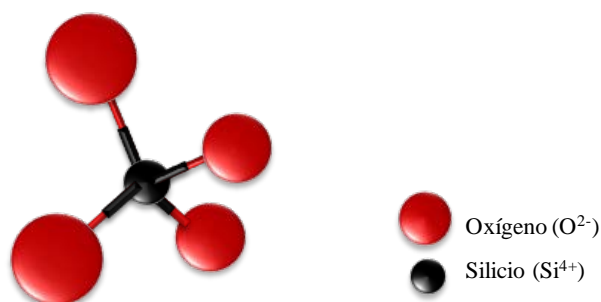


Figura 1. 5. Unidad cristalográfica fundamental de las arcillas (grupo siloxano).

Las arcillas pueden formar estructuras tetraédricas u octaédricas dependiendo su clasificación y están apiladas en forma de sandwich como lo muestra la Figura 1.6. En este caso, se aprecia que existen otros elementos que las caracteriza como el espaciado basal, la formación de una intercapa o interlámina donde cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , etc., ó moléculas pueden ocuparlo.

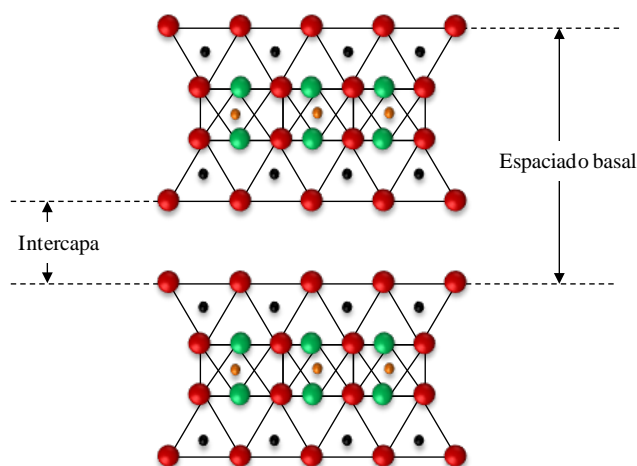


Figura 1. 6. Elementos básicos que posee una arcilla.

Una lámina tetraédrica está constituida de siloxanos, su unidad básica es el $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ y cada tetraedro comparte tres oxígenos en un plano y el cuarto oxígeno apunta hacia el mismo lado denominado oxígeno espacial. La capa octaédrica se forma con un Al^{3+} en coordinación con 6 oxígenos (Figura 1.7), donde distintos cationes monovalentes, divalentes o trivalentes como el Li^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} pueden sustituir al aluminio. Regularmente a la capa octaédrica suele denominársela capa de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

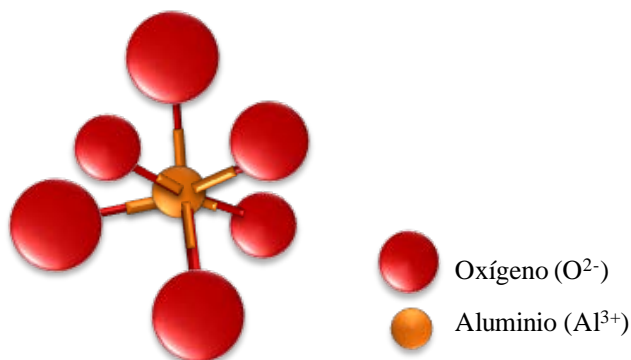


Figura 1. 7. Unidad básica en la formación de una capa octaédrica en las arcillas.

Según la naturaleza, la capa octaédrica se puede subdividir en capa dioctaédrica o trioctaédrica (Figura 1.8):

- a) **Estructuras dioctaédricas:** Cuando los cationes son trivalente (Al^{3+} ó Fe^{3+}) dos de cada tres sitios están ocupados quedando “huecos” en la capa. Las arcillas de este tipo están formadas por capas de siloxano y gibbsita.
- b) **Estructuras trioctaédricas:** Cuando los cationes son divalentes (Mg^{2+} ó Fe^{2+}) no quedan vacantes o “huecos” en la capa. En este caso, las arcillas se forman con capas de siloxano y brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

La carga superficial de las arcillas es alterada por la adsorción de contaminantes y por los cambios de pH en los poros. De esta manera, las uniones silicato – silicato se pueden dar a través de dos formas: unión cara – cara o borde – cara, donde la cara sería la superficie de siloxanos de la arcilla y el borde la superficie de AlOH_2^+ .

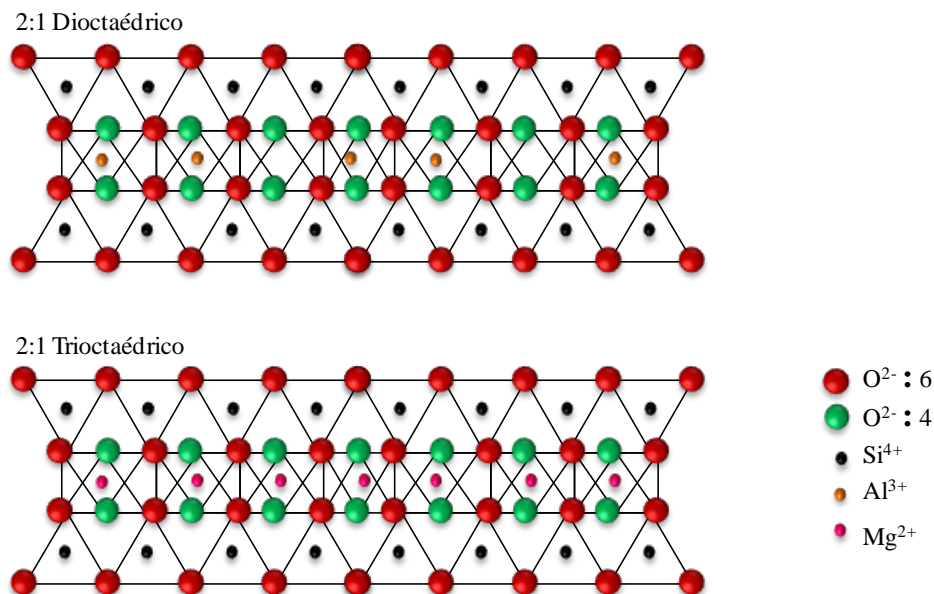


Figura 1. 8. Estructura dioctaédrica y trioctaédrica de una capa octaédrica.

Las arcillas son “isoestructurales”, es decir, que no son tan cristalinas por las sustituciones isomórficas catiónicas variables que ocurren en su estructura, de esta manera se habla de que las hojas tetraédricas de las arcillas están siempre unidas a hojas octaédricas por la presencia de pequeños cationes como aluminio o magnesio.

Por lo anterior, se habla de arcillas **1:1** (T – O) que consisten en una capa tetraédrica unida a octaédrica (como la caolinita) o **2:1** (T – O – T) las cuales tienen dos capas tetraédricas en los extremos unidas a una capa octaédrica (illita, vermiculita, esmectita – montmorillonita) donde el plano de oxígenos en una capa de arcilla 2:1 es llamada “superficie de siloxano” y un tercer caso son las arcillas **2:1:1** (T – O – T – O) del grupo de las cloritas.

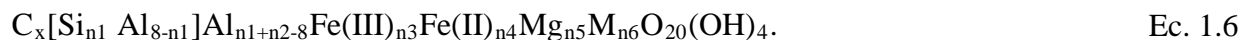
La Tabla 1.5 muestra la clasificación de las arcillas de acuerdo al tipo de estructura, el grupo al que pertenecen y da algunos ejemplos de ellos.

De la variedad de arcillas que existen, las **esmectitas** son las que abundan en casi todo el mundo.

Tabla 1. 5. Clasificación de las arcillas de acuerdo al tipo de estructura.

Tipo de estructura	Grupo	Ejemplos	
		Dioctaédricas	Trioctaédricas
1:1	Kanditas	Caolinita, haloisita.	Crisotilo, lizardita, antigorita
2:1	Esmectitas	Montmorillonita (Na, Ca), beidellita (Ca), Nontronita (Fe).	Saponita (Mg), estenevensita (Mg), hectorita (Li).
	Verniculita	Vermiculita	
	Micas	Muscovitas, paragonita, illita	Biotita, flogopita
	Micas frágiles	Margarita	Sybertita, Xantofilita
	Cloritas	Sudoita	Clorita, Clinocloro

Esmectita es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuya composición corresponde a los silicatos aluminicos – magnésicos de Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} y Li^+ hidratados. La fórmula general de las esmectitas cuya estructura es del tipo 2:1 (Tabla 1.5) se puede representar en una ecuación como la siguiente (Ec. 1.6):



El símbolo C_x representa x moles de cationes monovalentes cargados que balancea la carga negativa creada por reemplazos o intercambios isomórficos del Si de la capa tetraédrica por Al^{3+} (dioctaédrico) o por Mg^{2+} (trioctaédrico) (Figura 1.8). Esta carga es balanceada por cationes adsorbidos cerca del espaciado basal o en las capas tetraédricas. La sustitución de Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica crea un déficit de carga positiva confiriéndole a toda la estructura una carga neta negativa.

Las esmectitas pueden alojar cationes (Ca^{2+} y Na^+) solvatados en la intercapa lo que hace que el espaciado basal llegue a los 18 Å. Esta adsorción de iones solvatados es reversible, lo que ocasiona que los suelos ricos en esmectitas se puedan expandir o contraer manteniendo su forma cristalográfica bidimensional. La especie montmorillonita de las esmectitas particularmente son expansibles.

Las rocas en que las esmectitas son los minerales predominantes se denominan **bentonitas**, por lo que este término engloba cualquier arcilla compuesta por esmectitas independientemente de su origen [59]. Su formación requiere un material madre adecuado como rocas ígneas básicas que proporcionan plagioclasas con alto contenido de cationes alcalinos y alcalinotérreos ricos en sílice para que las esmectitas puedan precipitar al estar en contacto con agua.

La **montmorillonita** es una esmectita “2:1” dioctaédrica, es decir, dos capas tetraédricas de (SiO_4) cubren una capa central octaédrica de (AlO_6). Su fórmula química ideal de media celda es de $\text{M}_{0.33}\text{H}_2\text{OSi}_4((\text{Al}_{1.67}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, donde M es un catión interlaminaar monovalente, la cual tiene una alta área superficial y gran capacidad de intercambio cationico comparado con otras especies arcillosas (Tabla 1.6). Además, la montmorillonita está presente en el suelo y en sistemas acuáticos.

Tabla 1. 6. Propiedades de algunas especies arcillosas.

Tipo de arcilla	Montmorillonita	Caolinita
Características		
Fórmula	$\text{Na}(\text{Al}, \text{Mg})_4 \text{Si}_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_8$	$\text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_8$
CIC (meq / 100 g)	100	3
Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	200-800	10-30
Espesor típico (nm)	3	50-2000
Diámetro típico (nm)	100-1000	300-4000
Potencial de expansión	Alto	Bajo
Punto isoelectrico o de carga cero*	2.5	3.3 -5

*[60].

El espaciado basal de la montmorillonita varía entre 12.5 y 18 Å y la intercapa o interlámina depende del catión presente (regularmente es Na^+ ó Ca^{2+}), el cual puede estar solvatado como se muestra en la Figura 1.9.

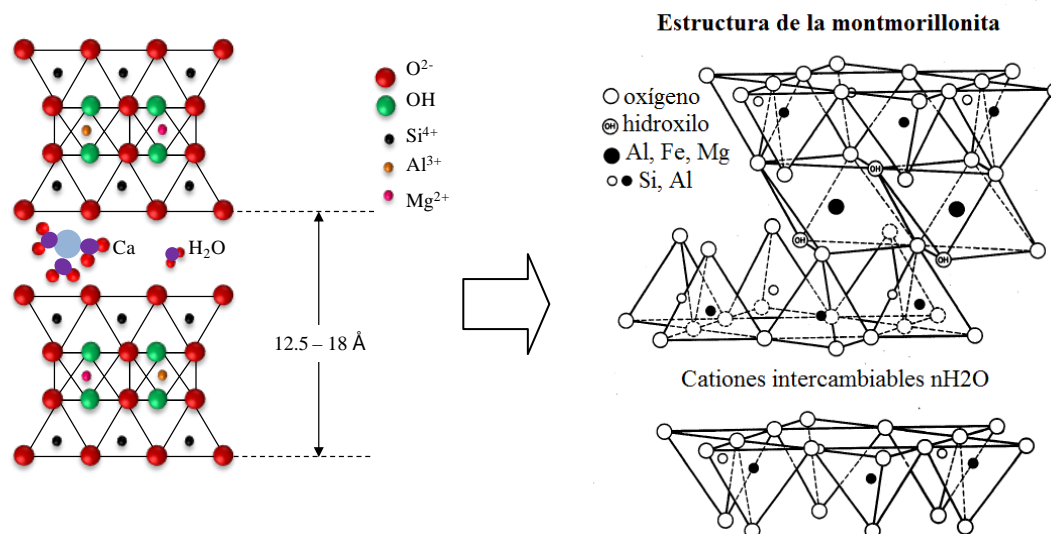


Figura 1. 9. Espaciado basal de la montmorillonita y catión presente en la intercapa o interlámina.

Basados en la estructura molecular de la montmorillonita, los cationes pueden adsorberse por atracciones electrostáticas en el espaciado basal o formar enlaces covalentes con los grupos funcionales en los bordes, de cualquier forma, la distribución de cationes en la montmorillonita es dependiente de la fuerza iónica, pH y tipo de ión adsorbido.

La reactividad que pueda poseer la superficie de una arcilla va a depender de la naturaleza de la distribución de carga localizada en la capa de arcilla. Este fenómeno está regido por las sustituciones isomórficas que ocurren en las capas. Por ejemplo, las sustituciones de Al^{3+} por Fe^{2+} o Mg^{2+} que ocurren en la capa octaédrica, cuyo resultado genera un exceso de carga negativa o un déficit de carga positiva en la superficie, es equilibrada por cationes originando fuertes complejos de adsorción de cationes y moléculas de agua. Del mismo modo lo hace el Si^{4+} al ser reemplazado por Al^{3+} provocando la formación de complejos de adsorción mucho más fuertes con cationes y enlaces de hidrógeno a las moléculas de agua vecinas. Además, los hidroxilos y los oxígenos de los bordes se hidrolizan y forman grupos funcionales ácidos de Lewis o base de Lewis los cuales son dependientes del pH [61].

La adsorción de agua en la montmorillonita se da principalmente en la intercapa y cuando incrementa la presión del agua, los cationes intercambiables se hidratan lo que ocasiona un

hinchamiento cristalino interno. A bajas presiones de vapor relativas, la sorción de agua ocurre tanto en la superficie externa como en la intercapa.

El espaciado basal de la capa octaédrica hidratada de la Ca–montmorillonita varía de 15.5 a 15 Å cuando la presión relativa decrece de 0.9 a 0.2. Para altas cantidades de humedad relativa, el incremento en el contenido de agua corresponde principalmente a la adsorción de multicapas y a la condensación capilar.

El hinchamiento de algunas montmorillonitas tipo Mg^{+2} , Ca^{2+} , Ba^{2+} fueron estudiadas en el dominio de agua en una presión relativa por debajo de 0.95. Esto involucra la expansión de cristales (lattice) conocido comúnmente como “expansión interlamina”. Tarasevitch y Ovcharenko distinguieron los siguientes diferentes casos [62, 63]:

- a) Los cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} poseen alta energía de hidratación y cationes como Ba^{2+} , Na^+ y Li^+ , poseen baja energía de hidratación.
- b) Cationes monovalentes y largos se estabilizan en la capa tetraédrica hidratada bajo un gran intervalo de humedad relativa, mientras que cationes divalentes y pequeños se estabilizan en la capa octaédrica hidratada.
- c) La montmorillonita sódica se hidrata mayormente en la capa tetraédrica y tienen una capa de agua en la posición interlamina, mientras que la montmorillonita cálcica generalmente tiene dos capas de agua en la interlámina, además de que esta última se hidrata en la capa octaédrica en un gran intervalo de presión de vapor de agua relativa.
- d) La esmectita más común es la montmorillonita cálcica, lo que significa que la deficiencia de carga de la capa se balancea por el catión Ca^{2+} y agua de la intercapa.

1. 1. 4 Causas de la degradación o destrucción de los suelos.

Los suelos pueden degradarse o destruirse por acción natural (meteorización) o por actividades causadas por el hombre. La **meteorización** consiste en que las rocas alteran su composición al

estar en contacto con el agua y aire, ya sea fragmentándose o reaccionando con el agua o con las sustancias presentes en disolución. Del mismo modo, se encuentra la erosión, el transporte y la sedimentación que son causadas por los mismos efectos que la meteorización.

Todos los factores antes mencionados, así como la salinización, la degradación biológica y la contaminación, este último causado por los asentamientos humanos y las actividades que ellos realizan ocasionan que un suelo se degrade.

Es evidente que la mayoría de las actividades que el hombre realiza (actividades antropogénicas) han desembocado en un efecto negativo (contaminación) para el suelo, dañándolo y desestabilizando su equilibrio natural y aunque el suelo actúe como filtro y transformador de contaminantes, estos pueden rebasar los límites establecidos por las normas reguladoras.

De los contaminantes encontrados en algunos sitios, están los de origen doméstico, industrial y los biológicos infecciosos, los cuales pueden ser o no peligrosos. Con el entendimiento de que los compuestos peligrosos son aquellos que poseen características corrosivas, explosivas, tóxicas e inflamables y representan un riesgo para la salud de las personas y el ambiente. De toda esa clasificación, los de origen industrial son los que mayormente han repercutido en la contaminación de los suelos, con un 38.40% como se muestra en la Figura 1.10.

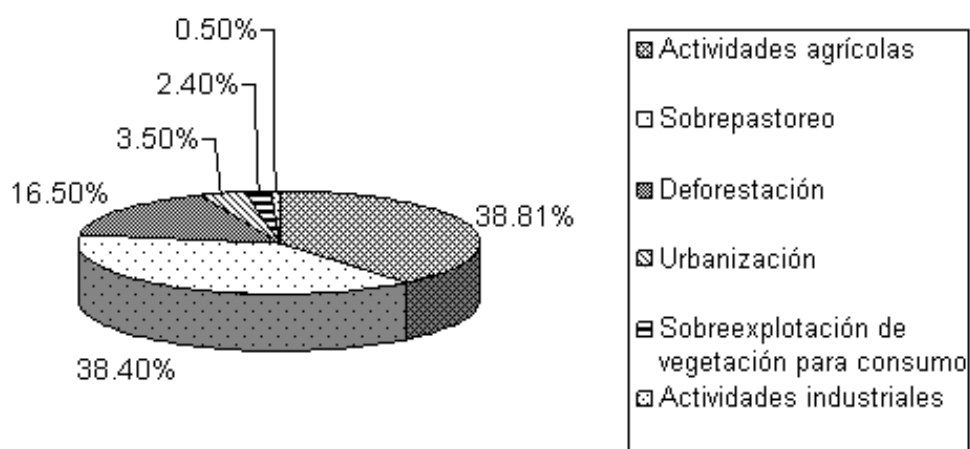


Figura 1. 10. Principales causas de la degradación de suelos en México [35].

Ejemplos de contaminantes que han dañado suelos y agua son los **hidrocarburos**. Dicha contaminación ha sido provocada principalmente por los derrames accidentales en los ductos donde se transporta petróleo [64]. Los hidrocarburos han resultado ser resistente a la degradación bacteriana por ser tóxicos en pequeñas dosis o simplemente porque presentan solubilidades parciales en agua, lo que agrava el problema de remediación.

Se sabe que el petróleo crudo y los productos derivados del petróleo son mezclas complejas de diferentes compuestos principalmente orgánicos [43], que van desde los compuestos ligeros, volátiles y de cadena corta hasta los pesados de cadena larga y con ramificaciones, por lo que su comportamiento y movilidad en el suelo depende de sus características físicas y químicas (Figura 1.11). Por tal motivo, se hace necesario entender la naturaleza química del contaminante para conocer la posible ruta de exposición y perdurabilidad en el suelo, así como la factibilidad del método de remediación a emplear.

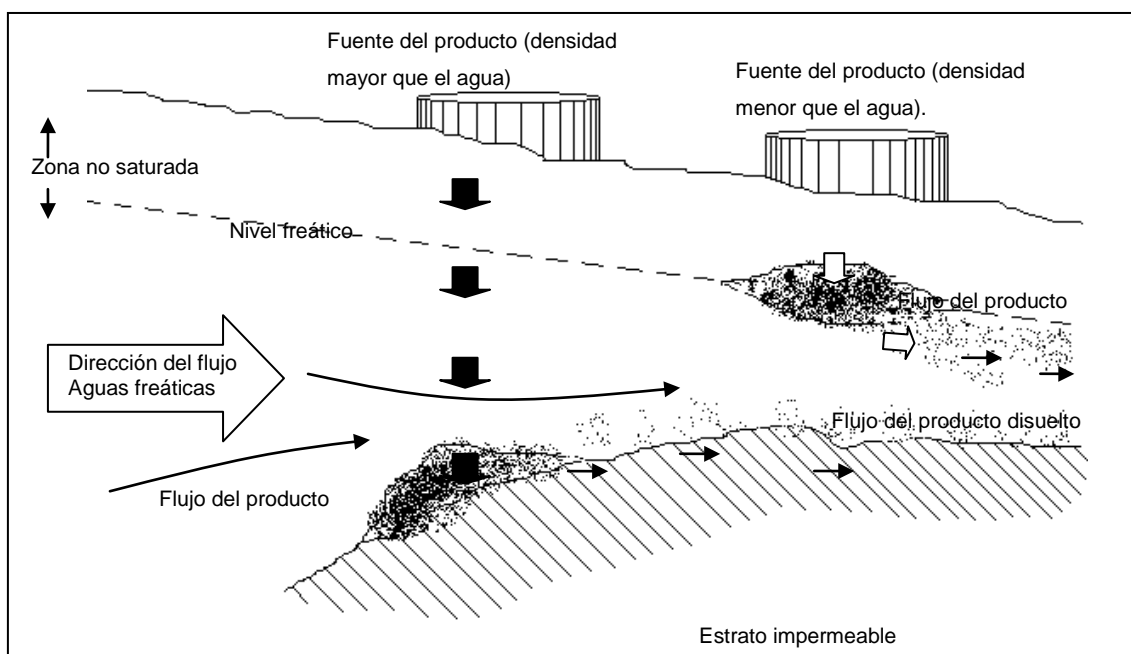


Figura 1. 11. Efecto que tiene la densidad del contaminante en su movilidad por el suelo [65].

Por lo anteriormente mencionado, es importante conocer la química de los hidrocarburos de petróleo así como de algunos productos derivados del mismo.

1. 2 Hidrocarburos.

Los hidrocarburos son compuestos formados por carbono (C) e hidrógeno (H) en numerosas combinaciones, los cuales se dividen en hidrocarburos alifáticos, aromáticos y policíclicos aromáticos.

- a) Los **Hidrocarburos Alifáticos** engloban la categoría de cadenas lineales o hidrocarburos ramificados o cíclicos, donde el compuesto es clasificado de acuerdo a la cadena más grande que contenga el mayor número de enlaces.
- b) Los **Hidrocarburos Aromáticos** comprenden una categoría de hidrocarburos en la que todas las moléculas poseen un anillo bencénico (C_6H_6). El anillo bencénico tiene 6 átomos de carbono y es un sistema conjugado de electrones π . La continua transición alternada de enlaces sencillos y dobles les confiere a las moléculas aromáticas un alto grado de estabilidad.
- c) Los **Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPAs)** o **Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares** se caracterizan por contener fusionados dos o más anillos bencénicos, ejemplo de ellos se tiene al naftaleno, antraceno, benzo(a)pireno, por mencionar algunos.

1. 2. 1 El petróleo y sus derivados.

El petróleo es una mezcla compleja de miles de compuestos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos. La composición detallada del petróleo crudo depende de su origen y localización.

El petróleo está conformado de hidrocarburos saturados (parafinas), pero puede llegar a contener también hidrocarburos no saturados, aromáticos, compuestos nitrogenados y azufre.

La composición de alcanos en el petróleo varía desde tener metano hasta moléculas de 100 átomos de carbono y la mayoría son de dos tipos:

- a) Una larga y continua cadena de carbonos
- b) Una cadena principal con ramificaciones pequeñas.

El petróleo también puede contener cicloalcanos (principalmente con 5 o 6 carbonos por anillo p.e metilciclopentano o ciclohexano), compuestos aromáticos como el benceno, donde en este último, uno o dos hidrógenos se pueden sustituir por grupos metil o etil formando tolueno y etilbenceno, respectivamente [66].

La fracción ligera de crudo tiende a contener más gasolina, nafta y queroseno y la fracción pesada tiene más aceite y residuos. Al respecto, la NOM – 138 – SEMARNAT / SS – 2003 clasifica a los hidrocarburos de acuerdo a su fracción, en ligera, media y pesada de acuerdo al número de carbonos, p.e la fracción ligera es aquella que contiene entre C₅ a C₁₀, la fracción media comprende C₁₀ a C₂₈ y la fracción pesada contiene más de C₁₈.

Algunos de los productos más importantes obtenidos de la refinación del petróleo, clasificados de acuerdo al número de carbonos que contienen sus átomos, son enlistados en la Tabla 1.7.

Tabla 1. 7. Hidrocarburos, productos del petróleo.

Número aproximado de átomos de carbono.		Punto de ebullición (°C).	Usos.
Éter de petróleo	4 a 10	35- 80	Solvente
Gasolina	4 a 13	40-225	Combustible
Queroseno	10 a 16	175-300	Combustible
Aceites lubricante	<20	<350	Lubricantes
Parafina	23 a 29	50-60 (m.p)	Velas
Asfalto		Líquido viscoso	Pavimento
Coke		Sólido	Combustible sólido

Los hidrocarburos de petróleo son, con pocas excepciones, insolubles en agua. La máxima solubilidad del benceno es de 1750 µg L⁻¹ (Tabla 1.8). La solubilidad es en muchos casos considerado inversamente proporcional al peso molecular. Los hidrocarburos más ligeros (C₄ a C₈ incluyendo los aromáticos) son más solubles en agua que aquellos que tienen pesos moleculares grandes.

Tabla 1. 8. Propiedades físicas y químicas de algunos hidrocarburos.

Producto	Volatilidad (70 °F, psia).	Solubilidad en agua (20° C, ppm)
Gasolina	4-8	50-100
Benceno	1.6	1.79
Tolueno	1.9	515
Etilbenceno	2.2	75
Xileno	2	150
n-hexano	1.5	150
Diesel	0.009	<1

De la clasificación de hidrocarburos que hay, los HPAs son considerados como los responsables secundarios de la contaminación de agua y suelo, debido a que estos se transportan a través de partículas suspendidas en el aire.

Generalmente, los HAPs se han encontrado en aquellos sitios donde han ocurrido derrames de petróleo y aunque algunos expertos han realizado estudios para conocer el tipo de hidrocarburo que se han logrado acumular con el tiempo, la mayoría se cuestiona todavía el efecto tóxico o la capacidad de acumulación que tienen estos contaminantes en las fracciones de partículas que constituye el suelo. Al respecto, la NOM – 138 – SEMARNAT / SS – 2003 estableció límites máximos permisibles de hidrocarburos que puede contener un suelo dependiendo su uso (Tabla 1. 9).

Tabla 1. 9. Límites máximos permisibles de hidrocarburo en suelo de acuerdo a la NOM – 138 – SEMARNAT / SS – 2003.

Fracción de hidrocarburos	Uso de suelo predominante (mg kg⁻¹ base seca)		
	Agrícola	Residencial	Industrial
Ligera	200	200	500
Media	1200	1200	5000
Pesada	3000	3000	6000

Los **Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPAs)** pueden ser producidos vía antropogénico como resultado de la combustión de aceites o del refinamiento del petróleo, o bien, por vía natural durante la erupción de un volcán [67].

Generalmente los HPAs son moléculas neutras, no polares que se encuentran en un arreglo de dos o más anillos aromáticos fusionados en varias configuraciones isoméricas [68]. El arreglo de los anillos aromáticos le confiere a la molécula la hidrofobicidad, baja volatilidad y solubilidad así como su baja biodegradabilidad [69]. Además, dependiendo de su peso molecular, la presión de vapor (característico de cada tipo) y la temperatura, los HPAs pueden estar en fase vapor o gas y en fase sólida.

Los 16 HPAs que han sido identificados por la US – EPA como contaminantes prioritarios son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)–fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, indeno(1,2,3–cd)pireno y benzo(g,h,i)perileno [70].

Hay muchas técnicas para analizar los HPAs, como la cromatografía de gases, técnica que detecta niveles bajos de concentraciones. Sin embargo, los HPAs pueden ser electrónicamente excitados en un rango del espectro del ultravioleta al visible y presentar fluorescencia [68].

La mayoría de los HPAs son fluorescentes debido a la fácil excitación del par de electrones deslocalizados pertenecientes a los dobles enlaces de los grupos aromáticos. Dependiendo del número de anillos, así será el espectro de fluorescencia obtenido [68]. Por ejemplo, Sellia Elena y colaboradores [71] obtuvieron la señal fluorescente de más de un HPA, así como la mezcla de ellos con tres diferentes longitudes de onda de excitación (266, 288 y 315 nm), registrando longitudes de onda de emisión entre 200 a 600 nm.

El **fenantreno** es un HPA compuesto de tres anillos aromáticos (Figura 1.12). Algunas características del fenantreno se mencionan en la Tabla 1.10 [72].

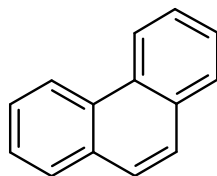


Figura 1. 12 Estructura molecular del fenantreno.

Tabla 1. 10. Propiedades del fenantreno.

	Fórmula	Densidad (g cm ⁻³)	Log K_H (atm mol ⁻¹ m ³)	S_w mmol L ⁻¹	Log P_v mm Hg
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	0.98	-4.4	7.3X10 ⁻³	-3.04

P_v=presión de vapor, S_w= solubilidad en agua, K_H= constante de Henry.

De manera general, los HPAs son carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos [73]. Por la baja solubilidad y persistencia que presentan en los suelos, estos compuestos son difíciles de remover empleando tecnologías convencionales ya que ellos se adsorben fuertemente en la superficie de las partículas del suelo, sobre todo en las arcillas y en la materia orgánica [74], por lo que para la remediación de suelos se ofrecen numerosas alternativas.

1. 3 Tecnologías de remediación de suelos.

El tratamiento y recuperación de suelos contaminados se puede definir como el conjunto de operaciones realizadas con el objetivo de controlar, disminuir o eliminar los contaminantes presentes en el medio, de acuerdo a Pitchel [75].

Para poder hacer una buena selección del método de tratamiento a aplicar en suelos contaminados, es necesario conocer ciertos factores relacionados con el contaminante – suelo – medio ambiente como lo especifica la Tabla 1.11.

Tabla 1. 11. Parámetros del contaminante, suelo y ambiente que influyen en el transporte a través del suelo [76].

Parámetros del contaminante	Parámetros del suelo	Parámetros ambientales
Solubilidad	Contenido y retención de agua	Temperatura
Presión de vapor	Porosidad, densidad y permeabilidad	Precipitación
Número y tipo de grupos funcionales.	Contenido de arcilla	Evapotransporación
Polaridad	Contenido de materia orgánica	
	Profundidad de aguas subterráneas	

Existe una gran variedad de tecnologías que han sido empleadas para descontaminar o tratar suelos contaminados [77, 78], las cuales se pueden aplicar dentro o fuera del sitio. Las más recomendadas son las que se practican dentro del lugar contaminado para evitar al mínimo las perturbaciones de movimiento y transporte; además de que son más seguras y tienen un mejor costo – eficiencia.

Los tratamientos de remediación *in – situ* y *ex – situ* mayormente empleados son:

(a) In – situ.

– *Fisicoquímicos:*

- a) Extracción con vapor.
- b) Lavado.
- c) Solidificación y estabilización.
- d) Separación electrocinética (electro – remediación).

– *Biológicos:*

- a) Bioremediación.
- b) Fitoremediación.

(b) Ex – situ.

– *Térmicos:*

- a) Desorción térmica.

b) Incineración.

– *Fisicoquímicos:*

- a) Extracción con disolventes.
- b) Lavado.
- c) Oxido-reducción.
- d) Separación electrocinética (electro – remediación).
- e) Deshalogenación química.
- f) Solidificación y estabilización.

– *Biológicos:*

- a) Biopilas.
- b) Biodegradación en reactor (forma aeróbica, forma anaeróbica).

Es así como los métodos de remediación de suelos incluyen los físicoquímicos, térmicos y biológicos los cuales ofrecen soluciones potenciales a la mayoría de los contaminantes presentes en suelos. Sin embargo, muchos procesos remueven contaminantes de complejos agua – suelo para un tratamiento posterior o para su disposición final (Tabla 1.12).

Tabla 1. 12. Principales tecnologías de remediación físicoquímica^{fq}, térmica^t y biológica^b y sus efectos en el contaminante, donde (* = proceso principal, ** proceso subsecuente limitado por el contaminante presente) [79].

Tecnología de remediación.	Destrucción /degradación.	Separación	Extracción	Estabilización
Térmico ^t	*	*		
Solidificación ^t	**			*
Extracción con vapor ^t		*	**	
Lavado/bombeo y tratamiento ^t	**		*	
Electro-remediación ^{fq}	**	*	*	
Oxidación ^{fq}	*		*	*

Reducción ^{iq}	*	*	*
Hidrolisis ^{iq}	*	*	
Solubilización ^{iq}	**	**	*
Manipulación por pH ^{iq}	**	*	*
Actividad microbiana			
Landfarming ^b	*	**	*
Biopila ^b	*	**	*
Composteo ^b	*	**	*
Bioreactor ^b	*		**
Bio-lixiviado ^b		*	
Actividad por plantas			
Fitoestabilización ^b	**	**	*
Fitoextracción ^b	**	*	**
Fitodegradación ^b	*	**	**

En el caso particular, cuando se tienen suelos contaminados con hidrocarburos como: parafinas, olefinas e hidrocarburos aromáticos, localizados principalmente en el combustible crudo, gas natural y carbón, los tratamientos que preferentemente se emplean son los catalogados como tradicionales: incineración, mezclado, dispersión sobre el terreno, solidificación, lavado y bio – remediación [80].

Por lo anterior, el tratamiento electroquímico, a pesar de ser relativamente nuevo se presenta como una alternativa innovadora, viable y rápida para hacer frente al desgaste progresivo de los suelos contaminados por derrames de hidrocarburos tanto *in – situ* como *ex – situ* [81].

1. 3. 1 Electro-remediación.

El fenómeno de la electro–remediación comenzó cuando alguien observó que el agua se podía transportar a través de suelos saturados al aplicar un potencial eléctrico, en ese momento la

electro–remediación también conocida como remediación electrocinética, electro–reclamación, electro–restauración, proceso de suelo electroquímico o simplemente descontaminación electroquímica se hizo presente. Por convención, a lo largo de este trabajo a este tratamiento se le denominará electro–remediación.

La primera aplicación del método electroquímico en suelos data en los años 30s [82, 83], pero su investigación en suelos poco permeables y heterogéneos es más reciente. Esta tecnología comenzó a partir de la segunda mitad del siglo XX y se remarcó en el último cuarto del siglo [84, 85]. A pesar de que sus inicios fueron para descontaminar suelos de Estados Unidos [34] y Netherlands [86] de manera *in – situ* y *ex – situ*, en la actualidad se ha extendido en todo el mundo.

Es así, como la electro–remediación (ER) se le considera una tecnología innovadora que se emplea para la remediación de suelos contaminados aplicado *in – situ* o *ex – situ*. Esta tecnología ha resultado útil para remover compuestos inorgánicos (metales pesados) o compuestos orgánicos (hidrocarburos) aún de suelos de textura fina o de baja permeabilidad, donde la aplicación de tratamientos convencionales ha resultado poco favorable [84, 87].

En este sentido, los contaminantes presentes en el suelo (inorgánicos u orgánicos) pueden ser removidos dentro de un campo eléctrico generado entre un par de electrodos inmersos en un suelo al hacerles pasar una diferencia de potencial o corriente eléctrica directa [31, 88], donde el requisito indispensable es que el suelo alcance un porcentaje de humedad considerable (15 a 20%) para que lleven a cabo los mecanismos de transporte del contaminante denominados: electromigración, electroósmosis y electroforesis así como la electrólisis del agua.

En la Tabla 1.13 se presentan algunas ventajas y desventajas del proceso de electro–remediación aplicado en zonas contaminadas con compuestos orgánicos [89].

Tabla 1. 13. Ventajas y desventajas que presenta el aplicar la electro-remediación en suelos [90, 91].

Electro-remediación	
Ventajas	Desventajas
1. Mínimo requerimiento de equipos.	1. Dependiendo del tipo de suelo puede requerirse la regeneración (fertilización y adición de materia orgánica).
2. Tratamiento de suelos contaminados con compuestos orgánicos e inorgánicos.	2. El tratamiento se dirige a la oxidación, por lo que se puede liberar gas oxígeno siendo una situación inconveniente (corrosión con electrodos metálicos).
3. Puede llevarse a cabo <i>in-situ</i> o <i>ex-situ</i> .	3. Difícil para suelos con bajo contenido de humedad (<10%).
4. Se pueden remover compuestos polares (alcoholes, ácidos orgánicos) no polares (aceites, grasas, hidrocarburos aromáticos, halogenados) y metales.	4. Técnica poco experimentada.
5. El empleo de electrodos de óxido metálico permite alcanzar valores de potencial suficientemente positivos (IrO ₂ , RuO ₂ , PbO ₂ ó SnO ₂).	5. Resultados en función de factores poco conocidos (suelo - contaminante).
6. La diferencia de potencial aplicada es muy baja para esta técnica, en pocos voltios por centímetro cuadrado.	
7. No necesitan suelos porosos (se puede aplicar a suelos de baja permeabilidad hidráulica).	
8. Es sensible a concentraciones muy bajas de contaminante (mg kg ⁻¹).	
9. Se puede controlar la dirección del transporte del contaminante.	

En general, la electro-remediación es el movimiento de especies cargadas eléctricamente a través de una disolución acuosa, las cuales se dirigen hacia el electrodo de signo contrario. Este mecanismo de transporte involucra dos pasos: (1) la desorción de iones del suelo a la disolución de poro y su (2) subsecuente migración [92].

La velocidad de migración es influenciada por las especies iónicas presentes y por el tipo de disolución acuosa empleada. Sin embargo, otros parámetros pueden interferir durante la transferencia iónica como por ejemplo, la viscosidad, la tortuosidad, la porosidad, los fenómenos de sorción, la heterogeneidad del suelo y el tamaño de partícula, los cuales afectan de manera indirecta a los cambios en las propiedades y características del suelo. Por consiguiente, la especiación, tamaño iónico, polaridad y concentración de contaminantes inorgánicos también son modificados [93].

La ecuación que describe la electromigración de iones a través de un capilar es la Ecuación 1.7 [94] cuyos valores oscilan entre $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (excepto para H^+ u OH^- , 10^{-7}).

$$u_m = vE \quad \text{Ec. 1.7}$$

Donde:

u_m = velocidad del ión [=] m s^{-1}

v = movilidad iónica [=] $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$

E = campo eléctrico [=] V m^{-1}

La movilidad iónica efectiva (U_j^*) involucra la movilidad iónica del ión (U_j) así como la tortuosidad (τ) y la porosidad del suelo (η) de acuerdo a la Ecuación 1.8 [95]

$$U_j^* = U_j \tau \eta = \frac{D_j^* Z_j F}{RT} \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde D_j^* es el coeficiente de difusión efectivo, Z_j es la valencia el ion, F es la constante de Faraday [=] 96485 C mol^{-1} , R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Es importante mencionar, que la migración iónica constituye un componente importante en el total del flujo. La rápida disociación y asociación con moléculas de agua permitirá tener un alto coeficiente de difusión. De esta manera, la movilidad iónica de los H^+ y los OH^- son los que controlan la química de la estructura del suelo en el proceso de electro-remediación.

Existe una relación entre el coeficiente de difusión y la movilidad iónica, expresión como la relación de Einstein (Ec. 1.9) [96].

$$D = \frac{\pi k T}{e z} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Donde D es el coeficiente de difusión [=] $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, π es la movilidad iónica [=] $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$, T es la temperatura absoluta [=] K, ez carga de un ion [=] C, z= +ve para un cation y anión y k es la constante de boltzman [=] J K^{-1} .

La **electroósmosis**, es atribuida al exceso de carga presente en la superficie de las partículas de suelo, esto de acuerdo al modelo de la doble capa en la interface sólido – líquido, fenómeno observado en partículas coloidales, debido al campo eléctrico. Este proceso involucra el transporte del agua de solvatación que va generalmente de ánodo hacia cátodo debido a la carga negativa que poseen las arcillas [97].

Habitualmente la electroósmosis se ve afectada por la carga que poseen las partículas del suelo, por la fuerza iónica de la disolución y por el voltaje aplicado [95]. En este sentido, el pH de la disolución que pasa a través de los poros se convierte en una variable importante que controla la electroósmosis y por consiguiente la migración del contaminante entre las partículas.

El transporte de contaminantes durante la ER es influenciado prácticamente por el **flujo electroosmótico**. Un incremento en este parámetro puede significar una mejor interacción entre el suelo y el contaminante así como el fluido de los poros.

Al respecto, la carga del suelo, el espesor de la doble capa difusa, la movilidad iónica y la permeabilidad hidráulica del suelo afectan notablemente al flujo electroosmótico. Además de esos factores, algunos investigadores han observado la relación que hay entre la posición de los electrodos en el sistema [21] y el gradiente de potencial aplicado [98] en el aumento del flujo electroosmótico.

El flujo electroosmótico (Q_{eo}) puede ser calculado a partir de la velocidad del flujo y de la sección transversal (S), considerando de igual manera el coeficiente electroosmótico (k_{eo}) constante para una gran variedad de suelos. Según Casagrande y colaboradores [98], los valores de k_{eo} pueden estar entre 4×10^{-9} y $6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para una gran variedad de texturas de suelos que poseen coeficientes de permeabilidad entre 3×10^{-5} a $10^{-13} \text{ m s}^{-1}$. De esta manera, la electroósmosis puede ser despreciada en un medio permeable, pero un mecanismo de transporte significativo para suelos de baja permeabilidad.

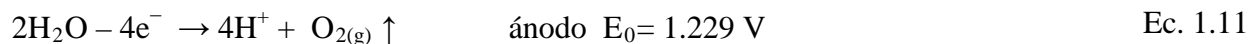
Así, el flujo electroosmótico Q_{eo} [=] $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para un sistema cilíndrico de área transversal A [=] cm^2 , es directamente proporcional al gradiente de electricidad aplicado i_e [=] V cm^{-1} , de acuerdo a la Ecuación 1.10 [99, 100, 101], donde K_e [=] $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es definido como la permeabilidad electroosmótica.

$$Q_e = K_e \cdot i_e \cdot A \quad \text{Ec. 1.10}$$

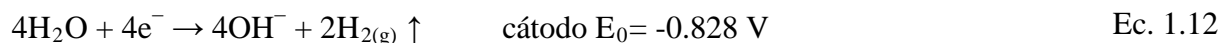
La **electroforesis** es el arrastre mecánico de partículas en suspensión y de bacterias en respuesta al gradiente de potencial aplicado [102, 95, 103]. De igual manera que la electromigración, las cargas positivas se dirigen hacia el cátodo y las cargas negativas hacia el ánodo.

Además de los mecanismos de transporte de contaminante que ocurren durante un proceso de ER, se llevan a cabo otras reacciones, como la **electrólisis del agua** sobre los electrodos, procesos de convección y difusión, interacciones de algunas especies con el suelo, reacciones químicas y bioquímicas, siendo estas últimas despreciables debido a los cortos tiempos que dura este proceso [104].

Durante la electrólisis del agua [105, 106] las moléculas de agua se oxidan en el ánodo en oxígeno y protones (H^+) (Ec. 1.11) y sobre el cátodo el agua se reduce a hidrógeno e iones hidroxilo (OH^-) (Ec. 1.12).



y



Las reacciones anteriormente descritas, provocan frentes ácidos cercano al ánodo (pH 2) y alcalinos (pH 12) cercano al cátodo [107]. Las variaciones de pH influyen en las propiedades fisicoquímicas de la interface suelo – contaminante – electrolito, alterando de esta manera las propiedades electroquímicas de los suelos finos (arcillas).

1. 3. 1. 1 Parámetros que definen la eficiencia en la aplicación de la electro-remediación.

La mayoría de las aplicaciones de la electro-remediación se han llevado a cabo a nivel laboratorio o escala piloto, empleando suelo (arcillas) contaminadas de manera artificial y muy pocos estudios se han hecho a nivel campo. Estos experimentos podrían representar una desventaja al momento de extrapolarlas a pruebas industriales, donde los tiempos de tratamiento pueden ser de días e incluso meses; sin embargo, si se investigan cada uno de los aspectos que involucra la ER, se puede lograr mejorar o hacer más eficiente el proceso [31, 108, 109], por ejemplo:

a) Suelo.

a.1 Condiciones del sitio contaminado.

a.2 Tiempo de contaminación.

a.3 Tipo de suelo (características físicoquímicas y mineralógicas).

a.4 Contenido de humedad.

a.5 Carga superficial de las partículas del suelo.

a.6 pH.

a.5 Temperatura.

a.7 Procesos de sorción de contaminantes en las partículas de suelo.

b) Contaminante.

b.1 Solubilidad.

b.2 Concentración.

b.3 Asociación entre contaminantes.

c) Proceso de electro–remediación.

c.1 Flujo electroosmótico.

c.2 Tipo y concentración del electrolito empleado.

c.3 Gradiente de potencial o corriente aplicada.

c.4 Resistencia eléctrica.

c.5 Material electródico.

c.6 Consumo energético.

c.7 Tiempo de duración del proceso.

c. 8 Costo.

Cada sitio contaminado requiere de un análisis minucioso para conocer la distribución que un contaminante en particular recorre en el suelo. Para lograr predecir la extensión y profundidad de la contaminación, es importante saber el tiempo en que el contaminante ha permanecido en el suelo, ya que puede ir desde unos pocos centímetros hasta alcanzar metros, incluso, puede llegar a la zona vadosa del suelo adsorbiéndose en gran volumen en la fracción arcillosa.

En este sentido, tanto la **textura** del suelo como el **tipo de contaminante** están estrechamente relacionados al momento de determinar el daño ambiental causado en un sitio en particular.

Dependiendo de la naturaleza del contaminante (compuestos orgánicos e inorgánicos) y su concentración, estos pueden presentar problemas de sorción (adsorción y absorción) sobre las partículas del suelo o disolverse en el agua presente en la fase gaseosa o líquida del suelo. Además, estos pueden ser degradados de manera natural por los microorganismos nativos del suelo. Es por ello que es importante conocer el tipo de contaminante presente en el suelo para emplear algún agente externo químico que favorezca la desorción del contaminante en el suelo o simplemente para mantener el pH [110, 111].

Cuando un sitio está contaminado con metales pesados, los pH bajos favorecen la desorción y su posterior disolución, mientras que a pH altos, los metales se adsorben y precipitan [112].

Además, hay que considerar que puede existir una mezcla de contaminantes en un mismo sitio. Es decir, muchas veces los compuestos orgánicos son frecuentemente encontrados con metales pesados o incluso, algunos productos del petróleo, pesticidas, etc. pueden contener compuestos como alcoholes, éteres y metales los cuales afectan la toxicidad de la mezcla global.

Sin embargo, existen factores a evaluar en la electro–remediación, como: tipo de electrolito, pH, conductividad, consumo energético, material de los electrodos, potencial zeta, entre otros, que son importantes para entender el proceso mismo.

El **tipo de electrolito empleado** juega un papel muy importante cuando se trata de mejorar el transporte del contaminante [94]. Al respecto, algunos investigadores como B. Murillo–Rivera y colaboradores [31] encontraron que al humectar el suelo con tan solo un 20% de humedad, valor que está por debajo de la capacidad de campo, se podía llevar a cabo la ER sin presentarse problemas de calentamiento y esto debido al electrolito introducido al sistema.

El tipo de electrolito empleado para humectar el suelo debe de seleccionarse adecuadamente para evitar sobrecalentamientos en el suelo (efecto Joule), además debe de influir en la modificación de la conductividad de la disolución y facilitar el paso de la corriente eléctrica a través del suelo.

Inherente a estos efectos, existen otros parámetros que se modifican con la adición de algún electrolito, como el pH y la conductividad, ya que cuando se tiene una disolución formada con sales de potasio aumenta ligeramente la conductividad que con sales de sodio. Este fenómeno puede estar atribuido a la conductividad iónica molar del electrolito (λ), ya que para el K^+ su valor es de $\lambda = 73.5 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ comparado con el Na^+ cuyo valor es de $\lambda = 50.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ [113].

Por otra parte, Pazos y colaboradores [114] trabajaron con Na_2SO_4 , obteniendo buenos resultados para remover compuestos orgánicos presentes en caolinita (tipo de arcilla). La presencia de este electrolito incrementó la concentración de iones libres en el fluido, lo cual disminuyó la resistencia eléctrica del sistema, incrementó la intensidad de corriente, favoreció el flujo electro–osmótico y aumentó la desorción del fenantreno de la caolinita.

Otros investigadores usaron NaNO_3 , ajustando el catolito periódicamente con HNO_3 [115]. Chang y colaboradores [103] observaron que las variaciones de pH y conductividad presentaron comportamientos similares cuando emplearon Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , CH_3COONa y CH_3COOK como electrolito.

De manera general, la eficiencia del proceso de ER está relacionada con la conductividad eléctrica en los poros de las partículas y la distancia que recorre el contaminante a través del suelo, parámetros que dependen de la cantidad de humedad del suelo.

Cuando se trabaja con procesos electroquímicos, se debe tener en cuenta que la corriente o el potencial eléctrico son parámetros esenciales a controlar. Para el caso de la electro-remediación, la corriente eléctrica es un indicador de la cantidad de iones que electromigran, ya que cuando este disminuye es porque hay una pérdida de fuerza iónica en el fluido de los poros. Por lo anterior, la corriente eléctrica en un sistema de ER es influenciada por la conductividad, el contenido de agua en el suelo, la porosidad del suelo, el material del electrodo y el campo eléctrico [116, 117].

La cantidad de corriente eléctrica empleada depende de la forma en que opere un sistema electroquímico, el cual puede ser obtenido a partir de las curvas de polarización previamente construidas. Sin embargo, el consumo energético por unidad de volumen (kW m^{-3}) empleado en un sistema de electro-remediación está directamente relacionado con el gradiente de potencial aplicado a la celda. [118, 119]. La Ecuación 1.13 se puede emplear para calcular el consumo energético (E_u) por unidad de volumen del suelo.

$$E_u = \frac{E}{V_s} = \frac{1}{V_s} \int V I dt = \frac{1}{V_s} \int I^2 R dt \quad \text{Ec. 1.13}$$

Asimismo, Yuan y colaboradores [120] propusieron la Ecuación 1.14.

$$E_u = \frac{P}{V_s} = \frac{\left(\int U I dt \right)}{V_s} \quad \text{Ec. 1.14}$$

Y T. Alcántara y colaboradores [115] usaron la Ecuación 1.15 que está directamente relacionada con el tiempo que dura el tratamiento.

$$E_u = \frac{U}{AL} \int_0^t Idt \quad \text{Ec. 1.15}$$

Sin embargo, independientemente de la ecuación empleada, el consumo de energía eléctrica por volumen de suelo se puede calcular por la Ecuación 1.16 [121].

$$E_u = \frac{1}{V_s} \int_0^t UI dt \quad \text{Ec. 1.16}$$

En todos los casos, E_u es el consumo de energía por unidad de volumen de suelo [=] kW h m⁻³; P es el gasto de energía [=] Wh; U o V es la diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos [=] Volts; V_s es el volumen de suelo [=] m³; I es la corriente eléctrica [=] A; t es el tiempo de tratamiento [=] h; A es el área del sistema [=] m²; L es la longitud del sistema [=] m.

Como se mencionó en apartados anteriores, el proceso de electro-remediación básicamente involucra la instalación de electrodos en pozos de inyección y extracción electrolítica así como la aplicación de un gradiente de potencial entre dichos electrodos designados como ánodos y cátodos.

Al respecto, diferentes materiales electródicos han sido empleados en los compartimientos electródicos en los sistemas construidos para llevar a cabo el proceso de ER. Materiales electródicos inertes como Ti [19], carbón (grafito) [122, 123, 124, 125], platino, oro y plata, siendo este último mayormente usado en disoluciones anódicas [109].

Para incrementar los sitios activos, reducir la pasivación e incrementar la vida útil del material electródico, diversos materiales se han modificado incorporando películas de óxidos a sus superficie llamados comercialmente DSA (Dimensionally Stable Anodes) por la capacidad que tienen para generar radicales hidroxilo y resistir mecánicamente a los cambios bruscos de pH [126].

Es importante tomar en cuenta el material del electrodo, ya que en los sistemas electroquímicos, las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en la interfase entre el electrodo y la disolución. Al referirse a un proceso de ER, la interacción entre el suelo – superficie electródica – fluido – contaminante puede producir algunas reacciones de electrólisis, acidificación, adsorción y precipitación y si alguna de ellas es indeseable para el proceso, el material del electrodo que se elija tendrá un efecto decisivo. Por ejemplo, se considera que el grafito es un material inerte y que permite la transferencia electrónica sin participar en la reacción, sin embargo, este tipo de material comúnmente forma enlaces con algunas especies presentes en disolución llegando a adsorber sobre su superficie [127] y dichos contaminantes adsorbidos no pueden ser removidos por el proceso de electro-remediación al menos que el contaminante se desorba a la fase acuosa [105].

Por otra parte, el **potencial zeta** (ζ), es un parámetro importante relacionado a la teoría de la estabilidad coloidal. Esta medida es empleada para interpretar las reacciones físicoquímicas que se dan en la interface suelo – líquido – contaminante del proceso de ER y es un factor importante que controla la magnitud y dirección del flujo electroosmótico.

El potencial zeta depende de numerosos factores, incluyendo la carga de la partícula y la conductividad del flujo de poro. Este parámetro varía con los cambios de pH de la disolución del suelo y toma en cuenta el tipo y concentración de iones presentes. Generalmente cuando el pH está por debajo del punto de carga cero (ZPC = zero point of charge), que es cuando la carga neta de la superficie de la partícula es cero, un suelo tiene potencial zeta positivo lo que ocasiona que el flujo electro – osmótico se transporte hacia el ánodo [105].

Los iones producidos durante la electrolisis del agua (Ecuaciones 1.11 y 1.12) pueden afectar el potencial zeta ya que se genera un frente ácido (H^+ , cercano al ánodo) y un frente alcalino (OH^- , cercano al cátodo) y ambos iones se transportan por los poros del suelo. De esta manera, empleando la ecuación de Helmholtz – Smoluchowski (Ec. 1.17), el potencial zeta (ζ) de una partícula en suspensión bajo un campo eléctrico es:

$$\zeta = \frac{u\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon E} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Donde u es la velocidad de la partícula, η la viscosidad, ε la permisividad relativa del fluido del poro, ε_0 la permisividad del espacio libre y E el campo eléctrico.

De la teoría de Helmholtz – Smoluchowski se describe la siguiente relación (Ec. 1.18), donde el flujo electroosmótico (V_{eo} [=] m s^{-1}) es directamente proporcional al gradiente de voltaje aplicado (E_z), al potencial zeta (ζ), a la constante dieléctrica del fluido (D [=] $10^{-9} \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-1}$) e inversamente proporcional a la viscosidad (η [=] 10^{-3} Pa s a 20°) [85]. Esa ecuación sugiere que el flujo electroosmótico es independiente del tamaño de poro.

$$v_{eo} = \frac{D\zeta E_z}{\eta} \quad \text{Ec. 1.18}$$

Además, el potencial zeta de las partículas finas de un suelo juega un papel muy importante en la eficiencia de la electro–remediación. En este caso, la dirección y la velocidad del flujo electroosmótico es dependiente del ζ como lo indica la Ecuación 1.19.

$$k_{eo} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \frac{n_e}{\tau} \quad \text{Ec. 1.19}$$

Donde k_{eo} es la permeabilidad electroosmótica que cae en el rango de 10^{-9} a $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, n_e es la porosidad efectiva y τ la tortuosidad.

Para muchas arcillas, los valores de potencial zeta caen entre 0 a -50 mV, dependiendo de la química del suelo; aunque los agentes químicos externos pueden drásticamente incrementar el valor del potencial zeta en las partículas [128].

Kaya and Yukselen, [105] investigaron el efecto del surfactante en el valor del potencial zeta del suelo en un estudio que hicieron para remover metales con la técnica de electro–remediación. Ellos observaron que el ζ fue más positivo en presencia de surfactantes cationicos, mientras que en presencia de surfactantes anionicos los valores de dicho parámetro decrecieron; además, en surfactantes no iónicos el potencial zeta prácticamente no sufrió ningún cambio respecto al inicial.

1. 4 Interacción entre arcilla-contaminante.

Para comprender la relación o interacción que pueda existir entre las partículas de un suelo (principalmente arcillas) y las reacciones químicas que ocurren en ella, es necesario mencionar la teoría de la doble capa.

En el **modelo de la doble capa** se visualiza una atmósfera iónica en la zona cercana a la superficie de un coloide cargado, y generalmente se emplea para explicar la forma en que actúan las fuerzas eléctricas de repulsión o atracción (Figura 1.13). En ella participan los siguientes elementos tomando en cuenta que la carga superficial de la partícula es negativa: contra – ión = ión positivo, capa de Stern, capa difusa y co – iones = ión negativo.

La atracción de los contra – iones al coloide negativo origina una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide, esta capa se conoce como “capa de Stern” donde existe una fuerte adsorción de contra – iones. En zonas más alejadas, se localizan otros iones positivos, algunos de ellos intentan acercarse al coloide y otros se alejan, este equilibrio dinámico forma la “capa difusa” (exceso de contra – iones vs co – iones). De esta manera, los contra – iones de la capa de Stern y los de la capa difusa hacen la doble capa, es ahí donde existe un potencial eléctrico que se le conoce como “potencial zeta”.

Asimismo, hay un déficit de iones negativos llamados co – iones que tienen la misma carga que la superficie de la partícula o coloide y su concentración se incrementa al alejarse gradualmente de ella, por lo que a cualquier distancia de la superficie del coloide, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentraciones entre iones positivos y negativos.

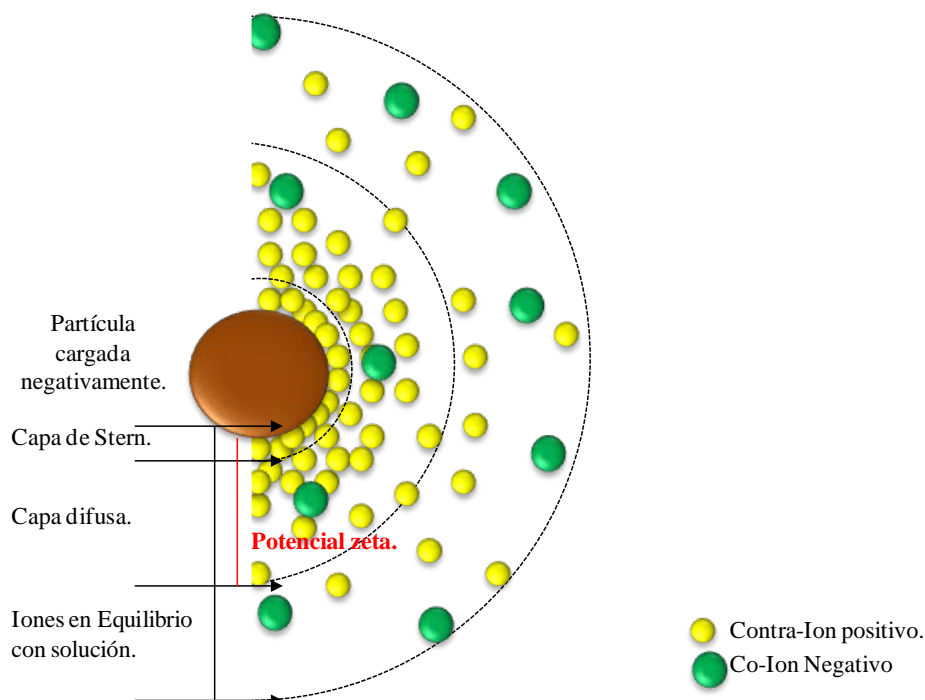


Figura 1. 13. Representación esquematizada de la formación de la doble capa alrededor de un coloide.

De esta manera, las partículas de arcillas de un suelo pueden estar en estado coloidal cuando la dispersión se estabiliza por las cargas eléctricas, las cuales están influenciadas por el pH del medio. La doble capa difusa estabiliza los coloides, impidiendo que las partículas coloidales se aproximen unas a otras y precipiten. Cuando desaparece la doble capa, el coloide coagula.

Las fuerzas que unen a un coloide con el medio acuoso donde se encuentran está determinado por los fenómenos electro – cinéticos que ocurren en ellos. Se sabe que mayoritariamente las partículas poseen cargas negativas, las cuales pueden provocar fuerzas de repulsión electrostáticas entre los coloides circundantes. Sin embargo, si las cargas son suficientes los coloides pueden permanecer dispersos, pero si hay un déficit, los coloides se aglomeran y sedimentan.

Estudios computacionales derivados del análisis de soluciones iónicas concentradas han comenzado con el entendimiento de la estructura de la doble capa formada en la superficie de un mineral, particularmente en la región interlaminar de arcillas del tipo 2:1 debida a la carga

generada en la superficie de la arcilla por las sustituciones isomórficas, la cual provoca la existencia de la doble capa cuando esta se expone a una disolución electrolítica (por ejemplo, H₂O).

Al respecto, una aproximación que se tiene es la formación de coordinación de cationes interlaminares con moléculas de agua y oxígenos, la cual depende del tamaño del catión y su carga, así como de la concentración de la disolución iónica, ya que se crea una disolución iónica interlaminares provocando un hinchamiento que está relacionada con las propiedades eléctricas de la doble capa [129]. Esto ha sido posible conjuntando la espectroscopía con el modelado molecular donde se ha podido clarificar algunos factores, principalmente la difracción neutrón y la simulación computacional Montecarlo [39]

Las superficies inorgánicas se asocian regularmente con las arcillas o geosorbentes, que son componentes minerales que están constituidas de superficies externas, interlaminares o intercapas y superficies internas. A su vez, los geosorbentes se pueden clasificar dependiendo del contenido de porosidad, que van desde los macroporos (diámetros encima de 500 Å), mesoporos internos (diámetro de poro entre 20 a 500 Å) que son llenados con la presión de vapor llegando a la condensación y por último los microporos (menores 20 Å).

Una de las principales interacciones que ocurre entre metales y arcillas es la “adsorción”, fenómeno que puede ser identificado como una adsorción superficial, la cual considera efectos de campo eléctrico definidos en la teoría de la doble capa. Esta puede ocurrir como complejos superficiales de esfera interna, si ocurre en los sitios de los ligandos de los bordes de las arcillas o de esfera externa, la cual ocurre principalmente en los espacios basales formándose en la intercapa de las arcillas. De tal forma que los complejos de esfera interna, complejos de esfera externa y la capa difusa, representan diferentes formas de adsorberse cationes en fase acuosa en la superficie de una arcilla, los cuales contribuyen a la formación de la doble capa eléctrica sobre la superficie de siloxano cargada.

Un complejo de superficie de esfera interna no tiene moléculas de agua que enlazan los grupos funcionales con los cationes o moléculas. Un complejo de superficie de esfera externa tiene al

menos una molécula de agua. De esta manera complejos de superficie de esfera externa comprenden cationes solvatados adsorbidos (Figura 1.14).

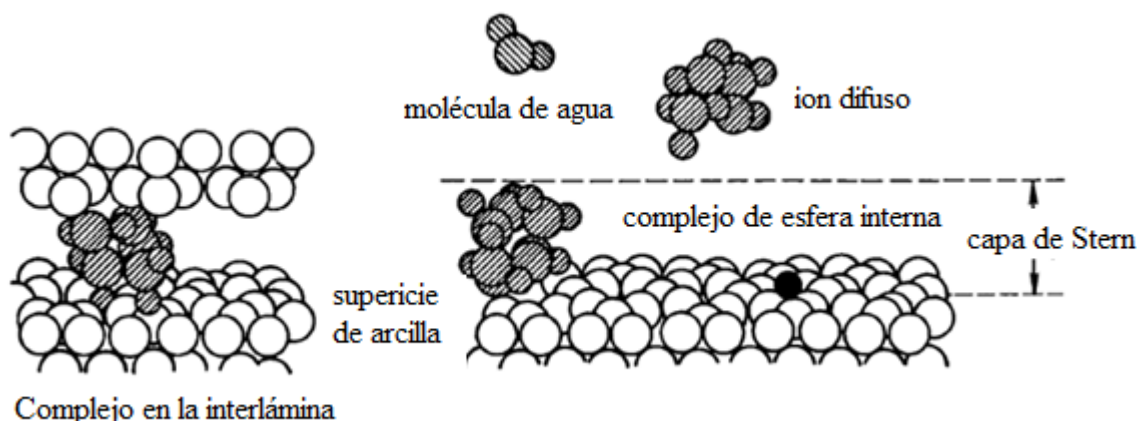


Figura 1. 14. Tipo de adsorción de complejo externo de cationes en estructuras de arcillas 2:1, tanto en la intercapa (figura izquierda) como en la superficie del siloxano (derecha) [130].

Enlaces iónicos en complejos superficiales son distinguidos de aquellos adsorbidos en la parte difusa de la doble capa eléctrica. Las especies formadas se mantienen inmobilizadas en la superficie de siloxanos y aunque en las arcillas de tipo montmorillonita se pueden formar ambos complejos (esfera interna y externa) con los cationes, es sabido que en ese tipo de arcillas predominan los complejos de esfera externa. Dichos complejos se forman por metales cationicos divalentes como Ca^{2+} en la región interlaminar y en menor cantidad los complejos de esfera interna se forman en los bordes [130].

De igual manera, existe una gran solvatación de cationes monovalentes como Na^+ o Li^+ con tendencia a formar complejos de superficie de esfera interna en estructuras tetraédricas y de esfera externa en estructuras octaédricas como ocurre en las esmectitas [40]. A pesar de que los complejos de superficie de esfera interna no son dependientes de los sitios donde se localizan las cargas de una arcilla.

La Figura 1.15 – a muestra la visualización del arreglo de moléculas de agua alrededor de Ca^{2+} adsorbido en la región interlaminar de las dos capas hidratadas basado en los resultados de *isotopic-difference neutron diffraction* [131], en donde cuatro moléculas de agua de solvatación

forman puentes de hidrógeno con la superficie de siloxano, Asimismo, en la Figura 2.15-b se muestra un porción de superficie de siloxano de la intercapa de la estructura de una montmorillonita, y el complejo de superficie externa que se forma con el Na^+ .

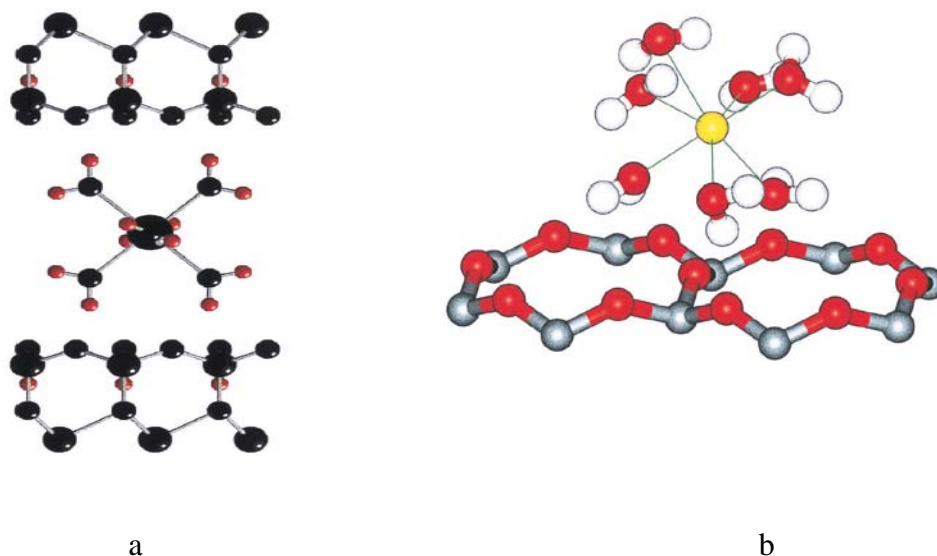


Figura 1. 15. (a) Visualización del Ca^{2+} en un complejo de solvatación en una superficie octaédrica y (b) visualización del Na^+ en un complejo de superficie de esfera externa en la interlámina de una montmorillonita.

En cada caso, cada catión aparece rodeado de oxígenos formando unidades de coordinación que es función del número de coordinación (número de oxígenos que rodean a un catión). Si se unen los oxígenos que rodean al catión pueden formarse formas poliédricas básicas que se denominan poliedros de coordinación.

Lopez [132] confirmó la baja movilidad en caolinita y mostró que el Ca^{2+} es menos móvil que el Na^+ . Y el decremento de la conducción y el efecto electrocinético está en el orden de Na^+ , Ca^{2+} y Al^{3+} , debido a un efecto de valencia. En general, la sorción y desorción depende del tipo de contaminante, concentración del contaminante, tipo de suelo, características superficiales del suelo, la química del fluido del poro y el pH del suelo.

Al respecto, recientes observaciones han indicado que las interacciones de hidrocarburos con las arcillas están relacionadas con la naturaleza superficial del sorbente (inorgánico y orgánico), con la porosidad y contenido de materia orgánica, entre otros factores [74].

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

3. 4. 3 Mecanismo de transporte de remoción del contaminante durante la electro-remediación.

En el apartado 3.2.3.1 se observó que el electrodo empleado como ánodo en la electro-remediación generaba radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales fueron identificados por fluorescencia (Figura 3.21). Al analizar la degradación del fenantreno por DQO (Figura 3.22), se observó que se obtenía aproximadamente un 40% de degradación. Partiendo de esos resultados, se decidió analizar por medio de GC – MS el extracto de grasas y aceites en cada segmento de suelo (M1 al M10) después de 4 horas de electro-remediación con la finalidad de verificar que subproductos de degradación se formaban. Los resultados se presentan en la Tabla 3.15.

Tabla 3. 15. Compuestos encontrados por GC – MS en cada segmento del suelo después de llevar a cabo la electro-remediación.

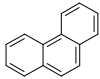

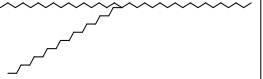
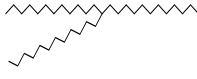
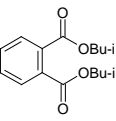
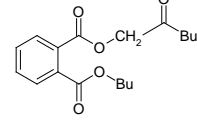
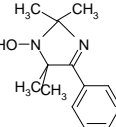
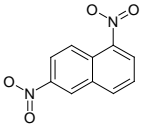

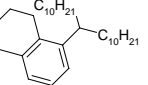
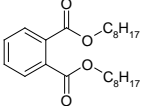
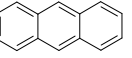
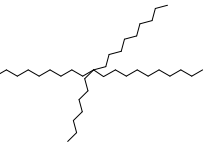
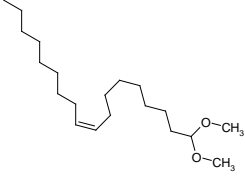
#	Nombre de los compuestos	Fórmula	# CAS	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1	x									
3	Diisobutil Ftalato	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5		x								
4	Imidazol, 2,5-dihidro-1-hidroxi-2,2,5,5-tetrametil	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O	39753-68-9		x								
5	1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	C ₃₁ H ₅₄	56282-45-2		x								
6	Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7		x	x							
7	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3		x	x							
8	Tetratriacontano, 17-hexadecil	C ₅₀ H ₁₀₂	55256-07-0		x	x	x						
9	1-Heptadecanamino	C ₁₇ H ₃₇ N	4200-95-7			x							
10	Naftaleno, 1,6-dinitro	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₄	607-46-5			x							
11	1,2-Acido Benzenedicarboxílico, 1,2-diisooctil este	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	27554-26-3				x						
12	Eicosano, 10-heptil-10-octil-	C ₃₅ H ₇₂	55470-98-9				x						
13	Tritriacontano	C ₃₃ H ₆₈	630-05-7					x					
14	Pentacosano, 13-undecil-	C ₃₆ H ₇₄	55517-89-0							x			
15	2-Acido Benzenedicarboxílico, 1-(2-butoxi-2-oxoetil) 2-butil es	C ₁₈ H ₂₄ O ₆	85-70-1							x	x		
16	9-n-Octiltetracosano	C ₃₂ H ₆₆	55401-54-2								x		
17	Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2										x
18	9-Octadeceno, 1,1-dimetoxi	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	15677-71-1								x		x
19	Triacontano	C ₃₀ H ₆₂	638-68-6	x	x	x			x	x	x	x	x
20	n-Tricosano	C ₂₃ H ₄₈	638-67-5	x	x				x	x	x		x
21	Octacosano	C ₂₈ H ₅₈	630-02-4		x				x	x			x
22	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0		x				x				x
23	Nonacosano	C ₂₉ H ₆₀	630-03-5		x				x				x

Como se observa en la Tabla 3.15 el fenantreno se encontró en todos los segmentos de suelo (marcas x). Sin embargo, del compuesto 2 al 13 solo se identificaron en los segmentos M2 al

M5, los cuales corresponden a la zona cercana al ánodo. Estos análisis revelan que los radicales hidroxilos generados en la superficie del ánodo comenzaron a degradar al fenantreno.

En la Tabla 3.16 se representan las estructuras químicas de los compuestos identificados por GC – MS (Tabla 3.15). En este caso, se observó existencia de naftaleno (posición 7) cuya estructura molecular está representada por dos anillos aromáticos. Esta molécula indicó que el fenantreno perdió un anillo aromático al estar en contacto con el radical hidroxilo.

Tabla 3. 16. Estructuras moleculares de los subproductos encontrados en el suelo después de efectuar la electro-remediación, analizado por GC – MS.

Estructura Molecular	Estructura Molecular	Estructura Molecular	Estructura Molecular
1 	7 	13 Me-(CH ₂) ₃₁ -Me	19 Me-(CH ₂) ₂₈ -Me
2 Me-(CH ₂) ₂₂ -Me	8 	14 	20 Me-(CH ₂) ₂₁ -Me
3 	9 Me-(CH ₂) ₁₆ -NH ₂	15 	21 Me-(CH ₂) ₂₆ -Me
4 	10 	16 	22 Me-(CH ₂) ₂₀ -Me
5 	11 	17 Me-(CH ₂) ₂₃ -Me	23 Me-(CH ₂) ₂₇ -Me
6 	12 	18 	

Asimismo, Onwudili y colaboradores, propusieron una ruta de degradación del fenantreno en presencia del radical hidroxilo (Figura 3.36 [176]).

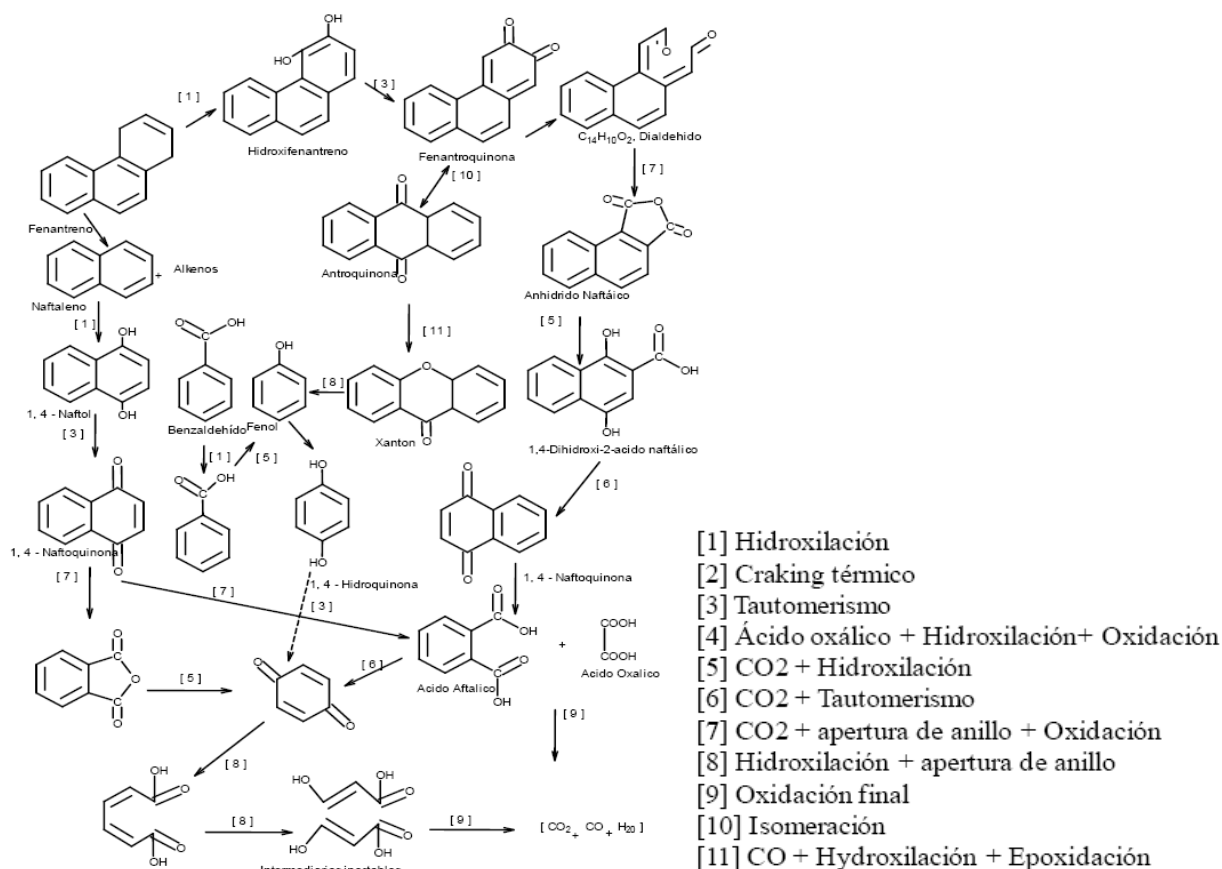


Figura 3. 36. Rutas de degradación del fenantreno en presencia del radical hidroxilo [177].

Por lo anterior y considerando los subproductos identificados en el suelo después de efectuar el proceso de electro-remediación, se planteó la siguiente propuesta de **mecanismo de transporte de remoción** del fenantreno durante el proceso. En la Figura 3.37, se puede observar que el contaminante generalmente se dirige de ánodo hacia cátodo, removiendo el fenantreno a través de electroósmosis. Sin embargo, el fenantreno puede seguir otra ruta de remoción, el cual consiste en que la molécula se degrada por acción del radical hidroxilo, generado en los ánodos DSA, y dichos subproductos se transportan hacia el extremo del electrodo por arrastre del flujo electrosmótico.

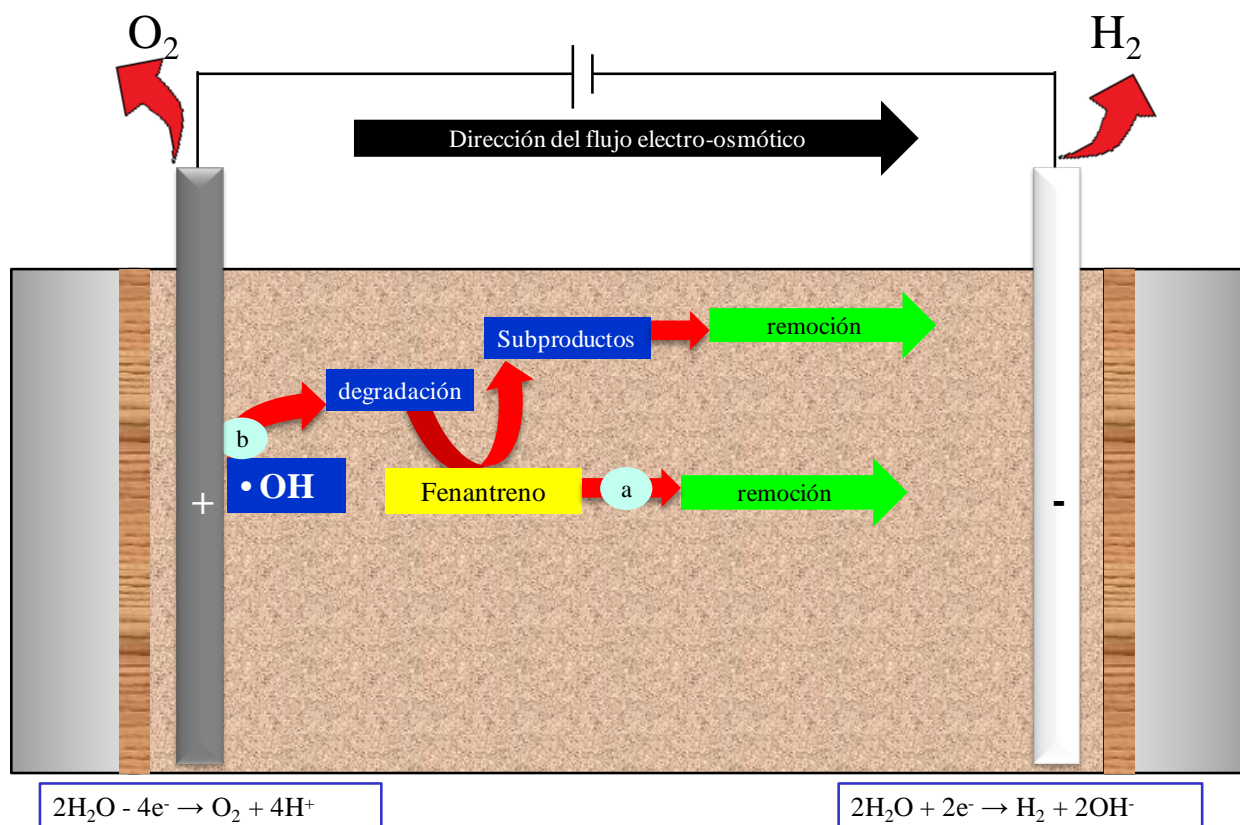


Figura 3. 37. Esquematzación de la remoción de fenantreno durante el proceso de electro-remediación empleando como ánodo un electrodo DSA, donde se representan dos rutas, a) remoción del fenantreno por electro-ósmosis y b) generación de radicales hidroxilo sobre la superficie del electrodo los cuales degradan al fenantreno y los subproductos son removidos por electro-ósmosis.

3. 4. 4 Mecanismo de degradación del contaminante durante la electro-remediación.

De acuerdo a la ruta b de la Figura 3.37, y tomando en cuenta que en la Tabla 3.15 se observó la presencia de naftaleno como subproducto de degradación del fenantreno, a continuación se detalla el posible **mecanismo de degradación del fenantreno** que siguió hasta formar naftaleno durante el proceso de ER (Figura 3.38).

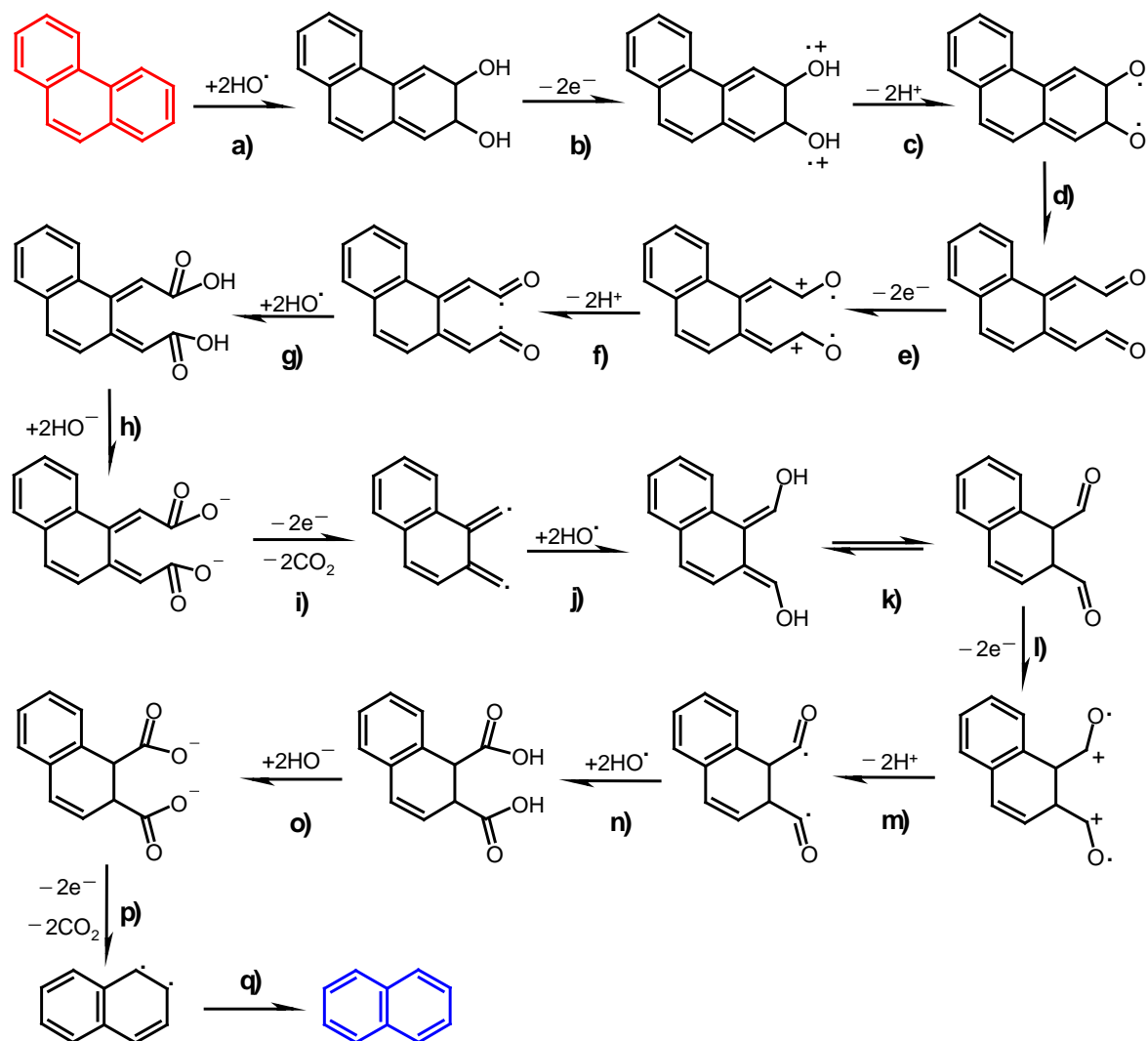


Figura 3. 38. Mecanismo de degradación del fenantreno a naftaleno en presencia del $\bullet\text{OH}$.

Donde:

Etapa a) Una vez que se forma este radical, este ataca al fenantreno, rompiendo la conjugación en el anillo donde ocurre la adición (la adición también podría haberse dado en otros sitios pero por razones de simplicidad, se supone donde se ilustra).

Etapa b) Los OHs del dihidroxifenantreno se pueden oxidar para generar especies tipo catión radical que suelen tener una acidez muy muy alta (Este tipo de reacción ocurre por ejemplo en la oxidación de fenoles, hidroquinona, catecoles y alcoholes alifáticos). El dihidroxifenantreno

sería más fácilmente oxidado que el fenantreno mismo debido a que los oxígenos de los OHs tienen pares electrónicos no compartidos

Etapa c) Ocurre la desprotonación de los cationes radicales por efecto del H₂O y del OH⁻ presente en la disolución. Esto da origen al diradical centrado en los oxígenos, lo que provoca la ruptura del enlace carbono-carbono y genera una estructura tipo aldehído.

Etapa e) Si la estructura tipo alcohol fue oxidable, más aun lo es la estructura aldehído, por lo tanto, esta especie se oxida y da origen al nuevo cation radical, donde la carga positiva ahora está centrada sobre los carbonos. Esta especie es igualmente muy ácida y se pierden los protones unidos al carbono que porta las cargas positivas.

Etapa f) Al perderse los protones, se genera una especie tipo diradical radical con los electrones desapareados en los carbonos, lo que los hace susceptibles al ataque por radicales •OH.

Etapa g) Como producto de este ataque por radicales •OH, se genera el correspondiente ácido dicarboxílico.

Etapa h) Este ácido al encontrarse en medio básico y con exceso de iones OH⁻ se desprotona y se forma la estructura aniónica tipo carboxilato.

Etapa i) Este dicarboxilato se oxida y concertadamente pierde CO₂ (reacción de Kolbe), generando el radical indicado.

Etapa j) Este radical reacciona con más radicales hidroxilo y produce la estructura tipo enol.

Etapa k) Este enol, por tautomerismo ceto-enólico se intercambia en la estructura tipo aldehído, la cual en la **etapa l)** pierde nuevamente dos electrones para dar origen al radical cation indicado, donde la carga positiva otra vez queda centrada en carbono.

Etapa m) Otra vez, los cationes centrados sobre carbono ó carbocationes son muy ácidos y pierden protones por efecto de la presencia de iones OH⁻. Se genera entonces la estructura radicalica tipo aldehído con electrones desapareados sobre los carbonos.

Etapa n) Otra vez, ocurre un ataque por radicales OH y se genera el ácido carboxílico, que se desprotona en la **etapa o)**, generando el dicarboxilato.

Etapa p) Finalmente, este dicarboxilato se descarboxila según la reacción de Kolbe y da el diradical centrado en el anillo, el cual se conjuga y da origen al naftaleno

4. 4. 5 Conclusiones parciales.

La carga superficial en suelos es causada por la sorción de cationes y aniones. La capacidad de intercambio iónico está limitada por la superficie específica del suelo y la densidad de carga superficial.

La carga del suelo es determinada por un intercambio iónico, el cual depende de tres factores: sustituciones isomórficas en minerales arcillosas, rompimiento de enlaces iónicos en complejos organominerales y alteración de la distribución de carga en macromoléculas de la materia orgánica del suelo.

Las sustituciones isomórficas, los rompimientos de los enlaces y las cargas negativas, se presentan comúnmente sobre las superficies de los minerales arcillosos. Estas cargas negativas pueden ser balanceadas por cationes adsorbidos y aniones asociados que están presentes como sales precipitadas y cuando la superficie de la partícula es cubierta con el agua, las sales precipitadas van a la disolución. Una vez disueltas en disolución, la concentración de los iones puede ser inicialmente más alta cerca de la superficie de la partícula y así los iones se difundirán en dirección de gradientes de concentración menores.

SECCIÓN 4

4.1 CONCLUSIONES GENERALES.

4.1. Caracterización y análisis del suelo contaminado proveniente del Estado de Veracruz, Mex de manera general y por tamaño de partículas.

- a) Al evaluar las propiedades fisicoquímicas en diferentes tamaños de partículas tomados de un suelo real, de acuerdo al sistema USDA, la fracción arena presentó cambios en dichas propiedades. Estos fueron debido a la contribución de las arcillas adheridas en los agregados, ya que la separación del suelo se hizo en base seca.
- b) Los mayores cambios en las propiedades fisicoquímicas y eléctricas de un suelo se observaron en los tamaños de partículas mas pequeños (limos y arcillas = grupo F), lo cual concuerda con la literatura. Sin embargo, lo interesante de este trabajo fue que a pesar de que no se hizo un pre – tratamiento al suelo (no se trituro mecánicamente), sino que simplemente se dejó secar y se tamizó, se pudieron ver las diferencias en todos los parámetros evaluados. Estos cambios observados sugieren que para conocer las propiedades de un suelo y sus diferencias con otros, es suficiente separar las partículas más pequeñas y analizarlas. De esa manera se puede conocer el entorno en que un suelo interactúa.
- c) Se sabe que la presencia de cualquier contaminante orgánico en el suelo afecta directamente a las partículas mas pequeñas por el contenido de materia orgánica que estos poseen. Sin embargo, existen parámetros, tal como la densidad real, que no cambian ni con el contaminante, ya que dependen del mineral presente. A pesar de ello, en este trabajo de tesis, los resultados obtenidos al evaluar la densidad real por el método del picnómetro demostraron que la presencia del hidrocarburo hizo que disminuyera este valor en las partículas finas, por lo que se puede decir que dicho parámetro si es susceptible a modificarse dependiendo la fracción de hidrocarburo presente y sobre todo de su densidad.

- d) La presencia del hidrocarburo se pudo detectar de manera cualitativa empleando técnicas espectroscópicas tal como IR y fotoluminiscencia. Asimismo, se pudo observar con ayuda de un microscopio petrográfico que el hidrocarburo se localizó en algunos minerales asociados a materia orgánica y de agregados formados con limo/arcilla principalmente.
- e) Se pudo identificar por DRX el tipo de arcilla presente en el suelo real (correspondiente a montmorillonita) además de elegir un compuesto orgánico modelo para trabajar en la tercera etapa experimental, el fenantreno.

4. 2. Ajuste de parámetros operacionales en un sistema rectangular para llevar a cabo la electro-remediación.

- a) Se pudieron evaluar dos sistemas de electro-remediación en batch de configuración rectangular, donde la diferencia radicaba en la disposición de los electrodos (electrodos en contacto con el suelo y electrodos separados del suelo por una barrera física) y aunque desde el principio se dedujo que el sistema donde se colocó una barrera física mostraría oposición al paso de corriente eléctrica (resistencia), se decidió compararlo con aquella donde no había ningún elemento que obstruyera tal efecto. Esta comparación se hizo debido a que la mayoría de los sistemas que se emplean en electro-remediación colocan barreras físicas para separar el suelo del electrolito. Los resultados mostraron que efectivamente el arreglo con la barrera física tuvo mayor resistencia eléctrica. Sin embargo, algo interesante de resaltar es que a pesar de ese comportamiento, ambos sistemas removieron casi el mismo porcentaje de hidrocarburos al electrolito (30%).
- b) Tomando las ventajas de cada sistema de electro-remediación antes evaluadas, se planteó un sistema en batch pero tomando elementos de los dos. Se obtuvo, a través de pruebas experimentales un mejor costo-eficiencia con este sistema que con los anteriores.
- c) Al trabajar con un electrodo DSA, el “Ti | IrO₂ – Ta₂O₅” como ánodo, se pudo detectar la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) al emplear una técnica indirecta para su cuantificación como lo fue la fluorescencia.

4. 3 Análisis de los mecanismos de transporte del contaminante (electromigración, electroósmosis y electroforesis) a través de la caracterización del suelo antes y después de efectuar la electro-remediación.

- a) Con la caracterización fisicoquímica y eléctrica que se hizo del suelo (bentonita comercial contaminada con fenantreno) y del electrolito empleado en el sistema de electro-remediación antes y después de llevar a cabo el proceso, se determinó el comportamiento de cada uno de los tres mecanismos de transporte de contaminante que ocurren en la ER (electromigración, electroósmosis y electroforesis).
- b) El contaminante (fenantreno) mayoritariamente se remueve en dirección de ánodo hacia cátodo, donde el flujo electroosmótico y la migración de cationes jugaron un papel muy importante en la remoción por el suelo. Aunque en menor presencia se observó el efecto difusivo en el sistema, se pudo registrar cierta cantidad de fenantreno dirigido hacia el pozo anódico. Este hecho es importante considerarlo al momento de plantear la remoción del contaminante en un sistema batch.
- c) De manera visual se pudo detectar cada mecanismo de transporte de contaminante en el sistema de electro-remediación. Esto fue posible al dejar el sistema trabajando por 12 horas con la intención de registrar algún cambio en ello. En este caso se observó que parte de la bentonita empleada se transportó en dirección de ánodo hacia cátodo, incluso se llegó a ver cierta proporción de partículas muy finas en el pozo catódico.
- d) La presencia de protones en la región cercana al ánodo (debida a la electrólisis el agua) durante la ER afectó ciertas propiedades fisicoquímicas y eléctricas del suelo. La CIC, pH, potencial zeta, entre otros, incluso la remoción del contaminante se vieron modificados por el cambio de pH. Este fenómeno hay que tomarlo en cuenta al momento de plantear o discernir la forma en que el contaminante se remueve.
- e) Durante la evaluación de la remoción del fenantreno por distintos segmentos del suelo, se observó que en la región cercana al ánodo, donde hubo una disminución de pH (aproximadamente de 6), se removió mas contaminante, llegándose a acumular en

regiones lejanas al ánodo. Si se considera que el sistema se trabajó en batch y el tiempo en que duró el proceso fue corto (4 horas), se puede decir que el ligero cambio de pH generado en el ánodo repercutió en gran medida en la remoción del contaminante. Sin embargo, se esperaría que si se aumenta el tiempo del proceso, la presencia de protones logrará que el potencial zeta de las partículas pase a valores positivos, incluso llegar al punto de carga cero, por lo que la eficiencia del proceso disminuiría considerablemente. En este sentido, se recomienda que el pH de todo el sistema se mantenga en la neutralidad y de ser posible evitar la unión de los frentes ácido y alcalino (cercano al ánodo y cátodo) ya que de igual manera se observó que justo cuando los perfiles de pH se unen (aproximadamente en M6) el transporte del contaminante disminuyó.

4. 4 Propuesta de la interacción suelo-hidrocarburo y del mecanismo de remoción del hidrocarburo durante la ER.

- a) Mas que propuesta de interacción suelo – hidrocarburo, con toda la información generada a través de la caracterización fisicoquímica y eléctrica del suelo antes y después de efectuar la electro–remediación se determinó la interacción suelo – especies químicas que se dan durante el proceso. Para tal efecto, fue necesario retomar información teórica que otros investigadores han obtenido a través de simulaciones teóricas.
- b) Un aspecto importante que hay que considerar cuando se electro–remedia suelos arcillosos, es el arreglo que estos adquieren cuando son sometidos a cambios bruscos de pH. Es decir, hay que tener presente si se forman agregados de pastas floculadas o dispersas, en el caso de tener un suelo amorfo–cristalino, ya que en función de ello, el fluido puede o no pasar fácilmente. De tal manera que el flujo electro–osmótico puede ser inhibido por este fenómeno.
- c) El fenómeno de floculación y dispersión de las arcillas dentro del sistema de electro–remediación se pudo observar a través del análisis de la distribución del tamaño de partícula. En este caso, se observó que para los segmentos cercanos al ánodo, la distribución de partículas se agrupó a tamaños por 100 μm , contrario al resto del sistema,

donde el pH se mantuvo en la alcalinidad y por consiguiente la distribución estuvo en un arreglo de tamaños de partículas menores a 100 μm .

- d) Se pudo plantear la forma en que quedan las arcillas después de aplicar el proceso de electro-remediación con base en el modelo de la doble capa. Se observó que la doble capa se reduce en los segmentos cercanos al ánodo debido a la presencia de protones y aumenta en los segmentos cercanos al cátodo por los OH^- . Este resultado sugiere que ningún extremo de pH es conveniente tenerlo.
- e) Si se desea incrementar la eficiencia en el proceso de electro-remediación con las mismas condiciones operacionales de este proyecto. De acuerdo a los resultados observados, se sugiere trabajar con flujo forzado que vaya en dirección de ánodo hacia cátodo y mantener pH alcalino en todo el sistema.
- f) De acuerdo a la propuesta del mecanismo de transporte de remoción y degradación del fenantreno por el suelo, se puede decir que el electrodo DSA de $\text{Ti} | \text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ayudó a degradar parte de las moléculas de fenantreno en otras menos tóxicas, esto debido a la generación de los radicales hidroxilo en su superficie. Con este hecho, el sistema de ER ofrece una tecnología prometedora para limpiar suelos contaminados con hidrocarburos.
- g) En general, con el conocimiento adquirido durante este trabajo de tesis, se puede concluir que a pesar de que las propiedades de un suelo cambian de un lugar a otro, la presencia de arcillas, aún en bajas cantidades, experimentarán los cambios fisicoquímicos y eléctricos observados y analizados en este trabajo de tesis dando una aproximación de lo que se espera en ambientes mas complejos.

SECCIÓN 5

ANEXO 1. Reactivos y materiales.

A. 1. 1 Capacidad de Intercambio catiónico (Figura 5.1).

CaCl₂ 1N pH7: Pesar el peso equivalente de cloruro de calcio y disolver en agua destilada. Ajustar el pH si se requiere a pH 7 utilizando hidróxido de sodio (NaOH) o ácido clorhídrico(HCl).

NaCl 1 N pH 7: pesar el equivalente de cloruro de sodio y disolver en agua destilada. Ajustar el pH si se requiere a pH 7 utilizando hidróxido de sodio (NaOH) o ácido clorhídrico(HCl).

Alcohol etílico al 96%

EDTA-Versenato al 0.02N. (ácido etilendiaminotetracético en forma de sal sódica). Desecar el EDTA por 2 horas en una estufa a 80°C. Pesar 8 g de EDTA (Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈2H₂O) pM 372.252 y 0.159 g de cloruro de magnesio hexahidratado. Disolver en agua destilada y aforar a 2 L (guardar en recipiente de polietileno).

Indicador Negro de eriocromo: Pesar 0.1 g de negro de eriocromo T y disolverlo poco a poco con un agitador, en un vaso de precipitado que contenga previamente 1 g de clorhidrato de hidroxilamina y 25 mL de alcohol metílico.

Cianuro de potasio al 2%: Pesar 2 g de cianuro de potasio (KCN) y disolverlo en 100 mL de agua destilada.

Clorhidrato de hidroxilamina: Pesar 4.5 g de clorhidrato de hidroxilamina (HONH₃Cl) en 100 mL de alcohol metílico.

Cloruro de calcio 0.02 N para valorar EDTA: Desecar cloruro de calcio (CaCl₂) en una estufa a 105° durante 4 horas y dejar enfriar en desecador. Pesar 1.001 g de CaCl₂ y colocar en un matraz

de 1 L. añadir 25 mL de ácido clorhídrico 6N y disolver perfectamente. Aforar con agua desionizada y guardar en un frasco ámbar.

Disolución buffer pH 10. Disolver 67.5 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 200 mL de agua destilada, agrega 600 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado. Ajustar el pH a 10 con ácido clorhídrico o con hidróxido de amonio (agregar 90 mL de ácido clorhídrico concentrado por litro aproximadamente). Diluir la disolución con agua destilada y aforar a 1 L.

Acetato de sodio 1 N pH 7: Pesar 82 g de sal disuelta en 1 Litro y agregar ácido acético glacial para neutralizar el NaOH formado (pH7).

Acetato de amonio 1 N pH 7: En un vaso de precipitados de 2000 mL se colocan aproximadamente 1200 mL de agua destilada. Añadir 116 mL de ácido acético concentrado y 140 mL de hidróxido de amonio concentrado, aforar a 1900 mL y ajustar el pH y aforar a 2000 mL (Añadir mas hidróxido de amonio si el pH es < 7 o mas ácido acético si el pH es > 7).



Figura 5. 1. Vire de color de rosa a verde para medir la capacidad de intercambio catiónico.

A. 1. 2 Determinación de la Materia orgánica (Figura 5.2).

Dicromato de potasio 1N: Disolver 49.04 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) calidad reactivo (secado a 105° previamente) en agua destilada a 1 L.

Ácido sulfúrico concentrado - H_2SO_4 (J. T. Baker, 98.08%)

Ácido fosfórico concentrado

Bariosulfato de difenilamina

Sulfato ferroso 1N. Disolver 278 g de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) en 750 mL de agua destilada, añadir 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, mezclar y transferir a un matraz aforado para llevar la disolución a un volumen de 1 L con agua destilada.



Figura 5. 2. Vire de la solución a color verde para cuantificar la materia orgánica por el método de Walkley- Black.

A. 1. 3 Densidad real método del “Picnómetro” (Figura 5.3).

Peróxido de hidrógeno al 8%: Medir 266.6mL de agua oxigenada al 30% y diluir a 1L con agua destilada.



Figura 5. 3. Picnómetros dentro de un desecador.

A. 1. 4 Determinación de la Textura (Figura 5.4).

Calgón: 35 g de hexametáfosfato de sodio y 7 g de oxalato de sodio.



Figura 5. 4. Determinación de textura.

ANEXO 2: Activación y determinación del área real del electrodo Ti | IrO₂-Ta₂O₅.

A. 2. 1 Activación.

Para activar la superficie del electrodo Ti | IrO₂-Ta₂O₅ se empleó una celda de tres electrodos (Figura 5.5) conectada a un potenciostato marca BAS-Epsilon. Donde el electrodo de trabajo fue el material al que se requería activar (Ti | IrO₂-Ta₂O₅), el contraelectrodo fue una malla de titanio y el electrodo de referencia fue uno de Hg|Hg₂SO₄, de esta manera y de acuerdo a literatura [178] se hicieron 50 ciclos a 50 mV s⁻¹, después de ello, el electrodo se lavó con agua destilada cuidando de no rayar las superficie con ningún objeto y se secó por 24 horas a temperatura ambiente.

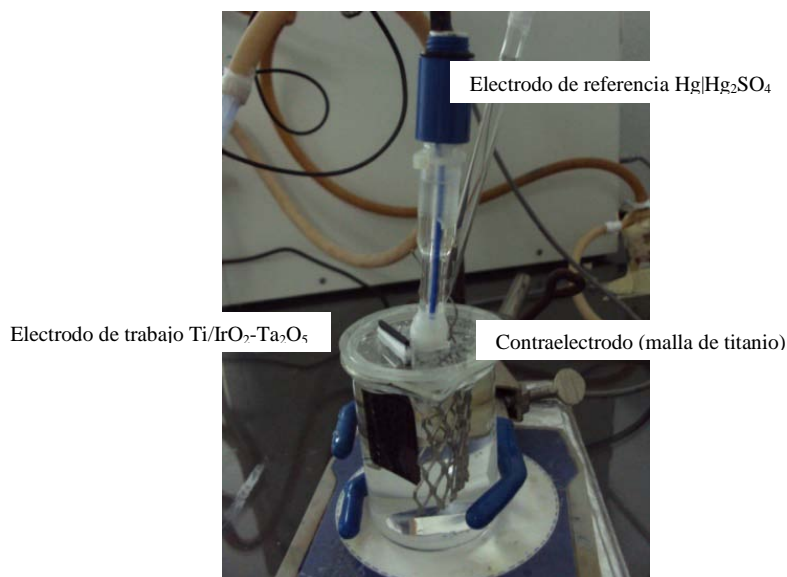


Figura 5. 5. Sistema electroquímico empleado para activar la superficie del electrodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅.

*NOTA: Después de muchas veces de activar la superficie del electrodo por ciclado, se decidió hacerla de manera galvanostática, imponiendo 10 mA por 10 min en una celda de dos electrodos.

A. 2. 2 Cálculo del área real.

Así mismo, dentro de los análisis que se hicieron al ánodo (Ti | IrO₂-Ta₂O₅) fue el de calcular el área real por el método de capacitancia con la técnica de voltamperometría cíclica [179] para ver el efecto antes y después de usarlo repetidas veces, y descartar efectos negativos que pudieran intervenir en la eficiencia del proceso.

En este caso, la celda electroquímica empleada fue similar a la de la Figura 5.5, con excepción de que el electrodo de referencia fue de Ag | AgCl₂ in NaCl, el contraelectrodo fue de platino y el electrodo de trabajo fue del mismo material que el anterior (Ti | IrO₂-Ta₂O₅), el electrolito empleado fue 1 mM de Cl₂Ru(NH₃)₆ in 0.1M KCl a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mV s⁻¹), de tal manera, que la ecuación empleada para calcular el área fue la de Randles Sěvcik (Ecuación 5.1) para sistemas cuasi-reversibles, donde se considera el $\Delta E_p \neq 0.060$ V.

$$i = F A D_o^{1/2} C_o^* (F / RT)^{1/2} v^{1/2} \Psi \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde ΔE_p es la diferencia de potencial de pico entre el catódico y anódico, i es la densidad de corriente (A cm⁻²), F es la constant de Faraday , D_o es el coeficiente de difusióm (cm² s⁻¹), C_o es la concentración molecular, R es la constante de los gases ideales (J mol⁻¹ K⁻¹), T es la temperatura, A es el area electroactiva (cm²), v velocidad de escaneo (V s⁻¹) y ψ es el paámetro de Nicholson tomado de la literatura [180].

ANEXO 3: Separación líquido - líquido.

Para extraer el fenantreno presente en disolución acuosa (NaOH 0.1M) en un solvente orgánico como el es el diclorometano, se procedió a realizar la extracción líquido-líquido en un sistema como el de la Figura 5.6. La relación de líquidos empleada fue 1:1 donde se mezclaban ambos líquidos por varios minutos y por diferencia de densidades se hacía la separación. Este proceso se hizo de tres a cuatro veces para lograr la mayor extracción de fenantreno en el solvente orgánico.



Figura 5. 6. Montaje experimental empleado para hacer una separación líquido-líquido.

ANEXO 4: Carta de plasticidad (Figura 5.7).

Con la finalidad de clasificar un suelo de acuerdo a los límites de humedad (límite líquido e índice de plasticidad), se emplean las cartas de plasticidad (un ejemplo se muestra en la Figura 5.7) donde la intersección de ambos valores indica la región en que un suelo es clasificado p.e existen CL, CH, ML y MH, donde la C indica arcilla y la M limos, de igual modo la L se relaciona con baja plasticidad y la H alta plasticidad, así un suelo clasificado como CI es un suelo arcilloso medianamente plástico.

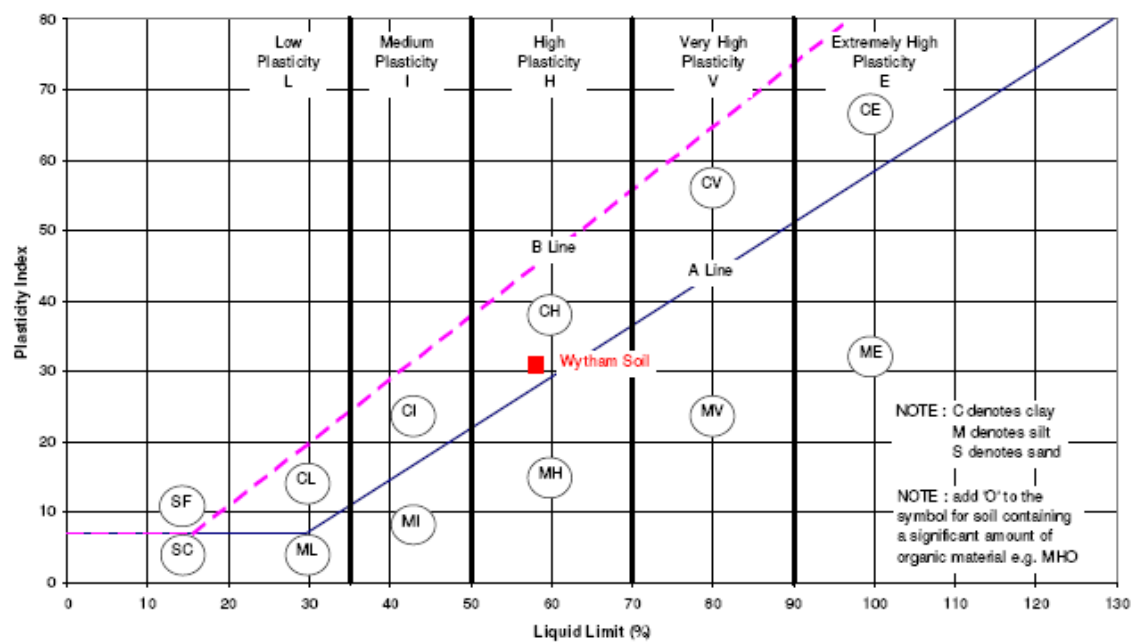


Figura 5.7. Carta de plasticidad para clasificar un suelo de acuerdo al índice de plásticas vs límite líquido.

ANEXO 5. Producción científica.**ARTICULOS CIENTIFICOS.**

- 2012 **E. Méndez**, M. Pérez, O. Romero, E. D. Beltrán, S. Castro, J. L. Corona, A. Corona, M. C. Cuevas and E. Bustos. Effects of Electrode Material on the Efficiency of Hydrocarbon Removal by an Electrokinetic Remediation Process. *Electrochimica Acta*. (aceptado en el mes de Abril).
- 2012 R. Flores, M. G. García, J. M. Peralta – Hernández, A. Hernández – Ramírez, **E. Méndez** and E. Bustos. Electro-Remediation in the Presence of Ferrous Sulfate as an Ex-Situ Alternative Treatment for Hydrocarbon Polluted Soil. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2230 – 2239.
- 2011 **E. Méndez**, D. Castellanos, G. I. Alba, G. Hernández, S. Solís, G. Levresse, M. Vega, F. Rodríguez, E. Urbina, M. C. Cuevas, M. G. García and E. Bustos. Effect in the Physical and Chemical Properties of Gleysol Soil after an Electro-kinetic Treatment in Presence of Surfactant Triton X-114 to Remove Hydrocarbon. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 1250 – 1268.

ARTICULOS DE DIFUSION Y/O DIVULGACION

- 2011 **Erika Méndez Albores** y Erika Bustos Bustos. Electroremediación de suelos. Una alternativa mas para recuperar sitios contaminados. Revista electrónica de difusión y divulgación científica, tecnológica y de innovación del estado de Querétaro. *NTHE*. www.concyteq.edu.mx, 3, 4-7.

CAPITULOS DE LIBROS.

- 2012 **Erika Méndez**, Erika Bustos, Rossy Feria, Guadalupe García, M. Teutli. Electrode Materials a Key Factor to Improve Soil Electroremediation. *En Electrochemical Cells*. InTech – Open Access Publisher, Rijeka, Croasia. ISBN 978-953-308-12-5.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scullion, J., (2006). Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*. 93, 51–65.
2. Theocharopoulos, S.P., Mitsios, I.K. y Arvanitoyannis, I., (2004). Traceability of environmental soil measurements. *Trends in Analytical Chemistry*. 23, 237-25.
3. Reddy, K. R., (2008). Technical challenges to in-situ remediation of polluted sites. *Geotechnical Geological Engineering*. 28, 211-221.
4. Cherepy, N. J., (2003). Electrolyte management for effective long-term electro-osmotic transport in low-permeability soils. *Environmental Science and Technology*. 37, 3024–3030.
5. Shaw, S.D., Brenner, D., Berger, M.L., Carpenter, D.O., Hong, C.S. y Kannan., (2006). PCBs, PCDD/Fs, and organochlorine pesticides in farmed atlantic salmon from maine, eastern Canada, and Norway, and wild salmon from Alaska. *Environmental Science and Technology*. 40, 5347–5354.
6. Marvin, C. H., McCarry, B. E., Vilella, J., Allan, M.L. y Bryant, D.W., (2000). Chemical and biological profiles of sediments as indicators of sources of contamination in Hamilton Harbour. Part II: Bioassay-directed fractionation using the Ames *Salmonella*/microsome assay. *Chemosphere*. 41, 989-999.
7. Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts, J.N., (1997). Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science*. 276, 1045–1051.
8. Baheri, H. y Meysami, P., (2002). Feasibility of fungi bioaugmentation in composting a flare pit soil. *Journal of Hazardous Materials*. 89, 279–286.
9. Wang, Y., Liu, C.S., Li, F.B., Liu, C.P. y Liang, J.B., (2009). Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 716–723.
10. Romaniuk, R., Brandt, J.F., Rios, P.R. y Giuffré, L., (2007). Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos. *Ciencia del Suelo*. 25, 139-149.
11. Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, P.M., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J. y Westall, J.C., (1997). Sequestration of hydrophobic organic pollutants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*. 31, 3341–3347.

12. Wills, M.A., Haley, J.C., Fabian, G.L. R. y Bricka. M.R., (1999). Electrokinetic remediation of metals-contaminated sediments: a technology demonstration involving former waste lagoons. *Environmental Management and Health*. 10, 31–36.
13. Doménech, X., (1995). *Química del suelo; el impacto de los contaminantes*. Miraguano. Madrid. España.
14. Yeung, A.T. y Hsu, C.N., (2004). Electrokinetic remediation of cadmium-contaminated clay. *Journal Environmental Engineering*. 131, 298–304.
15. Luo, Q., Zhang, X., Wang, H. y Qian, Y., (2005) Mobilization of phenol and dichlorophenol in unsaturated soils by non-uniform electrokinetics. *Chemosphere*. 59, 1289–1298.
16. Zhou, D.M., Cang, L., Alshawabkeh, A.N.Wang, Y.J. y Hao, X.Z., (2006). Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil. *Chemosphere*. 63, 964–971.
17. Thepsithar, P. y Roberts, E.P.L.,(2006). Removal of phenol from contaminated kaolin using electrokinetically enhanced in situ chemical oxidation. *Environmental Science and Technology*. 40, 6098–6103.
18. Martínez-Gilbón A.J., (2001). Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Química. Universidad metropolitana. México. D.F.
19. Ribeiro, A.B., Rodríguez-Marotto, J.M., Mateus E.P. y Gómez, H. (2005). Removal of organic contaminants from soils by an electrokinetic process: the case of atrazine.: Experimental and modeling. *Chemosphere*. 59, 1229-1239.
20. Maturi K. y Reddy, K.R., (2008). Cosolvent-enhanced desorption and transport of heavy metals and organic contaminants in soils during electrokinetic remediation. *Water, Air, and Soil Pollution*. 189, 199-211.
21. Oonnittan, A., Shrestha, R.A. y Sillanpää, N., (2009). Removal of hexachlorobenzene from soil by electrokinetically enhanced chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 989–993.
22. Kenneth, W., (1996). The Use of ElectroChemical GeoOxidation for the Destruction of PAHs in Crude Oil. J. Electro-Petroleum Inc. Electrochemical Remediation of Manufactured Gas Plants- A Record of Field Experience - www.ecp-int.com.
23. Hanna, K., Chiron, S. y Oturan, M.A., (2005). Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Research*. 39, 2763-2773.

24. Korolev V.A., (2008). Electrochemical Soil Remediation from Environmental Toxicants: Results and Prospects. *Moscow University Geology Bulletin*. 63, 11–18.
25. Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M. y Sanromán M.A., (2008). Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant electrochemical degradation. *Chemosphere*. 70, 1438-1444.
26. Development in Electrokinetic Remediation of Soils, Sediments and Construction Materials. The 10th Symposium on Electrokinetic Remediation. Utrecht, The Netherlands, 2011
27. Hau W.L.W., Trau, D.W., Sucher, J.N., Wong, M. y Zohar, Y., (2003). Surface-chemistry technology for microfluidics. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 13, 272-278.
28. Saphiro, A.P. y Probst, R.F., (1993). Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environmental Science and Technology*. 27, 283-291.
29. Kim, S.O., Moon, S.H. y Kim, K.W., (2000). Enhanced electrokinetic soil remediation for removal organic contaminants. *Environmental Technology*. 21, 417-426.
30. Li, A., Cheung, K.T. y Reddy, K.R., (2000). Cosolvent-enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene. *Journal of Environmental Engineering*. 126, 527-533.
31. Murillo-Rivera, B., Labastida, I., Barrón, J., Oropeza-Guzman, M.T., González, I. y Teutli-Leon, M.M.M., (2009). Influence of anolyte and catholyte composition on TPHs removal from low permeability soil by electrokinetic reclamation. *Electrochimica Acta* 54, 2119-2124.
32. Ruiz, C., Anaya, J.M., Ramírez, V., Alba, G.I., García, M.G., Carrillo-Chávez, A., Teutli, M.M.M. y Bustos, E. (2011). Permeable Reactive Barrier of Iron Couple to an Electrochemical Process to Remove Arsenic in Soil. *International Journal of Electrochemistry Science*. 6, 548 – 560.
33. Méndez, E., Castellanos, D., Alba, G.I., Hernández, G., Solís, S., Levresse, G., Vega, M., Rodríguez, F., Urbina, E., Cuevas, M.C., García, M.G. y Bustos, E. (2011). Effect in the Physical and Chemical Properties of Gleysol Soil after an Electrokinetic Treatment in Presence of Surfactant Triton X-114 to Remove Hydrocarbon. *International Journal of Electrochemistry Science*. 6, 1250–1268.

34. Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M. y Parker, R., (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*. 40, 117–137.
35. SEMARNAT, (2002). www.semarnat.gob.mx, www2.ine.gob.mx/.../522/conservacion.html.
36. Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Westall, J.C., (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*. 31, 3341–3347.
37. Huang, W., Schlautman, M. A., Weber, W. J., (1996). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environmental Science and Technology*. 30, 2993-3000.
38. Castellanos, D. A., (2010). Tesis, que para obtener el título de Ingeniero Químico. Instituto Tecnológico de Tuxtla Guitiérrez. Chiapas.
39. Kajita, L. S., (1997). An Improved contaminant resistant clay for enviromental clay liner applications. *Clays and Clay Minerals*. 45, 609–617.
40. Skipper, N. T., Sposito, G. y Chang, F.R.C., (1995). Monte Carlo Simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerls. 2. Monolayer hydrates. *Clays and Clay Minerals*. 43, 294–303.
41. SEMARNAT (2005).
42. PEMEX (2008).
43. Riser-Roberts, E., (1998). Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical, and chemical processes. Boca Raton. FL. Lewis.
44. Norma oficial mexicana NOM-138- SEMARNAT/SS-2003.
45. Pitchel, J., (2000). Fundamentals of site remediation. Government Institutes. ABS Group. Rockville, Maryland. USA.
46. Porta, J., López-Acevedo, M. y Poch, R.M., (2008). Introducción a la edafología. Uso y protección del suelo. Mundi Prensa. Madrid.
47. <http://www.google.com.mx/images>
48. Porta, J., López-Acevedo, M. y Roquero, C. (2003). Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 3ª. Edic. Mundi Prensa.
49. www2.ine.gob.mx.

50. <http://cruzadabosquesagua.semarnat.gob.mx/vii.html>.
51. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Datos estadísticos de la geografía en México, 1989, www2.ine.gob.mx.
52. Soil color Charts (Soil test), (1975). Macbeth Division of kollmorgen corporation. Baltimore, Maryland.
53. Lal, R. and Shukla, M.K.(2004). Principles of soil physics, Marcel Dekker, -2nd, 3rd-ed. New York.
54. [http://www.google.com.mx/triangulo de textura de suelos](http://www.google.com.mx/triangulo%20de%20textura%20de%20suelos).
55. Martínez-Trinidad, S., Cotler, H., Etchevers-Barra, J.D., Ordaz-Chaparro, V.M. y León-González, F., (2008). Efecto del manejo en la agregación del suelo en un ecosistema tropical seco. *Terra Latinoamericana*, 26, 299-307.
56. La Manna, L., Buduba, C., Alonso, V., Davel, M., Puentes, C. y Irisarri, J.,(2007). Comparación de métodos analíticos para la determinación de materia orgánica en suelos de la región andino-patagónica: efectos de la vegetación y el tipo de suelo. *Ciencia del suelo*. Argentina 25, 179-188.
57. Walkley, A. y Armstrong, B.I., (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-38.
58. Walkley, A., (1947). A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils-effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*. 63, 251-263.
59. Grim, R.E. y Güven, N. (1978) Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. *Developments in Sedimentology*. 24, Elsevier, New York.
60. Barber, L.B., Thurman, E.M. y Runnells, D.D., (1992). Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: Effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes. *Journal of Contaminant Hydrology*. 9, 35-54.
61. Bleam, W. F., Welhouse, G. J. and Janowiak, M. A., (1993). Surface coulomb energy and proton coulomb potentials of pyrophyllite {010}, {110}, {100}, and {130} edges. *Clays Clay Minerals*. 41, 305-316.
62. Whalley, W.R. y Mullins, C:E., (1991). Effect of saturating cation on tactoid size distribution in bentonite suspensions. *Clay Minerals*. 26, 11-17.

63. Cases, J.M., Berend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J. y Thomas, F., (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite:3, the Mg(super 2+), Ca^(super 2+), and Ba^(super 3+) exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*. 45, 8-22.
64. Pichtel, J., (2000). *Fundamentals of site remediation: For metal- and hydrocarbon-contaminated soils*. Government institutes. Rockville, Maryland USA.
65. <http://www.monografias.com/trabajos7/hime/Image3028.gif>.
66. Wong, J., Lim, C.H. y Nolen, G.L., (1997). *Design of remediation systems*. Lewis Publishers. Boca raton. Florida USA.
67. Wang, Y., Liu, C.S., Li, F.B., Liu, C.P. y Liang, J.B., (2009). Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase *J. Hazard Mater.* 162, 716-723.
68. Howerton, S.B., Goodpaster, J.V. y McGuffin, V.L., (2002). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples by selective fluorescence quenching. *Analytica Chimica Acta*. 459, 61-73.
69. Oanh, N.T.K., Nhhiem, L.H., y Phyu, Y.L., (2002). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons, toxicity, and mutagenicity from domestic cooking using sawdust briquettes, wood, and kerosene. *Environmental Science and Technology*. 36, 833-839.
70. Yanxu Zhang, S.T., (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*. 43, 812–819.
71. Selli, E., Zaccaria, C., Sena, F., Tomasi, G. y Bidoglio, G., (2004). Application of multi-waymodels to the time-resolved fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures in water. *Water Research*. 38, 2269–2276.
72. Bernard, D., (2009). Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: Monocomponent PAH solution. *Ultrasonics Sonochemistry*. 16, 260–265.
73. Menzie, C.A., Potocki, B.B. y Santodonato, J., (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology*. 26, 1278-1284.
74. Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Westall, J.C., (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*. 31, 3341–3347.

75. Pichtel, J., (2000). Fundamentals of site remediation: For metal- and hydrocarbon-contaminated soils. Government institutes. Rockville, Maryland USA.
76. <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/422/restauracion.html>.
77. Watts, R.J., Kong, S., Dipree, M. y Barnes, W.T., (1994). Oxidations of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*. 39, 33-47.
78. López de Mesa, J.B., Quintero, G., Guevara Vizcaíno, A.L., Jaimes Cácares, D.C., Gutiérrez Riaño, S.M. y Miranda García, J., (2006). Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo. *Nova*. 4, 82-90.
79. Scullion, J., (2006). Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*. 93, 51–65.
80. EPA., (1996).
[.http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/381/images/volke1.jpg](http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/381/images/volke1.jpg).
81. Korolev, V.A., (2008). Electrochemical soil remediation from environmental toxicants: Results and prospects. *Moscow University Geology Bulletin*. 63, 11–18.
82. Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N. y Gale, R.J., (1993). Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. *Waste Management*. 13,141–151.
83. Mascia, M., Palmas, S., Polcaro, A.M., Vacca, A. y Muntoni, A., (2007). Experimental study and mathematical model on remediation of Cd spiked kaolinite by electrokinetics. *Electrochimica Acta*. 52, 3360–3365.
84. Acar, B.Y., Li, H. y Gale, R.J., (1992). Phenol removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 118, 1837– 1853.
85. Ramasubramania, I., (2001). Electrokinetic Remediation. *Particulate Science and Technology*. 19, 219-228.
86. Lageman, R., (1993). Electroreclamation. applications in the Netherlands. *Environmental Science and Technology*. 27, 2648–2650.
87. Bruell, C.J., Segall, B.A. y Walsh, M.T., (1991). Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay. *Journal of Environmental Engineering*. 118, 68–84.
88. Alshawabkeh, A.N., Yeung, A.T. y Bricka, M.R., (1999). Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering*. 125, 27–35.
89. Martín-Moreno, C., Gonzáles-Becerra, A. y Blanco-Santos, M.J., (2004). Tratamientos biológicos de suelos contaminados: contaminación por hidrocarburos. Aplicaciones de hongos en tratamientos de biorrecuperación. *Rev Iberoam Micol*. 21, 103-120.

90. Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshwabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppal, S., Bricka, M. y Parker R., (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*. 40, 117–137
91. Panizza, M., Zolezzi, M, y Nicoletta, C., (2006). Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*. 81, 225–232.
92. Yuan, S., Wu, C., Wan, J, y Lu. X., (2008). Electromigration of cadmium in contaminated soils driven by single and multiple primary cells. *Journal of Hazardous Materials*. 151, 594–602.
93. Sivapullaiah, P.V. y Nagendra Prakash, B.S., (2007). Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil. *Journal of Hazardous Materials*. 143, 682–689.
94. De la Rosa Pérez, D.A., Teutli León, M.M.M., y Ramírez Islas, M.E., (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 23, 129-138.
95. Acar, Y.B. y Alshwabkeh, A.N., (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*. 27, 2638-2647.
96. Atkins, R. W., (1978). *Physical chemistry*, 2nd ed. San Francisco: Freeman. 843.
97. Sawada, A., Tanaka, S., Fukushima, M. y Tatsumi, K., (1996). Electrokinetic remediation of clayey soils containing copper(II)-oxinate using humic acid as a surfactant. *Journal of Hazardous Materials*. 96, 145–154.
98. Casagrande, L., (1949). Electro-osmosis in soils. *Géotechnique*. 1, 159–177.
99. Yuan, C. y Chiang, T.S., (2007). The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barrier. *Chemosphere*. 67 , 1533–1542.
100. Yuan, C. y Weng, C.H., (2004). Remediating ethylbenzene-contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic (SAEK) process. *Chemosphere*. 57, 225–232.
101. Segall, B.A. y Bruell, C.J., (1992). Electroosmotic contaminant-removal processes. *Journal of Environmental Engineering*. 118, 84–101.
102. Saichek, R.E. y Reddy, K.R., (2005). Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 35, 115–192.

103. Chang, J.H., Qiang, Z. y Huang, C.P., (2006). Remediation and simulation of selected chlorinated organic solvents in unsaturated soil by a specific enhanced electrokinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 287, 86–93.
104. Yu, J.W, y Neretnieks, I., (1996). Modelling of transport and reaction processes in a porous medium in an electrical field. *Chemical Engineering Science*. 51, 4355–4368.
105. Kaya, A. y Yukselen, Y., (2005). Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Materials*. 120, 119–126.
106. Shen, Z., Chen, X., Jia J., Qu, L. y Wang, W., (2007). Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes. *Environmental Pollution*. 150, 193-199.
107. Eykholt, G.R. y Daniel, D.E., (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of Geotechnical Engineering*. 120, 797–815.
108. Alcántara, M.T, Gómez, J., Pazos, M. y Sanromán, M.A., (2008). Combined treatment of PAHs polluted soils using the sequence extraction with surfactant–electrochemical degradation. *Chemosphere*. 70, 1438–1444.
109. Virkutyte, J., Sillanpää, M. y Latostenmaa, P., (2002). Electrokinetic soil remediation-critical overview. *Science of the Total Environment*. 289, 97-121.
110. Ottosen, L.M., Pedersen, A.J., Ribeiro, A.B. y Hansen, H.K., (2005). Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils polluted with Cu, Pb and Zn by means of electrodialysis. *Engineering Geology* 77, 317-329.
111. Pham, T.D., Shrestha, R.A., Virkutyte, J. y Sillanpää, M., (2009). Combined ultrasonication and electrokinetic remediation for persistent organic removal from contaminated kaolin. *Electrochimica*. 54, 1403–1407.
112. Kim, W.S., Kim, S.O., Kim, K.W., (2005). Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes. *Journal of Hazardous Materials* B118, 93-102.
113. Chang, J.H. y Cheng.. S.F.,(2007). The operation characteristics and electrochemical reactions of a specific circulation-enhanced electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 168–175.

114. Pazos, M., Ricart, M. T., Sanromán, M. A., y Cameselle, C., (2007). Enhanced electrokinetic remediation of polluted kaolinite with an azo dye. *Electrochimica Acta*, 52, 3393–3398.
115. Alcántara, T., Pazos, M., Cameselle, C. y Sanromán, M.A., (2008). Electrochemical remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite. *Environmental Geochemistry and Health*. 30, 89–94.
116. Chang, J.H. y Cheng, S.F., (2006). The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 131, 153-162.
117. Yuan, S., Tian, M. y Lu, X., (2006). Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in cayed soils enhanced by tween 80 and β -cyclodextrin. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 1218-1225.
118. Hamed, J.T. y Bhadra, A., (1997). Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 55, 279-294.
119. Acar, Y.B. y Alshwabkeh, A.N., (1996). Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite. *Journal of Geotechnical and Engineering*. 122, 173-189.
120. Yuan, C., y Weng, C.H., (2004). Remediating ethylbenzene-contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic (SAEK) process. *Chemosphere*. 57, 225–232.
121. Reddy, K.R. y Chinthamreddy, S., (2003). Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 129, 263-278.
122. Gómez, J., Alcántara, M.T., Pazos, M. y Sanromán, M.A., (2009). A two-stage process using electrokinetic remediation and electrochemical degradation for treating benzo [a] pyrene spiked kaolin. *Chemosphere*. 74, 1516–1521.
123. Wang, J.Y., Huang, X.J., Kao, J.C.M. y Stabnikova, O., (2007). Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remediation process. *Journal of Hazardous Materials*. 144, 292–299.
124. Vázquez, M.V., Hernández-Luis, F., Grandoso, D. y Arbelo, C.D., (2004). Study of the Electrical resistance of andisols subjected to electroremediation treatment. *Portugaliae electrochimica acta*. 22, 399-410.

125. Yuan, S., Zheng, Z., Chen, J. y Lu, X., (2009). Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 1583–1587.
126. Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39, 1857- 1862.
127. Saichek, R.E. y Reddy. K.R., (2003). Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*. 51, 273–287.
128. Popov, K., Glazkova, I., Myagkov, S., Petrov, A., Sedykh, E., Bannykh, L., y Yachmenev, V., (2007). Zeta-potential of concrete in presence of chelating agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*. 299, 198-202.
129. Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J. y Van Oort, E., (1996). The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science*. 271, 1102-1104.
130. Kim, Y., Cygan, R. T. y Kirkpatrick, J., (1996). Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60, 1041-1052.
131. Skipper, N. T., Soper, A. K. y Smalley, M. V. (1994). Neutron diffraction study of calcium vermiculite: hydration of calcium ions in a confined environment. *Journal of the American Chemical Society*. 98, 942–945.
132. Lorenz, P.B., (1969), Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds. *Clays and Clay Minerals*, 17, 223-231.
133. Hernández- Luis, F., Grandoso, D., Lemus, M., Benjumea, D., Arbelo, C.D., Naranjo, D. y Vázquez, M.V., (2006). Electrokinetic evaluation of the buffer capacity of soils. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 24, 229-239.
134. Reddy, K.R., Ala, P.R., Sharma, S. y Kumar, S.N., (2006). Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Engineering Geology*. 85, 132–146.
135. Alba, L.I., (2011). Tesis para obtener el grado de maestría en Ingeniería Ambiental. CIDETEQ. Querétaro.
136. Al-Shahrani, S.S. y Roberts, E.P.L., (2005). Electrokinetic removal of caesium from kaolin. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 91–101.

137. Amzad Hossain, M. y Salehuddin, S. M., (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*.
138. Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M. y Kawase, Y., (2011). Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*. 82, 1422–1430.
139. García-Melo, J.A., (2011). Tesis para obtener el grado de maestría en Ingeniería Ambiental. CIDETEQ. Querétaro.
140. Anuario estadístico., (2008). VERACRUZ DE IGNACIO DE LA LLAVE. 2008. INEGI.
141. Shin, K.H y Kim, K.W. A biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of phenanthrene and diesel in sand. *Environmental Geochemistry and Health* 26: 5–11, (2004).
142. Descloitres, M., Ribolzi, O., Troquer, Y.L., y Thiébaux, J. P., (2008). Study of water tension differences in heterogeneous sandy soils using surface ERT. *Journal of Applied Geophysics*. 64, 83–98.
143. Maza-Alvarez, J. A., (1979). Manual de Mecánica de Suelos. Secretaría de recursos hidráulicos. 5th ed. México.
144. Helwany, S., (2007). Applied soil mechanics: with ABAQUS applications. Chapter 1. John Wiley & Sons, Inc.
145. Qi, F., Kunihiko, E. y Guodong, C., (2002). Soil water and chemical characteristics of sandy soils and their significance to land reclamation. *Journal of Arid Environments*. 51, 35–54.
146. Martínez-M, V.E. y López-S, F., (2001). Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra Latinoamericana*. 19, 9-17.
147. Girard, J.E., (2005). Principles of environmental chemistry. American University. USA.
148. Nam, K., Chung, N., y Alexander, M., (1998). Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. *Environmental Science and Technology*. 32, 3785-3788.
149. Kile, D.E., Chiou, C.T., Zhou, H., Li, H. y Xu, O., (1995). Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environmental Science and Technology*. 29, 1401–1406.

150. Stevenson, F.J., (1994). Humus chemistry. Genesis, composition, reactions.. John Wiley & Sons. N.Y.
151. Lu, S.G., Tang, C. y Rengel, Z. 2004. Combined effects of waterlogging and salinity on electrochemistry, water-soluble cations and water dispersible clay in soils with various salinity levels. *Plant and Soil*. 264, 231–245.
152. Kim H. Tan. (2000). *Environmental soil Science*. 2nd. Edition . Marcel Dekker, N.Y.
153. [http:// www.escuelacima.com/propiedadesminerales.htm](http://www.escuelacima.com/propiedadesminerales.htm).
154. Berry, P. L. and D. Reid. *An introduction to soil mechanics*. Mc Graw Hill Book Company, Chapter 1, (1994).
155. Ghosh, U., Gillette, J.S., Luthy, R.G. y Zare, R.N., (2000). Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environmental Science and Technology*. 34, 1729–1736.
156. Alonso, F., Ramírez, S., Ancheyta, J. y Mavil, M., (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotreamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 24, 55-69.
157. Krauss, M. y Wilcke, W. (2002). Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils. *Soil Science Society of America Journal*. 66, 430–437.
158. Müller, S., Wilcke, W., Kanchanakool, N. y Zech, W., (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in particle-size separate of urban soils in Bangkok, Thailand. *Soil Science*. 165, 412–419.
159. Kim, H. Tan, (1998). *Principles of soil chemistry*. Marcel Dekker Inc. New York.
160. Dumke, I. y Teschner, M. (1988). Application of fluorescence spectroscopy to geochemical correlation problems. *Organic Geochemistry*. 13, 1067-1072.
161. Munz, I.A., (2001). Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos*. 55, 195-212.
162. Psillakis, E., Ntelekos, A., Mantzavinos, D., Nikopoulos E. y Kalogerakis, N., (2003). Solid-phase microextraction to monitor the sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal Environmental Monitoring*. 5, 135-140.

163. Xiang, Q., Yu, J. y Wong, P., (2011). Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 357, 163–167.
164. Kraepiel, A.M., Keller, K. y Morel, F.M.M., (1998). On the acid–base chemistry of permanently charged minerals. *Environmental Science and Technology*. 32, 2829–2838.
165. Lima, A.T., Kleingeld, P.J., Heisterb, K. y Gustav-Locha, J.P., (2011). Removal of PAHs from contaminated clayey soil by means of electro-osmosis. *Separation and Purification Technology*. 79, 221–229.
166. Yeung, A.T., Hhsu, C.N. y Menon R.M., (1977). Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. *Journal of Hazardous Materials*. 55, 221-237.
167. Schultz, D.S., (1997). Electroosmosis technology for soil remediation: laboratory results, field trial, and economic modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 55, 81–91.
168. Isehunwa, S.O. Udeagbara, S.G. y Akpabio, J.U (2011). Effect of Temperature and Contamination on the Surface Tension of Niger Delta Crude Oils. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 5, 610-616.
169. Kane, J.W., y Sternheim, M.M., (2007). Física. 2a. Edición. Reverté. Barcelona España.
170. Hicks, R.E. and Tondorf, S., (1994). Electrorestoration of metal contaminated soils. *Environmental Science and Technology*. 28, 2203-2210.
171. Ballou, E.V. (1955). Electroosmotic flow in homoionic kaolinite. *Journal of Colloid Science*. 10, 450-460.
172. Gray, D.H. y Schlocker, J. (1969). Electrochemical alteration of clay soils. *Clays and Clay Minerals*. 17, 309-322.
173. Teutli-León, M.M.M. (2003). Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias. Universidad Autónoma metropolitana. México. D.F.
174. Schlautman, M.A. y Morgan, J.J. (1994). Sorption of perylene on a nonporous inorganic silica surface: effects of aqueous chemistry on sorption rates. *Environmental Science and Technology*. 28, 2184-2190.
175. Mader, B.T., Uwe-Goss, K. U. y Einsenreich, S.J., (1997). Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology*. 31, 1079-1086.

-
176. Onwudili, J.A y Williams, P.T., (2007). Reaction mechanisms for the decomposition of phenanthrene and naphthalene under hydrothermal conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 39, 399-408.
 177. Feria-Reyes, R. (2009) Tesis para obtener el grado de doctor en Química. División de Ciencias Naturales y exactas. Universidad de Guanajuato.
 178. Estrada-Juárez, J. (2005). Tesis para obtener el grado de maestro en Electroquímica. CIDETEQ. Querétaro.
 179. Trasatti, S. y Petri, O. A., (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and applied chemistry*. 63, 711-734.
 180. Bard, A.J. y Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York.